HAL
open science

Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances

Emilie Goncalves

To cite this version:

Emilie Goncalves. Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0012 . tel-01726175

HAL Id: tel-01726175

https://theses.hal.science/tel-01726175v1

Submitted on 8 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 2011-ISAL-0012 Année 2011

Thèse

SYNTHESE DE NOUVEAUX MATERIAUX POLYAMIDES HAUTES PERFORMANCES

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Ecole doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères

Par

Emilie GONCALVES

Soutenue le 1er février 2011 devant la commission d'examen

Jury

M. Alessandro GANDINI – Professeur, Université d'Aveiro	Rapporteur
M. Jean-Jacques ROBIN – Professeur, Université Montpellier II	Rapporteur
M. Quentin PINEAU – Docteur, ARKEMA	Examinateur
M. Alain ROUSSEAU – Ingénieur de recherche, INSA Lyon	Directeur de thèse
M. Etienne FLEURY – Professeur, INSA Lyon	Président du jury
M. Jérôme DUPUY – Professeur, INSA Lyon	Directeur de thèse

Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223
Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://sakura.cpe.fr/ED206** M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://www.insa-lyon.fr/eea** M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2** M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** http://infomaths.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Geographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances

Depuis quelques années, une nouvelle gamme de matériaux polyamides hautes performances voit le jour pour des secteurs clés comme l'automobile. Par exemple, ces nouveaux matériaux sont destinés grâce à leur faible densité à alléger les pièces et donc à réduire la consommation de carburant. Les propriétés recherchées sont avant tout une grande stabilité dimensionnelle, une résistance aux hautes températures et une mise en forme facile.
L'objectif est la synthèse de ces copolyamides obtenus à partir d'une diamine aliphatique, d'un amino-acide d'origine renouvelable et d'acide téréphtalique. Une augmentation du taux de 6.T au sein du système 11/6.T entraîne alors une augmentation des caractéristiques thermiques mais une perte des propriétés mécaniques.
Pour pallier cela, l'objectif suivant est l'amélioration de la ductilité du copolymère en abaissant la température de transition vitreuse mais en gardant des propriétés thermiques élevées. L'intérêt s'est porté sur l'ajout de comonomères ramifiés au sein du système étudié pour agir par plastification interne.
Ainsi, l'ajout de comonomères au sein du système entraîne une amélioration des propriétés mécaniques avec une légère baisse du module de traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. De plus, il a été mis en évidence une diminution de la reprise en eau lors de l'augmentation du taux molaire de comonomères au sein du système. En conclusion, l'introduction des comonomères permet d'obtenir des nouveaux polyphtalamides avec des propriétés thermiques élevées et des propriétés mécaniques et de reprise en eau améliorées par effet de plastification interne.

Mots clés: polyamides, polycondensation, polyphtalamides, comonomères ramifiés

---

Synthesis of new high performance polyamides materials

In recent years, a new class of crystalline polyamides has been commercialized. These materials known as polyphthalamides contain aromatic groups in the polymer backbone. The aim of the project is to obtain polyphthalamides from raw materials of renewable origin. So, in addition to the aromatic group(s), polyphthalamides are synthesized from an aliphatic diamine and a long-chain monomer of renewable origin. The objectives are to provide novel semi-crystalline, melt processible, partially aromatic copolyamides with high melting point, high glass transition temperatures, low moisture absorption and high dimensional stability.
In this study, polyphthalamides with a variable amount of 11 (derived from condensation of 11-amino undecanoic acid) and 6,T units (derived from condensation of hexamethylene diamine and terephthalic acid) are synthetized and it is tried to assess, using thermal analysis, the effect of 6,T units content on the melting point (Tm) and glass transition temperature (Tg) of the resultant copolyamides. As the 6,T unit content is increased, crystalline copolyamides are obtained having a high melting point and a high glass transition temperature. Characterization of molar mass is also performed to check the progress of the synthesis. This work points out that the addition of 6,T units to linear polyamides increases thermal properties.
Another possibility can be the addition of various other branched monomers to evaluate their influence on mechanical and thermal properties. The aim is to keep high thermal properties with improving the ductibility of copolyamides. These branched comonomers will act as intern plasticizers. The increase of the comonomers amount in copolymers drives to an improvement of mechanical properties and a decrease of water absorption.

Keywords: polyamides, polycondensation, polyphtalamides, branched comonomers

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

ABRÉVIATIONS PRINCIPALES

A11	Acide amino 11-undécanoïque
A11*	Acide N-Heptylamino undécanoïque
AT	Acide téréphtalique
ATF	Acide trifluoroacétique
ATFA	Anhydride trifluoroacétique
DMA	Dynamical Mechanical Analysis
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Ip	Indice de polymolécularité
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HMDA	Hexaméthylène diamine
η_{red}	Viscosité réduite
PA	Polyamide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPA	Polyphtalamide
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Rayons X
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'UMR CNRS 5223 / Ingénierie des Matériaux Polymères, au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires à l'INSA Lyon.

Tout d'abord, je tiens à remercier Jean-François Gérard, directeur du LMM et de l'UMR, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire durant ces 3 années.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse Jérôme Dupuy et Alain Rousseau pour leur encadrement, leurs conseils et l'autonomie de travail qu'ils m'ont donné. En particulier, je tiens à remercier Alain pour les nombreuses heures passées ensemble à s'occuper du pilote tant désiré et qui nous en a fait voir de toutes les couleurs. Je remercie également Quentin Pineau et Thierry Briffaud, qui m'ont encadré du côté d'Arkema, pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de leurs expériences sur les polyamides.

Mes remerciements vont également au Pr. Alessandro Gandini et au Pr. Jean-Jacques Robin pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs remarques constructives. D'autre part, je remercie Pr. Etienne Fleury pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaite aussi remercier les personnes qui ont contribué à la qualité de ces travaux grâce à leur aide précieuse:

- Jean-Charles Chiaseje (LEM-Cerdato) pour sa disponibilité et ses conseils en RMN
- Antoine Allain (LEM-Cerdato), Mr SEC, pour les nombreuses analyses réalisées
- Aux techniciens du service Pôle de Synthèse Des Matériaux pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours en Normandie

Enfin, je souhaite remercier l'ensemble des permanents, doctorants et post-doctorants du LMM (anciens et nouveaux) qui ont jalonné ma thèse et qui ont contribué à rendre agréable ces trois années passées au laboratoire. En particulier, je souhaite remercier les secrétaires du LMM, Isabelle et Mallou, pour leur aide préciseuse, leur disponibilité et leur gentillesse.

Je souhaite aussi tout particulièrement remercier mes collègues et bien sûr amies de la "team théière", Amélie (ma voisine de la rue Bossuet), Emilie, Sandra, Géraldine, Alexia, Ludivine et Caroline pour les nombreuses discussions autour d'une tasse de thé. Egalement,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

un merci tout particulier à Morgan (Bwaaaaaaaaaah!!) pour les discussions et les nombreuses rigolades dans le labo.

Maintenant, passons, à mes chers collègues de bureau (enfin, mon deuxième bureau) du rez-de-chaussée. Tout d'abord, à toi, Nini, on a déménagé tous les deux dans un grand bureau vide, éloigné de l'activité du 3ème étage et on s'est toujours soutenu!! Merci Nini!! Heureusement pour nous, d'autres personnes sont venues nous rejoindre et on a eu de la chance. Merci à Racha (la princesse du désert), Florent (Poussin), Gino (Chaton), Thibault (mon psy) et Floriane (la cavalière au genou en moins) pour tous ces bons moments passés ensemble au bureau mais aussi lors de nos nombreuses soirées. "Il y a tellement d'amour dans ce bureau!!"

Maintenant, le meilleur pour la fin, mes coupines sans qui la thèse aurait été tellement plus dure, Ludy, Caro et Alexia. Merci pour toutes les soirées, des fois autour d'un verre de sangria ou devant la Wii à danser, pour toutes nos discussions (on s'appelait le clan PiaPia, c'est pas pour rien!!), pour tous ces moments à râler, pour tous ces bons moments passés ensemble et pour le soutien quand on en avait tant besoin.

Enfin, je souhaite remercier toute ma famille pour m'avoir toujours soutenue et encouragée durant ces années d'études. Pour finir, le plus intense de mes remerciements revient à Jérôme, pour m'avoir toujours supporté (dans tous les sens du terme!!!) et encouragé pendant les moments difficiles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

SOMMAIRE GENERAL

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GENERALE 17

CHAPITRE I - LES POLYPHTALAMIDES, UNE NOUVELLE GENERATION DE POLYMERES

I. LES POLYAMIDES 22

I.1. UN PEU D'HISTOIRE… 22

I.2. DEFINITIONS 23

I.3. POLYAMIDATION 25

I.4. QUELQUES PROPRIETES GENERALES 27

I.5. LE POLYAMIDE 11 28

I.5.1. SYNTHESE DU POLYAMIDE 11 ET SES APPLICATIONS 29

I.5.2. STRUCTURES CRISTALLINES ET AMORPHES DU POLYAMIDE 11 30

I.5.3. PROPRIETES GENERALES DU POLYAMIDE 11 34

II. LES POLYPHTALAMIDES 40

II.1. DEFINITIONS 41

II.2. SYNTHESES 41

II.2.1. MODE DE PREPARATION 41

II.2.2. REACTIONS SECONDAIRES 49

II.3. PROPRIETES 53

II.3.1. PROPRIETES THERMIQUES 54

II.3.2. RESISTANCE A L'ENVIRONNEMENT 57

II.3.3. PROPRIETES MECANIQUES 61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 65

CHAPITRE II - SYNTHESE EN TUBES DE VERRE DE COPOLYAMIDES HAUTES PERFORMANCES

I. INTRODUCTION 72

I.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE AMINO 11-UNDECANOÏQUE 72

I.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HEXAMETHYLENE DIAMINE 73

I.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE TEREPHTALIQUE 73

II. SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE COPOLYAMIDES 74

II.1. SYNTHESE 74

II.1.1. POLYCONDENSATION 75

II.1.2. DESCRIPTION DU MONTAGE 76

II.1.3. PROTOCOLE DE SYNTHESE PA 11/6.T 77

II.2. CARACTERISATION CHIMIQUE 78

II.2.1. MESURE DE L'INDICE DE VISCOSITE 79

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC) 82
II.2.3. ANALYSE RMN 88
II.2.4. REACTIONS SECONDAIRES 111

II.3. CARACTERISATION THERMIQUE **114**
II.3.1. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE 114
II.3.2. TEMPERATURES DE FUSION ET DE CRISTALLISATION 116
II.3.3. ETUDE DE LA CRISTALLINITE 124

III. CONCLUSION ***131***

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ***132***

CHAPITRE III- ETUDE DE L'AJOUT DE COMONOMERES RAMIFIES

I. INTRODUCTION ***139***

I.1. LA PLASTIFICATION **139**
I.1.1. LA PLASTIFICATION INTERNE 139
I.1.2. LA PLASTIFICATION EXTERNE 140

I.2. L'ACIDE N-HEPTYLAMINO UNDECANOÏQUE **141**

I.3. LE PRIPOL 1009 **141**

I.4. LA PRIAMINE 1074 **142**

II. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE L'ACIDE N-HEPTYLAMINO UNDECANOÏQUE ***143***

II.1. ETUDE PRELIMINAIRE **143**
II.1.1. PROTOCOLES DE SYNTHESES 143
II.1.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE 144

II.2. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE **145**

II.3. PROPRIETES THERMIQUES DES 11/11*/6.T **147**
II.3.1. ANALYSE DSC 147
II.3.2. ETUDE DE LA CRISTALLINITE 150

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE **152**
II.4.1. ANALYSE SEC 152
II.4.2. ANALYSE RMN 153
II.4.3. ANALYSE POTENTIOMETRIQUE 157
II.4.4. CORRELATION RESULTATS POTENTIOMETRIE /RMN / SEC 158
II.4.5. CONCLUSION 159

II.5. CONCLUSION **159**

III. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIPOL 1009 ***160***

III.1. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE **160**
III.1.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE 160
III.1.2. SYNTHESE (11/6.36) /6.T 162

III.2. CARACTERISATION **162**
III.2.1. INFLUENCE DU PRIPOL 1009 SUR LES PROPRIETES THERMIQUES 162
III.2.2. CARACTERISATION CHIMIQUE 166

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.3. ETUDE COMPLEMENTAIRE 172
III.3.1. ETUDE DE LA MISCIBILITE ENTRE TOUS LES MONOMERES 172
III.3.2. ETUDE DU SYSTEME (11*/6.36)/6.T 173
III.4. CONCLUSION 175

IV. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIAMINE 1074 175
IV.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE 175
IV.2. ETUDE PRELIMINAIRE 176
IV.3. SYNTHESE PA 11/36.T/6.T 177
IV.3.1. CARACTERISATION CHIMIQUE 177
IV.3.2. INFLUENCE DE LA PRIAMINE 1074 SUR LES PROPRIETES THERMIQUES 178
IV.4. CONCLUSION 180

V. CONCLUSION 181

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 182

CHAPITRE IV - SYNTHESE EN PILOTE HAUTE TEMPERATURE, HAUTE PRESSION

I. INTRODUCTION 187

II. DESCRIPTION DU PILOTE DE SYNTHESE 187
II.1. CONCEPTION DU PILOTE 187
II.2. SYNTHESE DU POLYAMIDE 11 DANS LE REACTEUR PILOTE 191

III. ETUDE DU COPOLYAMIDE 11/6.T EN PILOTE 193
III.1. CARACTERISTIQUES USUELLES DES COPOLYAMIDES 11/6.T 193
III.1.1. DESCRIPTIF DE LA SYNTHESE 193
III.1.2. CARACTERISATION DES COPOLYAMIDES 11/6.T 195
III.2. ETUDES COMPLEMENTAIRES 196
III.2.1. INFLUENCE DE L'ACIDE ACETIQUE 196
III.2.2. DETERMINATION DU COUPLE D'ARRET 197
III.3. PROPRIETES THERMIQUES 198
III.3.1. INFLUENCE DU TAUX DE 6.T SUR LA TRANSITION VITREUSE DU PA 11/6.T 199
III.3.2. INFLUENCE DU TAUX DE 6.T SUR LA FUSION ET SUR LA CRISTALLISATION 200
III.3.3. DEGRADATION DU COPOLYAMIDE 11/6.T 201
III.4. ETUDE DES REACTIONS SECONDAIRES 201
III.4.1. PRINCIPE DE L'ETUDE INFRAROUGE 202
III.4.2. DOSAGE DES NITRILES DANS LES COPOLYAMIDES 11/6.T 204
III.5. TESTS DE REPRISE EN EAU 207
III.6. ANALYSE DYNAMIQUE MECANIQUE (DMA) DES COPOLYAMIDES 11/6.T 209
III.6.1. PRINCIPE ET APPAREILLAGE 209
III.6.2. RESULTATS 209
III.7. ESSAIS MECANIQUES: COMPORTEMENT A L'ETIRAGE 211

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.7.1. COMPORTEMENT A L'ETIRAGE 211
III.7.2. ESSAI DE TRACTION SUR LES POLYAMIDES 11/6.T 213

IV. ETUDE DES COPOLYAMIDES 11/6.T + COMONOMERES EN PILOTE 215

IV.1. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE 215

IV.2. DETERMINATION DU COUPLE D'ARRET 215
IV.2.1. LE PRIPOL 1009, SYSTEME (11/6.36)/6.T 215
IV.2.2. L'ACIDE N-HEPTYL AMINO UNDECANOÏQUE, SYSTEME (11/11*)/6.T 217

IV.3. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES COPOLYAMIDES 11/X.Y/6.T 218

IV.4. PROPRIETES THERMIQUES 219

IV.5. REPRISE EN EAU 222
IV.5.1. COPOLYAMIDES 11/6.36/6.T (PRIPOL 1009) 222
IV.5.2. COPOLYAMIDES 11/11*/6.T (ACIDE N-HEPTYL AMINO UNDECANOÏQUE) 223

IV.6. PROPRIETES MECANIQUES 223
IV.6.1. ANALYSE DYNAMIQUE MECANIQUE (DMA) 223
IV.6.2. ESSAI DE TRACTION 225
IV.6.3. MESURE DE LA RESISTANCE A L'IMPACT 229

V. CONCLUSION 231

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 232

ANNEXES 241

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GENERALE

Le cadre général de l'étude vise à mettre en place la synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances possédant des propriétés thermiques et mécaniques améliorées. Les modifications physico-chimiques apportées aux copolyamides à base de Polyamide 11 et d'acide téréphtalique sont caractérisées afin d'appréhender au mieux l'impact de ces modifications sur le procédé mais également sur les propriétés finales recherchées.

CONTEXTE DE L'ETUDE

Les matériaux polyamides sont une famille de polymères dont les caractéristiques uniques intéressent l'automobile, l'électronique…En effet, ils sont largement utilisés dans l'industrie pour leur résistance chimique, thermique et leurs propriétés mécaniques. L'état de l'art actuel ne permet cependant pas de passer à la génération supérieure d'où la proposition du projet qui allie des compétences plurielles. Un enjeu technique important est le remplacement des métaux dans l'automobile pour réduire le poids des véhicules et leur consommation. Les propriétés de ces matériaux de remplacement doivent néanmoins encore progresser, en particulier leur stabilité dimensionnelle suivant l'humidité et la température qui ne cesse de monter sous le capot des voitures. Tout ceci doit s'accompagner de processabilité permettant une mise en forme aisée.

Ainsi, cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux polyphtalamides préparés avec des monomères fonctionnels capables de résister aux températures et pressions de la réaction de synthèse par polycondensation. L'objectif est à la fois de rendre le matériau moins sensible à l'eau, de prévenir sa dégradation thermique, de le rigidifier dans son état solide tout en conservant une bonne processabilité. La concentration en liaisons amides peut être modulée pour ajuster l'hydrophilie mais la cristallinité du polymère est modifiée et les propriétés thermiques sont réduites. Le développement des polyamides actuels ne regroupe pas toutes ces propriétés puisqu'ils restent limités en tenue thermique, en propriétés barrières pour le transport des fluides, en transparence et en propriétés élastiques. L'étude va concerner la synthèse et développement de la partie haute performance des thermoplastiques de spécialités.

Cette étude est intégrée dans le projet SHERPA coordonné par le pôle de compétitivité Axelera. Ce projet réunit les compétences de deux industriels Arkema et Rhodia et de deux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

laboratoires lyonnais IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères) à l'INSA Lyon et C2P2 (Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés) à CPE Lyon.

DEMARCHE

La démarche va s'articuler autour de la synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances à base de Polyamide 11 et d'acide téréphtalique avec des propriétés thermiques et mécaniques améliorées tout en s'efforçant de ne pas changer les caractéristiques essentielles du Polyamide 11 comme une faible reprise en eau et une bonne stabilité dimensionnelle.

- Le chapitre I est une étude bibliographique qui passe d'abord en revue les principales propriétés des polyamides et plus particulièrement celles du Polyamide 11. Ensuite, une définition des polyphtalamides est donnée ainsi que leurs différents modes de préparation. Pour finir, les propriétés de ces nouveaux polymères sont comparées aux produits déjà existants et leurs caractéristiques.

- Le chapitre II est consacré à la mise en place des synthèses en tubes de verre de ces nouveaux polymères et leurs caractérisations thermiques et chimiques.

- Le chapitre III concerne l'étude de l'influence d'ajout de comonomères ramifiés aux systèmes copolyamides précédemment étudiés. Cette introduction de comonomères a pour but de maintenir des propriétés thermiques élevées tout en améliorant la ductilité du matériau. La première étape de l'étude est faite en tube de verre pour mettre au point les modes opératoires en fonction des caractéristiques obtenues.

- Le chapitre IV aborde la synthèse des copolyamides étudiés au chapitre II et III en réacteur autoclave haute température, haute pression permettant une meilleure faisabilité et une reproductibilité des synthèses. Des caractérisations chimiques et mécaniques sont effectuées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE I – LES POLYPHTALAMIDES, UNE NOUVELLE GENERATION DE POLYMERES

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. LES POLYAMIDES 22

I.1. UN PEU D'HISTOIRE… 22

I.2. DEFINITIONS 23

I.3. POLYAMIDATION 25

I.4. QUELQUES PROPRIETES GENERALES 27

I.5. LE POLYAMIDE 11 28

I.5.1. SYNTHESE DU POLYAMIDE 11 ET SES APPLICATIONS 29

I.5.2. STRUCTURES CRISTALLINES ET AMORPHES DU POLYAMIDE 11 30

I.5.2.1. Morphologie 30

I.5.2.2. Polymorphismes de la structure cristalline 31

I.5.3. PROPRIETES GENERALES DU POLYAMIDE 11 34

I.5.3.1. Propriétés physiques 34

I.5.3.2. Résistance chimique 37

I.5.3.3. Propriétés électriques et mécaniques 38

II. LES POLYPHTALAMIDES 40

II.1. DEFINITIONS 41

II.2. SYNTHESES 41

II.2.1. MODE DE PREPARATION 41

II.2.1.1. Les polyphtalamides à base de 6.T 42

II.2.1.2. Les polyphtalamides X.T 44

II.2.2. REACTIONS SECONDAIRES 49

II.2.2.1. Dégradation thermique 50

II.2.2.2. Influence des diamines 51

II.3. PROPRIETES 53

II.3.1. PROPRIETES THERMIQUES 54

II.3.2. RESISTANCE A L'ENVIRONNEMENT 57

II.3.2.1. Influence de l'absorption d'eau 57

II.3.2.2. Résistance à l'environnement chimique 60

II.3.3. PROPRIETES MECANIQUES 61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 65

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce chapitre a comme objectifs d'introduire les principales notions abordées dans l'étude générale, de replacer certains domaines dans leur contexte historique ou de les approfondir de manière plus théorique.
Dans cette étude, quelques généralités sur les polymères et en particulier les polyamides semi-cristallins seront exposées. Les propriétés générales des polyamides puis des polyphthalamides qui constituent l'intérêt principal de la thèse seront décrites.

I. LES POLYAMIDES

Par le volume annuel de production, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides fait partie de la famille des polymères techniques (les autres étant les polycarbonates, les polyacétals, les polyesters thermoplastiques et les polyoxyphénylènes). Historiquement la plus ancienne, elle a bénéficié de l'essor de l'utilisation de certains polyamides pour l'industrie textile.

I.1. Un peu d'histoire…

[GUE94] Dès 1927, des recherches menées par Carothers ont été entreprises sur la synthèse des polymères au sein de DuPont de Nemours aux Etats-Unis. Le PA 6 et le PA 6.6 aussi appelé Nylon® furent découverts en 1936, parallèlement en Allemagne pour le premier et aux Etats-Unis par DuPont, pour le second. Les résultats obtenus montraient le grand intérêt de ces nouveaux matériaux sous forme textile. L'invention du Nylon® a reçu une attention particulière à cause de son rôle important dans l'histoire des polymères. Le Nylon® est le premier matériau synthétique, semi-cristallin avec des propriétés de tenue en température et de résistance aux chocs qui permet une utilisation comme fibre textile ou comme thermoplastique capable d'avoir certaines propriétés aussi bonnes voire meilleures que les métaux. Le premier Nylon® a été vendu en 1938 et il s'agissait d'un filament continu de large diamètre utilisé comme poil de brosse à dents.

Le développement industriel des PA 6.6 et PA 6 fut accéléré lors de la seconde guerre mondiale pour des applications militaires (toiles de parachutes ou renforts de pneus d'avion). Les nouvelles propriétés apportées par ces nouveaux matériaux ont contribué à leur développement. Aujourd'hui encore, les polyamides présentent un grand intérêt par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'introduction continue de nouveaux types et grades visant à offrir la gamme la plus étendue possible de propriétés.

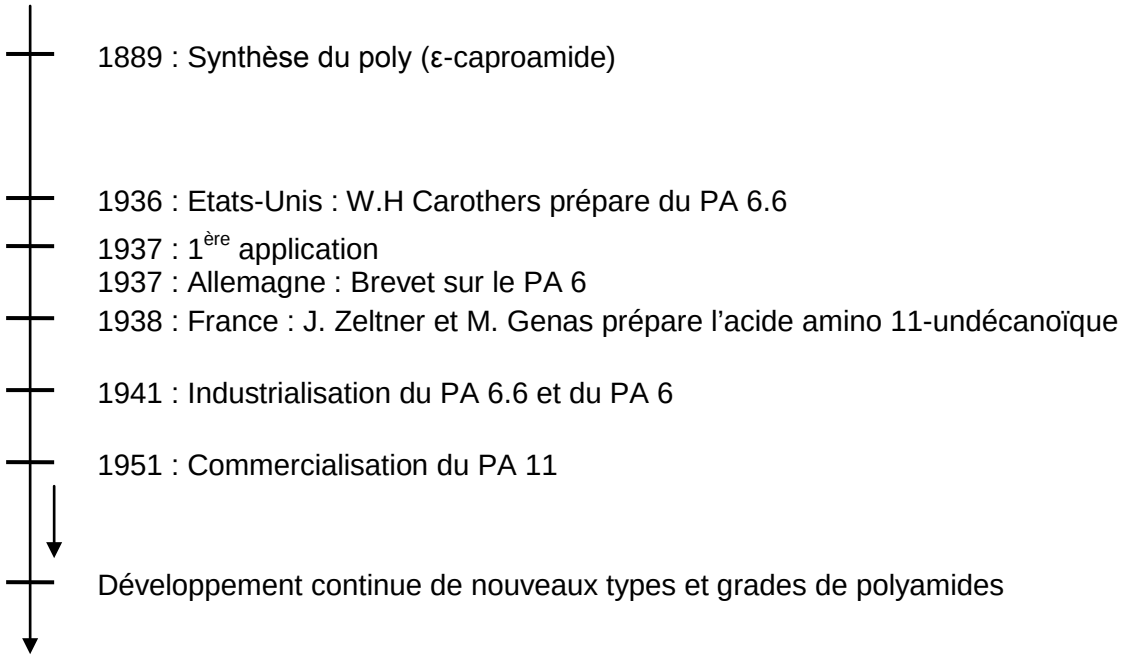


Figure I- 1 Histoire des polyamides

I.2. Définitions

Les polyamides sont donc des polymères semi-cristallins ou amorphes dont la formule chimique contient la fonction amide dans la chaîne carbonée de façon régulière.

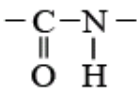


Figure I- 2 Formule chimique du groupement amide

La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine (type AABB), soit par polyaddition par ouverture de cycle lactames ou polycondensation d'un ω-aminoacide (type AB). Les lettres A et B représentent respectivement les groupes amine et acide.

<u>Type AABB</u> diamine n + diacide m → PAnm $[-NH-(CH_2)_n-NH-CO(CH_2)_{m-2}-CO-]$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Type AB aminoacide n → PAn

lactame → PAn [-NH-$(CH_2)_{n-1}$ -CO-]

Les polyamides aliphatiques sont identifiés par les nombres n et m qui indiquent le nombre d'atomes de carbone dans le(s) monomère(s) de départ. De manière plus générale, suivant la parité des indices n et m, on parle de polyamide pair, impair, pair-pair, pair-impair...

Les polyamides X.Y sont obtenus par polycondensation d'une diamine et d'un diacide. Dans la nomenclature, le premier chiffre caractérise le nombre d'atomes de carbone séparant les atomes d'azote de la diamine, le second correspondant au nombre total d'atomes de carbone présents dans le diacide. Ces polyamides sont tous des condensats, obtenus par élimination d'eau.

Le plus ancien polyamide X.Y est également le premier crée en 1936 par DuPont: le PA 6.6.

$$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_m OH$$

Figure I- 3 Formule chimique du polyamide 6.6

Quand les groupes présents dans la chaîne restent de même nature, on parle d'homopolymère. Il existe aussi des copolymères de différents types qui visent des propriétés précises.

Dans la nomenclature, les chiffres relatifs aux différents comonomères sont séparés par des barres obliques, le principal composant étant cité le premier, suivi des composants mineurs dans l'ordre décroissant de leurs teneurs.

$$H([-NH-(CH_2)_5-CO]_X-[NH-(CH_2)_{11}-CO-]_Y)_n OH$$

Figure I- 4 Formule chimique du copolyamide 6/12

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.3. Polyamidation

Malgré une grande diversité de polyamides sur le marché, les conditions d'obtention de ces produits sont assez similaires. La plupart des polyamides vendus commercialement sont obtenus par polycondensation.

La réaction de polycondensation est une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tout degré de polymérisation, avec élimination d'une molécule d'eau à chaque étape.

La réaction de polycondensation qui intervient est une réaction équilibrée entre les groupements terminaux $–NH_2$ (amine) et –COOH (acide) conduisant à la formation de groupes –CONH– (amide) et d'eau.

[MER93] Les produits de masses moléculaires élevées ne peuvent être obtenus que si la stœchiométrie des groupes fonctionnels est assurée. La difficulté majeure des polycondensations en masse résulte de la très haute viscosité atteinte par le milieu réactionnel durant les derniers stades de la réaction. Deux méthodes permettent en principe de contrôler la masse moléculaire:

- la polycondensation d'un mélange dont la stœchiométrie a été calculée pour obtenir un produit de masse moléculaire donnée
- la polycondensation d'un mélange de monomères dont les concentrations sont stœchiométriques avec arrêt de la réaction à un taux de conversion à la masse moléculaire désirée.

Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommées polycondensats. Il s'agit d'un procédé de synthèse très utilisé au plan industriel. Historiquement, on parle de condensation car une molécule d'eau est généralement libérée lors de chaque réaction. De plus, pour qu'il y ait formation d'un polycondensat, il faut nécessairement que chaque molécule initiale possède au moins deux fonctions réactives.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

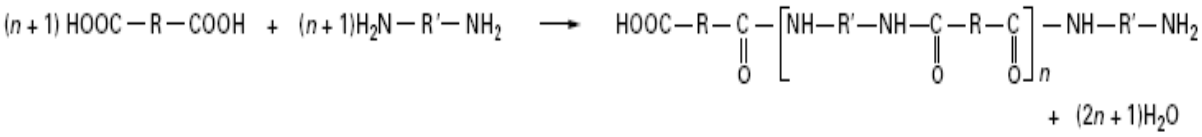


Figure I- 5 Formation d'un polyamide aliphatique à partir d'un diacide et d'une diamine [MAR00]

La plupart des polycondensations industrielles sont réalisées en milieu fondu entre 120°C et 280°C ou même à des températures supérieures en atmosphère inerte à condition toutefois que les monomères et le polymère soient thermiquement stables. Comme cela a été dit précdemment, la principale difficulté des polycondensations en masse réside dans la très haute viscosité atteinte par le milieu réactionnel durant les derniers stades de la réaction. Cela freine la diffusion des macromolécules et il risque de s'établir un régime laminaire empêchant la diffusion de matière et de chaleur alors qu'au contraire elle est favorisée par un régime turbulent. L'efficacité des systèmes d'agitation est alors essentielle.

Une polymérisation en masse peut quelques fois être réalisée sous pression, tout au moins en partie, même si elle est équilibrée. C'est le cas de la préparation du polyamide 6.6 mettant en jeu un équilibre dont la constante est élevée. Cela permet de débuter la polycondensation sous pression de vapeur d'eau et évite les départs de la diamine, l'entrée d'oxygène et un dépôt de polyamide sur les parois qui serait préjudiciable aux transferts de chaleur. Dans ces cas-là, la dernière étape de la polycondensation est effectuée à l'état fondu.

La réaction décrite à la Figure I- 5 est celle décrivant la formation d'un polyamide mais les étapes intermédiaires pour l'obtenir peuvent être différentes.

- *Polyamides X*

Ils sont obtenus par polycondensation à partir d'un monomère difonctionnel soit par ouverture de cycle pour un lactame, soit par condensation directe pour un aminoacide.

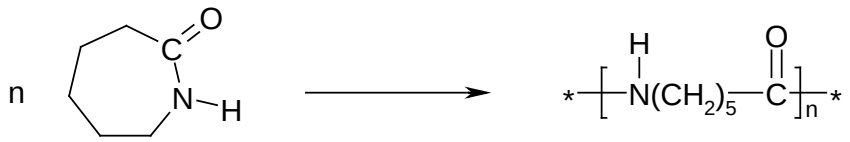


Figure I- 6 Synthèse par ouverture de cycle du lactame 6 pour obtenir le PA 6

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure I- 7 Polycondensation directe de l'amino acide

o *Polyamides X.Y*

Les polyamides X.Y sont obtenus par polycondensation d'une diamine et d'un diacide.
Dans certains cas, il y a un passage par l'étape de formation de sels comme pour le polyamide 6.6 et le polyamide 6.10.

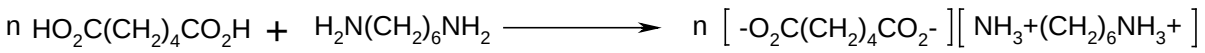


Figure I- 8 Formation du sel, phase intermédiaire pour la polymérisation du PA 6.6

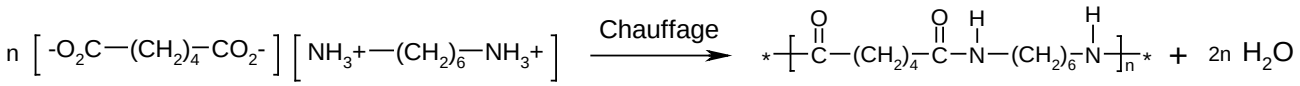


Figure I- 9 Polymérisation du PA 6.6

[PAP03] En effet, dans le cas du PA 6.6, une solution de sel d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine est utilisée comme intermédiaire. Cette utilisation permet un dosage précis des monomères de départ et garantit leur stœchiométrie. La réaction de formation du sel génère la création de liaisons ioniques entre les fins de chaînes ($-NH_2$ et -COOH). La réaction est fortement exothermique.

I.4. Quelques propriétés générales

Du fait de la longueur des motifs aliphatiques $-CH_2-$ et de la disposition des groupes amide dans la chaîne, les polyamides ont des structures variées dont dépendent toutes leurs propriétés et offrent une large gamme de domaines d'application.

[CAR00] Pour la plupart d'entre eux, les polyamides sont semi-cristallins. Ils présentent donc une fusion dans un domaine assez restreint de température où la viscosité chute forcément et ce d'autant plus que la masse molaire est moins élevée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La gamme des polyamides est large également au niveau des propriétés thermiques. Le point de fusion d'un polyamide décroît avec la longueur des enchaînements R. Par exemple, le Polyamide 12 fond à 180°C alors que le Polyamide 6 fond à 220°C. De plus, la température de fusion des homopolymères aliphatiques est plus élevée pour le PA 4.6 (295°C) que pour le PA 6.6 (260°C).

La fonction amide, hydrophile, imprime un caractère déterminant à la famille des polyamides. Plus les groupes R sont longs, plus le caractère hydrophile est amoindri. Ainsi, par exemple, l'hydrophilie diminue dans le série suivante : PA 4.6 > PA 6 > PA 6.6 > PA 6.10 > PA 11 > PA 12. Cette hydrophilie se traduit par une reprise d'eau accompagnée d'une importante diminution du module ce qui affecte la stabilité dimensionnelle.

De manière générale, ils présentent une grande sensibilité à l'humidité et à l'oxydation à haute température ainsi qu'une résistance limitée au feu. De plus, ils possèdent une résistance élevée à la rupture en traction, de bonnes propriétés mécaniques dans un large domaine de température (entre -50°C et +170°C selon la structure), une résistance aux chocs répétés et aux sollicitations à grande vitesse, une tenue en fatigue, une résistance aux solvants et aux huiles.

I.5. Le polyamide 11

Le Polyamide 11, synthétisé pour la première fois par Carothers en 1937 [CAR37], est développé progressivement par M. Genas et J. Zeltner dans les années 40 puis produit à l'échelle industrielle en France à partir 1951. On rencontre souvent le nom commercial de Rilsan® ou Nylon® 11. Le polyamide 11 est dérivé de l'huile de ricin. Il est obtenu par polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque [NH_2 – $(CH_2)_{10}$ – COOH]. Ce monomère servira de base dans le cadre de cette thèse.

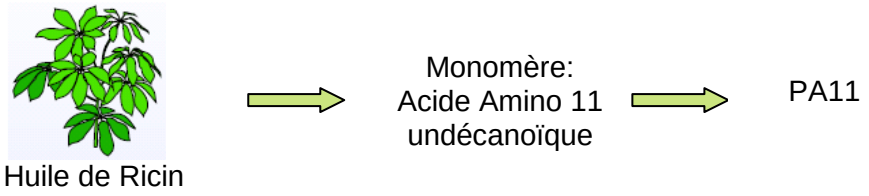


Figure I- 10 Schéma d'obtention du Polyamide 11

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.5.1. Synthèse du Polyamide 11 et ses applications

Le monomère est préparé à partir d'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH_3 permet d'obtenir l'acide ω-amino undécanoïque (Figure I- 11).

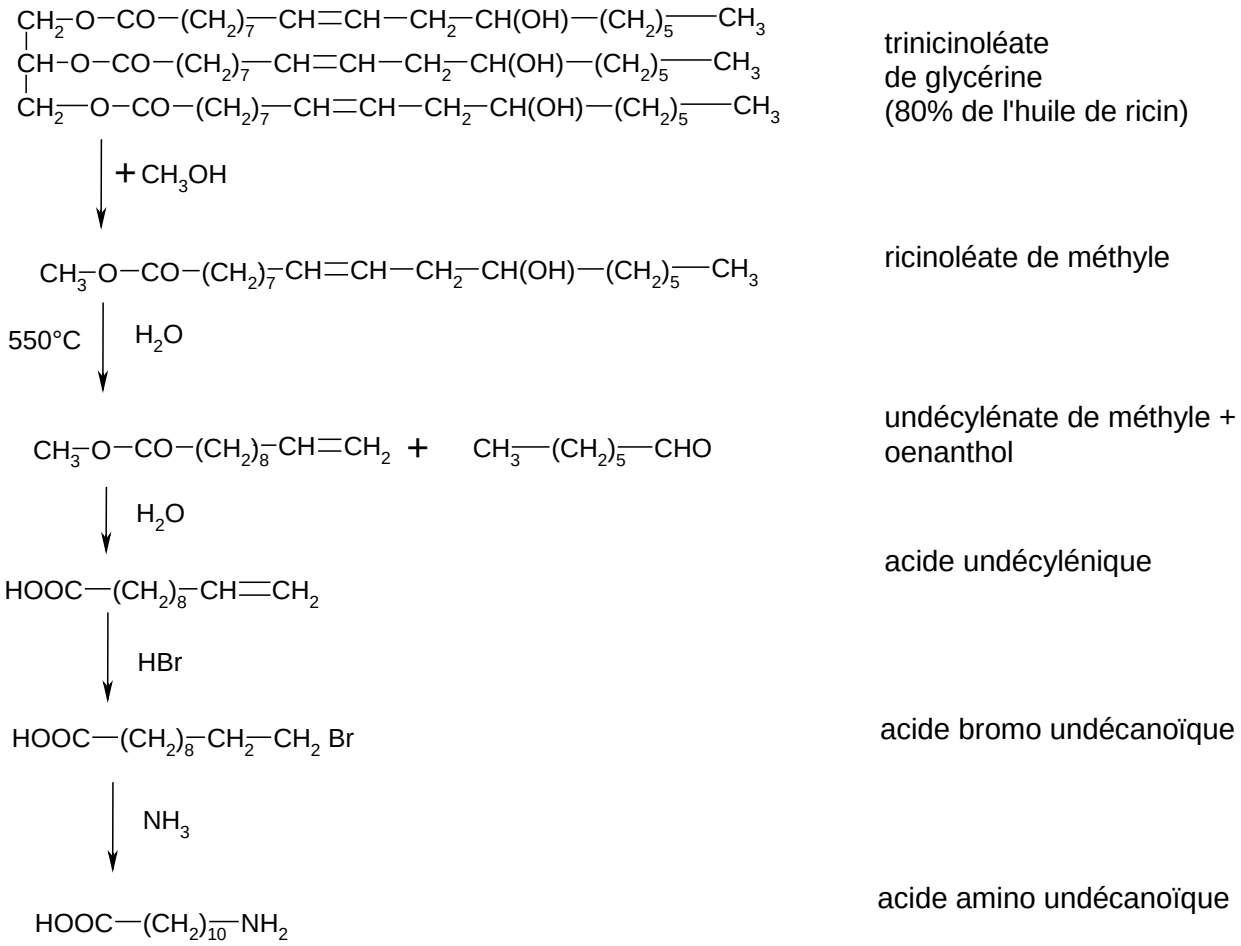


Figure I- 11 Synthèse de l'acide ω-amino undécanoïque [KOH73]

Le polyamide 11 est préparé par condensation de cet acide, sous azote, à une température de 250°C environ. Les taux de conversion atteints sont généralement élevés (Figure I- 12).

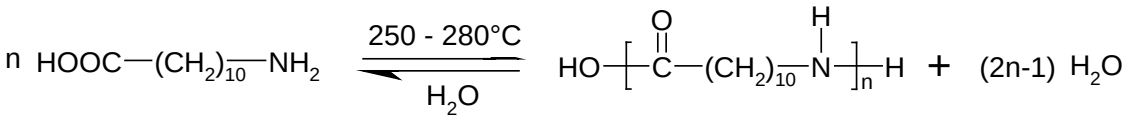


Figure I- 12 Réaction de polycondensation du polyamide 11

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Voici quelques exemples d'utilisations du PA11, classés par secteurs industriels:

- automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques,

- électricité et électronique: connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques,

- médical: cathéters, seringues,

- industries pétrolières et gazières: flexibles de collecte off shore, canalisations et raccords pour distributions de gaz,

- agro-alimentaire: films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires,

- sports et loisirs: semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux.

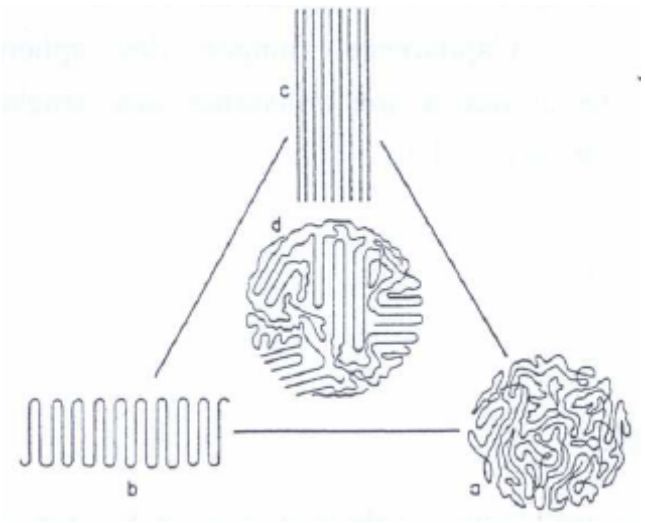
On les trouve également dans le domaine des composites, comme matrice polymère avec renforts (fibres de verre ou de carbone) pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou pour l'amélioration des propriétés autolubrifiantes (graphite).

I.5.2. Structures cristallines et amorphes du polyamide 11

I.5.2.1. Morphologie

Il est généralement admis que la morphologie d'un polymère est une combinaison de trois conformations différentes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés



(a) Pelote statistique ou molécules irrégulièrement repliées, caractéristiques de l'état amorphe

(b) Chaînes repliées, composantes de structure lamellaires

(c) Chaînes étirées (en extension)

(d) Combinaison de (a), (b) et (c)

Figure I- 13 Conformations possibles d'une macromolécule linéaire [VAN90]

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils sont formés de zones cristallines et de zones amorphes inter ou intra-cristallines. Dans les zones cristallines, les molécules se replient pour former des lamelles, lesquelles s'arrangent ensuite sous forme de sphérolites.

La cristallisation des polyamides s'effectue sous forme de sphérolite et pour le Polyamide 11, les seuls sphérolites observés sont les sphérolites négatifs à aspect frangé [KOH73]. [GOG79] L'apparence frangée des sphérolites serait due à une croissance des lamelles en hélice (Figure I- 14).

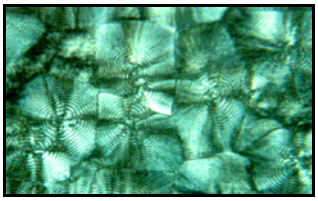


Figure I- 14 Sphérolites à aspect frangé du Polyamide 11 [KOH73]

I.5.2.2. Polymorphismes de la structure cristalline

La cristallinité des polyamides dépend de l'alignement des chaînes et de la régularité de formation des liaisons hydrogène. La structure cristalline des polyamides aliphatiques peut représenter deux phases principales: la phase α (ou β) (sous laquelle cristallisent les polyamides impairs les plus important commercialement) et la phase γ.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La phase α, stable, correspond à une structure cristallographique triclinique avec un motif constitutif par cellule unité. Les molécules, liées par des liaisons hydrogène, sont disposées en zigzag planaire dans des feuillets empilées les uns sur les autres.

La phase β résulte d'une faible perturbation de la phase α. Les deux phases correspondent certainement à différentes étapes dans un continuum de stade d'organisation.

La phase γ est caractéristique de la majorité des polyamides de type pair-impair, impair-pair, impair-impair et pair. L'empilement est pseudo-hexagonal, c'est-à-dire que le réseau ne possède pas toutes les symétries d'une structure hexagonale. Les liaisons hydrogène entrainent une structure plus compacte et un motif répétitif de la chaîne plus court que dans le cas d'une chaîne en extension.

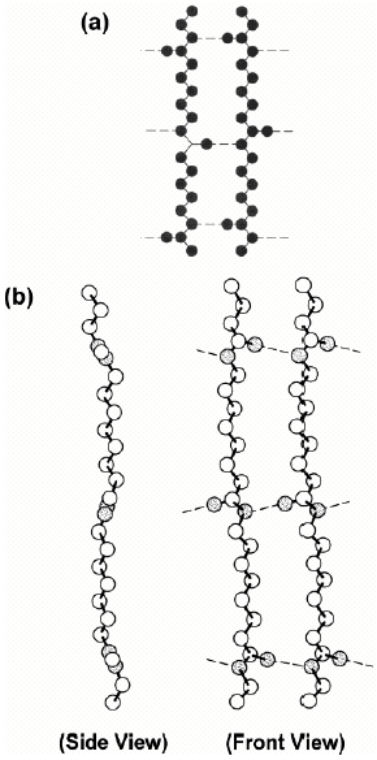


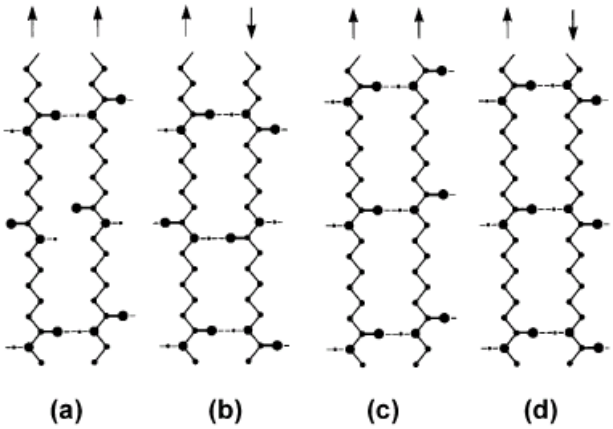
Figure I- 15 Chaînes de nylons pairs dans (a) la configuration complètement étendue de la forme cristalline α et (b) la configuration déformée de la forme cristalline γ.

La formation de la totalité des liaisons hydrogène possibles dans les polyamides pairs, dans une configuration étendue, est possible quand les macromolécules voisines sont orientées entre elles de manière antiparallèle. Dans le cas contraire, une orientation parallèle, seulement la moitié des liaisons peut être formée. Par conséquent, dans le cas du PA12 (et également dans le cas du PA 6), les formes α et γ sont créées lorsque les liaisons

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

hydrogène dans le cristal sont formées respectivement entre des chaînes parallèles et antiparallèles.

Dans le cas des polyamides impairs, la formation de la totalité des liaisons hydrogène peut survenir sans se préoccuper du type de conformation parallèle ou antiparallèle des chaînes polymères. Ce comportement est dû à la nature centrosymétrique des chaînes de polyamides impairs. Ainsi, dans le cas du PA 11 par exemple, la cristallisation a lieu sous la forme α (ou β), mais en réalité, la méthode d'élaboration peut conduire à des phases intermédiaires, en particulier des structures pseudo hexagonales, plus ou moins proches des 2 phases principales.



Les PA pairs (a et b) forment la totalité des liaisons hydrogène seulement dans la conformation antiparallèle (b), et non dans la conformation parallèle (a). Les nylons impairs peuvent former toutes les liaisons hydrogène en adoptant une conformation parallèle (c) ou antiparallèle (d).

Figure I- 16 Relations entre l'orientation des chaînes en configuration étendue et la nature paire/impaire des polyamides.

Les analyses par rayons X ne permettent pas de trancher de manière absolue concernant les différents types d'orientation. Comme on peut le voir à la Figure I- 17 et comme nous le verrons plus loin dans cette étude, il est difficile pour les polyamides de déduire un degré de cristallinité d'un spectre de RX car la séparation entre pics cristallins et fond amorphe est délicate. Cette mauvaise résolution est due aux imperfections du réseau cristallin et à la petite taille des cristallites. En revanche, l'analyse infrarouge permet de mettre en évidence les formes α ou γ qui ont des bandes d'absorption différentes dans la zone de 700 cm^{-1} [MAT66].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

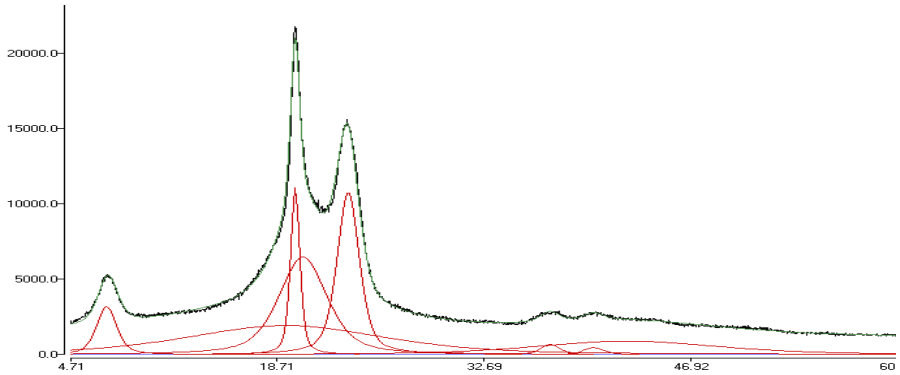


Figure I- 17 Spectre obtenu par diffraction des rayons X d'un PA 11

I.5.3. Propriétés générales du Polyamide 11

Le but de ce paragraphe est de présenter un certain nombre de caractéristiques physiques et mécaniques du polyamide 11 en faisant apparaître les similitudes ou au contraire ce qui le distingue des autres classes de polyamides.

I.5.3.1. Propriétés physiques

- *Fusion*

Dans une même série de polyamides, le point de fusion est d'autant plus élevé que le rapport « fonctions amides (CONH) / groupements méthylènes (CH_2) » au sein du motif constitutif est important. D'autre part, pour une concentration de groupes CONH donnée, les points de fusion seront décroissants selon que le polyamide appartienne à la classe polyamide pair-pair, polyamide impair ou polyamide pair.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

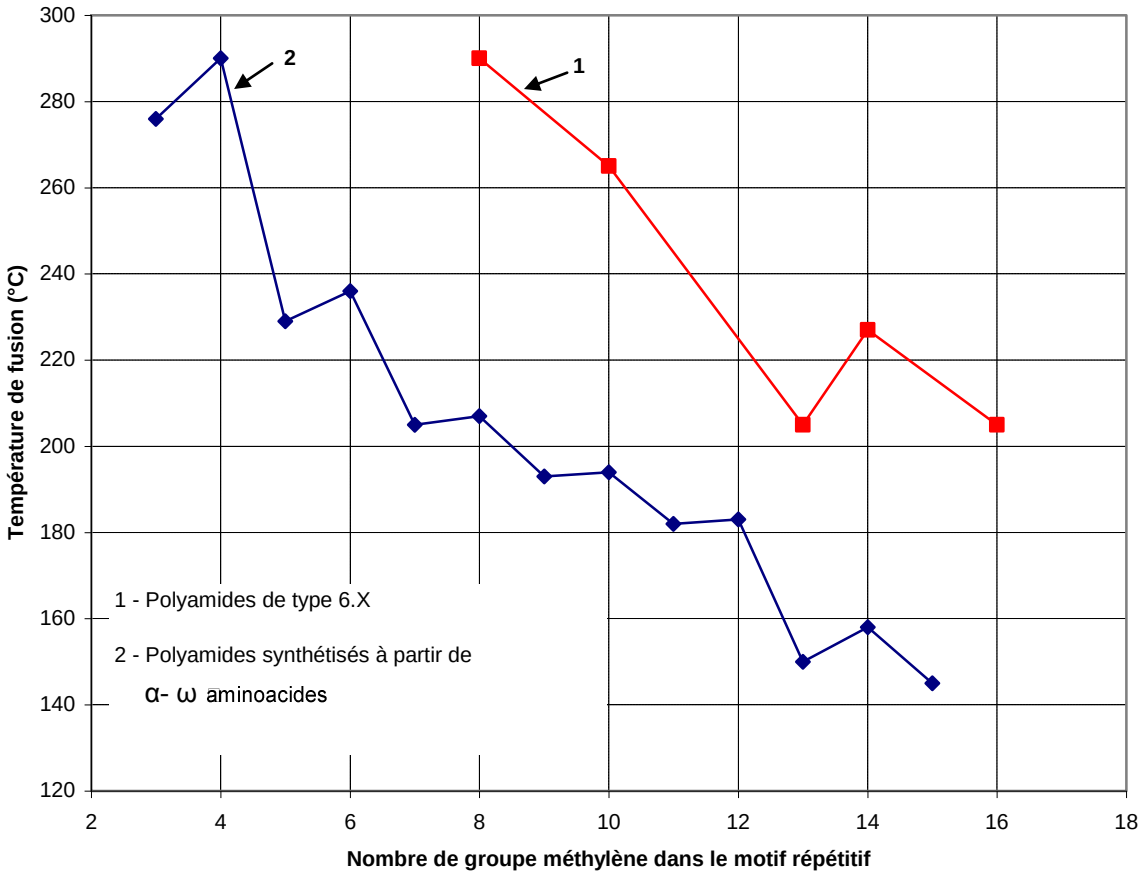


Figure I- 18 Points de fusion de polyamides de différentes structures en fonction du nombre de groupements CH_2 contenu dans le monomère [KOH95], [AHA97]

Les valeurs des températures de fusion dépendent non seulement de la structure du polyamide (longueur et arrangement des chaînes) mais aussi de la méthode utilisée pour leur détermination. La température de fusion du polyamide 11 varie entre 182°C et 200°C [KOH73], [SCH76], [VAN90].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau I- 1 Détermination des températures de fusion de polyamides par différentes méthodes [KOH95]

Méthode	Température de fusion (°C)			
	PA 11	PA 6	PA 6.10	PA 6.6
Fisher-Johns (1)	191 (188-194)	220 (218-226)	219 (216-223)	260 (256-263)
Capillary	190 (188-193)	219 (214-223)	217 (212-221)	259 (254-266)
Kofler Hot Stage	191 (185-196)	221 (214-230)	220 (212-230)	261 (250-268)
X-Ray	192	226	227	267
DTA (2), start	188	220	221	261
peak	192	224	224	264
end	194	228	226	269

(1) Appareil Fisher-Johns

(2) Differential Thermal Analysis

- *Transition vitreuse*

La température de transition vitreuse (Tg) est déterminée par la phase amorphe, sa nature et la raideur de la chaîne (nombre de groupes amide et intensité des liaisons hydrogène).

Empiriquement, la température de transition vitreuse peut être calculée à l'aide d'une méthode de contributions de groupes ou encore déduite de la température de fusion par la relation Tg = 2/3 Tf [VAN90]. Cette dernière relation appliquée au Polyamide 11 permet d'estimer la plage de transition vitreuse entre 30°C et 42°C.

Expérimentalement, la méthode de détermination (DSC, DMTA) ainsi que les conditions expérimentales influent sur la valeur relevée d'où les grandes disparités d'un auteur à l'autre (Tableau I- 2).

Tableau I- 2 Valeurs de la température de transition vitreuse du Polyamide 11

Tg (°C)	46 [VAN90]	30 [TRO94]	43 [ENC69]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- *Densité*

La densité d'un matériau semi-cristallin peut-être calculée par une loi des mélanges en utilisant les densités des phases cristallines (ρ_c) et amorphe (ρ_a) et la proportion relative de chacune d'elles. Le Tableau I- 3 présente diverses valeurs expérimentales relevées dans la littérature.

Tableau I- 3 Densité des phases amorphes (ρ_a) et cristallines (ρ_c) du Polyamide 11

ρ_c (g.cm^{-3})	ρ_a (g.cm^{-3})	Référence
1,12 – 1,23	1,01	[VAN90]
	1,01	[GOG79]
	1,04	[TRO94]
ρ moyen = 1,04 – 1,05		[PUF91]

I.5.3.2. Résistance chimique

L'objectif de ce paragraphe est de fournir un aperçu général de la résistance des polyamides à un environnement chimique. Les rôles particuliers de l'eau ou des solvants propres au Polyamide 11 seront détaillés dans le Tableau I- 4 .

Les polyamides présentent une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de substances chimiques tels que les huiles, hydrocarbures, esters, éthers, cétones ou aldéhydes ainsi qu'à l'eau salée. En général, les polyamides sont plus résistants aux bases qu'aux acides.

Deux paramètres principaux gouvernent la relation polyamide/solvant: la proportion de phase cristalline puisque la pénétration du solvant sera facilitée dans les phases amorphes moins organisées mais surtout la capacité qu'aura le solvant à détruire les liaisons hydrogène responsables de la cohésion des PA dans les parties cristallines comme amorphes.

Les solvants susceptibles de gonfler ou détruire les PA sont donc ceux libérant un ion H^+ capable de concurrencer l'hydrogène du groupe amide lié au groupe carboxyle. Ainsi, les polyamides seront plus sensibles aux alcools (phénol, crésol), hydrocarbures aromatiques ou halogénés, acides minéraux forts, eau, ou aux solutions concentrées de sels dont les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

cations peuvent former des complexes relativement stables avec les groupements amides (K, Li, $ZnCl_2$...).

Tableau I- 4 Comparaison de l'absorption de solvants par différents polyamides [KOH73]

	gain en % massique [a]			
	PA 6	PA 6.6	PA 6.10	PA 11
Eau	11	10	4	1,8
Méthanol	19	14	16	9,5
Ethanol	17	12	13	10,5
Ethylène glycol	13	10	4	..
Alcool benzylique	55	38	40	..
Dichlorométhane	20	16	24	19
Chloroforme	34	27	40	33
Perchloréthylène	2	2	3	11
Acétone	4	2	5	4,5
Acétate de méthyle	3	2	5	5,5
Benzène	1	1	4	7,5
Toluène	1	1	3	6,8
Cyclohexane	1	1	1	1

[a] Polymères de cristallinité faible analysés après équilibre à température ambiante

Outre la température et la présence ou non de contraintes qui peuvent accélérer l'absorption d'un solvant donnée, la nature elle-même du polyamide joue un rôle (fréquence des groupes amides). Le Polyamide 11 absorbe moins que les autres polyamides présentés dans le Tableau I- 4 dans les solvants polaires (eau, alcools). Le Polyamide 11 a une chaîne longue en comparaison du Polyamide 6. Ainsi, le PA 6 va avoir deux fois plus de fonctions amides qu'un PA 11 et donc avoir une reprise dans les solvants polaires plus importante. En revanche, la reprise en solvant du Polyamide 11 est moins bonne dans les solvants aromatiques. L'acide formique par exemple dissout la majorité des polyamides excepté le Polyamide 11 dont le meilleur solvant est le m-crésol.

I.5.3.3. Propriétés électriques et mécaniques

Le tableau récapitulatif présenté ci-dessous donne un aperçu des principales propriétés électriques et mécaniques (Tableau I- 5).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau I- 5 Propriétés du Polyamide 11

Propriété	Unité	[TRO94]	[PUF91]	[KOH95]
Masse volumique	$g.cm^{-3}$	1,04	1,05	1,03
Température de fusion	°C	183-187		188
Contrainte au seuil d'écoulement	MPa	(- 40°C) 55-70 (23°C) 34		36
Allongement au seuil d'écoulement	%	(23°C) 20		22
Contrainte à la rupture	MPa	(- 40°C) 65 (23°C) 53-58	58	72 68
Allongement à la rupture	%	(-40°C) 40 (23°C) 300-350	330	160 360 (80°C) 420
Module de flexion	MPa	970-1200	1000	1269
Dureté Rockwell		R108	R108	R108
Conductibilité thermique	$W.(m.K)^{-1}$	0,290		
Résistivité transversale	Ω.cm	$7,8 \times 10^{13}$	4×10^{14}	10^{14}

Le polyamide 11 est donc un polymère thermoplastique, semi-cristallin, appartenant à la classe des polyamides impairs. La majorité de ses propriétés sont conditionnées par la présence des liaisons hydrogène entre les chaînes et par conséquent par les facteurs susceptibles de les modifier (concentration en groupes amides du motif constitutif, intensité des interactions entre groupes…) ainsi que la proportion de phase cristalline et sa morphologie (taille des sphérolites, degré d'organisation).

La diversité de ses applications reflète les principales qualités du polyamide 11 (bonnes propriétés mécaniques, résistance à de nombreux solvants et bases…). Ainsi, cette étude bibliographique du polyamide11 sert de préambule car le monomère du polyamide 11, l'acide amino 11-undécanoïque, participe à la synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances effectuée dans le cadre de la thèse. La section II de ce chapitre bibliographique présentera ces nouveaux matériaux polyamides, les polyphtalamides.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. LES POLYPHTALAMIDES

Les polyamides 6 et 6.6 ont dominé le marché des polyamides depuis leur fort développement pendant la seconde guerre mondiale. Ces polyamides aliphatiques possèdent des températures de fusion élevées et d'excellentes propriétés dues aux liaisons hydrogène. Cependant, les polyamides aromatiques ou semi-aromatiques commencent à se développer sur le même marché. Ils se distinguent par une meilleure stabilité dimensionnelle et des points de fusion encore plus élevés. Par exemple, sous le capot des automobiles où une longue stabilité thermique à 150°C est désirée, ces polyamides semi-aromatiques (principalement les polyphtalamides obtenus à partir de diamines aliphatiques et d'acides phtaliques) entrent en concurrence avec les métaux.

Les polyphtalamides (PPA) se placent dans la famille des polymères haute performances dont une des caractéristiques principales est une température d'utilisation continue de l'ordre de 170°C.

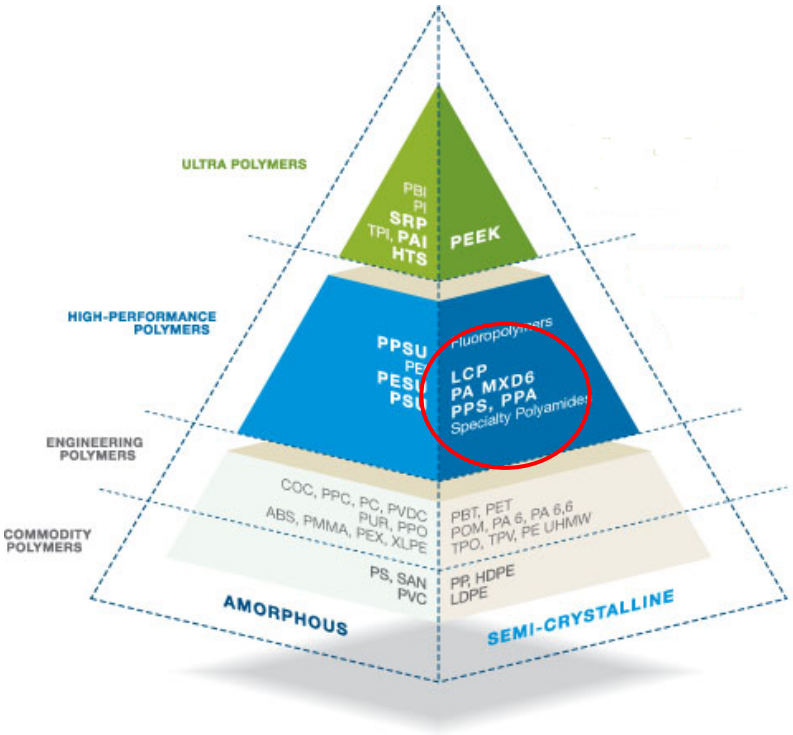


Figure I- 19 Répartition des polymères par famille

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.1. Définitions

[AST03] Un polyphtalamide est un polyamide contenant des quantités d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique ou un mélange des deux d'au moins 55% molaire d'acide carboxylique dans un motif répétitif de la chaîne polymérique. Ainsi, une partie du segment acide d'un polyamide aliphatique est remplacée par un composé aromatique.

Les polyphtalamides (PPA) sont des polyamides obtenus par la réaction d'acides aromatiques avec des diamines aliphatiques. Ils peuvent être soit amorphes, soit semi-cristallins, cela va dépendre de la proportion et de la nature de chaque monomère introduite.

La différence fondamentale par rapport aux polyamides aliphatiques, réside dans la présence d'un cycle aromatique sur les segments diacides d'où leur appellation triviale de polyamide semi-aromatique.
Cette "rigidité" apportée par un cycle aromatique se traduit par une meilleure conservation des propriétés à hautes températures avec de plus, une bonne stabilité dimensionnelle. Pour les polyphtalamides en général, les températures de transition vitreuse et de fusion sont plus élevées. Leur aptitude à cristalliser est fonction de la nature du motif, certains y parviendront d'autres seront amorphes, on parle aussi dans certains cas de *microcristallinité*.

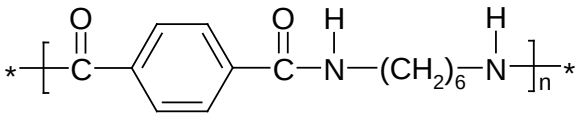


Figure I- 20 Formule chimique du polyamide 6.T

II.2. Synthèses

II.2.1. Mode de préparation

La chimie utilisée pour obtenir les polyphtalamides est similaire à celle des autres polyamides. Dans les premiers temps, les polyphtalamides étaient, en majorité, basés sur le polyamide 6.T. Par la suite, il y a eu une évolution au niveau de la variété de ces polyamides visant à offrir une gamme de propriétés la plus étendue possible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.1.1. Les polyphtalamides à base de 6.T

[KOH95] Le polyamide 6.T est l'un des premiers polyphtalamides à être apparu. Ce polyamide est connu depuis de nombreuses années pour sa stabilité dimensionnelle, sa faible reprise en humidité et son excellente résistance chimique. Une quantité stœchiométrique d'acide téréphtalique, de diamine aliphatique est placée dans un réacteur. Le mélange est chauffé pour évaporer l'eau et la réaction atteint son équilibre.

[KOH95] Cependant, son haut point de fusion (370°C) a été un frein à son développement commercial. Les problèmes associés à sa température de fusion élevée affectent la réaction de polymérisation mais aussi sa mise en œuvre. La polymérisation doit avoir lieu à de très hautes températures ce qui entraîne des réactions secondaires responsables de branchement ou de décomposition. La polymérisation interfaciale peut être envisagée à des températures plus basses mais cela se révèle trop cher. De plus, le polyamide 6.T ne peut être mis en forme par injection ou extrudé car il se décompose aux températures de mise en œuvre.

Depuis quelques années, il y a une plus forte activité concernant la polymérisation de polyphtalamides semi-cristallins proches du 6.T. Différents types d'acides dicarboxyliques et diamines aliphatiques peuvent être utilisés dans le but de créer des produits capables d'être mis en forme et répondant aux propriétés attendues. Si l'acide téréphtalique est utilisé lors de la synthèse, le polyphtalamide obtenu sera semi-cristallin alors qu'il sera amorphe si l'acide isophtalique est utilisé.

[LEB99] Les applications dans le domaine automobile ou électronique des polyphtalamides nécessitent des performances hautes températures et cette performance va être influencée par le taux de 6.T dans la composition des copolymères ou terpolymères. Très peu de polytéréphtalamides hautes températures (Tf ≥ 300°C) peuvent être synthétisés en une seule étape dans un autoclave. En effet, le procédé est limité par la composition limite de 6.T qui nécessite de hautes pressions et de hautes températures. Ces conditions nécessitent une longue exposition à de hautes températures et cela peut entraîner une dégradation du polymère. Ainsi, pour préserver ces polymères à base de 6.T, des procédés en deux étapes ont souvent été privilégiés. [MUR96] La première étape consiste à obtenir un prépolymère de composition en acide dicarboxylique et en diamine identique au polymère souhaité. La deuxième étape est la polymérisation en phase solide. Le prépolymère est chauffé sous vide ou en présence d'un gaz inerte à partir de 170°C jusqu'à une température supérieure à celle

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

de fusion. [RIC96] Un autre procédé consiste à passer par la formation préalable d'un sel après chargement des diacides, diamines et de l'eau dans le réacteur à température ambiante. Après purge avec un gaz inerte, le réacteur est chauffé (218°C), atteint une pression d'équilibre et permet la préparation du sel. Ensuite, le sel passe par un réacteur de préchauffage (316°C) puis dans une extrudeuse pour obtenir le polymère avec la masse désirée. [LEB99] De plus, la synthèse de polyphtalamides semi-cristallins peut avoir lieu par extrusion réactive d'un oligomère riche en 6.T. Ce procédé est particulièrement pratique avec l'utilisation d'autoclaves combinés avec une extrudeuse double-vis qui permet l'élimination de l'eau issue de la réaction.

Ainsi, des copolymères contenant un mélange d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique avec l'hexaméthylène diamine ont montré des améliorations au niveau de la mise en œuvre pour dans un premier temps des applications sous forme de fibres [MON78]. Des compositions contenant moins de 80% d'acide téréphtalique peuvent polymériser à chaud et cristallisent tant que le taux d'acide téréphtalique est inférieur à 50%. L'ajout de comonomères comme l'acide isophtalique, l'acide sébacique ou l'ε-caprolactame [AJR73] a le même effet sur le point de fusion. Ces systèmes suivent le comportement d'un eutectique avec le passage par un minimum (Figure I- 21).

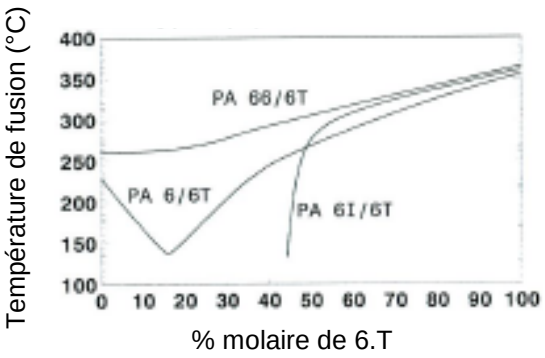


Figure I- 21 Evolution des points de fusion du PA 6.6/6T, PA 6/6T et PA 6I/6T en fonction du taux de monomères [TOG91]

L'addition d'acide adipique au système 6.T pour former un polyamide 6.T/6.6 diminue la température de fusion au départ mais le phénomène d'eutectique n'est pas observé. Cela provient des motifs de répétition du PA 6.T et du PA 6.6 qui sont de longueur identique et donc isomorphe, cela entraînant une cocristallisation. Dans le cas du PA 6T/6I, pour un faible taux de 6.T, le copolymère est amorphe. Le PA 6/6.T est quant à lui semi-cristallin avec la présence d'un minimum dans l'évolution de la température de fusion.

L'obtention de polyphtalamides amorphes est plus simple car les réactions se font à des températures plus basses. La présence d'acide isophtalique en proportion majoritaire dans le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

polymère entraîne ce comportement amorphe. [DOL76] Une étude montre la relation entre la structure et les propriétés des polyphtalamides amorphes. L'utilisation d'acides asymétriques comme l'acide isophtalique ou la substitution de plus d'un groupement méthyle dans la chaîne carbonée de la diamine entraîne la suppression de la cristallinité.
Un des intérêts des polyphtalamides amorphes est leur transparence. De plus, aux alentours de la température de transition vitreuse, les polyamides amorphes perdent rapidement leurs propriétés mécaniques contrairement aux polyphtalamides cristallins qui gardent leurs propriétés au niveau de cette température. A cause de cela, les polyphtalamides amorphes ne sont pas utilisés au-dessus de 40-50°C. En revanche, ils offrent un avantage distinct par rapport aux autres thermoplastiques amorphes car ils sont plus résistants aux fissures et ont une meilleure résistance chimique.

Les copolyamides téréphtaliques sur base 6 (par exemple PA 6.6/6.T ou PA 6/6.T ou encore 6.I/6.T à majorité 6.T) ont des températures de fusion élevées (au-delà de 300°C) mais ces produits sont très rigides. D'autres copolyamides avec des compositions différentes ont fait leur apparition dans le but de faciliter leur transformation et leur souplesse.

II.2.1.2. Les polyphtalamides X.T

Ces polymères sont à base d'acide téréphtalique et de diamines aliphatiques ou branchées comme la 2-méthylpentamethylene diamine et possèdent une bonne résistance à l'humidité [OKA69]. Cependant, ces polyamides tendent à avoir de faibles taux de cristallisation ce qui limite leur utilisation dans des applications de type injection. Des comonomères sont ajoutés dans le but d'abaisser le point de fusion dans une plage de 290 à 330°C. Par exemple, des polytéréphtalamides ont été obtenus à partir de mélanges d'hexaméthylène diamine et de diamines aliphatiques substituées par des groupements méthyles [GAB66].

II.2.1.2.1. Le polyamide 9.T à partir de la 1,9-nonanediamine

Dans le but d'améliorer les propriétés des polyamides aromatiques, des recherches ont été lancées et notamment dans les entreprises. Dans ce contexte, un nouveau polyamide semi-aromatique a été synthétisé, le polyamide 9.T [UDD03]. Il s'agit d'une chaîne aliphatique longue et flexible incorporée dans la chaîne aromatique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le polyamide 9.T est formé à partir de deux diamines par polycondensation avec l'acide téréphtalique.

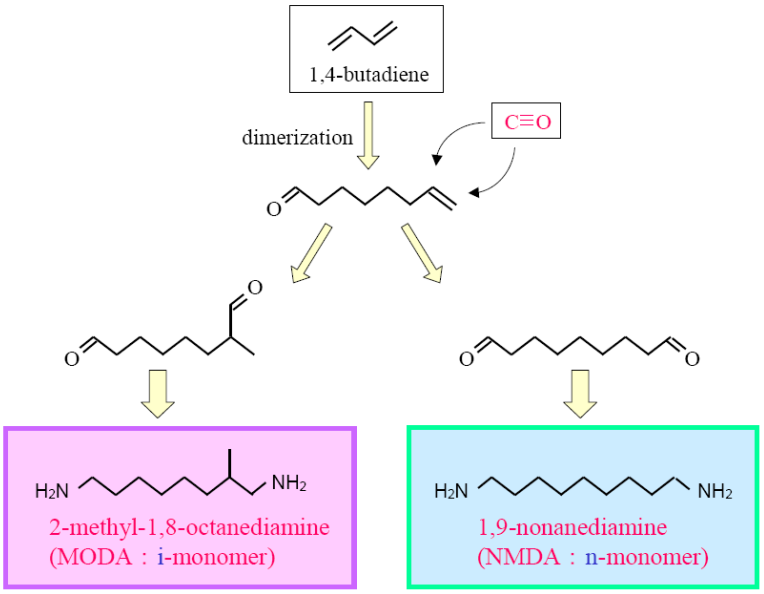


Figure I- 22 Formules chimiques des deux unités de répétition des diamines utilisées pour obtenir le PA 9.T

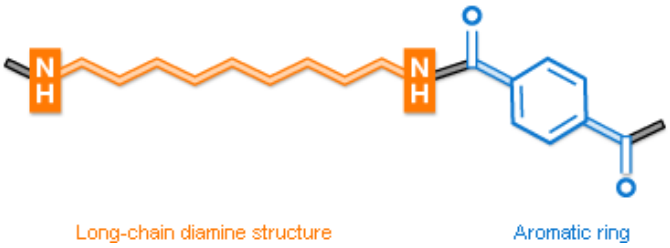


Figure I- 23 Unité de répétition du PA 9.T Genestar®

Le polyamide 9.T présente une excellente stabilité thermique, une faible capacité d'absorption d'humidité et très grande résistance chimique. La température de fusion est de l'ordre de 280-320°C suivant les proportions de chaque monomère introduit. De même, la température de transition vitreuse est de l'ordre de 150°C [OKA97].

Le polyamide 9.T est développé au niveau industriel par Kuraray sous le nom de Genestar®.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.1.2.2. Des polyphtalamides à partir de la 1,10-décanediamine

Un autre type de diamine a été utilisé pour former un polytéréphtalamide: la décane diamine. Cela s'inscrit dans les recherches d'optimisation de mise en œuvre des polyphtalamides en utilisant des diamines aliphatiques mais avec des chaînes plus longues que l'hexaméthylènediamine. Le polyamide 10.T n'est pas commercialisé sous cette forme, il est utilisé sous forme de copolyamides. Cependant, quelques études ont été menées sur ce sujet.

[SAK86] Le polyamide 10.T peut être obtenu par polycondensation en deux étapes avec pour première étape la formation de sels. Ensuite, le mélange est chauffé à 310°C sous pression pour obtenir le produit final. La température de fusion obtenue est de l'ordre de 320°C. Ce copolyamide peut être synthétisé en ajoutant une étape de formation du prépolymère après le passage par le sel. La préparation dans un premier temps du sel de polyamide permet de maintenir un équilibre stœchiométrique entre le diacide et la diamine. [WAN09] La 1,10 décanediamine est dissoute dans l'eau à 70°C. Cette solution est ensuite ajoutée progressivement dans un mélange d'eau distillée et d'acide téréphtalique à 95°C sous agitation. Le sel de PA 10.T est alors récupéré par filtration et séché pour obtenir une poudre blanche. L'étape suivante est la formation du prépolymère par chauffage du sel et d'eau distillée jusqu'à 240°C dans un autoclave. Le prépolymère de polyamide 10.T obtenu est ensuite placé dans un réacteur de polymérisation en phase solide à 250°C pendant 24h afin d'effectuer la fin de la polymérisation (Figure I- 24). Cette opération est dite: remontée en viscosité. Dans le cas des copolyamides cristallins ou semi-cristallins, elle est effectuée à une température située entre la température de transition vitreuse (Tg) et la température de fusion.

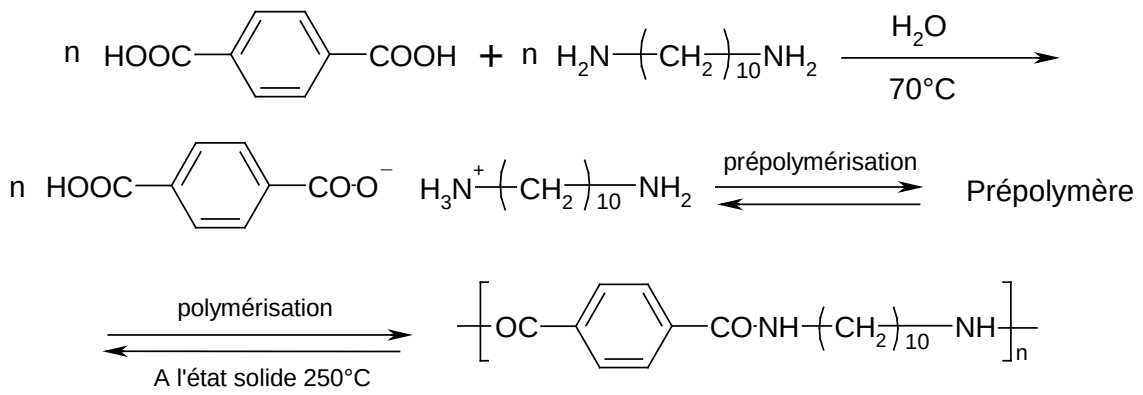


Figure I- 24 Synthèse du polyamide 10.T [WAN09]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans le but d'améliorer les propriétés de ces copolyamides hautes températures, il est possible d'ajouter des comonomères dont le taux va varier en fonction des propriétés souhaitées. [LIE98] Par exemple, pour le cas d'un PA 10.T/10.6 (0,9/0,1 mol/mol), cela a une influence sur la température de fusion qui est dans ce cas de l'ordre de 300°C. Dans la plupart des polymérisations pour obtenir les copolytéréphtalamides, il y a le passage par la formation de sels au préalable. [NOV10] Ainsi, la première étape correspond à la formation du sel de polyamide à partir de l'acide téréphtalique et de la diamine concernée (Figure I-25). Ensuite, ce sel est placé dans un réacteur contrôlant la température et sous pression. La polycondensation se déroule en trois sous-étapes. D'abord, le mélange est chauffé jusqu'à 125°C pour éliminer l'eau initialement présente. Cela assure une homogénéité du mélange avec un début de polymérisation. La pression en azote est augmentée pour atténuer la perte de la diamine éventuelle lors de l'étape d'évaporation de l'eau pendant que la température augmente jusqu'à 290°C. A partir de 290°C, il y a la phase de détente en pression alors que la température continue de croître jusqu'à atteindre un palier à 310-315°C qui est ensuite maintenu pour finir la polymérisation (Figure I- 26).

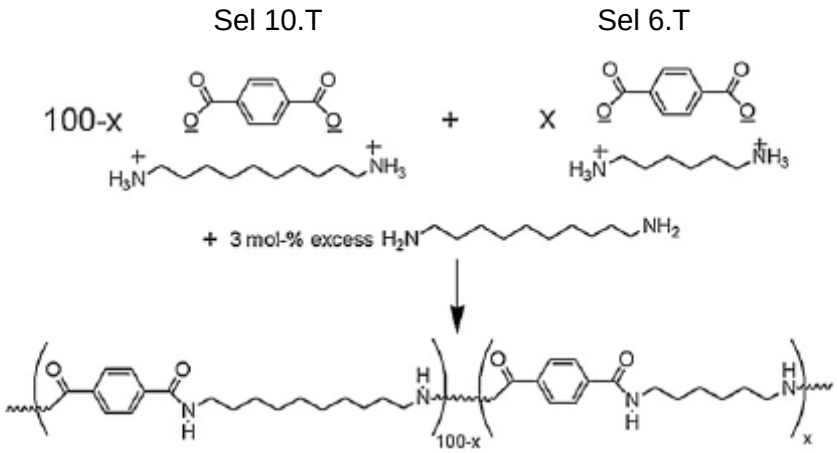


Figure I- 25 Synthèse du PA 10.T-co- 6.T avec x= 0-60 % wt [NOV10]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

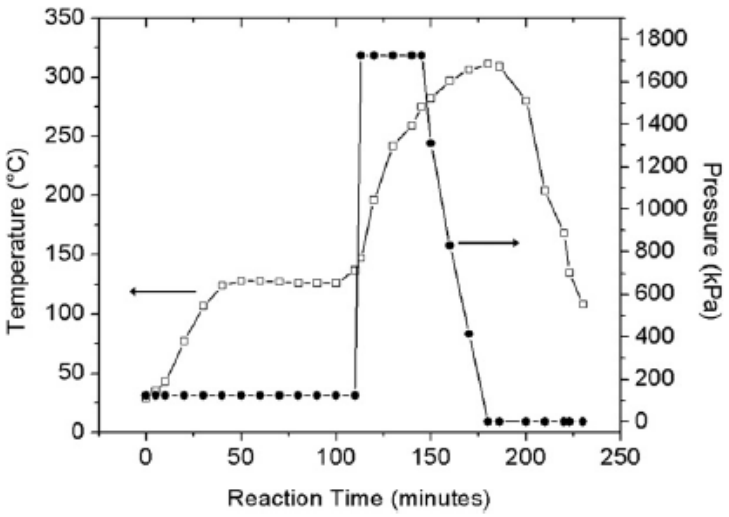


Figure I- 26 Profils de températures et de pression pour une réaction de polycondensation d'un PA 10.T-co- 6.T

Lorsque le mode de préparation se déroule en deux étapes avec en première étape la formation du sel, il est possible d'ajouter toute la diamine ou alors seulement une partie de la diamine. [BRI08] Pour la préparation de copolyamides 11/10.T, la première étape comprend la réaction de l'acide amino 11-undécanoïque avec l'acide téréphtalique et avec 10 à 90% en poids de la diamine. La seconde étape est alors la réaction de l'oligomère produit à l'étape précédente avec le solde de la diamine en une ou plusieurs fois. Un autre mode de mise en œuvre en deux étapes conduit d'abord à l'obtention d'un oligomère diacide (réaction entre l'acide téréphtalique et l'acide amino 11-undécanoïque) puis à la réaction entre l'oligomère diacide et la diamine. Ces réactions s'effectuent généralement en atmosphère inerte et /ou à la pression atmosphérique et/ou à une pression maximale de 50 bars à une température comprise entre 140 et 350°C.

La préparation compte un grand nombre de procédés différents des polyamides semi-aromatiques. La plupart de ces modes de mise en œuvre compte deux étapes avec la formation préalable d'un sel de polymère. Cependant, l'étape unique constitue un mode de préparation intéressant. [BRI08] L'aminoacide A réagit avec la combinaison stœchiométrique de la 1,10-décanediamine et l'acide téréphtalique en présence d'eau. La gamme de température est comprise entre 200 et 380°C. La réaction est effectuée sous atmosphère inerte et dans une gamme de pression comprise entre 0,01 et 50 bars. Le polymère est obtenu la plupart du temps sous forme de granulés en sortie du réacteur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.1.2.3. Le polyamide 12.T à partir de la dodécaneméthylène diamine

En reprenant les paragraphes précédents, on peut voir qu'un catalogue de différents types de polyphtalamides a été réalisé en se basant sur les diamines aliphatiques commercialisées. La dodécaneméthylène diamine fait également partie des études menées.

Comme pour les polyphtalamides décrits précédemment, la première étape pour la formation du polyamide 12.T est l'étape de préparation de sels. [CHA75] En effet, le sel de 12.T est préparé en mélangeant en proportions stœchiométriques la dodécaneméthylène diamine et l'acide téréphtalique dans l'eau. Ensuite, le sel est chauffé sous pression pour réaliser la polymérisation. La température de fusion obtenue est de l'ordre de 300°C pour les polyamides 12.T. [AKK93] Cependant, d'autres études ont été menées en réalisant des synthèses "one-pot" en réacteur autoclave sous pression. La température de fusion obtenue est également de l'ordre de 300°C.

Il existe actuellement une gamme assez vaste de copolyamides à base d'acide téréphtalique. La diversité des diamines aliphatiques ou des diacides utilisés comme monomères permet de balayer une plage des propriétés souhaitées assez large. Il va être recherché des copolyamides souples et présentant une faible reprise en eau mais avec de bonnes propriétés d'allongement ou alors une tenue en température élevée et de bonnes propriétés de tenue au choc. Il est alors possible de trouver commercialement des PA 6.6/6.I/6.T, des PA 6.6/6.T, des PA 6/6.T, des PA 10.6/10.T, des PA 11/10.T, des PA 4.T…

II.2.2. Réactions secondaires

La croissance de nouveaux matériaux hautes performances a entraîné un développement rapide des polymères obtenus par réactions de polycondensation. Dans notre cas, les polycondensats sont aromatiques et à chaînes rigides. La plupart de ces réactions de polycondensation sont accompagnées de réactions dites secondaires qui peuvent être totalement différentes de la réaction principale. Il est alors nécessaire que les monomères aient une réactivité élevée et une grande sélectivité afin de réduire au minimum la contribution de ces réactions secondaires.

Le but lors des polycondensations est donc de réduire le développement des réactions parasites en connaissant parfaitement les mécanismes mis en jeu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

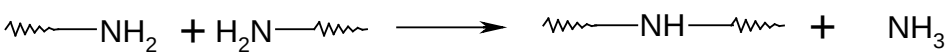
II.2.2.1. Dégradation thermique

Tout d'abord, la réaction est faite à de hautes températures ce qui facilite des réactions parallèles pouvant entraîner des branchements ou la décomposition. [KOH95] En effet, la dégradation thermique intervient à de hautes températures en l'absence d'oxygène. Cette dégradation thermique dépend de la structure du polymère.
L'effet de la température sur les polyamides a un intérêt considérable et a fait l'objet de nombreuses études. [KAM61] La littérature indique que les principaux gaz issus de la décomposition thermique sont le dioxyde de carbone et l'ammoniac. [REI70] Reimschuessel a étudié les réactions de décarboxylation et déamination du Polyamide 6 pour des températures de synthèse entre 250 et 290°C par polymérisation hydrolytique.

Lors d'une synthèse faite à de hautes températures, en plus de l'eau, le dioxyde de carbone a été identifié comme produit principal obtenu. Il est suggéré que le dioxyde de carbone est produit principalement par réaction entre les groupements terminaux carboxyles de deux polymères [REI70].

$$R - CONH(CH_2)_5 - COOH + HOOC(CH_2)_5NHCOR' \rightarrow RCONH(CH_2)_5 - CO(CH_2)_5NHCOR' + CO_2 + H_2O$$

Concernant la formation de l'ammoniac, cela peut être expliqué par la réaction entre deux groupements terminaux amines qui vont former une amine secondaire :



[REI70] Lors de la réaction, il est constaté que la quantité d'amine produite est inférieure à celle d'ammoniac libéré. Des réactions supplémentaires apparaissent lors de la formation de NH_3. Par exemple, Schlack a suggéré que lors du traitement thermique du Nylon® 6, des groupements amidines cycliques apparaissent comme fins de chaînes [SCH63]. Comme la formation d'amidine n'implique pas la libération d'ammoniac, Reimschuessel avance l'hypothèse qu'elle a lieu en parallèle ou avant la formation d'un composé avec des groupements terminaux de type éther imino. Il est possible de mettre en évidence ces fins de chaînes par titration mais cela n'entraînera pas leur identification les unes par rapport aux autres car seules les fonctions basiques seront dosées. Actuellement, l'analyse RMN permet de compléter ces études car les fonctions décrites vont être visibles sur les spectres et ainsi être identifiées comme issues d'une réaction secondaire. Cela nous aidera lors de l'analyse

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

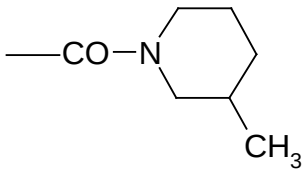
des copolyamides synthétisés pour identifier les produits engendrés par les réactions secondaires.

II.2.2.2. Influence des diamines

Les diamines, composés plus volatiles, sont également la cause des réactions parasites.

Tout d'abord, une première réaction consiste dans la perte par entraînement du réactif aminé (en particulier l'hexaméthylène diamine) qui intervient au moment de l'élimination de l'eau présente par distillation [LAH91]. Cette réaction n'est pas une réaction secondaire mais elle a des conséquences sur le produit final. Cela entraîne une perte de stœchiométrie en cours de polycondensation entre les groupements amino primaire et les groupements carboxyliques qui réagissent et donc qui freine la possibilité d'augmenter la masse moléculaire du polyamide en formation. Cela induit ensuite une réelle difficulté à reproduire les synthèses.

Une des réactions parasites principales qui se déroule dans ces synthèses avec diamines et diacides carboxyliques touche principalement les diamines et peut entraîner une perte de basicité au sein du mélange réactionnel. [LAH91] Dans le cas de l'utilisation de diamines branchés, certaines diamines peuvent se cycliser facilement comme la méthyl-2 pentaméthylènediamine-1,5. Cette cyclisation quand elle concerne la diamine libre donne naissance à la méthyl-3 pipéridine avec libération d'ammoniac NH_3. Quand elle concerne la diamine engagée dans les réactions d'amidification, elle agit comme un mécanisme limiteur de chaînes en donnant naissance à des groupes de blocage de formule:



L'amine cyclique libre formée est récupérée essentiellement au moment de l'élimination de l'eau par distillation sous pression constante durant le procédé.

[SAG93] La dégradation de la diamine peut également entrainer une réaction secondaire. Dans le cas de synthèse "one pot ", la diamine est introduite en totalité à l'instant initial. Celle-ci peut subir une dégradation suite à une réaction de déamination conduisant à des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

triamines et aussi à une réticulation ce qui va entraîner des conséquences sur le déroulement de la synthèse et donc sur la quantité de polymère obtenu.

Deux types de réactions doivent être mis en évidence: celles qui dépendent de la structure des monomères et celles dues à l'influence de la fonction amide qui entraîne une séparation de la liaison amide et des liaisons attenantes. Cette séparation a lieu préférentiellement au niveau de la liaison C-N attenante au groupe amide. Cela peut entraîner la formation de groupements terminaux nitriles.

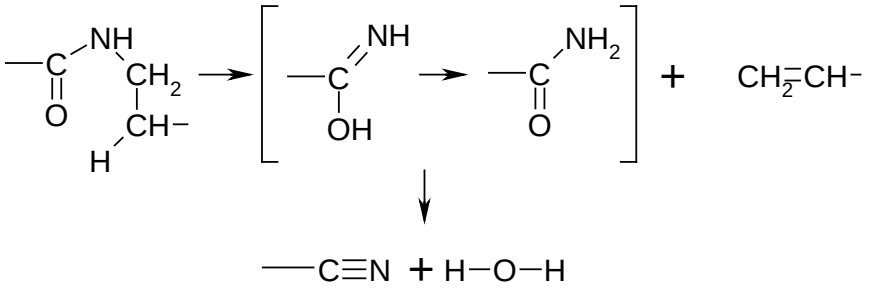


Figure I- 27 Décomposition de la fonction amide par déshydratation vers la fonction nitrile [KAM61]

Ces fonctions nitriles résultantes de réactions de dégradation thermique forment ensuite des limiteurs de chaînes qui vont empêcher la progression de la polymérisation. Il est donc important de les limiter. D'autres groupements terminaux peuvent apparaître tels que des groupements vinyliques, également limiteurs de chaînes.

L'analyse chimique peut permettre maintenant de mettre en évidence ces anomalies structurales et donc ces réactions secondaires intervenues lors de la synthèse car elles viennent casser les chaînes et apporter des limiteurs de chaînes.

Reimschuessel a suivi les réactions de décarboxylation et de déamination par dosage des fins de chaînes et par mesure de l'indice de viscosité en fonction de l'évolution de la température du milieu considéré (250-290°C) [REI70]. En effet, à de hautes températures, la viscosité baisse au fur et à mesure du temps de la réaction. De plus, il est également observé une augmentation du taux de dioxyde de carbone avec l'évolution de la température comme le montre la Figure I- 28.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

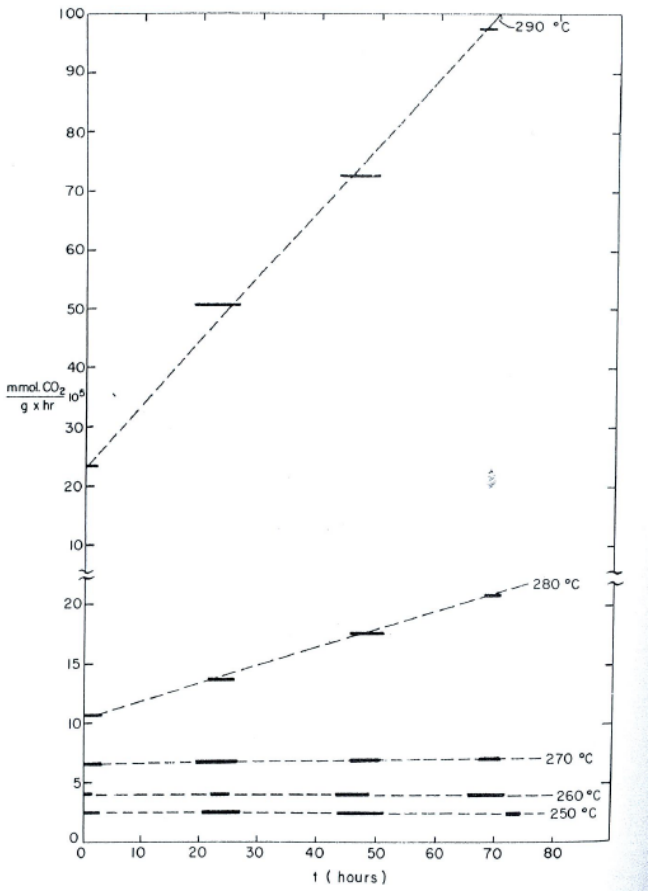


Figure I- 28 Evolution de la formation du dioxyde de carbone en fonction du temps et de la température pendant la synthèse du polyamide 6.6 [REI70]

Les réactions secondaires intra ou intermoléculaire comme la formation d'anhydrides, d'imides, d'amidines ou d'amines secondaires dans les polyamides peuvent être détectés par spectroscopie RMN ou par spectrométrie de masse MALDI-TOF [CHI03].

II.3. Propriétés

Les copolyamides semi-aromatiques sont destinés à être utilisés dans des biens de consommation courante tels que des équipements électriques, électroniques ou automobiles, de l'emballage ou des articles de sports. Dans l'industrie automobile par exemple, il est recherché des propriétés mécaniques remarquables, une facilité d'emploi et une résistance thermomécanique élevée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.3.1. Propriétés thermiques

L'intérêt d'utiliser l'acide téréphtalique qui possède une température de fusion élevée est son caractère rigide. L'utilisation de diamines avec des longueurs de chaînes variant entre six et douze carbones offrent une gamme plus étendue en fonction des propriétés souhaitées.

Dans la Figure I- 29, il est possible d'observer l'évolution de la température de fusion de différents polyphtalamides en fonction du nombre de carbone constituant la chaîne de la diamine. Les températures de fusion dépendent de la structure du polyamide (longueur et arrangement des chaînes). Comme cela a été vu dans le I.4.2., dans le cas des polyamides pairs comme le PA 6.T, la formation de la totalité des liaisons hydrogène est possible dans le cas d'une configuration antiparallèle. Dans le cas des polyamides impairs comme le PA 9.T, la formation des liaisons hydrogène se fait sans se préoccuper du type de configuration. Cette différence au niveau de la structure entraine les conséquences sur les propriétés et notamment sur la température de fusion.
La structure régulière du PA 6.T permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes entraînant une température de fusion élevée. A l'approche de la température de fusion, les cristaux de polymères sortent de leurs arrangements ordonnés et commencent à bouger librement. Plus l'ordre est présent dans la molécule, plus il est difficile et long à défaire. En effet, le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires dépend du mode d'arrangement des chaînes macromoléculaires ainsi que de la densité de ces arrangements. Ces paramètres sont liés à la symétrie des macromolécules ainsi qu'à la séquence des éléments structuraux constituants la chaîne. Ainsi, les points de fusion des polymères possédant un nombre impair de CH_2 dans leur unité monomère sont inférieurs à ceux comportant un nombre pair de CH_2. Ceci explique l'évolution des températures de fusion dans la Figure I- 29.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

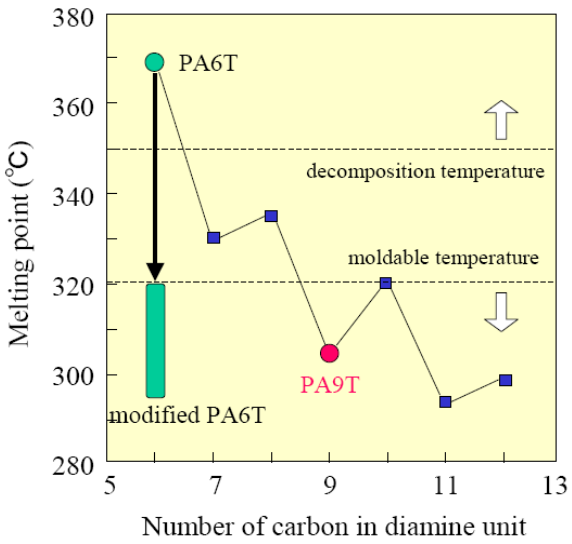


Figure I- 29 Evolution de la température de fusion des polyphtalamides X.T en fonction du nombre de carbone présents dans la diamine [GEN06]

Il existe un réel besoin de trouver des copolyamides semi-aromatiques présentant des propriétés améliorées tout en conservant les avantages des polyphtalamides X.T en terme de tenue à haute température ainsi que leurs procédés de préparation. Ces besoins sont atteints avec des copolyamides comprenant au moins deux motifs distincts de type A/X.T ou alors Y.A/X.T.

Ainsi, différents copolyamides semi-aromatiques ont été synthétisés en faisant varier le type de diacides et/ou de diamines. Le comportement de cristallisation de ces copolyamides est le résultat de la distance entre les fonctions amides et l'orientation de la structure du motif répétitif du comonomère. Il est possible d'observer l'évolution de la température de fusion de ces polymères en fonction du taux molaire de 6.T dans la Figure I- 30.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

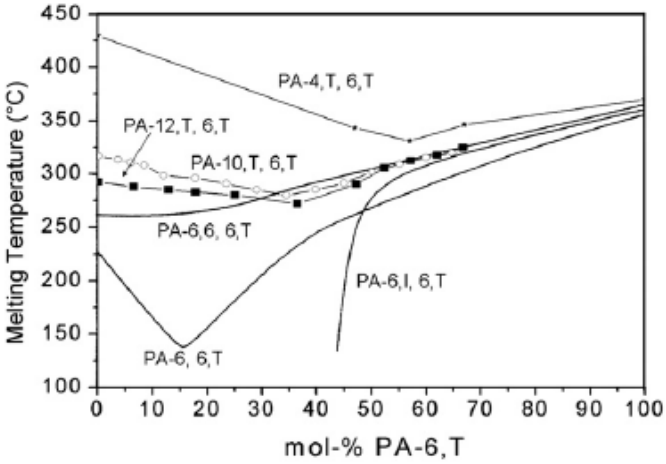


Figure I- 30 Evolution de la température de fusion de PA Y.A/X.T en fonction du taux molaire de PA 6.T [NOV10]

L'ajout de comonomères comme l'acide isophtalique, l'acide sébacique ou l'ε-caprolactame [AJR73] a le même effet sur le point de fusion.

Ces systèmes suivent le comportement d'un eutectique avec la présence d'un minimum comme le montre la Figure I- 30. [NOV10] Le point eutectique du PA 6/6.T est plus marqué que pour les copolyamides 10.T/6.T et 12.T/6.T. En effet, l'introduction de PA 6.T perturbe plus la cristallinité du PA 6 que celles des PA 10.T et PA 12.T. Ce comportement peut être attribué au fait que les structures des motifs répétitifs des PA 10.T, 12.T et PA 6.T soient relativement proches.

L'addition d'acide adipique au système 6.T lors de la formation d'un polyamide 6.T/6.6 entraîne une diminution la température de fusion au départ mais sans phénomène d'eutectique. Dans le cas du PA 6T/6I, jusqu'à 40% molaire de PA 6.T, le copolymère est amorphe. Le PA 6/6.T est quant à lui semi-cristallin avec la formation d'un minimum dans l'évolution de la température de fusion.

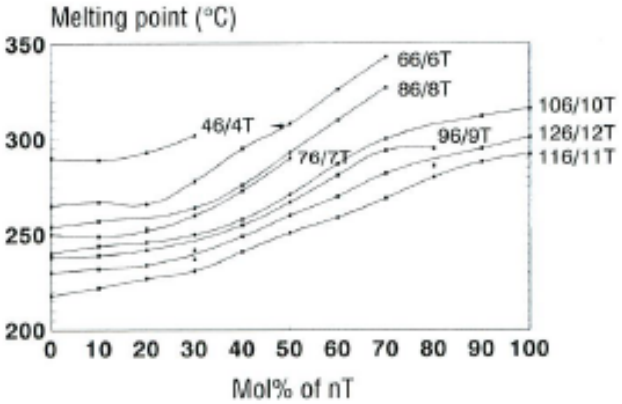


Figure I- 31 Evolution de la température de fusion de PA n6/nT en fonction du taux d'acide téréphtalique [KOH95]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il est possible d'observer à la Figure I- 31 l'évolution de la température de fusion de copolyamides dans lesquels l'acide téréphtalique devient progressivement majoritaire par rapport à l'acide adipique. Ainsi, il est bien confirmé que l'acide téréphtalique renforce les propriétés thermiques des polymères.

Depuis quelques années, cette nouvelle gamme de polyphtalamides a été développée par les industriels pour répondre à une attente de produits résistants aux hautes températures et à des applications industrielles contraignantes. Dans le Tableau I- 6, il est possible de voir quelques données thermiques de polyphtalamides commercialisés par différentes entreprises.

Tableau I- 6 Températures de fusion de polyphtalamides commerciaux

Nom commercial	Entreprise	Polyphtalamides	T_f (°C)
Stanyl For Tii®	DSM	PA 4.T	325
Ultramid® T	BASF	PA 6/6.T	295
Rilsan® HT	Arkema	PA 11/10.T	260
Genestar® N1000A	Kuraray	PA 9.T	304

II.3.2. Résistance à l'environnement

II.3.2.1. Influence de l'absorption d'eau

Lorsqu'un polymère absorbe l'humidité atmosphérique, des changements peuvent apparaître. Typiquement, le poids devrait augmenter et cette augmentation de poids sert à mesurer le taux d'humidité absorbé. Il est important d'étudier ce phénomène de reprise en eau car les propriétés peuvent en être affectées. Généralement, une légère baisse des propriétés physiques comme la résistance à la traction et à la flexion est observée. L'eau agissant comme un plastifiant, la résistance au choc va avoir tendance à augmenter en présence d'humidité. De plus, comme l'eau est un bon conducteur, l'humidité absorbée peut avoir une influence sur les propriétés diélectriques.

La stabilité dimensionnelle en présence d'humidité est un réel avantage que les polyphtalamides semi cristallins ont par rapport aux polyamides aliphatiques. La Figure I- 32 met en évidence cette facilité ou non à la formation de liaisons hydrogène avec l'eau suivant la structure du polymère.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

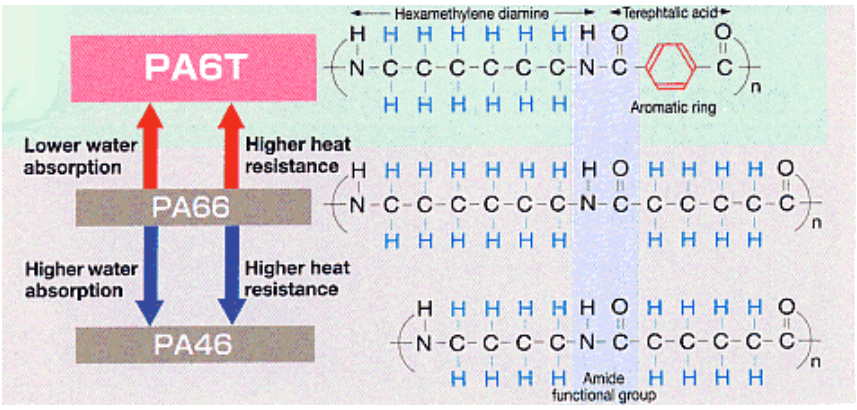


Figure I- 32 Comparaison des propriétés d'absorption d'eau entre différents polyamides

De plus, la Figure I- 33 met en évidence la stabilité dimensionnelle d'une plaque de polyphtalamide semi-cristallin immergée dans l'eau à 23°C en comparaison de celle d'un polyamide 6.6. Les polyphtalamides absorbent moins d'eau que les polyamides aliphatiques et ils sont également moins affectés par ce qu'ils absorbent. [KOH95] La diffusion de l'humidité dans un polyphtalamide de type PA 6.T ou PA 9.T à 23°C est plus lente que dans le cas d'un Polyamide 6.6 ou 4.6 comme la montre la Figure I- 33.

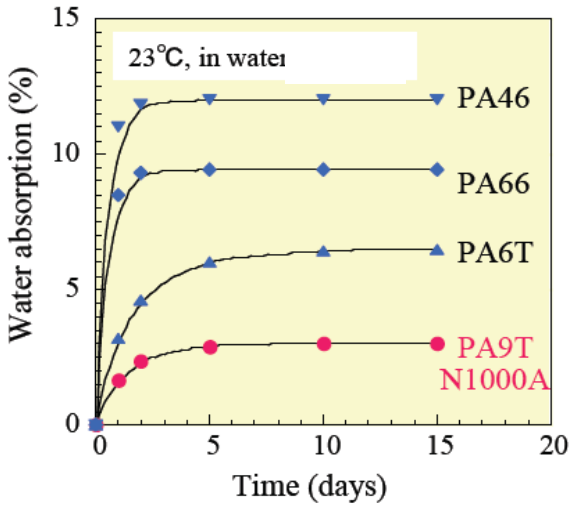


Figure I- 33 Comparaison des propriétés d'absorption d'eau entre des PA X.Y et des PA X.T [GEN06]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

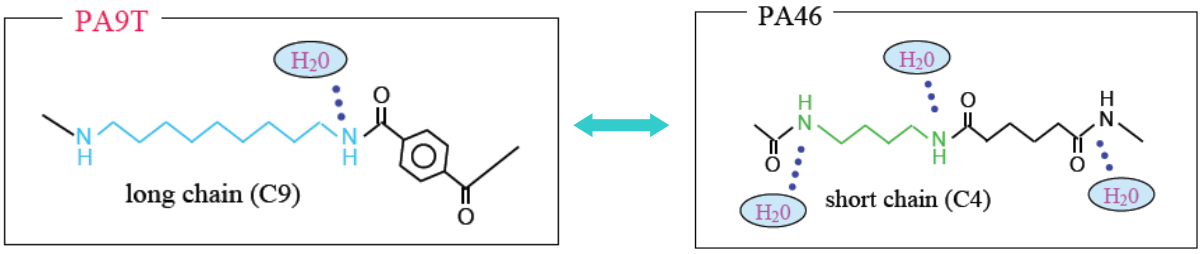


Figure I- 34 Propriétés de reprise d'humidité [GEN06]

Ainsi, en faisant une comparaison des structures des deux copolymères présentés à la Figure I- 34, le PA 9.T possède une longue chaîne carbonée par rapport au PA 4.6 qui en a une plus courte. Le PA 9.T va alors avoir moins de fonctions amides présentes ce qui entraînera une faible reprise en eau par rapport au PA 4.6.

Le brevet EP1505099 déposé par Arkema en 2004 décrit des polyamides semi-aromatiques, tel que le copolyamide de formule 11/10.T, présentant des propriétés intéressantes [BLO04]. Il a été montré que ces polyamides sont souples et présentent une faible reprise en eau. En effet, la reprise en eau à saturation dans l'eau à 100°C durant 8 jours est de 2,4%.

Plusieurs études ont mis en évidence un avantage des polyphtalamides concernant la reprise en eau qui va être plus faible que pour des polyamides aliphatiques comme le montre le Tableau I- 7.

Tableau I- 7 Propriétés de reprise en eau de différents polyamides [KOH95]

	% eau absorbée à 23°C		A 100°C
PA -	50% RH	100% RH	100% RH
4.6	3,8	15,0	
6.6	2,5	8,5	
6	2,8	9,5	
6.10	1,5	3,3	
11	1,0	1,9	3,0
12	0,8	1,6	> 1,6
6/6.T	1,9	6,0	
9.T		2,5	
11/10.T			2,4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans le cas des polyamides aliphatiques, la reprise en eau diminue en même temps que la concentration en groupement amide. [WAN09] La reprise en eau pour des polyamides X.T diminue lentement avec l'augmentation du taux de groupements méthylènes dans la chaîne du polymère. En effet, la reprise en eau dépend de la structure du polyamide mais aussi de la température, de la cristallinité. Une reprise en eau faible tend à maintenir une stabilité des propriétés mécaniques et dimensionnelles.

II.3.2.2. Résistance à l'environnement chimique

Les polyphtalamides semi-cristallins tout comme la plupart des polyamides semi-cristallins possèdent une excellente résistance chimique aux solvants. La structure des polyphtalamides étant aromatique, cette résistance chimique sera d'autant plus forte.

Des études ont été menées dans le but d'observer la solubilité de polyphtalamides de type X.T dans différents solvants organiques comme le montre le Tableau I- 8 [WAN09]. Les échantillons (100 mg) sont placés dans un tube contenant le solvant à température ambiante.

Tableau I- 8 Solubilité de polyamides de type X.T dans différents solvants [WAN09]

	PA 10.T	PA 11.T	PA 12.T	PA 13.T
DMF	-	-	-	-
NMP	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-
Acide sulfurique	+	+	+	+
m-crésol	±	±	±	±
Pyridine	-	-	-	-
Chloroforme	-	-	-	-
Tétrachloroéthane	-	-	-	-
Chlorobenzène	-	-	-	-
Toluène	-	-	-	-
Méthanol	-	-	-	-
ATF	+	+	+	+

+ signifie soluble à température ambiante
± signifie partiellement soluble à température ambiante
- signifie insoluble

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ces polyphtalamides peuvent facilement se dissoudre dans des solvants acides comme l'acide sulfurique ou l'acide trifluoroacétique (ATF) à température ambiante. En revanche, ils sont insolubles dans le DMF, NMP, THF, chloroforme ou toluène.

D'autres études ont été menées dans le but d'évaluer les effets d'une attaque chimique sur les polyphtalamides en plongeant les échantillons dans le solvant pendant sept jours à 23°C. Ensuite, les échantillons sont caractérisés par essais de traction pour mesurer la résistance à la traction et voir si les propriétés mécaniques ont été conservées.

Tableau I- 9 Etude de la résistance chimique de polyamide X.T et de polyamides X.Y [GEN06] testé sur la résistance à la traction

Solvants	PA 9.T	PA 6.T	PA 4.6	PA 6.6
Essence	86	86	71	86
Méthanol	72	35	54	39
Toluène	82	77	74	68
Chloroforme	87	85	71	68
Eau (80°C)	90	63	40	44
Acide sulfurique (10%aq)	81	52	42	39
NaOH (50%aq)	85	62	59	71
$CaCl_2$ (50%aq)	92	64	52	73

Les données du tableau représentent le pourcentage (%) de conservation de la résistance à la traction des échantillons après avoir été plongés dans le solvant pendant sept jours à 23°C en comparant avec les valeurs de l'échantillon sans traitement chimique.

Comme le montre le Tableau I- 9, le Polyamide 9.T conserve de bonnes propriétés mécaniques par rapport aux autres polyamides étudiés. En effet, il présente une chaîne longue par rapport aux polyamides décrits et donc moins de fonctions amides qui vont influencer l'absorption aux solvants.

II.3.3. Propriétés mécaniques

L'intérêt du développement des polyphtalamides par rapport aux polyamides aliphatiques vient d'une volonté d'améliorer leurs propriétés et notamment leurs propriétés mécaniques.

Des études ont été menées pour comparer les propriétés entre les polyphtalamides et les polyamides aliphatiques. [PER06] Dans le cas d'un copolyamide polyphtalamide PA6/PA 6I/6T, il est possible d'observer dans la Figure I- 35 la comparaison entre un polyamide 6 et un PA 6/PA 6I/6T. Tout d'abord, le polyamide 6 possède deux phases cristallines (α et γ) et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

une mésophase (β) qui peuvent coexister en différentes proportions et qui dépendent de l'histoire thermomécanique du polymère. Chaque forme cristalline agit selon son propre comportement. La phase α est stable quelle que soit l'histoire thermomécanique et a la particularité d'être moins ductile avec une contrainte au seuil d'écoulement et une tension de rupture élevées. Une solution pour améliorer cela et freiner le développement de la phase α est de considérer un mélange de polymères à partir du polyamide 6 et d'un copolyamide semi-aromatique. En observant la Figure I- 35, le copolymère a le même comportement ductile que le polyamide 6. L'influence du copolyamide semi-aromatique intervient de manière forte sur le comportement mécanique lorsqu'il y a une variation de la température. A 70°C (Figure I- 35b), le niveau de contraintes augmente et la contrainte à la rupture diminue avec l'addition de PA 6I/6T. L'effet inverse est observé à 130°C (Figure I- 35c). A cette température, une amélioration de la ductilité est observée avec l'augmentation de PA 6I/6T. Ainsi, aux températures de relaxation de la phase α, l'addition du copolyamide semi-aromatique au polyamide 6 entraîne une amélioration de la ductilité.

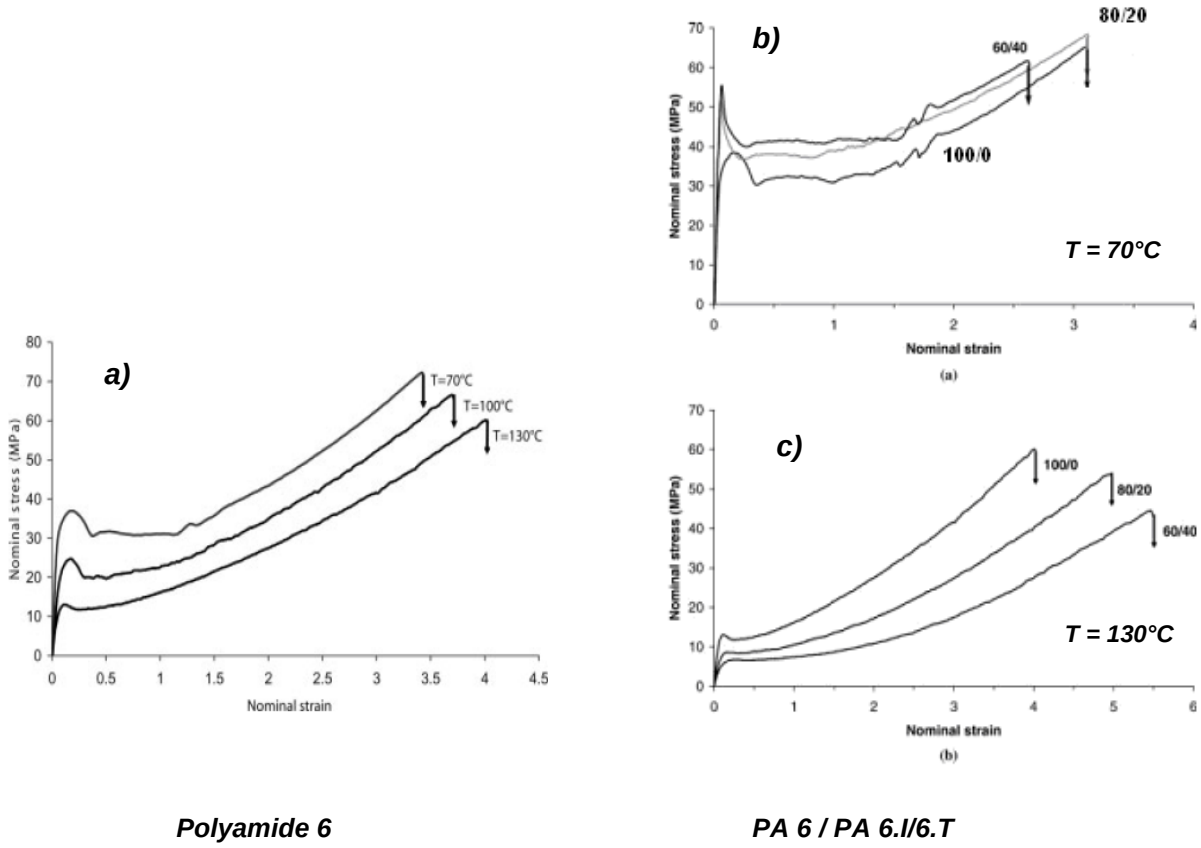


Figure I- 35 Comparaison du comportement thermomécanique du PA 6 et du PA 6/ PA 6I/6T [PER06]

[WAN01] Lors de la caractérisation de polyphtalamides, il a été observé que la résistance à la traction augmente progressivement avec le taux d'amide aromatique présent dans le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

copolymère ce qui entraîne une forte résistance au niveau intramoléculaire. Cela augmente également les forces intermoléculaires entre les chaînes polymères dû aux interactions H-H des cycles aromatiques.

Tableau I- 10 Données mécaniques de différents polyamides [KOH95]

	Allongement rupture (%)		Résistance à la traction (MPa)		Module traction (MPa)	
	sec	50% RH	sec	50% RH	sec	50% RH
PA 4.6	30	280	99	65	3 000	1 000
PA 6.6	60	> 200	83	77	3 200	1 600
PA 6	150	300	81	69	3 000	1 500
PA 11	330	330	59	54	1 500	/
PA 11/10.T [BLO04]	175	25	/		2 020	/
PA 6/6.T	> 10	/	110	104	/	/

Analyses réalisées sur des échantillons secs à 23°C

Avec l'augmentation du nombre de liaisons amides dans le polymère (par exemple PA 11 au PA 6.6), le module de traction augmente. Il est observé que l'absorption d'eau tend à réduire le module de traction en agissant comme un plastifiant.

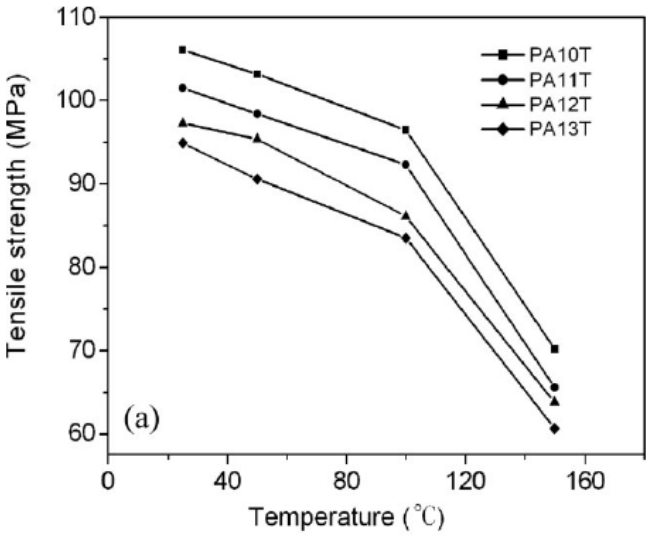


Figure I- 36 Evolution de la résistance à la traction en fonction de la température pour des polyamides X.T [WAN09]

La résistance à la traction à température ambiante est similaire pour ces polyamides X.T. Lors de l'augmentation de température de 25 à 100°C, la résistance à la traction diminue

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

lentement. Au-delà de 100°C, la résistance à la traction diminue rapidement. Ce phénomène vient du fait que la chaîne polymère bouge facilement aux alentours de la température de transition vitreuse.

Les polyphtalamides avec leurs longues chaînes semi-aromatiques issues de réactions entre l'acide téréphtalique et des diamines aliphatiques présentent un intérêt certain à cause de leurs propriétés remarquables. En effet, comme cela a été décrit précédemment, ils possèdent une tenue thermomécanique améliorée tout en conservant une facilité de transformation et de souplesse semblable aux polyamides aliphatiques. De plus, un de leurs avantages est une faible reprise en eau qui va garantir des propriétés mécaniques conservées. En raison de toutes ces propriétés avantageuses, les polyphtalamides présentent un grand intérêt et la mise au point de leur synthèse constitue une première étape de leur étude.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AHA97] AHARONI S.M, *n-Nylons: Their synthesis, structure and properties*, Ed Wiley, 1997

[AJR73] AJROLDI G., STEA G., MATTIUSSI A., FUMAGALLI M., *Thermal behavior of nylon 6 copolyamides containing aromatic rings*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 10, pp3187-3197, 1973

[AKK93] AKKAPEDDI M.K., *Preparation of dodecane terephthalamide polymers*, WO9314145, Allied Signals INC, 1993

[AST03] ASTM International, *Standard Specification for Polyphthalamide (PPA) Injection Molding Materials,* D5336-03, 2003

[BLO04] BLONDEL P., BRIFFAUD T., LINEMANN A., *et al, Polyamides semi aromatiques souples à faible reprise en humidité*, EP1505099, Arkema, 2004

[BRI08] BRIFFAUD T., LEFEBVRE T., BLONDEL P., *Copolyamide semi-aromatique et son procédé de préparation*, FR2934863, Arkema, 2008

[CAR37] CAROTHERS W.H., *Linear condensation polymers*, US2071250, Du Pont de Nemours & Company, 1937

[CAR00] CARREGA M. *Matériaux industriels matériaux polymères,* Ed. Dunod, 2000

[CHI03] CHIKH L., ARNAUD X., GUILLERMAIN C., *et al*, *Cyclizations in hyperbranched aliphatic polyesters and polyamides*, Macromol. Symp, Vol 199, pp209-221, 2003

[DOL76] DOLDEN J.G. *Structure property relationship in amorphous polyamides*, Polymer, Vol. 17, pp875-892, 1976

[ENC69] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Wiley, vol.11, 1969

[FON94] FONTANILLE M., GNANOU Y., *Structure moléculaire et morphologie des polymères,* Techniques de l'ingénieur, A3042, 1994

[FON02] FONTANILLE M., GNANOU Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*, Ed. Dunod, 2002

[FOX56] FOX T.G, *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*, Bulletin of the American Physical Society, Vol 1, p123, 1956

[GAB66] GABLER R., *Amorphous polyamides from a mixture of an alkyl substituted aliphatic diamine and unsubstituted aliphatic diamine*, US3294758, W.R. Grace & Co, 1966

[GEN06] GENESTAR General presentation, Kuraray, 2006

[GOG79] GOGOLEWSKI S. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides- Nylon 11*, Colloïd and Polymer Science, 257, pp811-819, 1979

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

[GOR52] GORDON M., TAYLOR J.S., *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers I- Non-crystalline copolymers*, Journal of Applied Chemistry, Vol 2, p493, 1952

[GUE94] GUERIN B., *Polyamides*, Techniques de l'ingénieur, A 3360, 1994

[KOH73] KOHAN M.I., *Nylons*, Ed. Hanser, 1973

[KOH95] KOHAN M.I. *Nylon Plastics Handbook*, Ed. Hanser 1995

[KAM61] KAMERBEEK, B., KROES, G.H., GROLLE, W., *Thermal Degradation of polymers*, SCI Monographs n° 13; London, 1961

[KUZ68] KUZE K., MIWA S., *Research on polyamides with an aromatic ring in the main chain: Iminization of amine and polymer gelling during the amide reaction,* Polymer Chemistry, n° 25, 1968

[LEB99] LEBOEUF C., HARBOURNE D., *Synthesis of semi-crystalline polyphthalamides through reactive extrusion of hexamethylene terephthalamide oligomer with lower melting, semi-crystalline or amorphous polyamides*, WO 9961509, 1999

[LIE98] LIEDLOFF H-J., SCHMID M., *Process for producing precondensates of partially crystalline or amorphous, thermoplastically processable, partially aromatic polyamides or copolyamides,* US5708125, EMS Inventa, 1998

[MAR00] MARECHAL E. *Polycondensation, polyaddition et modification des polymères*, Techniques de l'ingénieur, J 5831, 2000

[MAT66] MATSUBARA I., ITOH Y., SHINOMIYA M. *Lower-frequency infrared spectra (800-200 cm^{-1}) and structures of polyamides*, Polymer letters, Vol 4, pp47-53, 1966

[MON78] CHAPMAN R.D., HOLMER D.A., PICKETT O.A., *et al*, *Copolyamides statistiques formant des fibres, dérivées d'hexaméthylènediamine, d'acide téréphtalique, d'acide isophtalique et d'un diacide aliphatique*, Monsanto, GB1526329, 1978

[MUR96] MURAKAMI H., OMORI S., WAKATSURU K., *Production of aromatic polyamide*, EP0744431, Mitsui Petrochemical Industries, 1996

[NOV10] NOVITSKY T.F. et all., *Eutectic melting behaviour of polyamide 10,T-co-6,T and 12,T-co-6,T copolyterephtalamides*, Polymer, Vol 51, pp2417-2425, 2010

[OKA69] OKAZAKI K., NAKAGAWA T., KANADA T., TAIRA S., JP6919551, 1969

[OKA97] OKA H., KASHIMURA T., YOKOTA S., HAYASHIHARA H. *Polyamide and polyamide composition*, US5670608, Kuraray, 1997

[OUD94] OUDET C., *Polymères – Structure et propriétés: introduction*, Ed. Masson, 1994

[PAP03] PAPASPYRIDES C.D., VOUYIOUKA S.N., BLETSOS I.V., *New Process for the production of dry hexamethylenediammonium adipate*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, pp1252-1257, 2003

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

[PER06] PERSYN O., MIRI V., LEFEBVRE J-M., et all, *Mechanical behaviour of films of miscible polyamide 6/Polyamide 6I-6T blends*, Journal of Polymer Science, Vol 44, pp1690-1701, 2006

[PER04] PERSYN O., MIRI V., LEFEBVRE J-M., et all, *Structural organization and drawability in polyamide blends*, Polymer Engineering and Science, Vol 44, n°2, pp261-271, 2004

[PUF91] PUFFR R., KUBANEK V. *Lactam based Polyamides*, vol.1 et vol.2, CRC Press Inc., 1991

[REI70] REIMSCHUESSEL H.K., DEGE G.J., *Polyamides: Decarboxylation and desamination in Nylon 6 equilibrium polymer*, Journal of Polymer Science: Part A1, Vol 8, pp3265-3283, 1970

[RIC96] RICHARDSON J.A., POPPE W., BOLTON B.A., et all, *Polycondensation process*, US5550208, Amoco Corp, 1996

[SAG93] SAGE J-M., BLONDEL P., MAJ P., JUDAS D., *Procédé de préparation de copolyamides*, EP0550315, Elf Atochem, 1993

[SAK86] SAKASHITA T., HASHIMOTO H., NAKANO T., *Molding polyamide composition*, US4607073, Mitsui Petrochemical Industries, 1986

[SCH63] SCHLACK P., Chemifasern, Vol 12, p911, 1963

[SCH76] SCHROEDER L.R., COOPER S.L., *Hydrogen bonding in PA*, Journal of Applied Physics, vol.47, n°10, pp4310-4317, 1976

[TRO94] TROTIGNON J.P., PIPERAUD M., VERDU J., DROBRACZYNSKI A., *Précis de matières plastiques : Structure-propriétés-mise en œuvre et applications*, Nathan afnor, 1994

[VAN90] VAN KREVELEN D.W., *Properties of Polymers*, 3rd revised Ed., Elsevier, 1990

[TOG91] TOGASHI O., UMETSU H., IWAMOTO M., *Flame-retardant nylon resin composition*, Toray Industries, EP0448221, 1991

[UDD03] UDDIN A.J., OHKOSHI Y., GOTOH Y., NAGURA M., ENDO R., HARA T., *Melt spinning and laser-heated drawing of a new semiaromatic polyamide, PA9-T Fiber*, Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics, Vol 41, pp2878-2891, 2003

[WAN01] WANG H-H., *Synthesis of nylon 6,6 copolymers with aromatic polyamide structure,* Journal of Applied Polymer Science, Vol 80, pp 2167-2175, 2001

[WAN09] WANG W., WANG X., LI R., WANG E., ZHANG Y., *Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance,* Journal of Applied Polymer science, Vol 114, pp2036-2042, 2009

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE II - SYNTHESE EN TUBES DE VERRE DE COPOLYAMIDES HAUTES PERFORMANCES

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION 72

I.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE AMINO 11-UNDECANOÏQUE 72

I.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HEXAMETHYLENE DIAMINE 73

I.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE TEREPHTALIQUE 73

II. SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE COPOLYAMIDE 74

II.1. SYNTHESE 74

II.1.1. POLYCONDENSATION 75

II.1.2. DESCRIPTION DU MONTAGE 76

II.1.3. PROTOCOLE DE SYNTHESE PA 11/6.T 77

II.2. CARACTERISATION CHIMIQUE 78

II.2.1. MESURE DE L'INDICE DE VISCOSITE 79

II.2.1.1. Définitions 79

II.2.1.2. Résultats 80

II.2.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC) 82

II.2.2.1. Résultats obtenus 83

II.2.2.2. Corrélation analyse SEC/ indice de viscosité 85

II.2.3. ANALYSE RMN 88

II.2.3.1. Préparation des échantillons 88

II.2.3.2. Analyse RMN ^{1}H 97

II.2.3.3. Vérification de la stœchiométrie 101

II.2.3.4. Analyse ^{13}C 105

II.2.3.5. Conclusion 111

II.2.4. REACTIONS SECONDAIRES 111

II.2.4.1. Analyse RMN 111

II.3. CARACTERISATION THERMIQUE 114

II.3.1. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE 114

II.3.1.1. Influence de l'ajout de 6.T sur la transition vitreuse du PA 11/6.T 115

II.3.2. TEMPERATURES DE FUSION ET DE CRISTALLISATION 116

II.3.2.1. Fusion et cristallisation 116

II.3.2.2. Influence du taux de 6.T sur la température de fusion et la température de cristallisation du copolyamide 118

II.3.3. ETUDE DE LA CRISTALLINITE 124

II.3.3.1. Par analyse thermique (DSC) 124

II.3.3.2. Par diffraction des rayons X 124

II.3.3.3. Conclusion 130

III. CONCLUSION 131

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 132

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION

Dans le cadre du projet SHERPA, il a été mis en avant l'intérêt des matériaux polyamides hautes performances. Plus précisément, dans le cadre de la thèse, l'objectif est la mise en œuvre de synthèses de copolymères de PA 11 contenant des fonctionnalités générant des performances élevées.

Pour répondre à ces demandes, il a été décidé de se focaliser sur des copolyamides contenant des motifs PA 11 associés à des motifs rigides de type phtalamide. Ces copolymères promettent des avancées intéressantes d'amélioration de la tenue mécanique par rapport au PA 11 actuel, tout en apportant un certain nombre d'amélioration aux polyphtalamides issus de la première génération. Ces polyphtalamides sont en partie issus de matières premières d'origine renouvelable. Les monomères utilisés pour répondre à ces attentes seront décrits plus précisément ultérieurement.

I.1. Propriétés physico-chimiques de l'acide amino 11-undécanoïque

L'acide ω-aminé utilisé dans cette étude est l'acide amino 11-undécanoïque. Il s'agit d'un acide ω-aminé aliphatique, se présentant sous forme de poudre à température ambiante. Les caractéristiques de ce produit sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II- 1 Caractéristiques physico-chimiques de l'amino acide utilisé

Nom	**Structure chimique**	**M** (g.mol^{-1})	**T_f** (°C)	**Fournisseur N° CAS**
Acide amino 11-undécanoïque	$NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$	201	194	Arkema [2432-99-7]

L'acide amino 11-undécanoïque est obtenu à partir de l'huile de ricin qui est une ressource biodégradable et renouvelable. L'huile de ricin est traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH_3 permet d'obtenir l'acide amino 11-undécanoïque.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

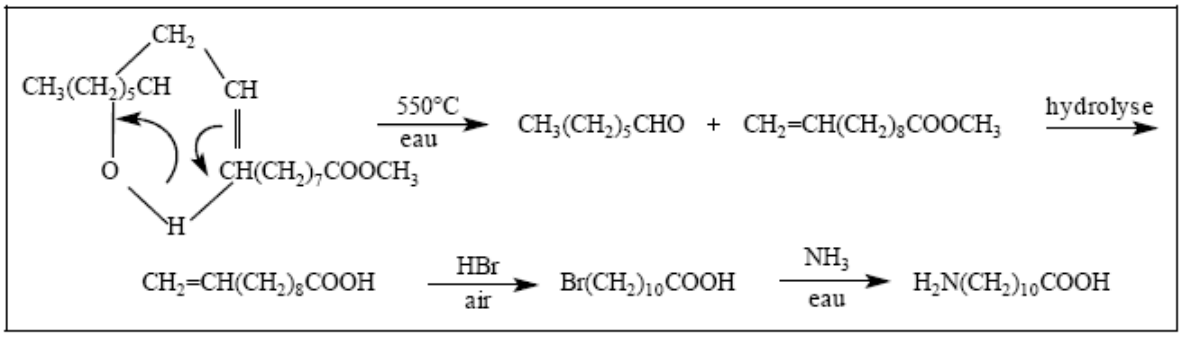


Figure II- 1 Synthèse de l'acide amino 11-undécanoïque [KOH73]

I.2. Propriétés physico-chimiques de l'hexaméthylène diamine

Différents types de diamine ont été envisagées au départ de la synthèse. La différence se fait sur la longueur de leur chaîne principale qui va avoir une influence sur les propriétés recherchées pour le produit final.

Le type de diamine choisi est l'hexaméthylène diamine.
L'hexaméthylène diamine est une diamine constituée d'une chaîne aliphatique de 6 carbones terminée de chaque côté par des fonctions amines primaires. Il s'agit d'un solide blanc à température ambiante, très soluble dans l'eau et également dans le méthanol.

Tableau II- 2 Caractéristiques physico-chimiques de la diamine utilisée

Nom	**Structure chimique**	**M** (g.mol^{-1})	**T_f** (°C)	**T_{eb}** (°C)	**Fournisseur N° CAS**
Hexaméthylène Diamine	H_2N ⟋⟍⟋⟍⟋⟍ NH_2	116	42	205	Aldrich [124-09-4]

I.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide téréphtalique

L'acide téréphtalique est un diacide aromatique produit par oxydation du 1,4-méthylbenzène par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur au cobalt. Il est l'un des trois isomères de position d'acides phtaliques. Actuellement, il est principalement utilisé comme matière première dans l'industrie des polyesters.
L'acide téréphtalique se présente sous forme de poudre blanche cristalline.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure II- 2 Structure chimique de l'acide téréphtalique

Les différentes caractéristiques de ce diacide sont décrites dans le Tableau II- 3.

Tableau II- 3 Caractéristiques physico-chimiques du diacide utilisé

Nom	**Solubilité dans l'eau** (g/L)	**M** ($g.mol^{-1}$)	T_{sub} (°C)	**Densité** (g/mL) à 20°C	**Fournisseur N° CAS**
Acide téréphtalique	0,02	166	402	1,51	BP Chemical [100-21-0]

Ce diacide possède une très faible solubilité dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Il a plus tendance à se sublimer qu'à se liquéfier lorsqu'il est chauffé.
De part sa structure, ce diacide possède des propriétés particulières. Le noyau aromatique va apporter de la rigidité à la chaîne polymère et une meilleure conservation des propriétés à hautes températures. Les fonctions carboxyles qui forment des liaisons hydrogène permettent la connexion avec des molécules voisines et la formation d'un solide à température ambiante.

II. SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE COPOLYAMIDES

II.1. Synthèse

Comme énoncé précédemment, la synthèse définie est celle de copolyamides contenant des motifs PA 11 associés à des motifs rigides de type phtalamide. Ces copolymères sont obtenus à partir d'un acide ω-aminé, d'une diamine aliphatique et d'un diacide aromatique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La chimie utilisée pour obtenir des polyphtalamides est similaire aux autres polyamides comme cela a été décrit dans le chapitre I.

II.1.1. Polycondensation

La réaction de polycondensation est une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape.

La réaction de polycondensation qui intervient est une réaction équilibrée entre les groupements terminaux $–NH_2$ (amine) et –COOH (acide) conduisant à la formation de groupes –CONH– (amide) et d'eau.

Ainsi, l'obtention de la stœchiométrie peut poser des problèmes techniques délicats. Dans le cas des polyamides 6.6, il est nécessaire de préparer le sel (sel de nylon) d'hexaméthylène diamine et d'acide hexanedioïque (adipique):

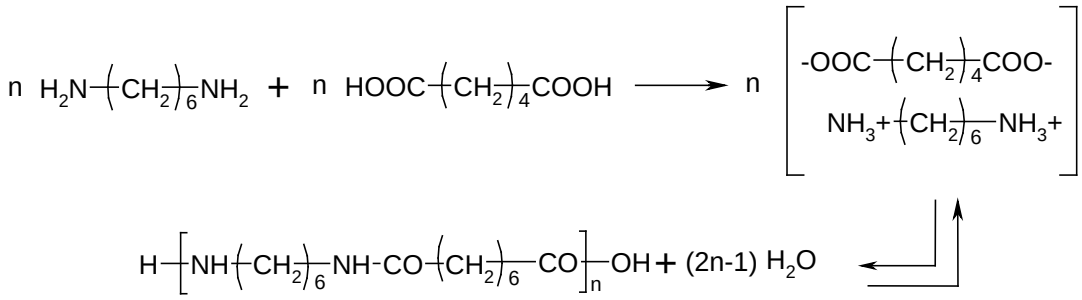


Figure II- 3 Obtention du polyamide 6.6 à partir de sel de nylon

Le sel de nylon est obtenu par réaction des monomères dans l'éthanol au reflux ; il est purifié par recristallisation dans ce solvant. Par contre, pour la préparation du polyamide 11 par polycondensation de l'acide amino 11-undécanoïque, la stœchiométrie est assurée naturellement puisque les deux fonctions antagonistes sont portées par la même molécule.

La polycondensation étudiée a donc lieu entre l'acide amino 11-undécanoïque, l'hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure II- 4 Schéma général de la synthèse d'un copolyamide 11/6.T

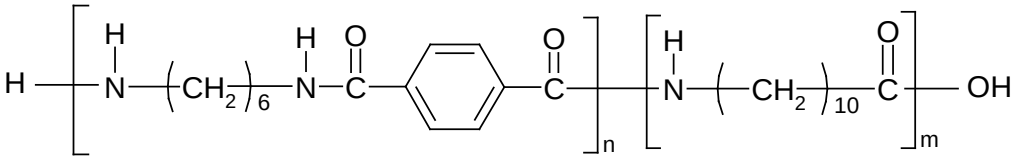


Figure II- 5 Formule chimique développée d'un copolyamide 11/6.T

II.1.2. Description du montage

Les synthèses de ces copolyamides ont été réalisées à petite échelle au sein du laboratoire grâce à un montage tube de verre détaillé à la Figure II- 6. Il permet de récupérer ~ 40 g de polymère.

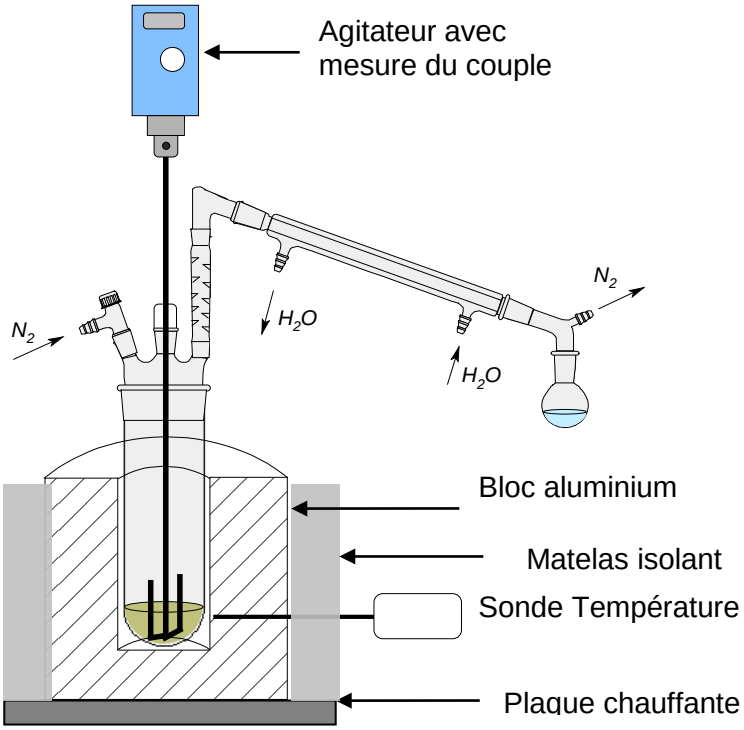


Figure II- 6 Schéma du montage utilisé

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce montage en tube de verre est surmonté d'une colonne vigreux, d'un réfrigérant et d'un petit ballon qui permet de récupérer les distillats.
La colonne vigreux a été installée pour éviter une vaporisation de la diamine lorsqu'on commence à chauffer, la diamine ayant une température d'ébullition de 205°C. Un départ trop rapide entraînerait une perte de la stœchiométrie dans le mélange. Cela peut freiner la possibilité d'augmenter la masse moléculaire du polyamide en formation. Lors de l'introduction des monomères, on place toujours la diamine en excès (~ 3-5%) pour tenir compte de son caractère volatile.

De plus, le chauffage utilisé est un chauffage par bloc aluminium. Une plaque chauffante transmet la chaleur par contact au bloc aluminium posé dessus. Une étude a été faite pour déterminer la température exacte à l'intérieur du tube et également la différence affichée entre le bloc aluminium et l'intérieur du tube. La mesure a été réalisée lors d'une synthèse en plaçant le thermocouple au cœur de la synthèse.

Tableau II- 4 Détermination de la température réelle de chauffe

Température Bloc (°C)	Température Tube (°C)	ΔT (°C)
200	196	4
250	246	4
300	293	7
350	343	7

Durant la synthèse et pour assurer leur reproductibilité, le suivi de l'évolution de trois paramètres intervient:

- La température
- La mesure de couple
- Le volume d'eau récupéré

II.1.3. Protocole de synthèse PA 11/6.T

La synthèse des copolyamides se déroule de la manière suivante:

- L'hexaméthylène diamine, l'acide amino 11-undécanoïque et l'acide téréphtalique sont introduits suivant cet ordre dans le réacteur en verre. Le nombre total de moles

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

d'acide amino 11-undécanoïque est égal à 1 mole. L'hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique sont introduits en proportions stœchiométriques. Leur nombre de moles est le paramètre variable des synthèses réalisées. Pour rappel, l'hexaméthylène diamine est introduit en léger excès (3-5%).
Par la suite, toutes les compositions seront données en équivalent molaire.

- Une fois la purge terminée, le montage est introduit dans le bloc d'aluminium préalablement chauffé à 180°C. Un balayage d'azote à flux faible est maintenu pour éviter une oxydation du polymère.

- Un chauffage progressif (4°C/min) est programmé pour atteindre la température maximale de synthèse (> 300°C). Cette température va varier en fonction de l'ajout progressif d'hexaméthylène diamine et d'acide téréphtalique qui nécessitera un chauffage plus élevé. Pendant toute la phase de chauffage, le système est également mis sous agitation (15 tr/min).

- Le système est maintenu à la température de synthèse pendant un temps défini par l'évolution du couple.

- La synthèse est terminée lorsque le couple atteint une valeur limite.

Remarque: Le suivi de l'évolution de la synthèse se fait également de manière visuelle. Il est possible d'observer l'évolution de la viscosité et cela est même préconisé car cette évolution de viscosité ne se manifeste pas systématiquement sur la mesure du couple.

II.2. Caractérisation Chimique

Une fois les copolymères synthétisés, différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour suivre l'évolution du produit.
Elles concernent principalement l'indice de viscosité pour s'assurer de la masse molaire et l'analyse thermique pour étudier le comportement en température du copolymère.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

D'autres techniques sont également employées:

- l'analyse SEC: détermination des masses molaires moyennes
- la résonance magnétique nucléaire du proton: évaluation des masses molaires et du taux des fins de chaînes NH_2 et COOH
- la résonance magnétique nucléaire du carbone : informations sur la structure chimique du polymère
- la potentiométrie : dosage des fins de chaînes NH_2 et COOH
- la diffraction des rayons X : étude de la cristallinité

II.2.1. Mesure de l'indice de viscosité

II.2.1.1. Définitions

L'indice de viscosité ou viscosité réduite est mesuré à 25°C à partir du polyamide en solution à une concentration de 5 $g.L^{-1}$ dans un mélange de solvants phénol/ 1,2-dichlorobenzène (1:1 en poids). La viscosité réduite η_{red} ($mL.g^{-1}$) du polyamide est calculée à partir de la mesure du temps d'écoulement de la solution de polyamide dans un viscosimètre Ubbelohde.

$$\eta_{red} = \frac{t-t_o}{t_o C}$$

avec t le temps d'écoulement de la solution, t_0 le temps d'écoulement du solvant et C la concentration en $g.mL^{-1}$ du polymère dans le solvant. La précision des mesures est estimée à ± 0,5 $mL.g^{-1}$.

Une relation entre l'indice de viscosité et la masse molaire moyenne en nombre est possible mais elle s'applique pour des chaînes linéaires de polyamide standard n'ayant pas subi de modifications profondes de leur structure. Pour connaitre plus précisément la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à base de PA 6.T, une méthode de détermination des masses molaires moyennes en nombre a été développée à partir de la mesure en RMN du proton et du nombre d'extrémités de chaînes –COOH et $–NH_2$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.1.2. Résultats

Pour considérer une synthèse validée, une valeur limite de l'indice de viscosité est fixée arbitrairement. En dessous de cette valeur, il est considéré que la masse moléculaire du polymère est trop faible par rapport au cahier des charges établi initialement.

Synthèse validée : η_{red}= 100 mL/g

Il est important de noter que toutes les synthèses présentées ont duré 80 min avec ± 10 min dont un isotherme de 40-50 min à 340°C. Le fait d'arrêter plus ou moins tôt une synthèse vient de la mesure de couple effectuée pendant cette synthèse. Si le couple est important (> 5 $N.cm^{-1}$), l'agitation est arrêtée.

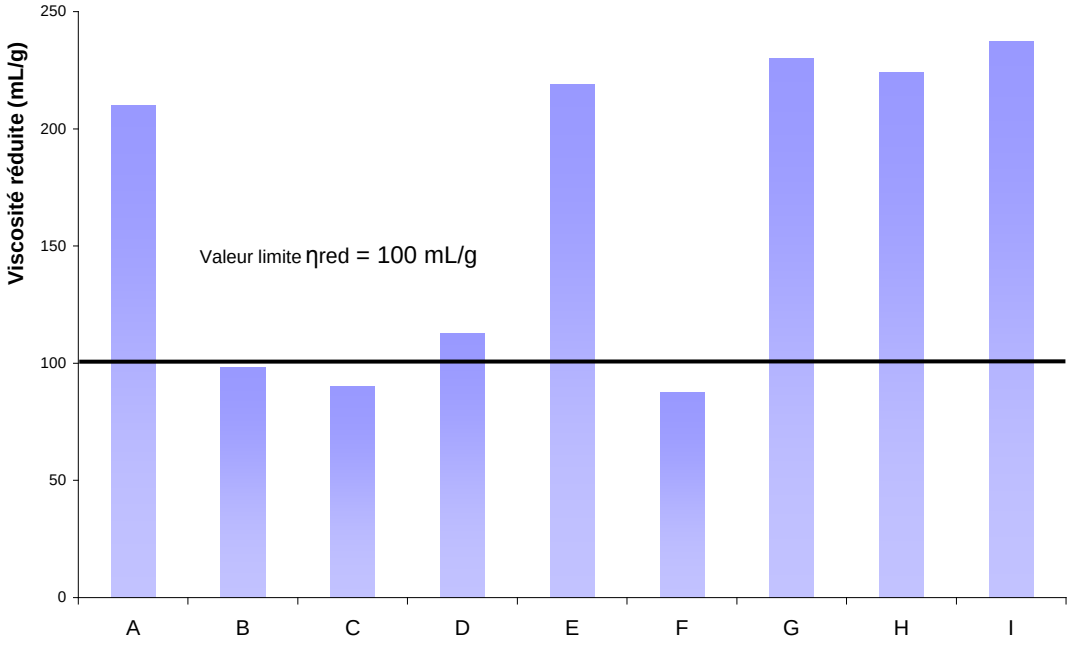


Figure II- 7 Reproductibilité des indices de viscosités entre des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70

Sur le diagramme de la Figure II- 7, il est possible de voir que sur l'ensemble des synthèses faites, une majorité (66%) respecte la condition établie par le cahier des charges qui juge qu'une synthèse est validée si son indice de viscosité est supérieur à la valeur limite de 100 mL/g. De plus, lorsque les synthèses sont validées, les valeurs de viscosité réduite

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

mesurées sont de l'ordre de 230 ± 15 mg/mL ce qui montre leur reproductibilité. Ces polyamides validés pourront être caractérisés plus précisément par la suite.

En revanche, plus le taux de 6.T et donc d'acide téréphtalique augmente dans le polymère, plus la synthèse se fait difficilement. Lors de la synthèse pour certains polyamides 11/6.T de composition supérieure à 1/0,70, à partir du moment où les réactifs fondent, il se forme, au niveau de la canne d'agitation, une cristallisation du mélange qui va fondre à nouveau progressivement. Les indices de viscosités de ces copolyamides vont être plus faibles. Une comparaison des synthèses avec des proportions de 1/1,3 en équivalent molaire a été faite. Cette proportion (1/1,3) a été mise en évidence dans la Figure II- 8 car elle nous servira de base dans d'autres études développées.

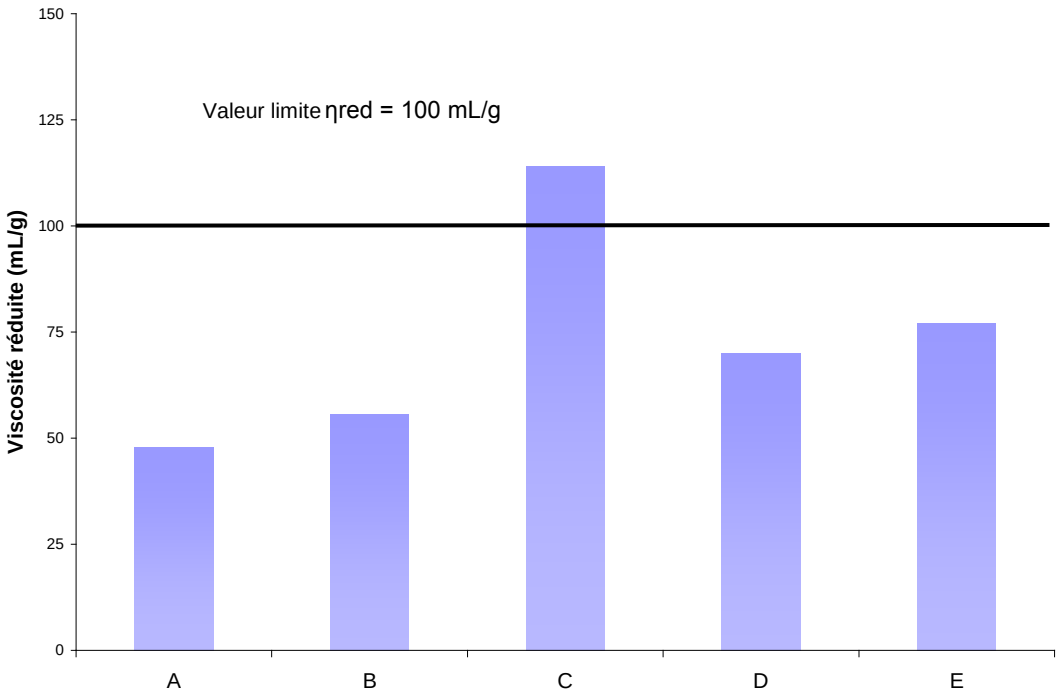


Figure II- 8 Comparaison des indices de viscosités pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/1,3

Une seule des cinq synthèses réalisées soit 20% remplit la condition limite du cahier des charges contre 66% des synthèses des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70.
Il est possible de se demander si une perte de diamine pendant les premiers instants de la synthèse entraîne une impossibilité de la masse moléculaire à augmenter durant la formation du polyamide. De plus, la proportion de 6.T devient importante par rapport à l'acide amino

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

11-undécanoïque et rend l'homogénéisation de la synthèse difficile et donc la formation des sels puis la polymérisation.
Une vérification de la stœchiométrie est à envisager pour observer son influence sur le polyamide obtenu. Une analyse RMN du proton permettra d'obtenir ce résultat.

Cependant, ces synthèses ont des taux d'acide téréphtalique très élevés ce qui peut entraîner une difficulté pour augmenter la masse moléculaire du polyamide obtenu. Cette difficulté provient en partie d'un problème diffusionnel au sein du mélange pendant la synthèse, la solubilisation des monomères devenant difficile. De plus, les synthèses se font à des températures de l'ordre de 350-360°C ce qui est propice au développement de réactions secondaires.

II.2.2. Analyse par Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Dans le but de caractériser les copolyamides obtenus, il est nécessaire de déterminer la masse molaire. Cela peut se faire par RMN comme cela a été cité au paragraphe précédent mais la technique qui permet d'accéder à la totalité de la distribution des masses molaires est l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La structure semi cristalline des polyamides et les liaisons hydrogène intermoléculaires des groupements amides sont responsables des nombreuses propriétés avantageuses des polyamides. Cependant, la morphologie et la force des liaisons hydrogène influence le caractère peu soluble des polyamides dans les solvants et par conséquent la difficulté à déterminer la masse molaire par cette voie. Ainsi, la faible solubilité dans les solvants organiques dits « communs » et les fortes interactions d'adsorption représentent un défi pour l'analyse de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

[DUD72], [TUZ79] Pour répondre à ce problème de solubilité, les premiers essais ont été réalisés à de hautes températures (130°C) dans le m-crésol ou l'alcool benzylique. Cependant, faire des analyses à de hautes températures est contraignant et différents groupes de travail ont cherché à améliorer la solubilité à température ambiante. Cela a amené vers la technique de N-trifluororacétylation des polyamides [JAC80], [WEI85], [BIA83].

Quelques études ont été menées en utilisant l'hexafluoroisopropanol (HFIP) comme solvant pour la détermination de la masse molaire moyenne des polyamides. [LAU08] Ce solvant a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

la propriété de dissoudre à température ambiante un large nombre de polymères qui possèdent des liaisons hydrogène. [NGU01] Il possède également un indice de réfraction bas ce qui entraîne une bonne réponse des détecteurs réfractométriques concernant le polymère analysé. Cela reste une technique chère en raison du prix du solvant alors qu'elle représente la technique la plus simple à température ambiante. Cette technique est utilisée au Cerdato (Centre de Recherche, Développement, Applications et Technique de l'Ouest d'Arkema) et sera donc celle utilisée lors des analyses.

II.2.2.1. Résultats obtenus

Les analyses SEC ont été faites dans le but d'apporter des informations complémentaires sur les masses molaires moyennes du copolyamide obtenu.

Du fait des conditions expérimentales actuelles, les masses sont exprimées en équivalent PMMA. De plus, seules les réponses du détecteur réfractométrique sont utilisées pour le calcul des masses moyennes.

Ainsi, les copolyamides 11/6.T de composition allant de 1/0,08 à 1/0,70 ont été analysés par SEC. Les résultats sont consignés dans le Tableau II- 5. Les courbes de distributions de masses sont présentées dans la Figure II- 9 et dans la Figure II- 10.

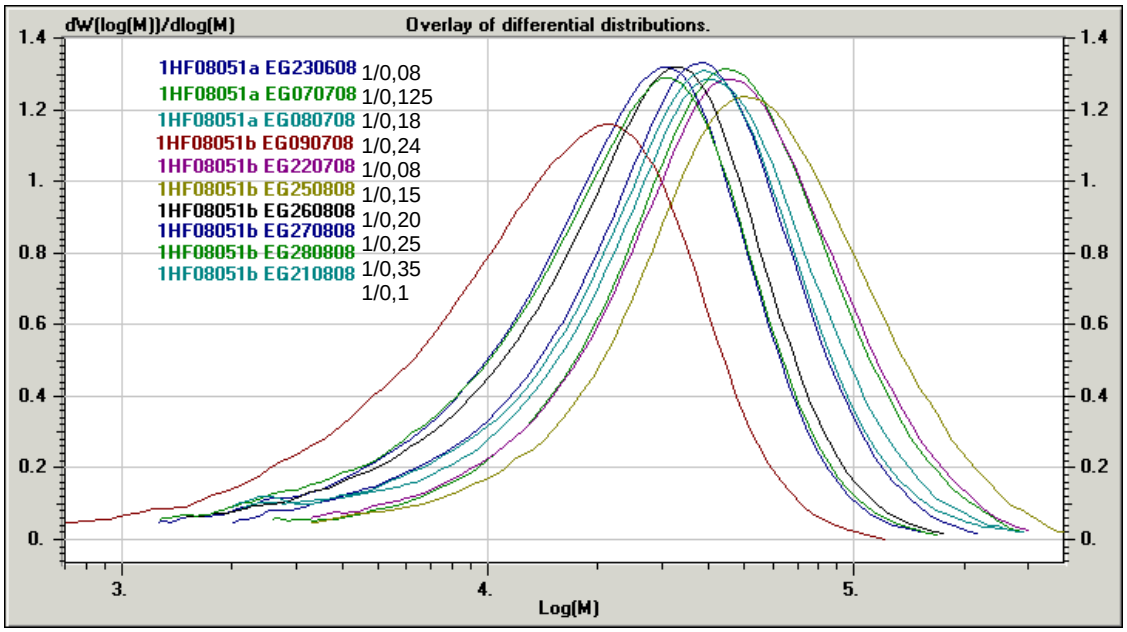


Figure II- 9 Comparaison des distributions de masses obtenues par analyse SEC dans l'HFIP pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,08 à 1/0,35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

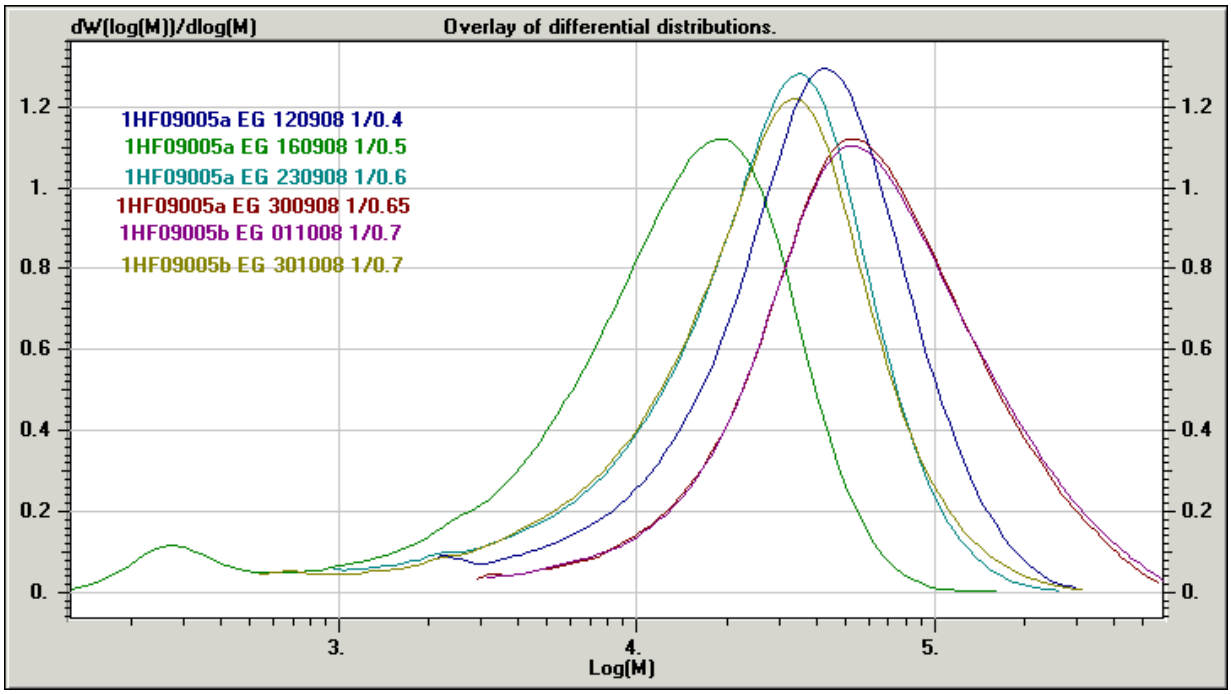


Figure II- 10 Comparaison des distributions de masses obtenues par analyse SEC dans l'HFIP pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,4 à 1/0,7

Tableau II- 5 Résultats obtenus après analyse SEC (standards PMMA)

Composition molaire PA11/6.T	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	Ip	η_{red} (mL/g)	Temps de synthèse (min)
1/0,08	28 300	54 000	1,9	157	145
1/0,10	19 100	41 200	2,2	122	140
1/0,125	27 200	52 200	1,9	140	145
1/0,15	32 600	64 500	2,0	155	145
1/0,18	20 700	45 200	2,2	133	130
1/0,20	15 200	31 500	2,1	123	145
1/0,24	8 300	19 100	2,3	80	105
1/0,25	19 800	39 300	2,0	115	145
1/0,35	13 400	28 900	2,2	90	135
1/0,40	22 700	47 900	2,1	145	140
1/0,60	13 800	34 500	2,5	98	130
1/0,65	36 200	82 600	2,3	195	145
1/0,70	34 900	81 800	2,4	215	150

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remarque: Il est utile de rappeler que les temps de synthèse ne sont pas identiques en raison d'une évolution différente du couple lors de la synthèse. Pour une valeur maximale limite du couple, la synthèse est arrêtée. (T_{max}=340°C)

Les masses molaires moyennes en nombre obtenues se situent toutes dans un ordre de grandeur entre 18 000 et 36 000 g.mol^{-1} (standards PMMA). La distribution de l'échantillon de composition 1/0,24 est largement décalée vers les basses masses alors que la distribution de l'échantillon de composition 1/0,15 est décalée vers les hautes masses. Ils représentent les extrêmes en termes de $\overline{Mn}$ avec un temps de synthèse qui varie de 40 min à 340°C. En effet, l'évolution du $\overline{Mn}$ suit la même évolution que la viscosité réduite. Les différences de valeurs viennent du temps de synthèse différent entre les copolymères. Le copolyamide 11/6.T de composition 1/0,24 avec un temps de synthèse de 105 min a une valeur de viscosité réduite de 80 mL/g alors que celle du copolyamide 11/6.T de composition 1/0,15 est 140 mL/g pour un temps de synthèse de 145 min.

De plus, les indices de polymolécularité exprimés se situent autour de 2, ce qui représente un bon ordre de grandeur avec ce qui est attendu pour des polymères obtenus par polycondensation. Cela met en avant la présence de polymères linéaires.

Ces analyses donnent des renseignements quant au temps de synthèse nécessaire pour obtenir un copolyamide de masse molaire choisie dans le cahier des charges.

II.2.2.2. Corrélation analyse SEC/ indice de viscosité

Il va alors être possible d'observer une corrélation entre les valeurs obtenues par analyse SEC et les valeurs des viscosités. Cependant, il est nécessaire de faire attention dans le cas où la corrélation possible suit une relation du type de la relation de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K\,\overline{M}_v^{\,a} \qquad (1)$$

K et a sont des constantes qui varient avec le couple solvant/polymère considéré et la température de la solution. [η] représente la viscosité intrinsèque tandis que $\overline{M}_v$ est la masse molaire moyenne viscosimétrique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans notre cas, la composition en 6.T augmente progressivement. La corrélation ne pourra se faire que dans le cas où l'analyse SEC est effectuée sur des échantillons de même composition. Ainsi, la Figure II- 11 montre cette corrélation pour la masse molaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$ et la masse molaire moyenne en poids $\overline{Mw}$ en fonction de la viscosité réduite mesurée.

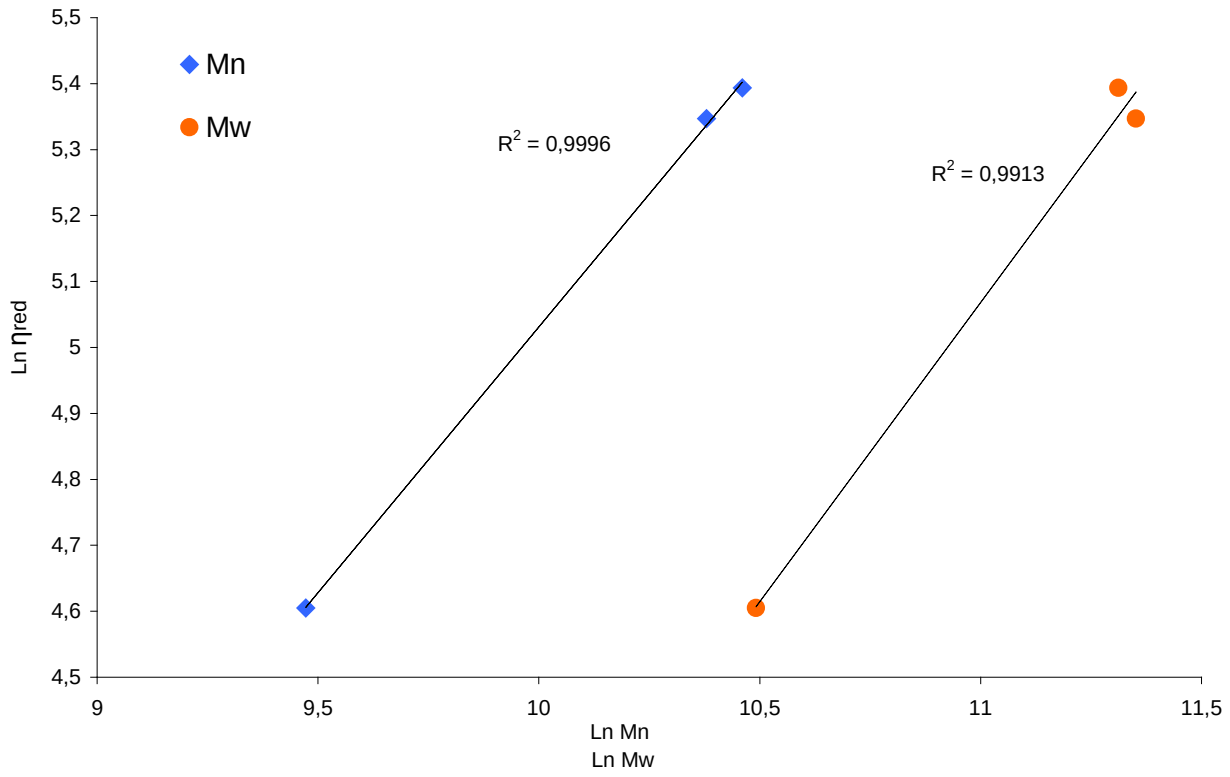


Figure II- 11 Corrélation entre Mn et Mw mesurées par analyse SEC et l'indice de viscosité pour des copolyamides 11/6.T de composition identique 1/0,70

Cette corrélation permet par la suite d'obtenir un ordre de grandeur concernant les masses molaires moyennes après avoir mesurer la viscosité réduite pour les autres copolyamides 11/6.T de composition molaire 1/0,70 synthétisés en tubes de verre. Il est possible d'en déduire à partir d'une relation de type Mark-Houwink-Sakurada, les valeurs des coefficients a et K pour un copolyamide 11/6.T de composition 1/0,70.

$$\eta_{red} = 0{,}05\ \overline{Mn}^{\,0{,}80}$$

$$\eta_{red} = 0{,}007\ \overline{Mw}^{\,0{,}91}$$

à C = 0,5 g/l à 25°C avec $\overline{Mn}$ et $\overline{Mw}$ mesurées dans HFIP

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Après avoir établi une corrélation pour un copolyamide 11/6.T de composition donnée, nous pouvons tenter toutefois de faire une corrélation moyenne entre les masses molaires moyennes en nombre et en poids obtenus par SEC et les viscosités réduites mesurées. Ces courbes prennent en compte toutes les analyses faites par SEC toutes proportions de 6.T mélangées.

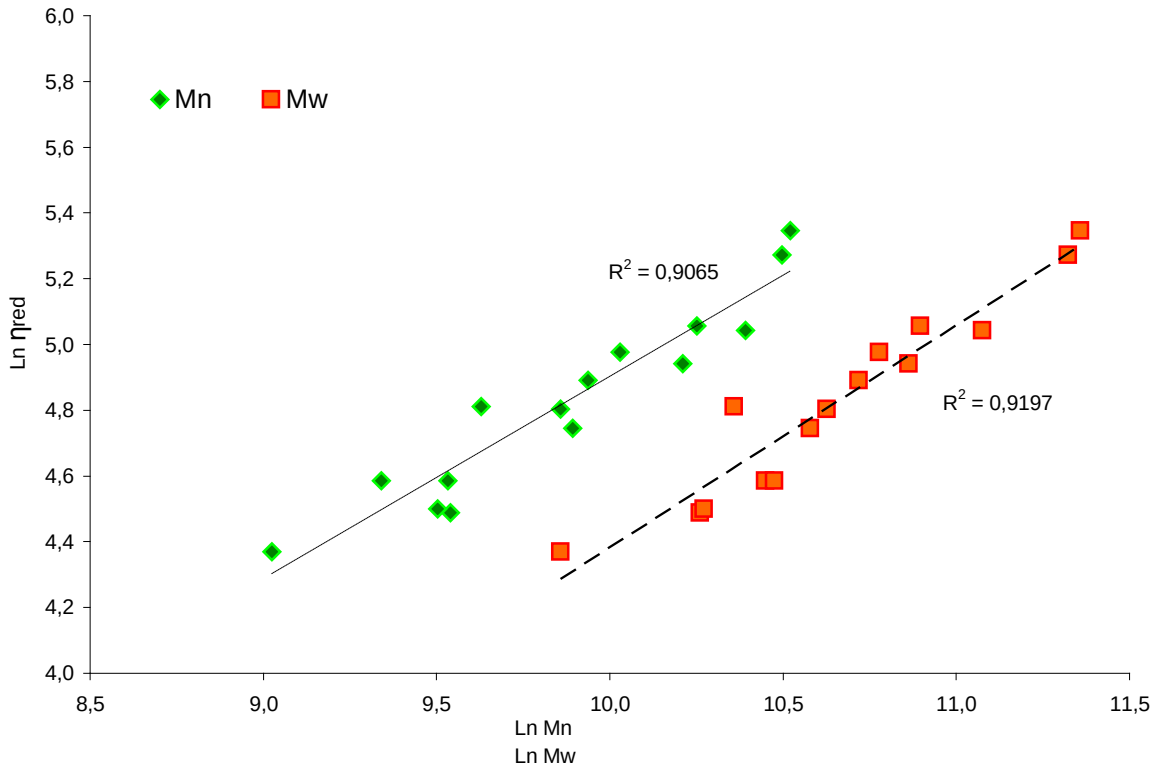


Figure II- 12 Corrélation entre Mn et Mw mesurées par analyse SEC et l'indice de viscosité réduite pour des copolyamides 11/6.T de composition différente

Ainsi, on obtient une allure moyenne qui permet de donner un ordre de grandeur des masses molaires moyennes en mesurant la viscosité réduite.

Après avoir déterminé les masses molaires moyennes par analyse SEC (standards PMMA), ces analyses vont être compléter par l'analyse RMN. En effet, cette technique permet également d'obtenir des mesures de masses molaires moyennes en nombre qui vont être considérées comme « réelles » mais aussi d'évaluer le taux des fins de chaînes NH_2 et COOH pour comprendre au mieux le déroulement de la synthèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3. Analyse RMN

L'analyse RMN va donc nous donner de nombreuses informations concernant ces copolyamides. Tout d'abord, l'analyse RMN ^{1}H va fournit des renseignements sur la masse molaire moyenne en nombre mais aussi sur les fins de chaînes. L'analyse RMN ^{13}C va, quant à elle, donner des informations sur la structure chimique avec la répartition des monomères dans le copolyamide. Pour obtenir ces informations, une méthodologie a été nécessaire pour mettre au point l'identification des pics et ensuite en déduire les résultats après calculs.

II.2.3.1. Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon se fait de la manière suivante. Environ 20 mg de polyamide est introduit dans un tube RMN. Ensuite, du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou du dichlorométhane (CD_2Cl_2) est ajouté avec de l'anhydride trifluoroacétique (ATFA) en excès. La solubilisation à température ambiante prend une nuit. La solubilisation du polymère se déroule grâce à la trifluoroacétylation des groupements amides [JAC80].

En effet, l'anhydride trifluoroacétique va réagir sur la fonction amide conduisant à des composés N-trifluoroacétylés qui sont solubles dans de nombreux solvants à température ambiante [GIR98] . En revanche, la présence d'eau est totalement interdite pour éviter un phénomène d'hydrolyse. Par conséquent, les solvants doivent être anhydres. [BIA83] L'anhydride trifluoroacétique doit être placé en très large excès pour obtenir un haut degré de substitution.
La réaction de N-trifluoroacétylation entre les fonctions amides, l'acide carboxylique et l'amine est présentée dans la figure II- 13.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

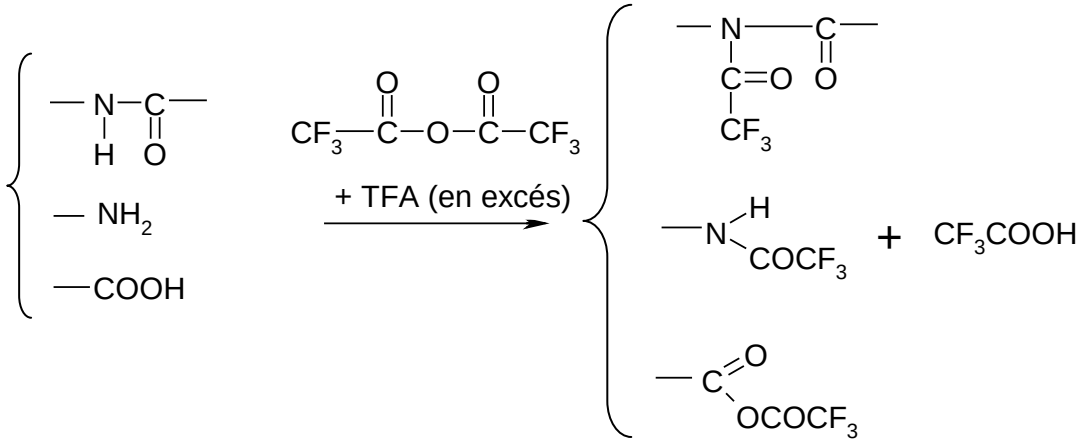


Figure II- 13 Réaction de N-trifluororacétylation sur une fonction amide secondaire, une fonction amine primaire et une fonction acide carboxylique par action de l'anhydride trifluoroacétique [GIR98]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3.1.1. Exemple du PA 11

Les déplacements chimiques sont caractéristiques de chaque composé.

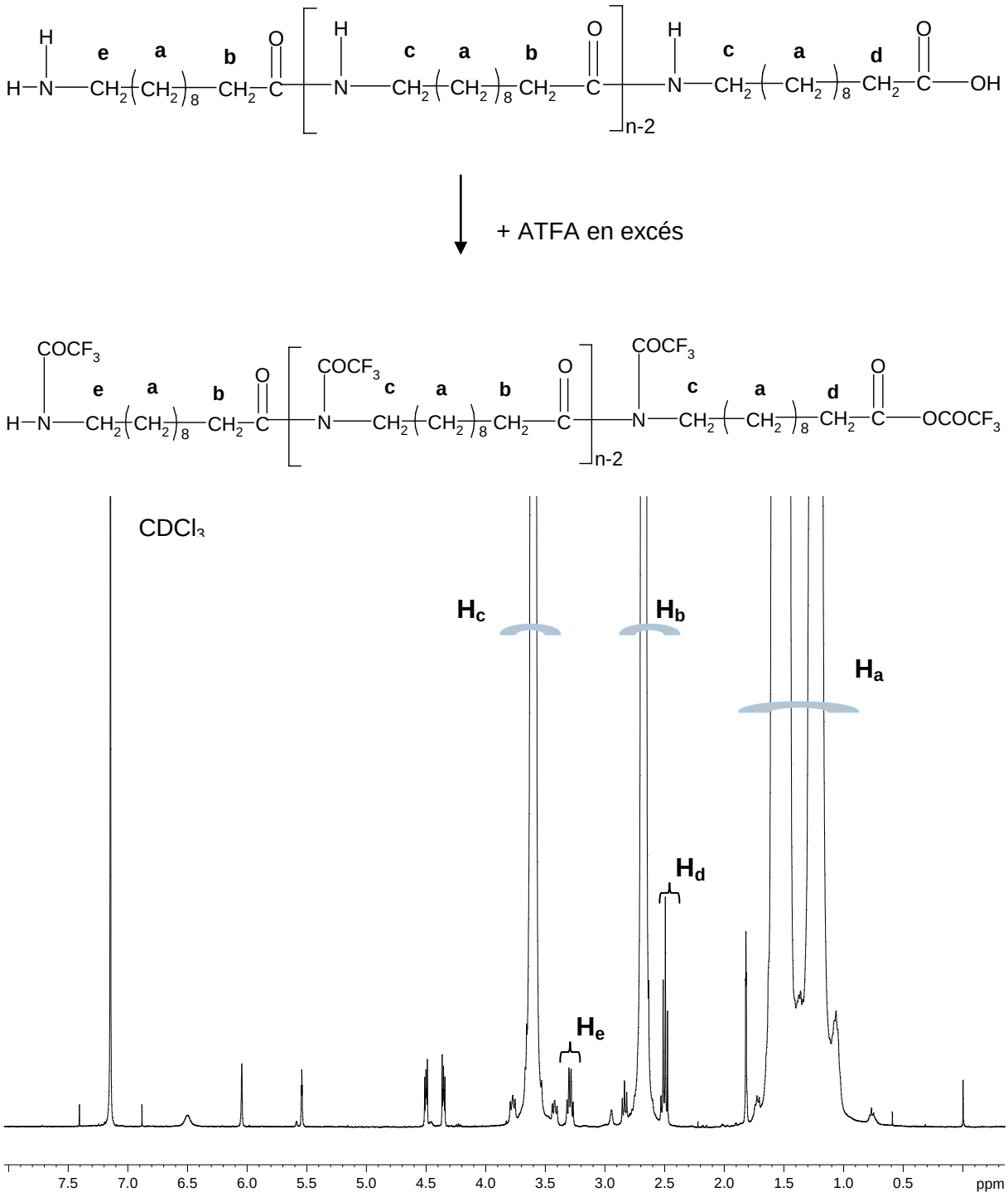


Figure II- 14 Spectre RMN ^{1}H ($CDCl_3$) d'un PA 11 N-trifluoroacétylé réalisé en tube de verre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

<u>Remarque</u>: L'inconvénient de l'utilisation du mélange de solvants $CDCl_3$ / ATFA réside dans le caractère réactif du ATFA vis-à-vis des extrémités du copolyamide. Le signal des protons situés en fins de chaînes va dépendre du taux de réaction entre l' ATFA et les extrémités.

Tableau II- 6 Déplacements chimiques RMN ^{1}H des groupements méthylènes d'un PA 11 N-trifluoroacétylé (solvant $CDCl_3$)

Proton	Groupements méthylènes	Déplacements chimiques (ppm)
H_a	$(CH_2)_n$	1-2
H_b	$CH_2CON-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CF_3$	2,75
H_c	$CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CO}{\|}}{N}-\overset{\overset{\displaystyle CF_3}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}$	3,6
H_d	$CH_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CF_3$ (fins de chaînes)	2,5
H_e	$CH_2-\underset{\underset{\displaystyle H}{\|}}{N}-\overset{\overset{\displaystyle CF_3}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}$ (fins de chaînes)	3,3

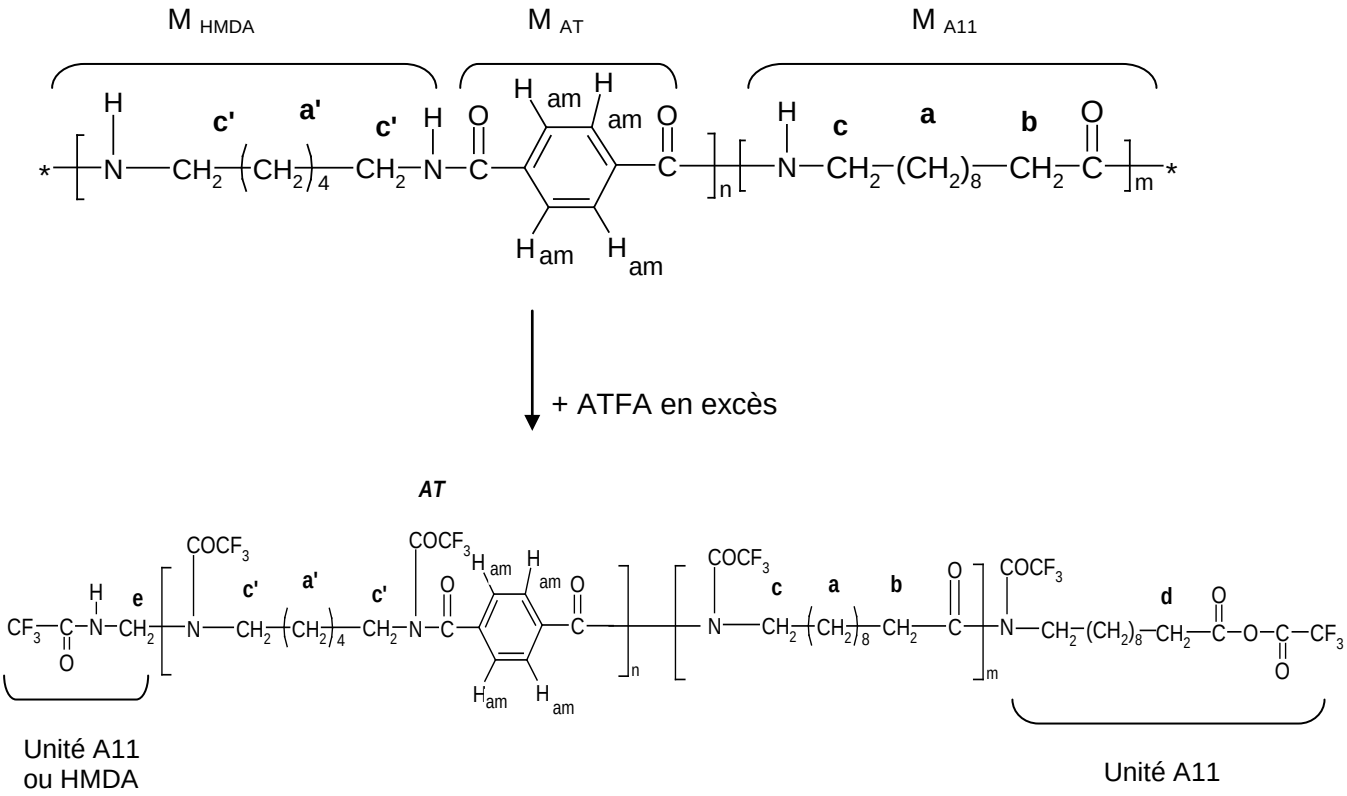
II.2.3.1.2. Exemple du PA 11/6.T

Il est absolument indispensable de connaître la proportion exacte des monomères et des comonomères constituant les chaînes de polyamide. La mesure de la fraction des composés est effectuée à partir d'une analyse RMN ^{1}H dans un mélange de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou dichlorométhane (CD_2Cl_2) et d'Anhydride TriFluoroAcétique (ATFA) en excès. Les spectres RMN ^{1}H sont enregistrés sur un spectromètre 400 MHz (Avance III 400 Bruker).

La réaction de l'acide amino 11-undécanoïque (A11) par l'hexaméthylène diamine (HMDA) et l'acide téréphtalique (AT) provoque l'apparition de protons de déplacements chimiques caractéristiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le spectre RMN ^{1}H du copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/0,35 est présenté dans la figure II- 15.



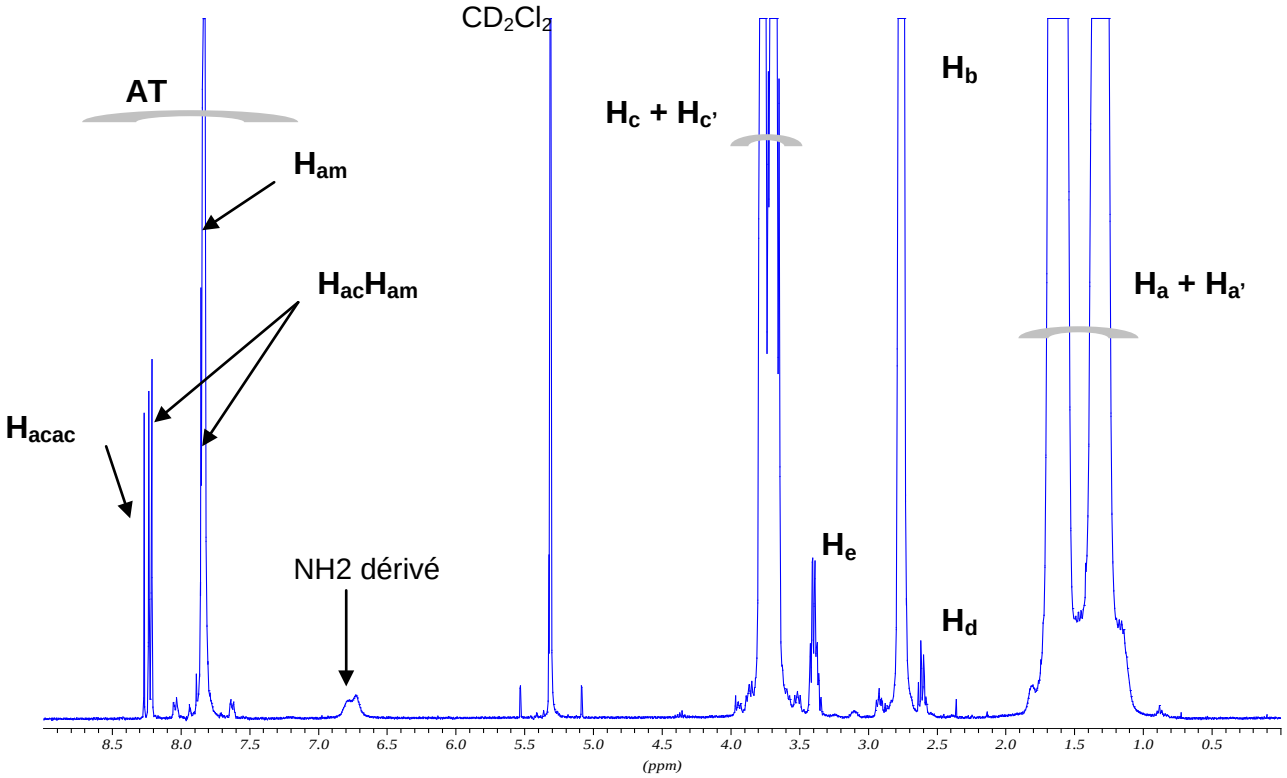
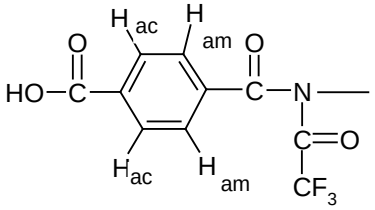


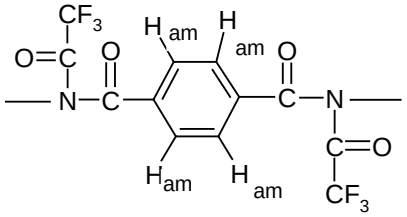
Figure II- 15 Spectre RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) du PA 11/6.T N-trifluoroacétylé de composition molaire 1/0,35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

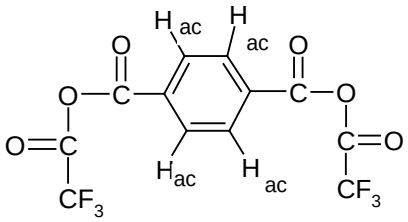
Il est possible d'observer la présence résiduelle d'acide téréphtalique avec la présence du pic à 8,16 ppm qui représente le signal relatif aux protons de l'acide téréphtalique.



$H_{ac}H_{am}$



$H_{am}H_{am}$



$H_{ac}H_{ac}$

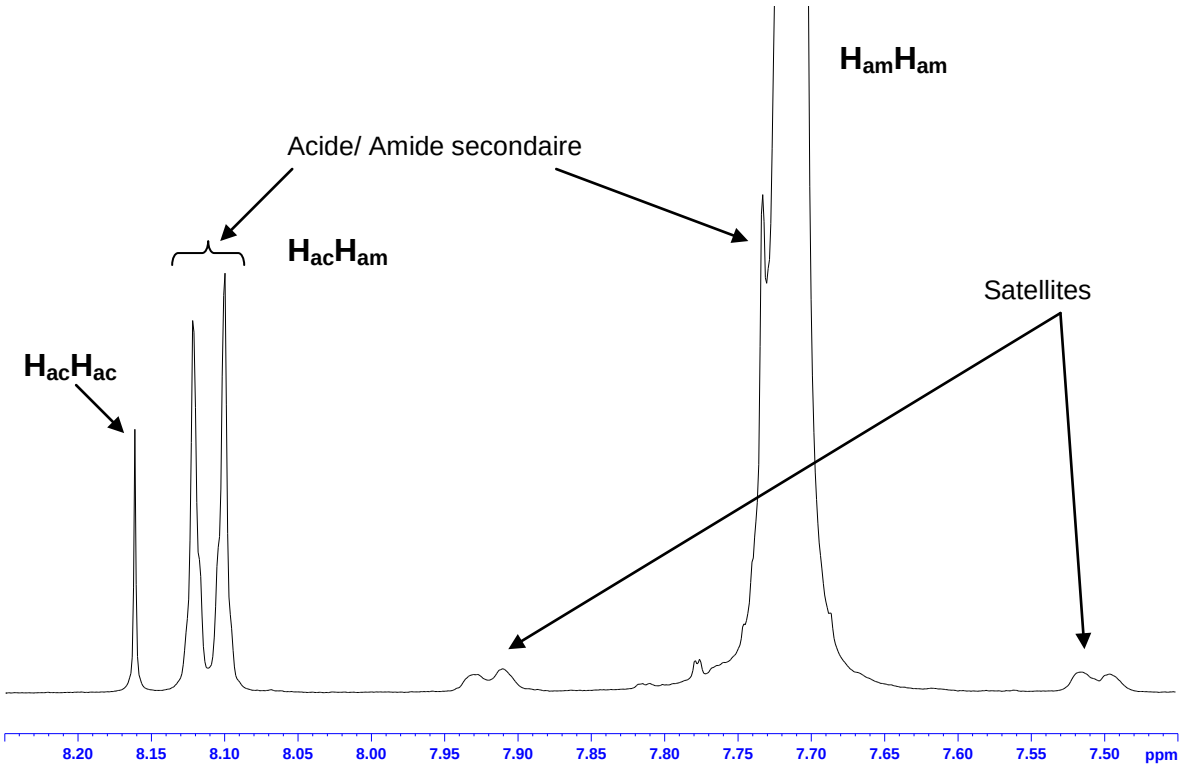


Figure II- 16 Spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) du PA 11/6.T (1/0,35) N-trifluoroacétylé dans la zone 7,50 – 8,20 ppm

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

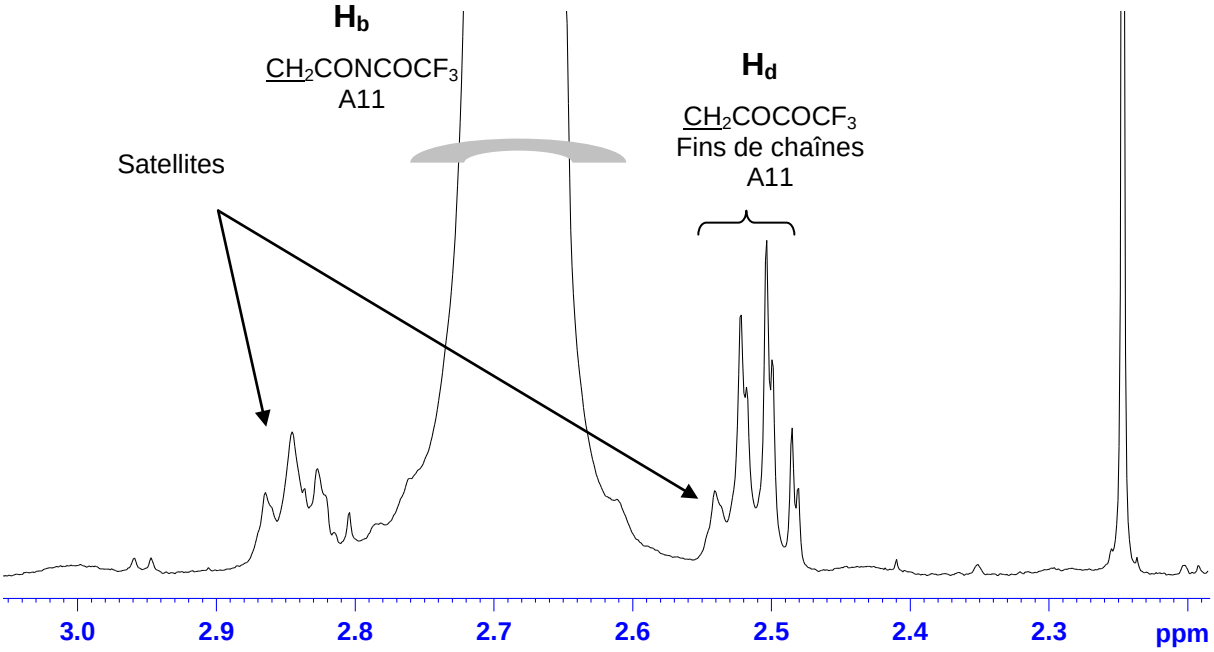


Figure II- 17 Spectre RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) du PA 11/6.T (1/0,35) N-trifluoroacétylé pour la zone 2-3 ppm

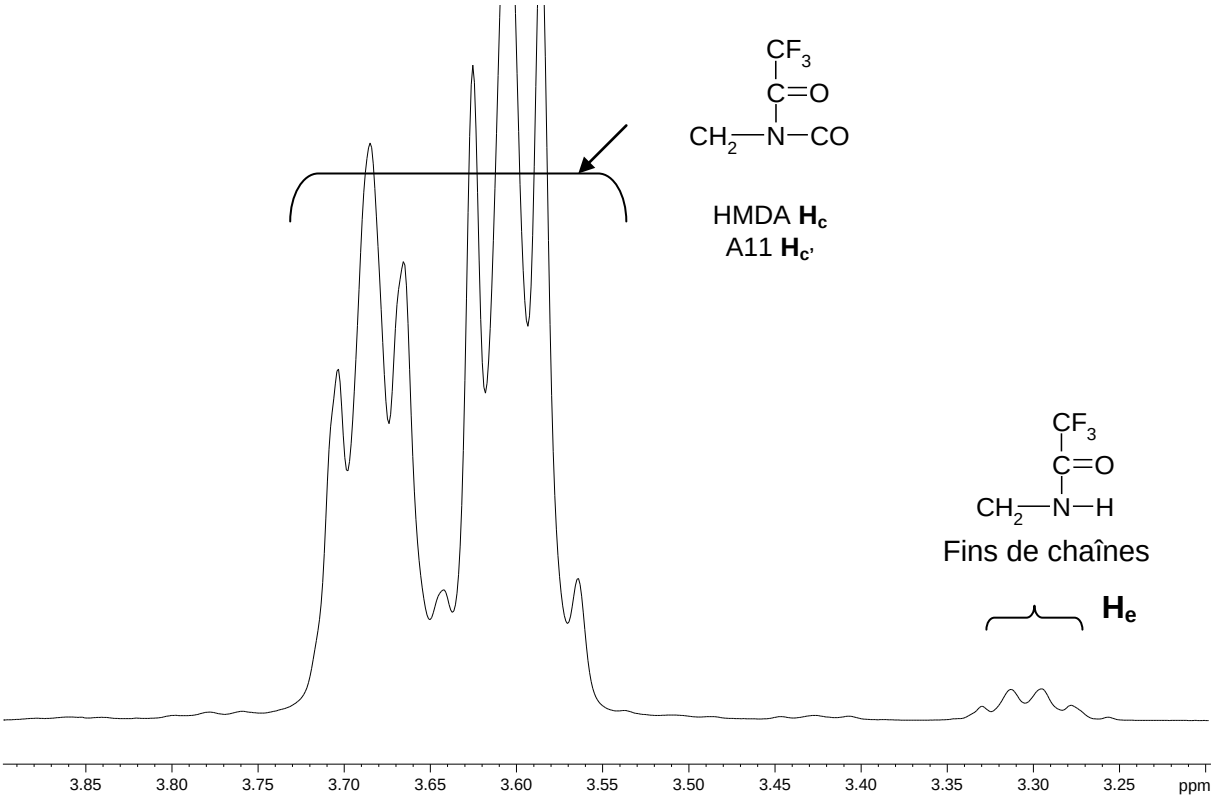


Figure II- 18 Spectre RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) du PA 11/6.T (1/0,35) N-trifluoroacétylé pour la zone 3-4 ppm

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 7 Tableau récapitulatif des déplacements chimiques (CD_2Cl_2) du copolyamide 11/6.T (1/0,35)

Proton	Groupement	Déplacement chimique (ppm)
H_a + $H_{a'}$	$(CH_2)_n$	1-2
H_b	$CH_2CON-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|\|}}{C}-CF_3$	2,75
H_c + $H_{c'}$	$CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CO}{\|}}{N}-\overset{\overset{\displaystyle CF_3}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}$	3,75
H_d	$CH_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|\|}}{C}-CF_3$ (fins de chaînes)	2,6
H_e	$CH_2-\underset{\underset{\displaystyle H}{\|}}{N}-\overset{\overset{\displaystyle CF_3}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}$ (fins de chaînes)	3,3
$H_{am}H_{am}$	aromatiques	7,72
$H_{ac}H_{am}$		8,11
$H_{ac}H_{ac}$		8,16

Il s'agit d'étudier des copolyamides possédant des structures complexes. Les monomères présents dans le mélange sortent à différentes zones ce qui permet de les identifier et part la même de les quantifier.

Le calcul de la composition molaire en monomères est effectué comme suit :

Considérons le cas du copolyamide 11/6.T. Le nombre total de moles est évalué par le calcul suivant:

- Acide téréphtalique incorporé dans le copolyamide, $N_{AT} = \frac{I_{AT} - I_{a_c a_c}}{4}$ où I_{AT} est l'intégrale entre 7,5 et 8,5 ppm et I_{acac} est l'intégrale du signal à 8,15 ppm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Acide téréphtalique libre (résidu du monomère introduit restant après synthèse), $N_{AT\ libre} = \frac{I_{a_c a_c}}{4}$
- Groupement Amino 11, $N_{A11} = \frac{I_b + I_d}{2}$
- Groupement HMDA, $N_{HMDA} = \frac{I_{c+c'} + I_e - I_b - I_d}{4}$ car $I_{c+c'} + I_e = 4\ N_{HMDA} + 2\ N_{A11}$

La fraction massique de l'acide téréphtalique (AT) s'exprime par rapport aux autres composés :

$$C_{AT} = \frac{N_{AT} \times M_{AT}}{N_{AT} \times M_{AT} + N_{A11} \times M_{A11} + N_{HMDA} \times M_{HMDA} + N_{AT\ libre} \times M_{AT}}$$

Le même calcul se fait pour déterminer les fractions massiques des autres comonomères:

$$C_{A_{11}} = \frac{N_{A_{11}} \times M_{A_{11}}}{N_{AT} \times M_{AT} + N_{A11} \times M_{A11} + N_{HMDA} \times M_{HMDA} + N_{AT\ libre} \times M_{AT}}$$

$$C_{HMDA} = \frac{N_{HMDA} \times M_{HMDA}}{N_{AT} \times M_{AT} + N_{A11} \times M_{A11} + N_{HMDA} \times M_{HMDA} + N_{AT\ libre} \times M_{AT}}$$

Après avoir identifié tous les pics caractérisant la structure et après avoir fait leur intégration grâce au logiciel de traitement Top Spin, il est possible de déterminer les proportions représentant chaque composé introduit initialement. Cela va donc permettre de faire une vérification de la stœchiométrie et également de déterminer la masse molaire moyenne en nombre.

Les premières analyses faites sont en RMN proton puis ensuite en RMN ^{13}C pour obtenir des informations sur la structure. Ces analyses sont décrites par la suite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3.2. Analyse RMN ^1H

Des copolyamides 11/6.T de différentes compositions ont été analysés en RMN ^1H afin de déterminer sa masse molaire moyenne en nombre (Mn), la teneur en fins de chaîne NH_2 et COOH, la présence éventuelle d'amide tertiaire.

II.2.3.2.1. Détermination de la masse molaire moyenne en nombre

- *<u>Détails des calculs</u>:*

Après avoir intégré les pics correspondant à chaque monomère qui interviennent dans le calcul, la première étape est de déterminer la somme des terminaisons:

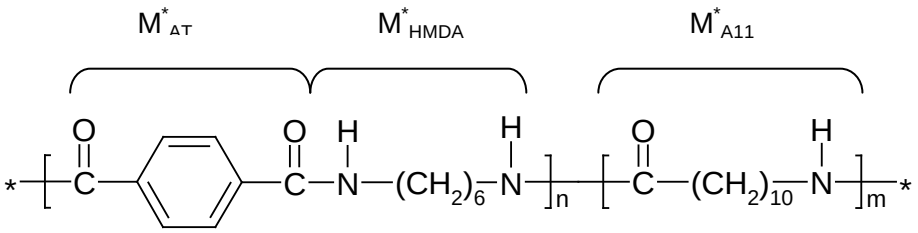
$$\Sigma \text{ terminaisons} = [\, NH_2 + COOH + a_c a_m \,] = \frac{I_{H_e}}{2} + \frac{I_{H_d}}{2} + \frac{I_{H_{ac}H_{am}}}{2}$$

On suppose que le polymère obtenu est linéaire donc il a deux terminaisons. Après avoir déterminé le nombre de terminaisons dans la chaîne polymère, on sait que pour ce nombre de terminaisons, cela correspond à un nombre total de molécules de chaque composé équivalent. On détermine à partir de cela le nombre total de molécules correspondant à deux terminaisons pour en déduire la masse molaire moyenne en nombre.

$$M_n = DP_n \times M_{eq} = \frac{2 \times \Sigma\, Ni}{\Sigma \text{ terminaisons}} \times M_{eq} = \frac{2 \times \Sigma\, Ni}{\Sigma \text{ terminaisons}} \times \frac{\Sigma\, Ni\, Mi}{\Sigma\, Ni}$$

Avec $\Sigma\, Ni\, Mi = \left[N_{AT} \times M^*_{AT} + N_{HMDA} \times M^*_{HMDA} + N_{A11} \times M^*_{A11} \right]$

Avec M^*_{AT}, M^*_{HMDA}, M^*_{A11} les masses molaires du motif répétitif correspondant à chaque monomère au sein du copolymère.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

o *Résultats*

Tableau II- 8 Masses molaires déterminées par RMN et par SEC

Composition molaire initiale 11/6.T	$\overline{Mn}$ déterminée par SEC standards PMMA ($g.mol^{-1}$)	$\overline{Mn}$ déterminée par RMN ($g.mol^{-1}$)	η_{red} (mL/g)
1/0,35	13 400	7 260	90
1/0,70 (a)	13 000	7 150	100
1/0,70 (b)	34 900	19 375	225
1/0,70 (c)	32 200	18 700	215
1/0,70 (d)	/	7 400	90
1/1,3	6 300	5 000	55
1/1,7	/	12 000	120

Il est possible d'observer que la viscosité évolue bien dans le même sens que la masse molaire moyenne en nombre. Comme cela a déjà été décrit dans le paragraphe II.2.3.3, l'absence de croissance de la masse moléculaire pendant la synthèse peut être expliquée par une perte de diamine dés les premiers instants de la réaction.

Pour les taux importants de 6.T (> composition molaire 1/0,9), il a été observé des pics supplémentaires dans les spectres qui peuvent caractériser des réactions secondaires. Les synthèses se faisant à des températures plus élevées, cela peut amener la formation de branchements. Cela sera décrit plus précisément ultérieurement. Lors du calcul du $\overline{Mn}$, il faut faire attention car on considère un polymère linéaire avec deux terminaisons. La valeur obtenue du $\overline{Mn}$ sera alors considérée en excès s'il y a des signes de branchements dans le spectre.

II.2.3.2.2. Dosage des fins de chaines NH_2 et COOH

Il est possible de quantifier les extrémités de chaînes $–NH_2$ et –COOH du copolyamide par des techniques de dosage telle que la potentiométrie ou par analyse RMN. Le dosage des fins de chaînes donnent des indications sur les fonctions acides et amines présentes au sein du copolymère.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- *Potentiométrie*

La proportion des extrémités carboxyliques est déterminée par un dosage acido-basique du polyamide par du tetra-n-butylammonium hydroxide (TBAOH) en solution alcoolique.

$$R\text{-}COOH + (C_4H_9)_4\,N^+\ OH^- \longrightarrow (R\text{-}COO^-) + [\,(C_4H_9)_4N^+] + H_2O$$

Les groupements terminaux NH_2 sont dosés par de l'acide perchlorique ($HClO_4$) dans l'acide acétique.

$$R\text{-}NH_2 + HClO_4 \longrightarrow (R\text{-}NH_3^+) + (ClO_4^-)$$

- *Analyse RMN*

Pour l'analyse RMN, les extrémités de chaînes qui vont être considérés ont été mises en avant sur les spectres de la Figure II- 16 à Figure II- 18.

Par intégration des pics correspondants, on obtient :

- [COOH aliphatique] / [COOH aromatique]
- [NH_2] / [COOH aromatique]

Avec $\dfrac{COOH_{aliphatique}}{COOH_{aromatique}} = \dfrac{I_{CH_2COOH}/2}{I_{acam}/2} = \dfrac{I_d/2}{I_{acam}/2} = y$

Et $\dfrac{NH_2}{COOH_{aromatique}} = \dfrac{I_{CH_2NH_2}/2}{I_{acam}/2} = \dfrac{I_e/2}{I_{acam}/2} = z$

A partir de toutes ces informations, il est possible de calculer les teneurs en [COOH aliphatique] en meq/g, [COOH aromatique] en meq/g, la teneur en [NH_2] en résolvant les équations suivantes:

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$\begin{cases} \bullet\ \Sigma \text{ terminaisons} = [\ NH_2 + COOH + a_c a_m\ ] = x = \dfrac{2 \times 1000}{Mn} \\ \bullet\ \dfrac{COOH_{aliphatique}}{COOH_{aromatique}} = y \\ \bullet\ \dfrac{NH_2}{COOH_{aromatique}} = z \end{cases}$$

$$\Longleftrightarrow \quad \frac{NH_2}{COOH_{aro}} + \frac{COOH_{ali}}{COOH_{aro}} + \frac{COOH_{aro}}{COOH_{aro}} = \frac{x}{COOH_{aro}}$$

$$\Longleftrightarrow \begin{cases} COOH_{aromatique} = \dfrac{x}{z + y + 1} \\ COOH_{aliphatique} = y \times COOH_{aromatique} \\ NH_2 = z \times COOH_{aromatique} \end{cases} \quad \text{en meq/g}$$

o ***Résultats***

Les résultats obtenus après analyse RMN sont consignés dans le Tableau II- 9. Le dosage des fins de chaînes va donner des indications sur les fonctions acides et amines présentes au sein du copolymère.

Tableau II- 9 Teneur calculée à partir des spectres RMN en fonction COOH et NH_2 des copolyamides de différentes compositions

Composition molaire de 11/6.T	COOH aliphatique (meq/g)	COOH aromatique (meq/g)	NH_2 (meq/g)	NH2/COOH totaux	η_{red} (mL/g)
1/0,35	0,015	0,120	0,141	1,04	90
1/0,70 (A)	0,105	0,138	0,029	0,12	90
1/0,70 (B)	0,008	0,016	0,079	3,22	225
1/0,70 (C)	0,025	0,040	0,042	0,64	215
1/0,70 (D)	0,114	0,143	0,023	0,09	100
1/1,1	0,050	0,108	0,087	0,55	150
1/1,3	0,091	0,313	/	/	55
1/1,7	0,022	0,054	0,090	1,20	120

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il est observé un fort excès de groupements acides pour le produit 1/0,70 (D). Le produit 1/0,70 (B) présente plutôt un excès de groupements amines. Ces deux synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions mais le temps de synthèse du copolyamide 1/0,70 (B) est plus long à cause d'un problème de solubilisation au début du chauffage.
Cependant, les résultats des teneurs en COOH et NH_2 pour les différents copolyamides synthétisés en tubes de verre sont variables. Cela met en évidence le problème de reproductibilité rencontré lors de synthèses en tubes de verre réalisées à pression atmosphérique. Le pilote hautes températures, hautes pressions permettra certainement de résoudre ce problème avec la réalisation des synthèses sous pression.

II.2.3.3. Vérification de la stœchiométrie

L'analyse RMN permet d'obtenir un grand nombre d'information sur la structure du polymère (détermination de la masse molaire moyenne en nombre par analyse ^{1}H ou de la répartition des monomères ou des longueurs moyennes par analyse ^{13}C). Cette technique amène également facilement à la détermination des proportions introduites. Cela est intéressant car l'information obtenue accède à une vérification de la stœchiométrie du composé et donc à une validation du composé et du mode opératoire conduit pour la synthèse.

II.2.3.3.1. Description des calculs et résultats obtenus

- *Description des calculs*

Les calculs se font à partir des spectres RMN ^{1}H. Comme cela a été décrit au paragraphe II.2.3.1.2., le nombre de moles de chaque monomère est calculé à partir de l'intégration des pics leur correspondant.

- Acide téréphtalique incorporé dans le copolyamide, $N_{AT} = \frac{I_{AT} - I_{a_c a_c}}{4}$ où I_{AT} est l'intégrale entre 7,5 et 8,5 ppm et I_{acac} est l'intégrale du signal à 8,15 ppm.

- Acide téréphtalique libre (résidu du monomère introduit restant après synthèse), $N_{AT\ libre} = \frac{I_{a_c a_c}}{4}$

- Groupement Amino 11, $N_{A11} = \frac{I_b + I_d}{2}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Groupement HMDA, $N_{HMDA} = \frac{I_{c+c'} + I_e - I_b - I_d}{4}$ car $I_{c+c'} + I_e = 4\ N_{HMDA} + 2\ N_{A11}$

Après avoir exprimé le nombre de moles, on en déduit la fraction molaire pour chaque monomère.

$$\%\ A11 = \frac{N_{A11}}{N_{A11} + N_{HMDA} + N_{AT} + N_{AT\ libre}} \times 100$$

- *Résultats obtenus*

Pour commencer, les proportions introduites ont été calculées à partir de la masse des produits pesés au moment de les introduire dans le tube. Pour rappel, la diamine est introduite légèrement en excès (3-5%). Il est également nécessaire de rappeler que les temps de synthèse des deux polymères comparés sont identiques. La température de synthèse est de 340°C.

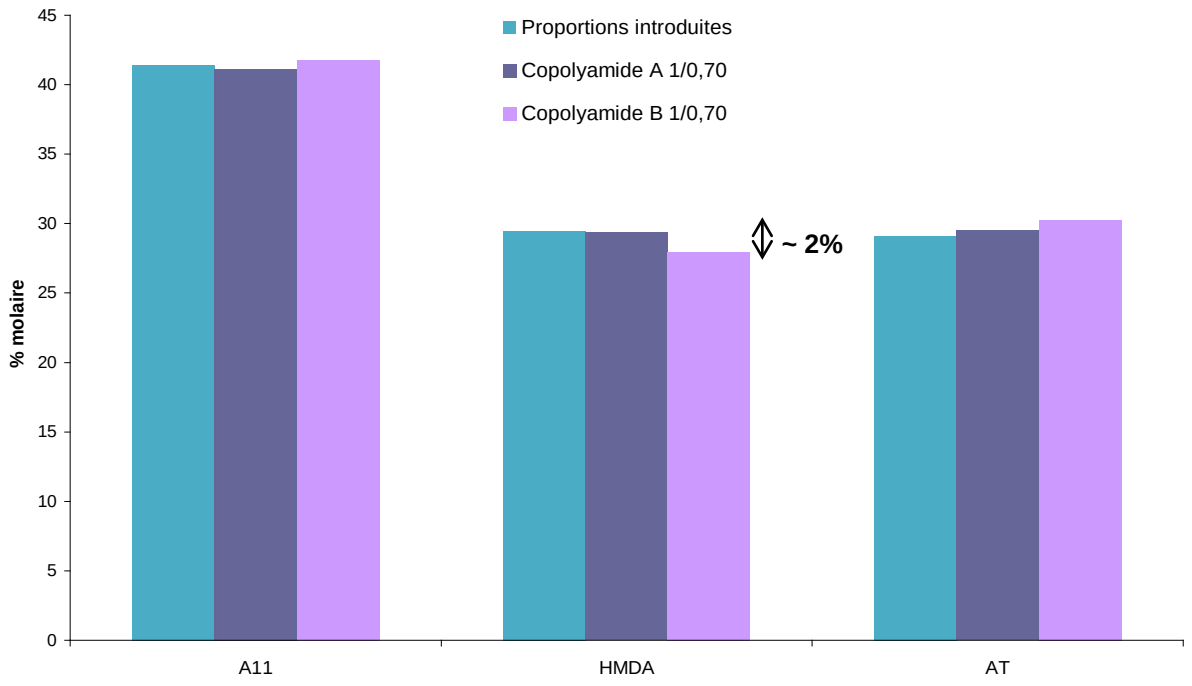


Figure II- 19 Comparaison entre les proportions introduites et les proportions dosées par RMN pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70

En observant la Figure II- 19, il est possible de voir que pour le cas de l'acide amino 11-undécanoïque (A11), il y a très peu de différence entre les proportions déterminées après

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

pesée et celles déterminées par RMN. L'incertitude peut venir des données mesurées en RMN qui est de 5%.
Pour le cas de l'acide téréphtalique (AT), on constate que les proportions déterminées par RMN sont supérieures aux proportions introduites.

En revanche, pour l'hexaméthylène diamine, il est noté une différence entre les deux copolyamides synthétisés. Pour l'échantillon 11/6.T A, une perte de ~ 2% est mesurée. Cette perte est significative. Pour l'échantillon 11/6.T B, la perte est de ~ 0,2 %. Comme cela a déjà était dit précédemment, l'hexaméthylène diamine est sensible à la température dès le début de la synthèse et a tendance à être éliminée lors de la distillation.

Il peut être alors intéressant de faire une corrélation entre les mesures de viscosités et les données obtenues par RMN pour connaître l'influence de cette perte de diamine sur la masse moléculaire et donc son évolution pendant la synthèse.

II.2.3.3.2. Corrélation IV/RMN

Une corrélation entre les viscosités réduites mesurées et les proportions molaires de chaque monomère déterminées par RMN a été faite pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70.

Tableau II- 10 Comparaison entre la viscosité réduite et le pourcentage de diamine perdue lors de la synthèse pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70

	11/6.T **A**	11/6.T **B**	11/6.T **C**
η_{red} (mL/g)	225	90	215
Perte de diamine déterminée par analyse RMN	~ 0,2 %	~ 2 %	~ 0,5 %

En observant le Tableau II- 10, il ressort que pour des viscosités supérieures à la limite (η_{red}= 100 mL/g), la perte de diamine est faible. En revanche, pour l'échantillon 11/6.T B, la perte de diamine est plus importante et la viscosité mesurée est faible. Le temps de synthèse des trois copolyamides est identique et égal à 120 min dont 60 min à 330°C. Les différences en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

terme de masse molaire moyenne peuvent s'expliquer par un entraînement de la diamine en début de synthèse et une perte de stœchiométrie au sein du milieu.

Tableau II- 11 Comparaison des compositions molaires initiales et finales pour les copolyamides 11/6.T

Composition molaire de 11/6.T *initiale*			Composition molaire de 11/6.T *finale*			$\overline{Mn}$ (g.mol^{-1}) RMN	η_{red} (mL/g)
A11	6	T	A11	6	T		
1	0,35	0,35	1	0,36	0,36	7 260	90
(A) 1	0,70	0,70	1	0,67	0,72	7 400	90
(B) 1	0,70	0,70	1	0,72	0,69	19 375	225
(C) 1	0,70	0,70	1	0,71	0,72	18 700	215
(D) 1	0,70	0,70	1	0,67	0,71	7 150	100
1	1,1	1,1	1	1,13	0,8	8 100	150
1	1,3	1,3	1	1,38	1,53	5 000	55
1	1,7	1,7	1	1,75	1,9	12 000	120

Comme le montre le Tableau II- 11, cette corrélation entre la perte de diamine et une masse molaire faible peut être vérifiée jusqu'à une certaine composition. En effet, pour les copolyamides 11/6.T avec une composition inférieure à 1/0,70, les polymères possédant une faible viscosité ($\overline{Mn}$ faible) sont ceux dont la proportion en hexaméthylène diamine est en défaut. Ensuite, pour des compositions supérieures (> 1/0,70), les proportions déterminées par RMN de l'acide téréphtalique et de l'hexaméthylène diamine ne sont pas identiques. La proportion d'acide téréphtalique est mesurée en large excès sauf pour le 1/1,1. Cela peut provenir également de la présence de pics supplémentaires correspondant aux réactions secondaires qui apparaissent aux mêmes déplacements chimiques que ceux caractéristiques du copolyamide 11/6.T.

Le Tableau II- 12 met en évidence plus particulièrement les résultats du copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 12 Proportions molaires des monomères déterminées après analyse RMN pour un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3

	Amino 11	HMDA	AT	η_{red} (mL/g)
Proportions déterminées par RMN % molaire	26	35,4	38,6	55
Proportions introduites % molaire	27,7	36,3	36	

Le copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3 a une viscosité réduite de 55 mL/g. Le calcul des proportions de chaque monomère met en évidence une perte de ~1% d'hexaméthylène diamine. Cela peut expliquer sa faible masse molaire déterminée par RMN (5000 g/mol) et reflétée par une faible viscosité. Cependant, en début de synthèse, l'homogénéité du mélange est difficile à atteindre ce qui peut expliquer son impossibilité à augmenter sa masse moléculaire. De plus, lors du dosage des fins de chaînes, aucune terminaison NH_2 n'a été déterminée. Ils ont été très certainement consommés pendant la synthèse. Des réactions secondaires peuvent intervenir. En effet, la présence d'acide téréphtalique est importante et la synthèse se fait à de hautes températures. Des réactions de désamination ou de dégradation thermique peuvent avoir lieu et engendrer des fins de chaînes de type nitriles ou groupement vinylique. Ces nouvelles terminaisons vont agir comme limiteurs de chaînes et la réaction de polymérisation ne pourra plus se faire. Des analyses supplémentaires vont être faites par la suite pour caractériser de manière plus précise tous les copolyamides. En effet, la RMN permettra d'identifier si ces fonctions sont présentes au sein du polymère avec l'apparition de signaux caractéristiques.

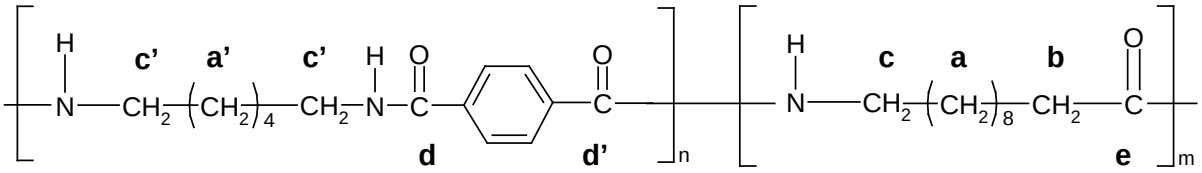
II.2.3.4. Analyse ^{13}C

Comme dit précédemment, une analyse ^{13}C va donner des informations plus précises sur la structure du copolyamide. Notamment, nous cherchons à savoir s'il s'agit d'un copolymère statistique ou copolymère à blocs.

L'échantillon est solubilisé à température ambiante dans un mélange HFIP/CD_2Cl_2 2/1 v/v à la mise en solution. Dans le cas de l'analyse ^{13}C, la préparation de l'échantillon ne passe pas

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

par une réaction de dérivatisation. L'HFIP n'est pas utilisé pour faire un spectre proton car il vient perturber le spectre du copolymère (déplacements chimiques identiques à ceux du polymère).



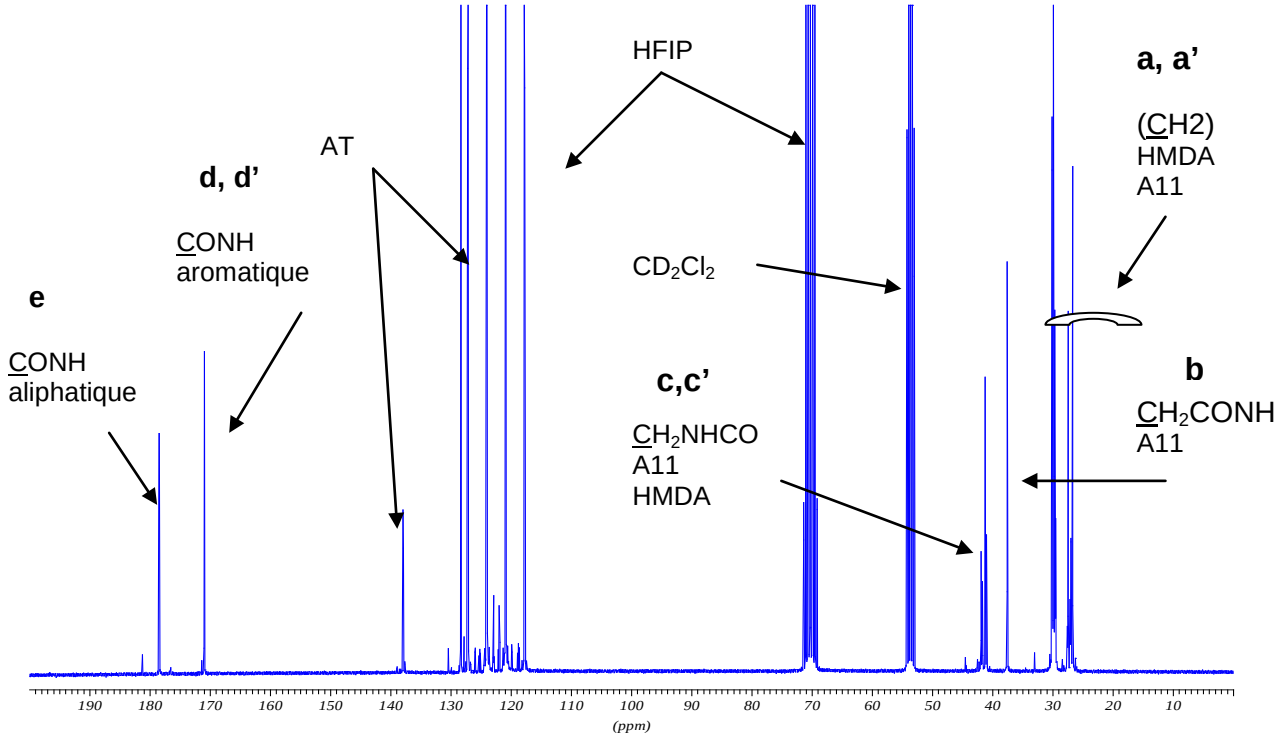


Figure II- 20 Spectre obtenu par analyse ^{13}C (HFIP/CD_2Cl_2 2/1 v/v) d'un copolyamide 11/6.T de composition 1/0,35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 13 Tableau récapitulatif des déplacements chimiques (HFIP/CD_2Cl_2 2/1 v/v) pour un copolyamide 11/6.T (1/0,35)

Carbone	Fonction	Déplacements chimiques (ppm)
a, a'	($\underline{C}H_2$)	26-32
b	$\underline{C}H_2CONH$	38
c, c'	$\underline{C}H_2NHCO$	41-42
d, d'	$\underline{C}$ONH aromatique	170
e	$\underline{C}$ONH aliphatique	178

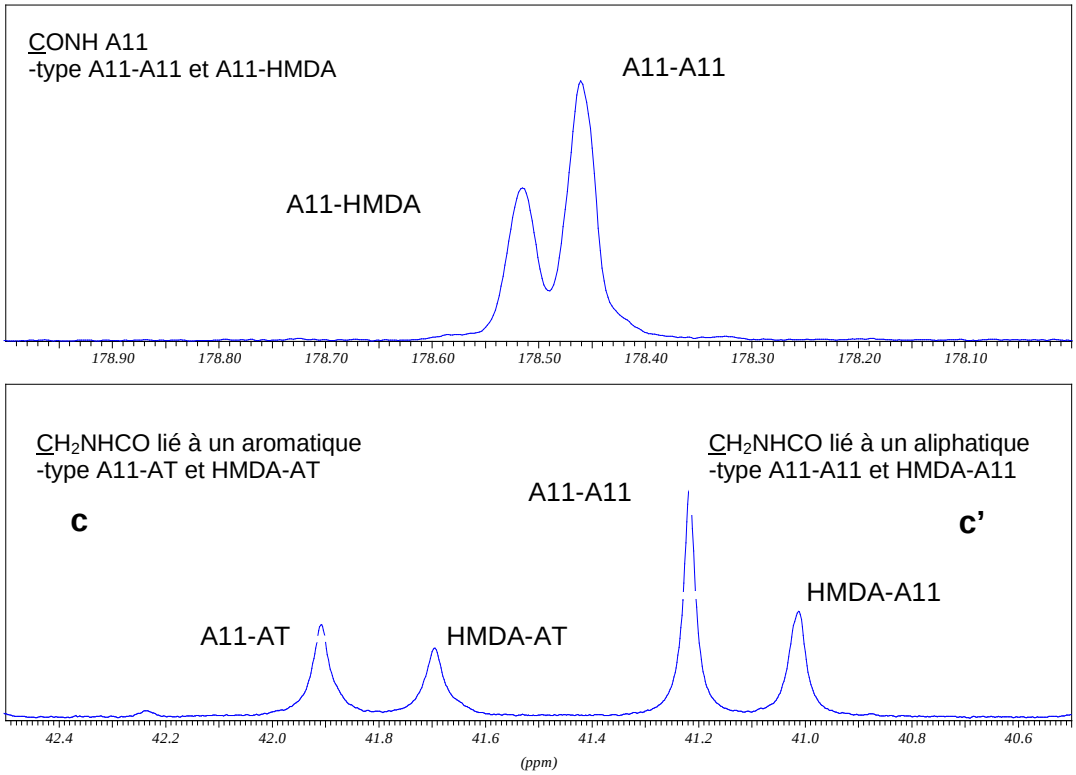


Figure II- 21 Déplacements chimiques des carbonyles aliphatiques et du méthylène en α de la fonction amide en fonction de leur environnement pour un copolyamide 11/6.T (1/0,35)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

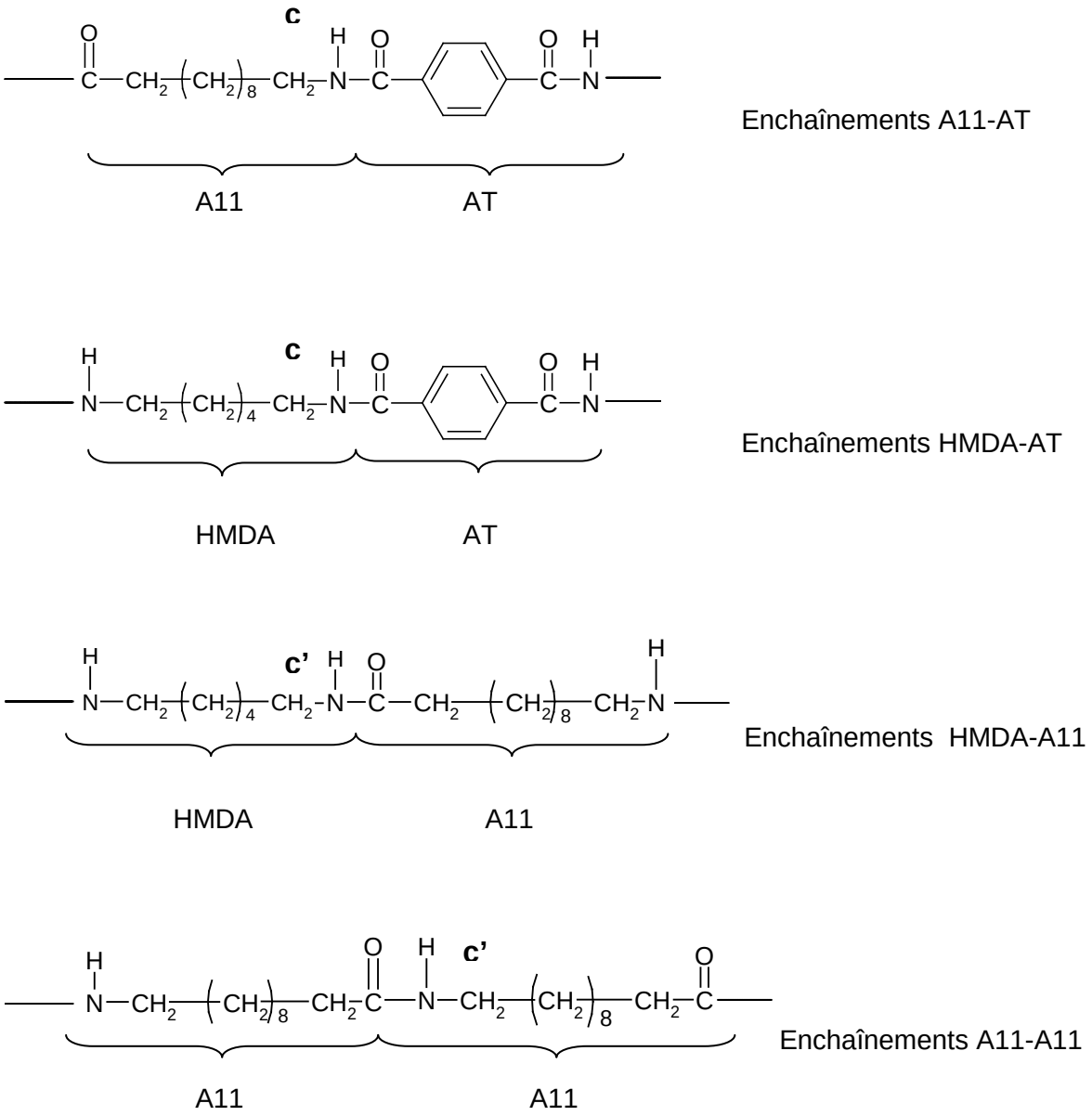


Figure II- 22 Enchaînements possibles pour le cas d'un $\underline{C}H_2NHCO$ au sein d'un polyamide 11/6.T

Sur le spectre de RMN du ^{13}C, il est observé deux signaux à 41,1 ppm pour les groupements de type $\underline{C}H_2NHCO$ aliphatique attribuables aux enchaînements de type A11-A11 et HMDA-A11, deux signaux à 41,8 ppm pour les groupements de type $\underline{C}H_2NHCO$ lié à un aromatique attribuables aux enchaînements de type A11-AT et HMDA-AT, deux signaux vers 178,5 ppm pour les carbones de la fonction amide $\underline{C}ONH$ aliphatiques attribuables aux enchaînements de type A11-AT et A11-HMDA.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3.4.1. Répartition des monomères

A partir de l'intensité des raies de type A11-A11, A11-HMDA, A11-AT, HMDA-AT obtenu par déconvolution, il est possible de remonter à la répartition des motifs répétitifs des monomères.

La répartition des motifs répétitifs des monomères est obtenue en regardant quel est le pourcentage de groupements NH_2 de type A11 ou HMDA ayant réagi avec l'A11 ou l'AT et de la même façon, le pourcentage de groupements COOH de type A11 ou AT ayant réagi avec l'A11 ou l'HMDA.
D'abord, on suppose une réactivité équivalente pour tous les composés. Ensuite, il est considéré que l'HMDA contient 2 fonctions réactives NH_2 par rapport à l'amino 11 qui n'en contient qu'un seul. De même, l'AT contient 2 fonctions réactives COOH par rapport à l'amino 11 qui n'en contient qu'un seul. Il est alors possible d'estimer les ratios de motifs A11-A11/HMDA-A11 (Figure II- 22) et A11-AT/HMDA-AT (Figure II- 22) de manière théorique.

- *Calculs des proportions théoriques pour un copolyamide 11/6.T de composition 1/0,35*

Tout d'abord, on veut exprimer les enchaînements A11-A11 par rapport à HMDA-A11. On va chercher avec quelle probabilité une fonction COOH provenant de l'A11 va réagir soit avec un NH_2 de l'A11, soit avec un NH_2 de l'HMDA.

Ainsi, on exprime :

$$\text{A11-HMDA} = \frac{2 * \text{HMDA}}{A_{11} + 2 * \text{HMDA}} = 41\ \% \text{ et on en déduit A11-A11} = 100 - (\text{A11-HMDA}) = 59\%$$

→ **A11-A11 / HMDA-A11= 59% / 41%**

Ensuite, on veut exprimer les enchaînements A11-AT par rapport à HMDA-AT. On va donc chercher avec quelle probabilité une fonction COOH provenant de l'AT va réagir avec soit un NH_2 de l'A11, soit avec un NH_2 de l'HMDA.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ainsi, on en déduit :

A11-AT = $\frac{A_{11}}{A_{11} + 2 * AT}$ = 59 % et on en déduit HMDA-AT = 100 – (A11-AT) = 41%

A11-AT / HMDA-AT= 59% / 41%

Pour les autres copolyamides 11/6.T de composition différente, le calcul s'effectue de la même façon.

Tableau II- 14 Répartition des motifs répétitifs des monomères pour des copolyamides 11/6.T

Composition molaire en 11/6.T	Répartition des motifs répétitifs en % suivant les enchaînements			
	A11-A11	A11-HMDA	A11-AT	HMDA-AT
1/0,35 *théorie*	61 *59*	39 *41*	55 *59*	45 *41*
1/0,70	45 *42*	55 *58*	40 *42*	60 *58*
1/1,3	27 *28*	73 *72*	27 *28*	73 *72*
1/1,3	28 *28*	72 *72*	28 *28*	72 *72*

Remarque: Les pourcentages décrits dans le tableau sont obtenus par déconvolution des pics présentés à la Figure II- 21 à l'aide du logiciel de traitement TopSpin. Les proportions sont directement données en pourcentage.

Il est mis en évidence que les différents enchaînements déterminés sont en accord avec la théorie. D'après les résultats obtenus, il semble que le copolymère obtenu est un copolymère statistique. En effet, les enchaînements A11-A11 sont du même ordre de grandeur que les enchaînements A11-AT. Ainsi, l'analyse RMN met en avant l'équiréactivité des monomères.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3.5. Conclusion

Juste après une synthèse, une mesure de la viscosité réduite peut donner une première information sur le déroulement de la réaction au sein du réacteur.
Ces résultats sont purement indicatifs car ils ne permettent pas de déterminer de manière précise la masse molaire moyenne en poids atteinte. La corrélation avec la RMN se fera par la suite. En revanche, la masse molaire moyenne en nombre “vraie” peut être déterminée par RMN.
Les mesures de viscosités donnent donc la première information rapide après la synthèse et ont permis d’améliorer le mode opératoire.

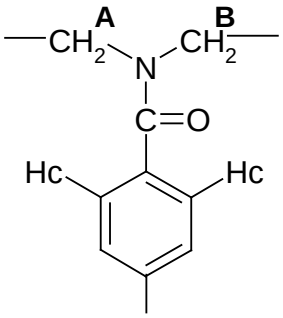
II.2.4. Réactions secondaires

Lors de la polycondensation, des réactions secondaires peuvent avoir lieu et peuvent être totalement différentes de la réaction principale. De plus, la synthèse est réalisée à de hautes températures qui peuvent entraîner des branchements ou décomposition.

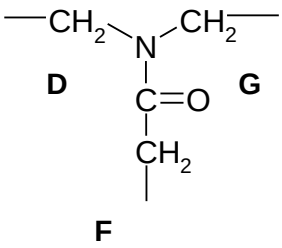
II.2.4.1. Analyse RMN

L’analyse RMN permet de mettre en évidence la présence de branchements au sein du polyamide.
La mise en évidence des réactions parasites se formant au cours de la synthèse a lieu par l’apparition de signaux supplémentaires sur le spectre RMN. En fonction du déplacement chimique, il est possible d’établir l’identification des fonctions responsables de ces signaux. Les fonctions supplémentaires observées sont du type amide tertiaire aliphatique ou aromatique ou des fins de chaînes nitriles. Cependant, en observant les différents spectres RMN correspondant à l’évolution du taux de 6.T, il a été mis en évidence que ces fonctions apparaissent pour des compositions importantes en 6.T.

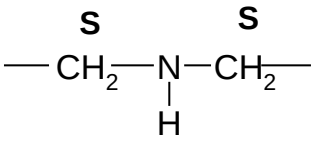
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés



Amide Tertiaire Aromatique



Amide Tertiaire Aliphatique



Amine secondaire

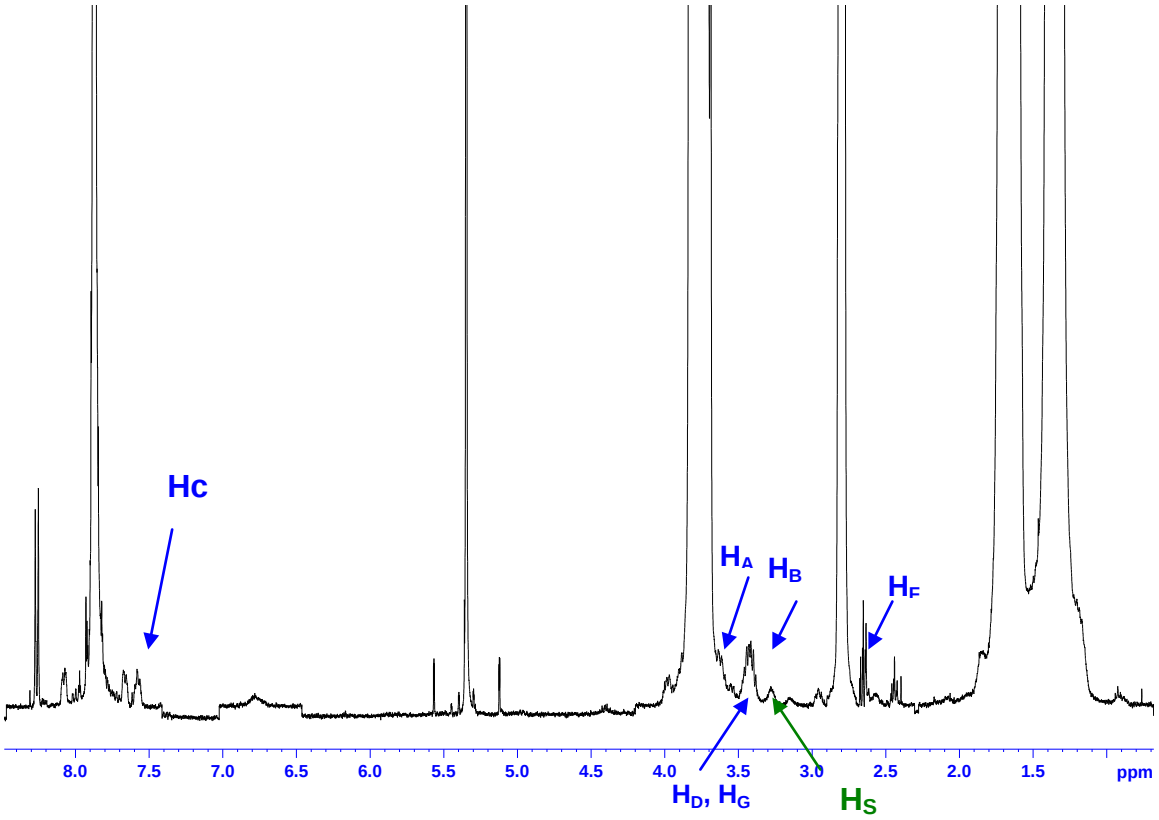


Figure II- 23 Spectre d'un copolyamide 11/6.T N-trifluoroacétylé de composition 1/1,3 dans le CD_2Cl_2

Les différentes fonctions caractéristiques des réactions parasites s'identifient difficilement. Elles correspondent à des signaux peu intenses et apparaissent aux mêmes déplacements chimiques que d'autres fonctions. Leur teneur va être difficile à observer.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 15 Tableau récapitulatif des déplacements chimiques concernant les réactions secondaires

	Fonction	Déplacement chimique (ppm)
H_A	Amide tertiaire aromatique	3,7
H_B	Amide tertiaire aromatique	3,4
H_C	Proton aromatique – amide tertiaire	7,6
H_D	Amide tertiaire aliphatique	3,4
H_F	Amide tertiaire aliphatique	2,65
H_G	Amide tertiaire aliphatique	3,4
H_S	Amine secondaire	3,25

Tableau II- 16 Détermination du pourcentage d'amide tertiaire présent au sein de différents copolyamides 11/6.T

Composition molaire en 11/6.T	T° de synthèse Temps de synthèse	% amide tertiaire aliphatique	% amide tertiaire aromatique
1/0,70 (B)	40 min à 330°C	Non dosable	0,29
1/0,70 (D)	40 min à 330°C	/	0,59
1/0,70 (C)	40 min à 330°C	0,30	0,29
1/1	45 min à 350°C	0,83	1,15
1/1,3	60 min à 350°C	2,24	1,96

Dans le cas de l'échantillon 11/6.T de composition 1/1,3, les taux mesurés d'amide tertiaire sont importants. Il est constaté que plus le taux de 6.T augmente et plus les fonctions caractéristiques de réactions secondaires apparaissent. Les synthèses dont les taux sont supérieurs à 1/1,1 sont effectuées à des températures élevées (350°C) pour tenter de résoudre un problème de solubilité du mélange en début de synthèse où l'acide téréphtalique est présent en grandes proportions. De plus, cela peut expliquer la formation des terminaisons nitriles comme le montre la Figure II- 24. En effet, l'analyse RMN a aussi mis en valeur la présence de groupements CH_2 en α d'une fonction nitrile. Une raie apparaissant vers 2,35 ppm peut correspondre à la présence de ces groupements. Egalement vers 8 ppm, il est mis en évidence l'apparition d'un doublet qui pourrait correspondre aux protons aromatiques en α de la fonction nitrile.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

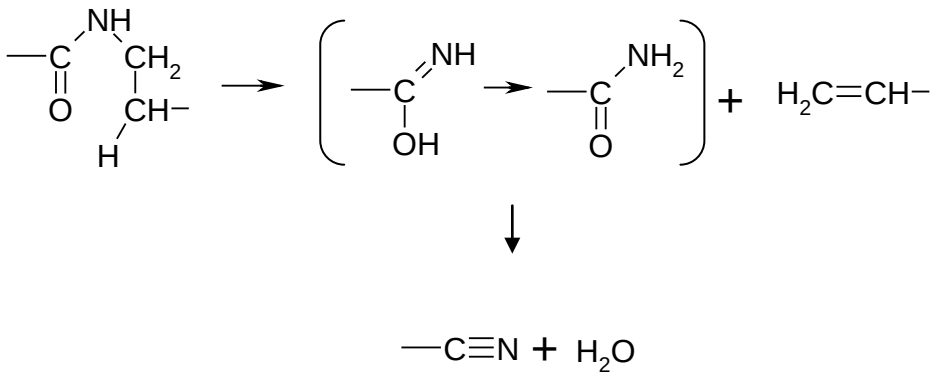


Figure II- 24 Formation des groupements nitriles lors de dégradation pendant la synthèse [BAI58]

La formation de terminaisons nitrile va agir comme limiteurs de chaînes et freiner la polymérisation. L'analyse RMN donne des informations sur la présence de ces fonctions nitriles mais il pourra être intéressant de confirmer avec l'aide d'une autre technique d'analyse. En effet, l'analyse infrarouge permet de mettre en évidence les fonctions nitriles car elles apparaissent vers 2200 cm^{-1} qui est une zone dépourvue de pics caractéristiques d'un polyamide. Cette étude est développée dans le chapitre IV.

Ainsi, l'analyse RMN permet de mettre en évidence des fonctions caractéristiques des réactions secondaires qui ont eu lieu pendant la synthèse. En effet, l'identification de fonctions nitriles a été possible. En revanche, des groupements vinyliques dont la possible présence a été évoquée n'ont pas été identifiés. Ces réactions parasites apparaissent à de hautes températures et peuvent être le résultat de dégradation. A partir des résultats obtenus, il est possible de voir une influence de la température ainsi qu'une influence du temps de synthèse sur le taux de nitriles ou d'amides mesuré au sein du copolyamide.

II.3. Caractérisation thermique

Dans le cahier des charges établi au début de l'étude, l'un des aspects importants de ces nouveaux matériaux polyamides est une haute température d'utilisation. La caractérisation thermique de ces copolyamides va donc être la deuxième étape importante.

II.3.1. Température de transition vitreuse

L'apparition d'une transition vitreuse nécessite toujours la présence d'un taux suffisant de désordre dans la structure moléculaire du matériau. La transition est très sensible aux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

variations dans les interactions moléculaires. Son étude va donc permettre de déterminer les différences structurelles ou les changements dans le matériau.

II.3.1.1. Influence de l'ajout de 6.T sur la transition vitreuse du PA 11/6.T

Les comonomères présents dans les chaînes de copolymères influencent localement la mobilité des segments PA 11 de la chaîne et donc la transition vitreuse (Tg).

La courbe d'évolution de la Tg mesurée sur les échantillons de copolyamides 11/6.T semi-cristallins en fonction de la fraction massique de 6.T ajoutée est présentée dans la Figure II-25.

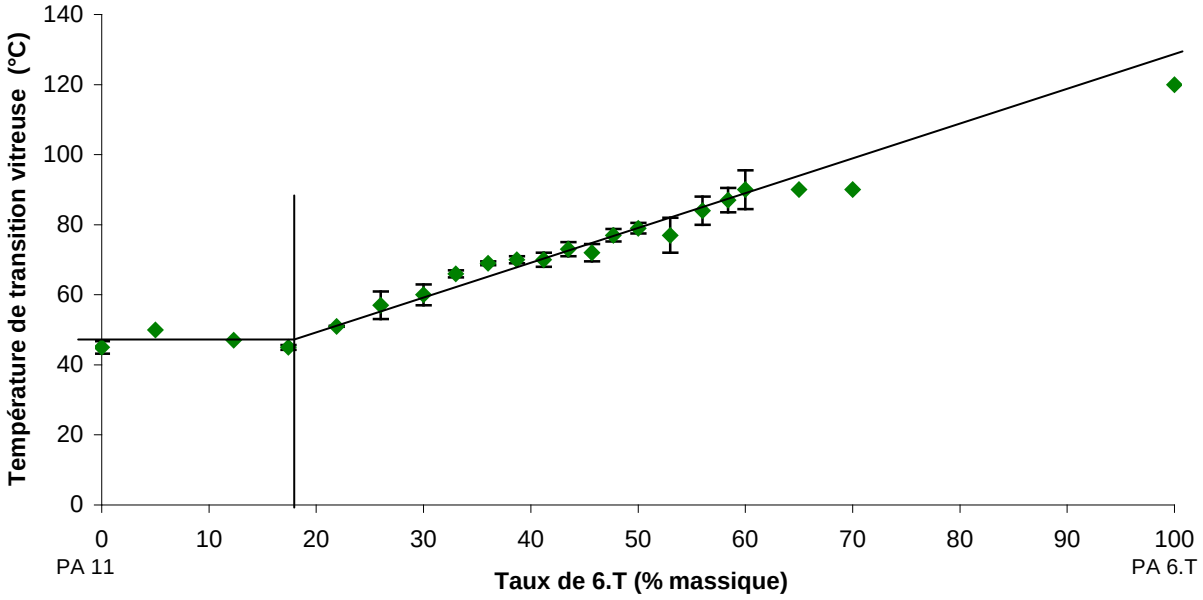


Figure II- 25 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'ajout de 6.T (%massique)

Pour de faibles taux de 6.T (entre 0% et 23% en masse), un palier est observé entre 45°C et 50°C. La proportion de 6.T est présente en trop faibles quantités pour influencer le comportement du copolyamide 11/6.T qui est proche de celui du polyamide 11 (Tg = 45°C). La fin de ce palier va correspondre au début de l'absence de phase cristalline observée dans l'évolution des températures de fusion et de cristallisation. Ensuite, la Tg augmente progressivement en fonction de l'ajout de 6.T. On va introduire des groupements aromatiques qui sont le plus efficace rigidifieur de chaîne. Il est donc normal d'observer cette progression. La proportion de 6.T devient prépondérante au sein du copolyamide 11/6.T par rapport au polyamide 11 et ainsi le comportement cristallin du copolyamide va se rapprocher

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

du polyamide 6.T. Pour un ajout de 70% de 6.T, la Tg obtenue est de 90°C. De plus, elle évolue entre la Tg du PA 11 (45°C) et celle du PA 6.T synthétisé au sein du laboratoire qui est de 120°C.

Remarque: La température de transition vitreuse du PA 6.T obtenu au laboratoire est 120°C. D'après la littérature, cette température est plutôt de l'ordre de 140°C. En raison des températures élevées de synthèses nécessaires, la réaction s'est faite difficilement, la masse moléculaire du polymère n'a pas pu augmenter. Ainsi, la Tg peut être plus faible en fonction du Mn. Elle suit la relation suivante:

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K}{\overline{Mn}}$$

Cependant, la masse molaire moyenne en nombre n'a pas pu être mesurée car le PA 6.T n'a pas pu être solubilisé pour les analyses SEC ou RMN.

Comme une grande stabilité dimensionnelle est souhaitée, il va donc être intéressant d'étudier la cristallinité d'abord par DSC mais également par diffraction des rayons X.

II.3.2. Températures de fusion et de cristallisation

II.3.2.1. Fusion et cristallisation

Les températures caractéristiques ainsi que le taux de cristallinité des copolyamides obtenus sont déterminés à partir des mesures thermiques réalisées sur un calorimètre TA Instruments Q10 sous balayage d'azote. Les températures de cristallisation et de fusion sont relevées au maximum du pic, les enthalpies sont déterminées en intégrant les pics et la température de transition vitreuse est déterminée au point milieu.

Le cycle de température suivant est réalisé sur des échantillons de 3-7 mg environ :

- Première montée en température : 0°C – 350°C à 20°C/min
- Descente en température : 350°C - 0°C à 20°C/min
- Seconde montée en température : 0°C – 350°C à 20°C/min

Les phénomènes qui se produisent lors de ce cycle de température sont décrits dans la Figure II- 26.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

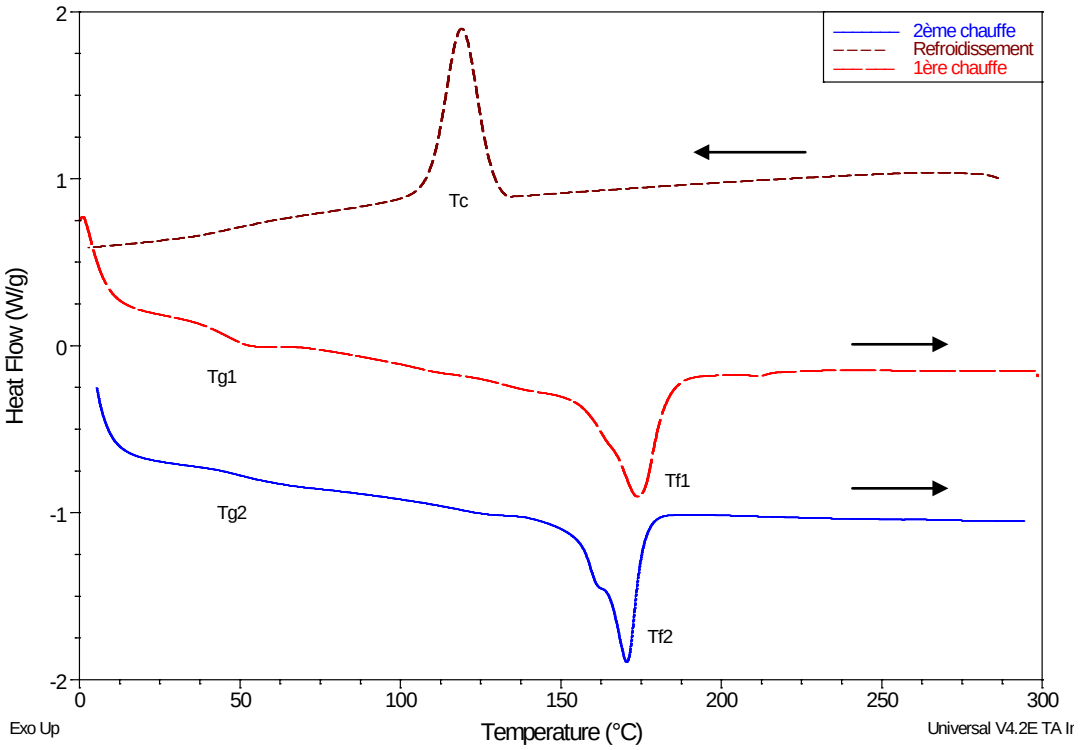


Figure II- 26 Courbes typiques de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour un PA 11/6.T (1/0,1)

Lors de la première montée en température sont mesurées la température de fusion Tf_1 et l'enthalpie de fusion ΔH_{f1} de l'échantillon. La première montée sert à effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Lors de la descente en température, les grandeurs qui nous intéressent sont la température de cristallisation au refroidissement Tc et son enthalpie ΔH_c. Le taux de cristallinité χ_c (ou fraction massique de la phase cristalline) initial du polymère est obtenu par le calcul suivant:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f-\text{cristal pur}}} \times 100$$

Avec $\Delta H_{f\text{-cristal pur}}$ correspondant à l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait. Par exemple, pour le cas du PA 11, $\Delta H_{f\text{-cristal pur}}$ = 226 J/g [GOG79]. Seulement, notre système dépend des deux composés présents qui sont le PA 11 et le PA 6.T, le calcul du taux de cristallinité ne sera donc pas correct en utilisant cette formule mais donnera un ordre de grandeur.

Les facteurs influençant Tg et Tf sont la plupart du temps identiques même s'ils n'agissent pas dans les mêmes proportions sur les deux températures. Dans le paragraphe suivant, l'influence de ces facteurs sera traitée mais uniquement du point de vue de la Tg. Il ne faut

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

cependant pas perdre de vue que ces mêmes facteurs influenceront dans le même sens la température de fusion mais dans des proportions différentes.

II.3.2.2. Influence du taux de 6.T sur la température de fusion et la température de cristallisation du copolyamide

Le polyamide 11 va servir de base. Par la suite, l'hexaméthylène diamine sera ajoutée ainsi que l'acide téréphtalique pour obtenir le PA 11/6.T. L'intérêt va donc être de faire varier le taux de 6.T et de voir son influence sur les caractéristiques thermiques des copolyamides obtenus.

II.3.2.2.1. Influence générale

Les courbes d'évolution de la Tf et la Tc mesurées sur les copolyamides 11/6.T en fonction de la fraction massique de 6.T sont présentées en Figure II- 27 et en Figure II- 29.

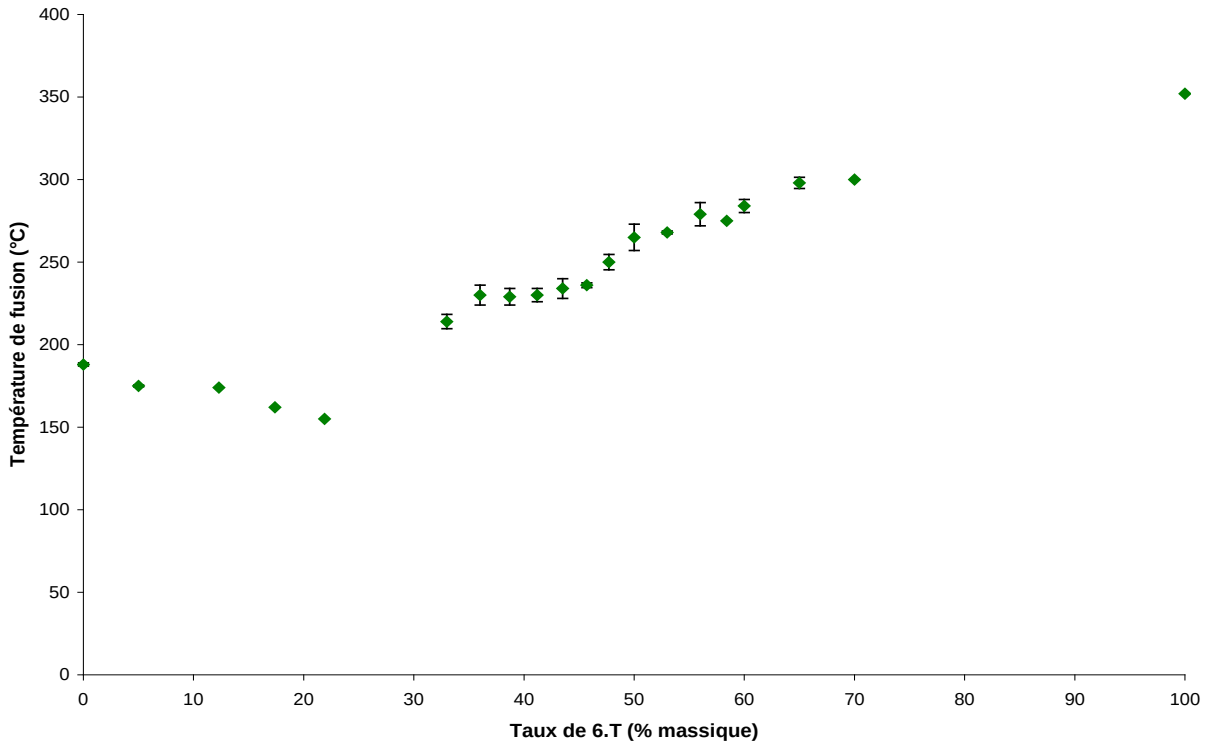


Figure II- 27 Evolution de la température de fusion des copolyamides 11/6.T en fonction du taux massique de 6.T

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

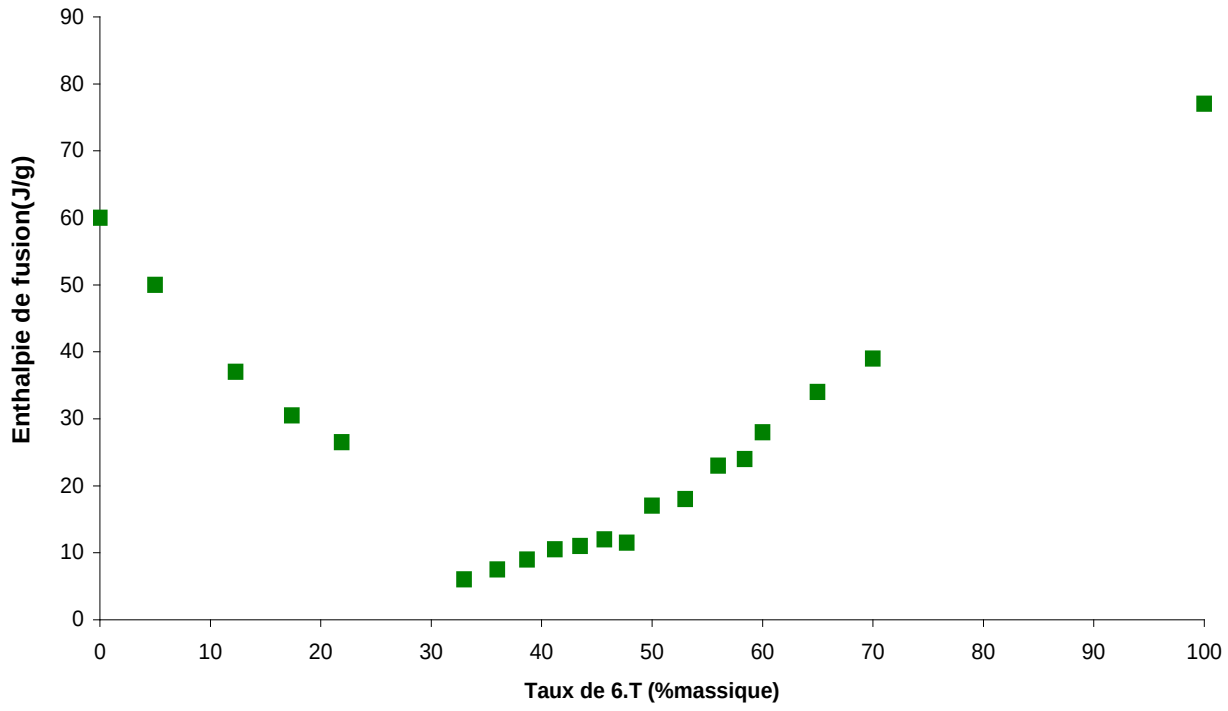


Figure II- 28 Evolution de l'enthalpie de fusion mesurée en seconde chauffe en fonction du taux de 6.T

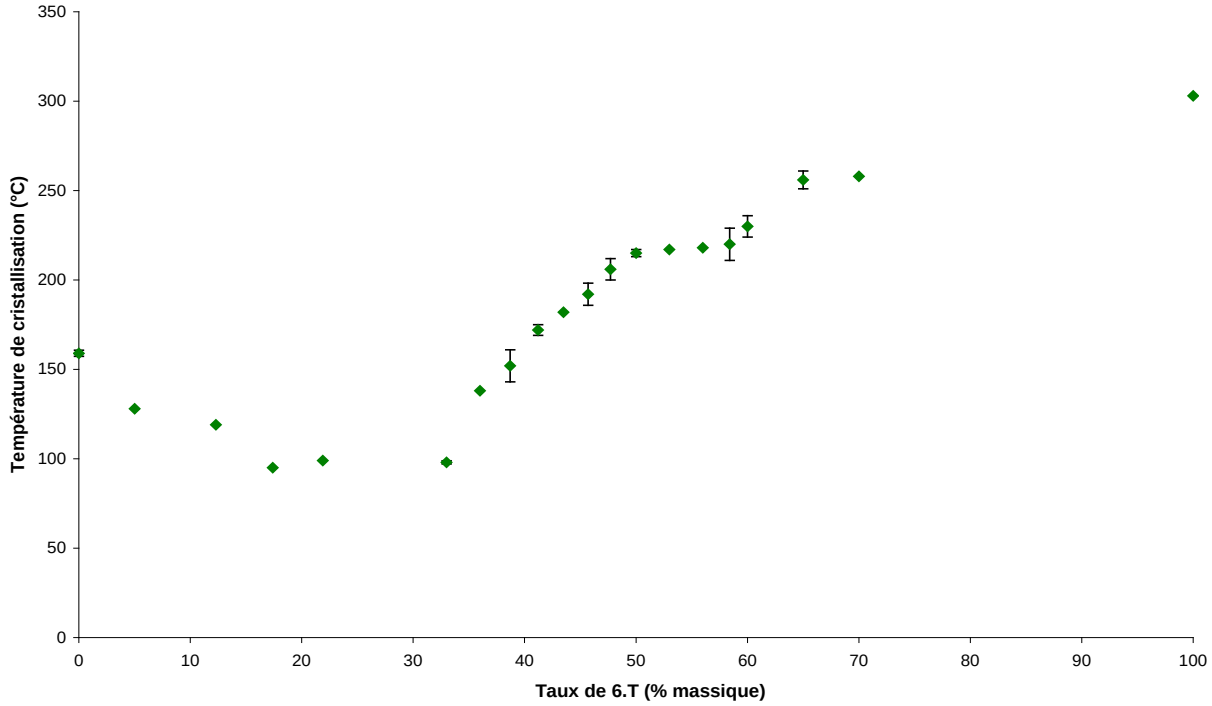


Figure II- 29 Evolution de la température de cristallisation des copolyamides 11/6.T en fonction du taux massique de 6.T

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les deux homopolymères PA 11 et PA 6.T ont des points de fusion de 190 et 360°C respectivement, conformément à ce qui est décrit dans la littérature [KOH95]. L'augmentation jusqu'à 23 % du taux de 6.T se traduit par une diminution linéaire de Tf et Tc. Les plus faibles valeurs sont Tf = 150°C et Tc = 100°C pour 23 % massique de 6.T.
Entre 0 et 23 %, la diminution de la température de fusion est en accord avec la formation de PA 6.T minoritaire dans la structure cristalline de PA 11. Il agit comme des impuretés empêchant la formation de la structure cristalline majoritaire. Entre 23% et 33% de 6.T, on observe une phase amorphe. Un certain nombre d'irrégularités continue d'intervenir au sein de la chaîne polymère avec l'augmentation du taux de 6.T et a un effet négatif sur la structure cristalline.
Au-delà de 33% en 6.T, la température de fusion et de cristallisation augmentent de nouveau avec le taux de 6.T introduit dans le copolymère. Des séquences plus longues de 6.T commencent à se former. Les séquences de PA 11 agissent alors comme des défauts lors de la formation de la structure cristalline du PA 6.T. Cet effet est réduit au fur et à mesure que le taux de 6.T augmente. Les températures de fusion augmentent de 220°C pour 33 %m PA 6.T à 310°C pour 70 %m de PA 6.T. De plus, les températures de cristallisation augmentent de 100°C pour 33 %m PA 6.T à 260°C pour 70 %m de PA 6.T. Cela confirme que la formation des cristallites de PA 6.T joue un rôle important dans la structure du copolymère 11/6.T et a une influence sur les propriétés thermiques.

II.3.2.2.2. Influence du taux de 6.T entre 0% et 25% (%massique)

Au delà de l'évolution des valeurs des températures de fusion et de cristallisation, il est possible d'observer l'influence de l'ajout de 6.T en analysant les thermogrammes. Ainsi, plus le taux de 6.T augmente, plus il y a gène de la cristallisation du polymère et donc également influence sur le point de fusion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

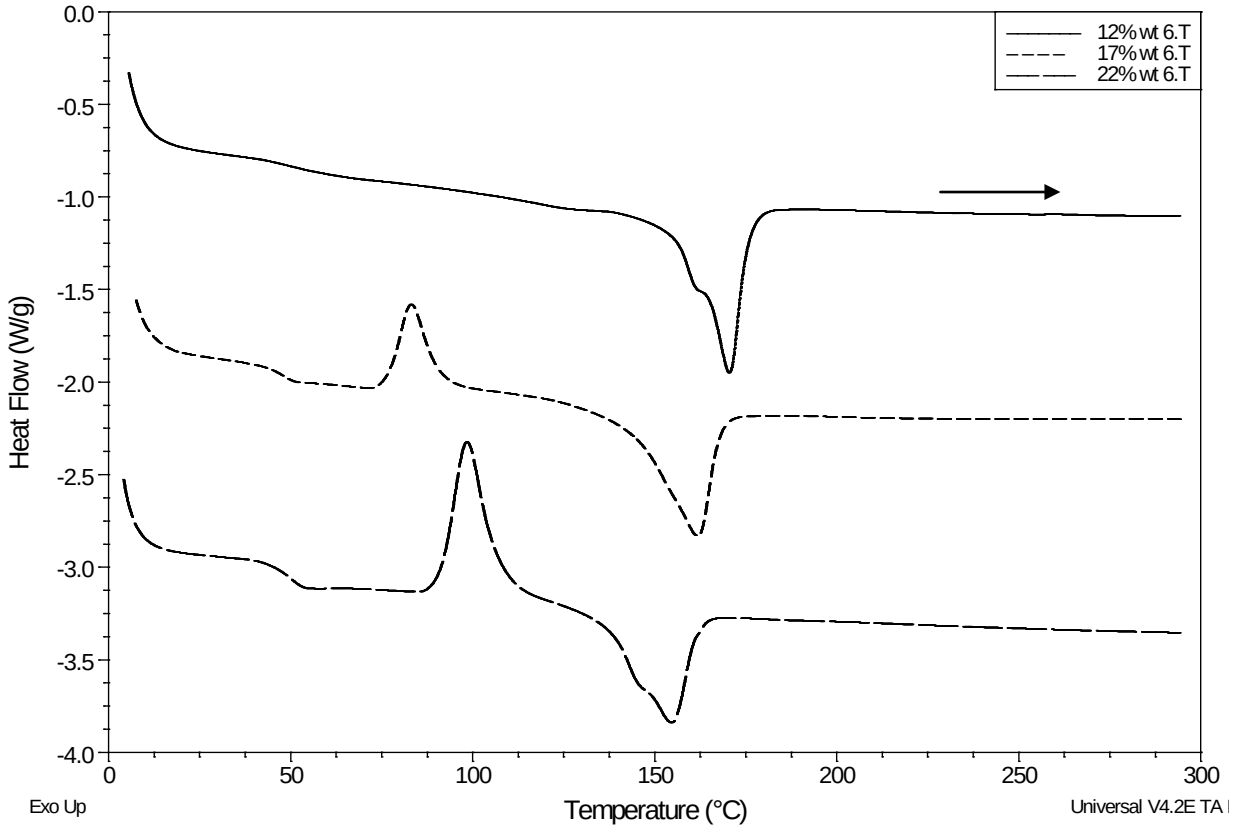


Figure II- 30 Courbes de seconde chauffe des thermogrammes de PA 11/6.T contenant 12, 17 et 22 %m de 6.T

Une nette évolution au niveau des thermogrammes est visible en observant une diminution de la température de fusion avec l'augmentation du taux de 6.T. La seconde chauffe apporte alors plus d'informations car il y a un phénomène de cristallisation puis de fusion avec l'augmentation du taux de 6.T. [MET00] Les copolymères « cristallisant mal » forment un état vitreux solide lors du refroidissement. De tels échantillons peuvent alors cristalliser lorsque la température augmente au dessus de la température de transition vitreuse (dévitrification, cristallisation à froid). Si la température augmente toujours, il se produit des transformations polymorphiques (pic endothermique) puis la phase solide formée fond. Il sera intéressant de compléter ces résultats par des analyses de diffraction des rayons X.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.3.2.2.3. Influence du taux de 6.T entre 25% et 35% (%massique)

Cette zone représente la zone où la structure cristalline du PA 11 rentre en compétition avec celle du 6.T. Le taux de 6.T commence à devenir plus important pour empêcher qu'ils co-cristallisent.

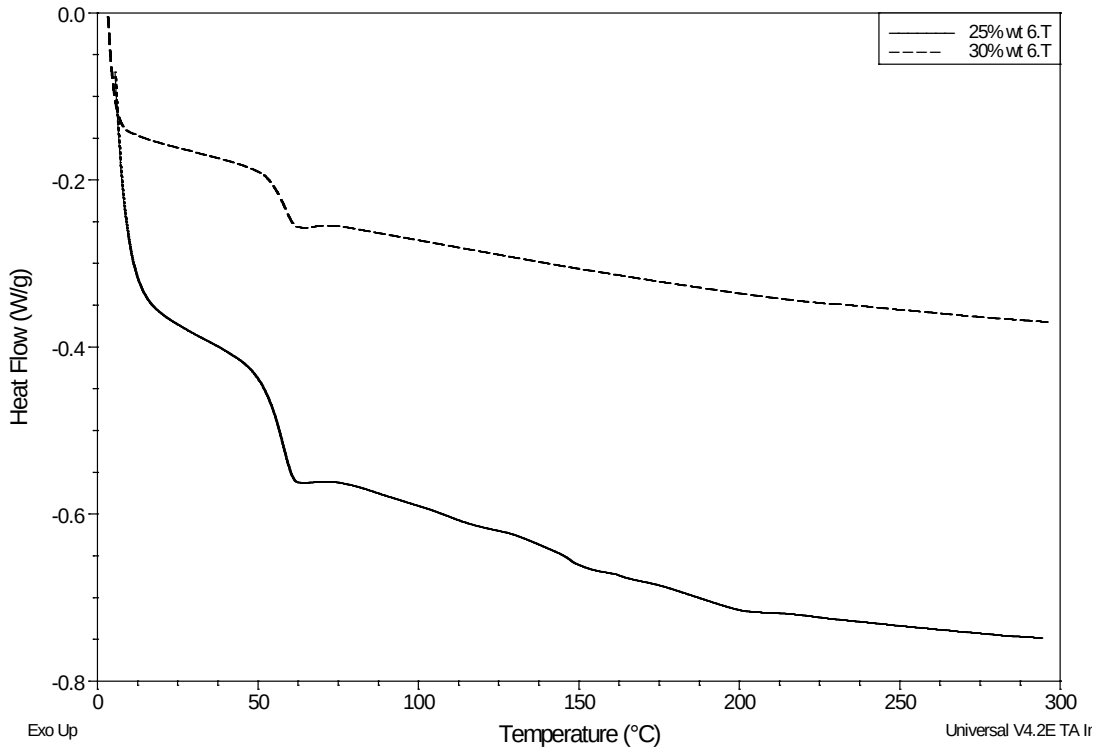


Figure II- 31 Courbes de seconde chauffe des thermogrammes de PA 11/6.T contenant 25 et 30 %m de 6.T

Sur la Figure II- 31, aucun pic de fusion n'est observé en seconde chauffe, caractéristique d'un comportement amorphe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.3.2.2.4. Influence du taux de 6.T au-delà de 35% (%massique)

A partir de 35 %m de 6.T, les températures de fusion et de cristallisation des copolyamides 11/6.T augmentent progressivement. Les séquences de PA 11 agissent alors comme des défauts lors de la formation de la structure cristalline du PA 6.T. Cet effet est réduit au fur et à mesure que le taux de 6.T augmente.

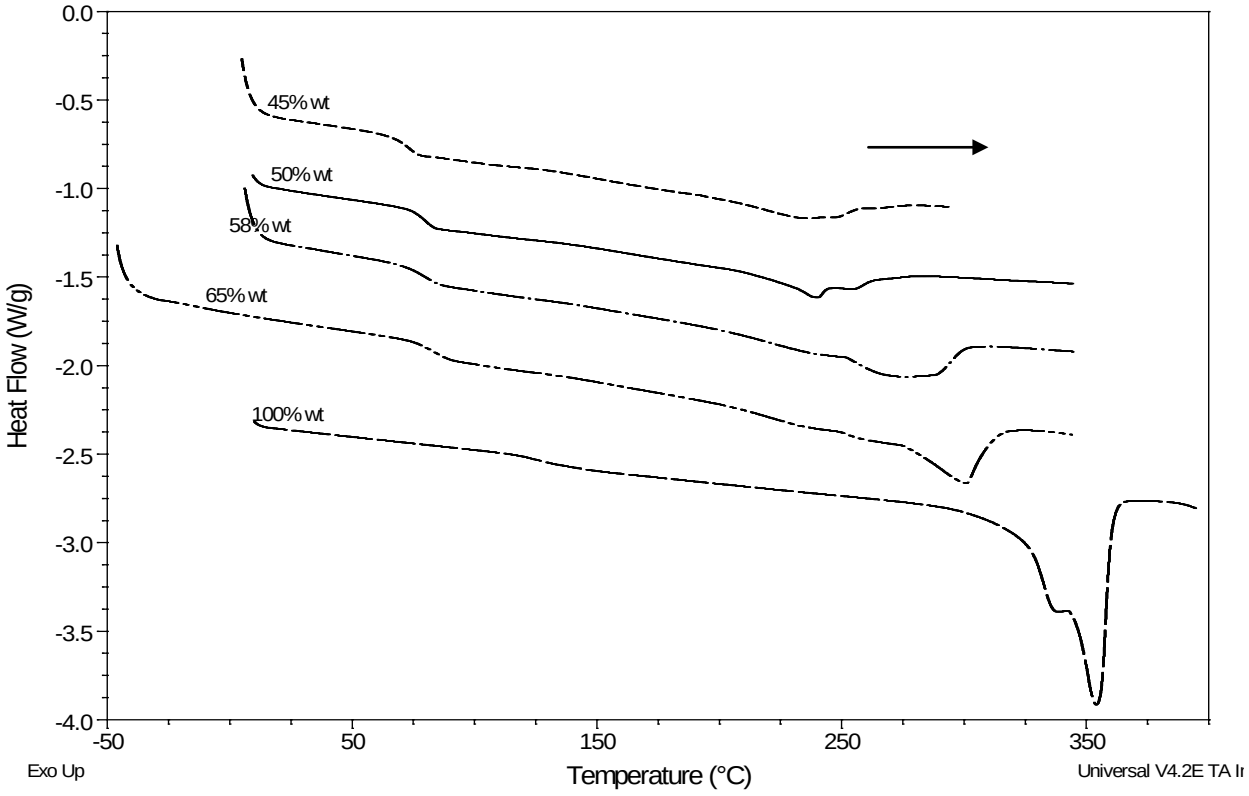


Figure II- 32 Courbes de seconde chauffe des thermogrammes de PA 11/6.T contenant de 45 %m à 100 %m de 6.T

Au vu des résultats obtenus pour les températures de fusion et de cristallisation et pour les températures de transition, il est possible de cibler les compositions qui nous intéressent dans le but de rester fidèle au cahier des charges. En effet, l'intérêt est d'obtenir une température de fusion élevée avec des produits dont la chaîne reste flexible. Avec des Tg de l'ordre de 90°C, les produits vont être fragiles. Par la suite, l'étude sera centrée sur l'abaissement de la Tg des polyamides synthétisés tout en garantissant une température de fusion supérieure à 300°C avec une grande stabilité dimensionnelle.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Au-delà d'augmenter les températures de fusion et de cristallisation ce qui est réalisé en ajoutant en majorité du 6.T, il est également intéressant de regarder l'évolution de la cristallinité par les mesures en DSC mais aussi par la diffraction des rayons X.

II.3.3. Etude de la cristallinité

La cristallisation des polymères est un paramètre important car les propriétés mécaniques, optiques, électriques dépendent non seulement de la quantité totale de matière cristallisée mais aussi de la forme et de la dimension des cristallites. Dans le cas des polymères linéaires, ils sont fortement cristallins dû à la présence des liaisons hydrogène et ils doivent leur excellent comportement mécanique à cet état. La rupture en traction, les modules d'élasticité et de cisaillement, la dureté augmentent avec le taux de cristallinité. La cristallinité maximale qui peut être obtenue varie avec la nature du motif polyamide. Les propriétés dépendent de la structure. Il est donc important de l'étudier.

II.3.3.1. Par analyse thermique (DSC)

L'analyse thermique est une technique qui permet d'obtenir rapidement une estimation du taux de cristallinité à partir de l'enthalpie de fusion calculée pendant un cycle de chauffe. Cependant, il est nécessaire de connaître l'enthalpie de fusion du cristal pur puisqu'elle intervient dans le calcul.
Or, dans le cas des copolyamides 11/6.T, il intervient plusieurs composés. Il va donc être difficile d'appliquer la formule précédente dans ce cas.
L'analyse thermique ne permettra donc pas d'obtenir des informations sur la cristallinité en ne considérant que cette technique. Il sera peut-être possible de la corréler avec une autre technique.

II.3.3.2. Par diffraction des rayons X

[KOH95] Un polyamide semi-cristallin est considéré comme un système à deux phases : une partie cristalline et une partie amorphe. Le modèle de diffraction d'un polyamide totalement amorphe est un halo large et diffus avec une intensité maximale à 22°. En opposé, le modèle pour un polyamide cristallin est une série de pics de diffraction fins, chacun correspondant à un plan de diffraction. Le diffractogramme d'un semi cristallin consiste en l'obtention d'un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

halo amorphe qui surmonte des pics plus ou moins fins provenant des parties cristallines. Il est ainsi possible de remonter jusqu'au taux de cristallinité.
De plus, il est important de préciser qu'aucune référence RX correspondant à un copolyamide 11/6.T n'a été trouvée dans la littérature. L'étape importante dans la mesure de la cristallinité va donc être la séparation entre le halo amorphe et les pics cristallins. Cela peut s'avérer difficile notamment dans le cas de polyamides faiblement cristallins car il n'existe pas de méthode préétablie.

Des analyses de diffraction des rayons X ont été faites pour déterminer le taux de cristallinité des copolyamides obtenus par synthèse en tube de verres.
Les analyses ont été réalisées sur des produits broyés (cryobroyeur) sous forme de poudre.

- *1ère étape : analyse sur les échantillons sortis du réacteur tube de verre* Les échantillons ont été analysés sans subir aucun traitement thermique. Il s'agit d'échantillons « brut » sortis du réacteur tube de verre où ils ont refroidi lentement sous balayage d'azote.

Quatre échantillons ont été analysés dans le but d'obtenir le taux de cristallinité.

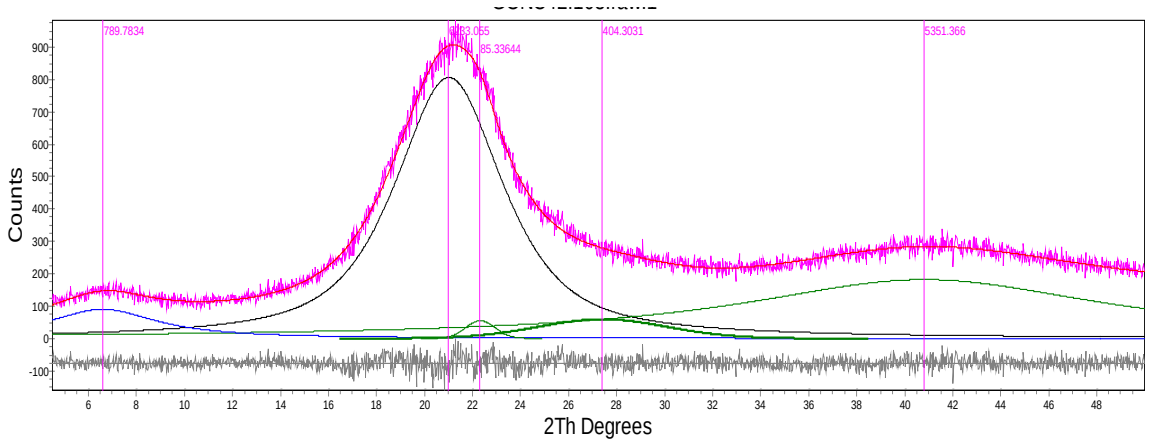


Figure II- 33 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/0,20

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

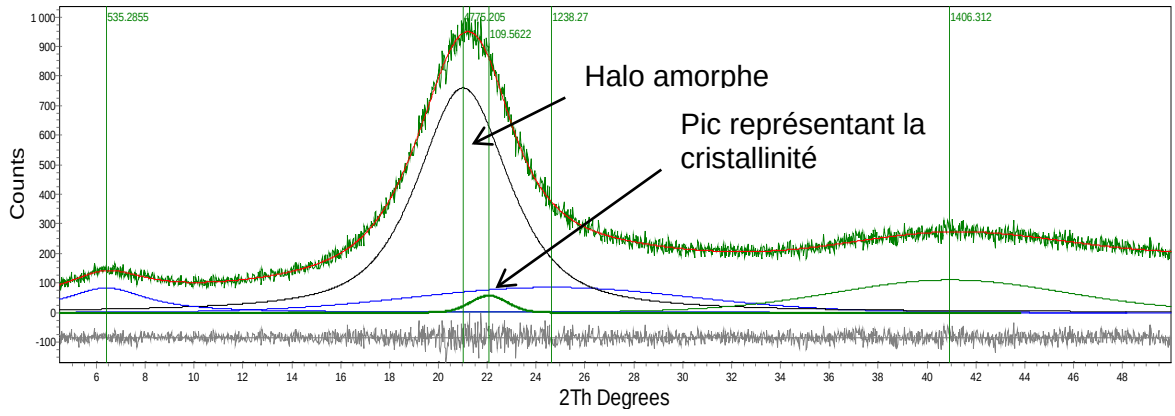


Figure II- 34 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/0,35

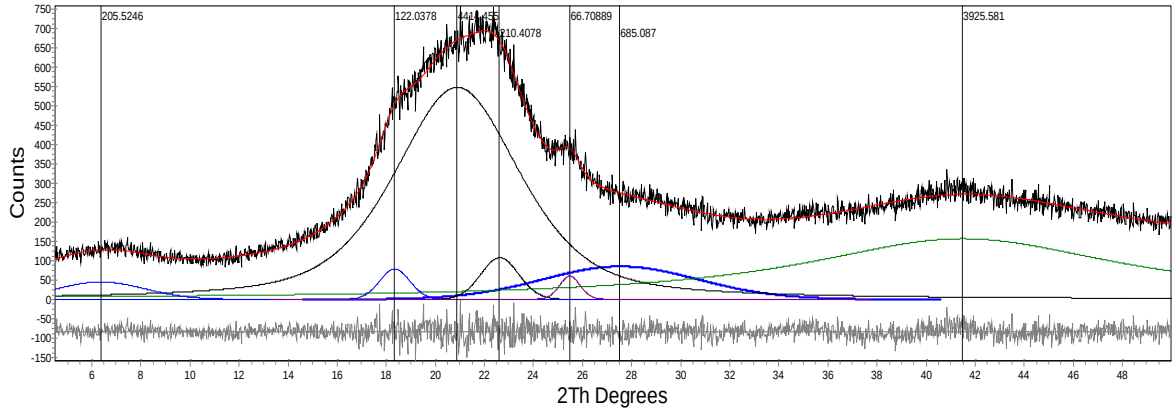


Figure II- 35 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/1

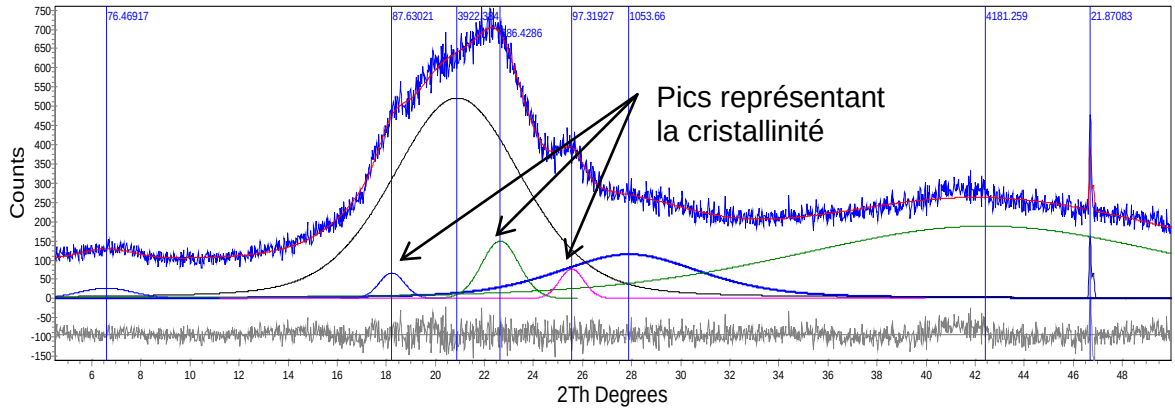


Figure II- 36 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Comme cela était attendu, un halo amorphe est observé surmontant et donc cachant les pics cristallins. Grâce à un logiciel qui permet de faire de la déconvolution, il est possible d'observer les pics cristallins sous le grand halo.
Cependant, au vu des deux spectres de la Figure II- 33 à la Figure II- 36, peu de pics pouvant être cristallins sont obtenus. Un rappel des caractéristiques des échantillons analysés est fait dans le tableau suivant.

Tableau II- 17 Caractéristiques des échantillons analysés en DRX

Composition molaire de 11/6.T	Analyse thermique (DSC)			η_{red} (mL/g)
	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	
PA 11	190	160	/	140
1/0,20	158	98	51	123
1/0,35	150	/	44	85
1/1	270	215	82	226
1/1,3	300	253	90	113

Les températures de fusion et de transition vitreuse sont mesurées lors de la première chauffe pour représenter au maximum l'échantillon sorti directement du réacteur en verre. La température de cristallisation est mesurée pendant le refroidissement.

Ainsi, à partir des diffractogrammes, il est possible d'en déduire le taux de cristallinité χ_c avec la formule suivante:

$$\chi_c = \frac{C}{A+C} \times 100 \text{ en \%}$$

Avec C= somme de l'aire des pics représentant la cristallinité et A= somme de l'aire des pics représentant le caractère amorphe.

<u>Remarque</u> : Il est important de rappeler que les pics sont déterminés avec l'aide d'un logiciel qui permet de faire de la déconvolution. Il est possible de se demander l'influence de cette déconvolution dans la mesure des aires et donc la détermination du taux de cristallinité des pics.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 18 Détermination des taux de cristallinité pour des copolyamides 11/6.T

Echantillon PA 11/6.T	χ_c (%)	Enthalpie de fusion mesurée lors de la première chauffe (J/g)
1/0	27	62
1/0,20	0	44
1/0,35	1	24
1/1	4	25
1/1,3	5	26

Les premiers résultats obtenus en diffraction des rayons X sont plutôt inattendus. Lorsqu'une comparaison entre les taux de cristallinité déterminés par DRX et les enthalpies de fusion obtenues par DSC est faite, il n'y a pas d'évolution dans le même sens. De plus, les taux de cristallinité mesurés en DRX sont faibles et peuvent tomber dans l'incertitude de l'erreur lors du traitement par déconvolution.

- *2ème étape: Analyse d'échantillons ayant subi un premier recuit*

Après ces résultats peu concluants, un recuit a été fait sur les mêmes échantillons pendant une heure à la température de cristallisation sous vide puis refroidissement lent toujours sous vide pour observer une évolution de la cristallinité.
Les échantillons ont été ensuite analysés par DRX pour suivre l'évolution mais également en DSC pour suivre l'évolution de l'enthalpie.

Après analyse DRX, les échantillons de composition 1/0,20 et 1/0,35 sont considérés comme amorphe. En revanche, lors de l'analyse DSC, un pic de fusion est observé ce qui est contradictoire.
Lors du calcul du taux de cristallinité de ces copolyamides, il est nécessaire de faire attention car la partie amorphe n'est pas identifiée au préalable. On peut donc se demander où se situe les pics amorphes et les pics cristallins. Pour tenter de donner une réponse, les deux premiers copolymères (1/0,20 et 1/0,35) sont considérés comme totalement amorphes et leurs pics sont pris comme référence de l'amorphe pour le calcul des autres copolyamides.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

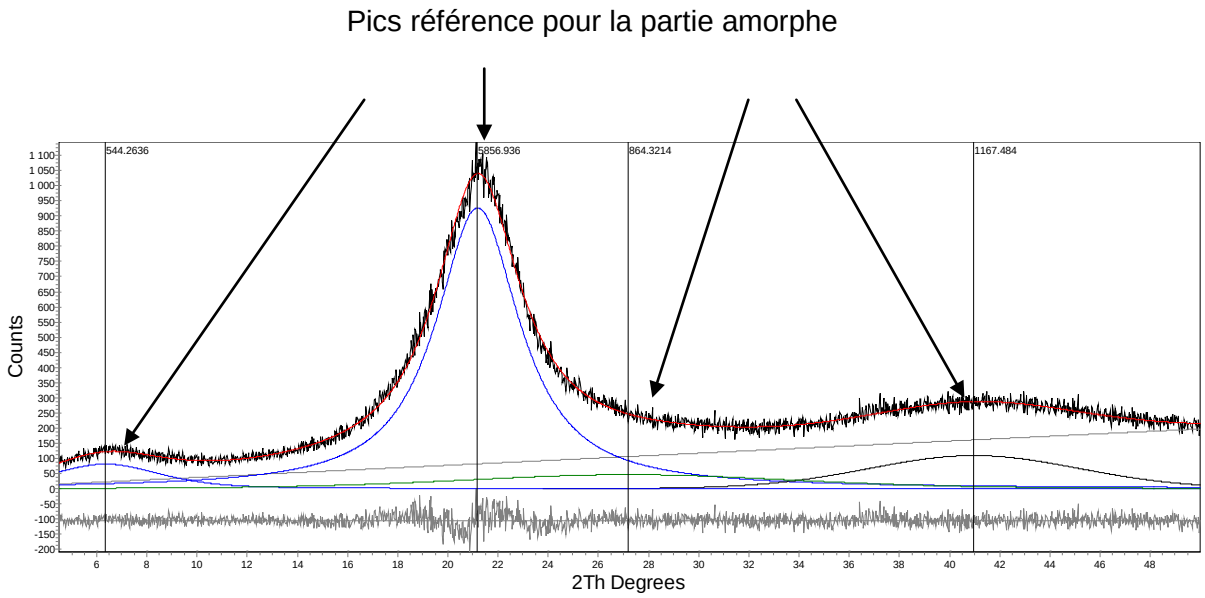


Figure II- 37 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/0,20

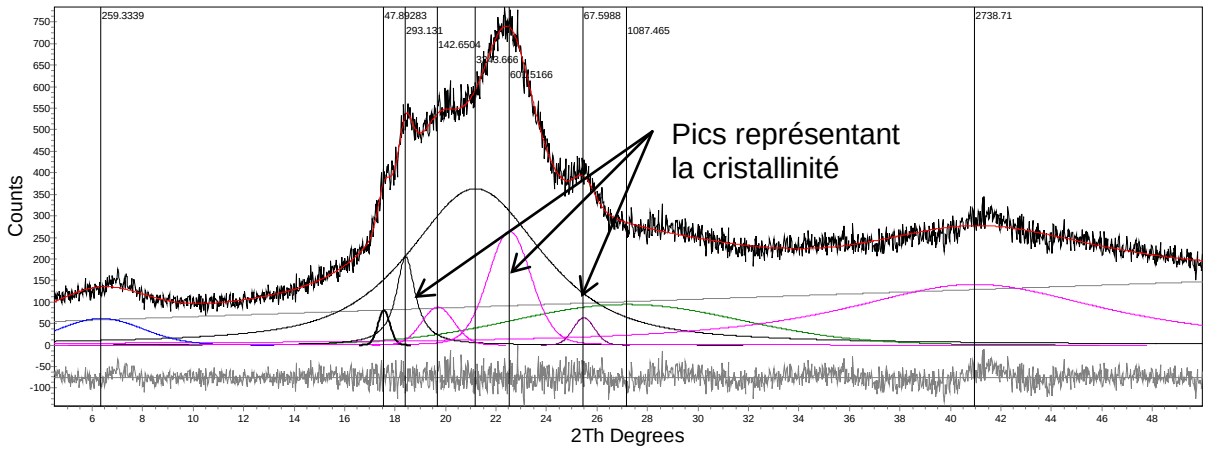


Figure II- 38 Diffractogramme de DRX pour un polyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3

Ainsi, comme le montre la Figure II- 37 et la Figure II- 38 après avoir considéré les pics amorphes, il est possible d'identifier des pics représentant la phase cristalline.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau II- 19 Détermination des taux de cristallinité après un recuit d'une heure à Tc de chaque copolyamide

Composition molaire 11/6.T	χ_c (%)	Enthalpie de fusion mesurée lors de la première chauffe (J/g)
1/0	22	50
1/0,20	0	38
1/0,35	0	21
1/1	7	25
1/1,1	6	22
1/1,3	12	25

En comparant avec les résultats obtenus pour les échantillons n'ayant pas subi de recuit, on observe que le taux de cristallinité a augmenté légèrement par DRX. En revanche, les enthalpies de fusion ont globalement diminué par DSC.

II.3.3.3. Conclusion

L'évolution du comportement cristallin des copolyamides 11/6.T a été suivie par diffraction des rayons X et par analyse thermique. Ces deux techniques n'ont pas permis de montrer une évolution particulière. L'analyse par diffraction des rayons indique que les taux de cristallinité obtenus sont de l'ordre de ~5% pour des copolyamides 11/6.T de composition 1/1 ou 1/1,3. Ce pourcentage étant faible, ces copolyamides pourraient être considérés comme amorphes alors que l'analyse DSC met en évidence le contraire avec des enthalpies de fusion de l'ordre de 25 J/g.

Les difficultés pour exploiter les résultats obtenus par diffraction des rayons X proviennent tout d'abord de l'identification de la phase amorphe et de la phase cristalline dans le diffractogramme. De plus, il est possible de s'interroger sur l'influence du logiciel de déconvolution qui permet de mettre en évidence les pics amorphes et cristallins. L'indice de cristallinité est dépendant de la décomposition du spectre, c'est pourquoi les taux de cristallinités déterminés par RX ne sont pas forcément des valeurs absolues de la cristallinité.

Ainsi, par la suite, l'analyse thermique va donner plus d'informations pour suivre l'évolution de la cristallinité au sein des copolymères

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. CONCLUSION

Ce chapitre décrit la mise en place de la synthèse de copolyamides contenant des motifs PA 11 associés à des motifs rigides de type phtalamide. L'objectif a été de synthétiser des polyamides à partir d'une diamine aliphatique, l'hexaméthylène diamine, d'un diacide, l'acide téréphtalique et d'un acide ω-aminé aliphatique, l'acide amino 11-undécanoïque.

La caractérisation de ces polymères a montré une variation des propriétés thermiques lors de l'augmentation du taux de 6.T au sein du copolyamide. Au final, le maximum atteint pour ces propriétés thermiques est une température de fusion de l'ordre de 300°C et une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C. Le problème rencontré avec les synthèses en tubes de verre est la reproductibilité des essais. Le pilote hautes températures, hautes pressions permettra d'améliorer cela.

Le nouvel objectif va être d'améliorer la ductilité en abaissant la température de transition vitreuse mais en gardant une température de fusion de 300°C. Pour cela, des comonomères supplémentaires vont être ajoutés au mélange 11/6.T.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[BAI58] BAILEY W.J, BIRD C.N, J. Org. Chem, Vol 23, pp 996-1001, 1958

[BIA83] BIAGINI E., GATTIGLIA E., PEDEMONTE E., RUSSO S., *On the trifluoracetylation Reaction of polyamides and polyurethanes,* Makromol. Chem, Vol 184, pp 1213-1222, 1983

[DUD72] DUDLEY M.A., *Characterization of Nylon 66 by gel permeation chromatography*, Journal of Applied Polymer Science, Vol 16, pp 493-504, 1972

[GIR98] GIRARDON V., CORREIA I., TESSIER., MARECHAL E., *Characterization of functional oligoamides using N-Trifluoroacetylation – I. NMR Analysis*, Eur. Polym J., Vol 34, pp 363-380, 1998

[GOG79] GOGOLEWSKI S., *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecaneamide),* Colloid Polym. Sci., 257, 811, 1979

[GOR52] GORDON M., TAYLOR J.S., *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers I- Non-crystalline copolymers*, J. of App Chem, Vol 2, p 493, 1952

[JAC80] JACOBI E., SCHUTTENBERG H., SCHULZ R.C., *A new method for GPC of polyamides*, Makromol Chem Rapid Commun, Vol 1, 1980

[KOH73] KOHAN M.I., *Nylons*, Ed. M.I. KOHAN, 1973

[KOH95] KOHAN M.I., *Nylon Plastics Handbook*, Ed Hanser, 1995

[LAH91] LAHARY P-Y., COQUARD J., *Semi crystalline, semi aromatic Polyamides*, EP0522027, Rhone-Poulenc Chimie, 1991

[LAU08] LAUN S., PASCH H., LONGIERAS N., DEGOULET C., *Molar mass analysis of polyamides -11 and -12 by size exclusion chromatography in HFIP*, Polymer, Vol 49, pp 4502-4509, 2008

[NGU01] NGUYEN T.Q., *GPC-Viscosimetry characterization on polyamides in high temperature and low temperature eluants*, J. Liq. Chrom & Rel. Techno, Vol 24, 2001

[MER93] MERCIER J.P., MARECHAL E., *Traité des matériaux 13: Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993

[MET00] UserCom 11, *Informations pour les utilisateurs des systèmes d'analyse thermique METTLER*, 2000

[MOR77] MORITANI T., FUJIWARA Y., *^{13}C and ^{1}H-NMR investigations of sequence distribution in vinyl alcohol vinyl acetate copolymers*, Macromolecules, Vol 10, N°3, pp 532-535, 1977

[SAG93] SAGE J-M., BLONDEL P., MAJ P., JUDAS D., *Procédé de préparation de copolyamides*, EP0550315, Elf ATOCHEM, 1993

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

[SAG93] SAGE J-M., BLONDEL P., MAJ P., JUDAS D., *Polyamides et objets obtenus à partir de ceux-ci*, EP0550314, Elf ATOCHEM, 1993

[TUZ79] TUZAR Z., KRATOCHVIL P., BOHDANECKY M., *Dilute solution properties of aliphatic polyamides*, Advances in Polymer Science, Vol 30, pp 117-159, 1979

[WEI85] WEISSKOPF K., *Determination of molecular weight distribution by CPC of N-trifluoroacetylated polyamides*, Polymer, Vol 26, pp 1187-1190, 1985

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE III - ETUDE DE L'AJOUT DE COMONOMERES RAMIFIES

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION 139

I.1. LA PLASTIFICATION 139
I.1.1. LA PLASTIFICATION INTERNE 139
I.1.2. LA PLASTIFICATION EXTERNE 140

I.2. L'ACIDE N-HEPTYLAMINO UNDECANOÏQUE 141

I.3. LE PRIPOL 1009 141

I.4. LA PRIAMINE 1074 142

II. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE L'ACIDE N-HEPTYLAMINO UNDECANOÏQUE 143

II.1. ETUDE PRELIMINAIRE 143
II.1.1. PROTOCOLES DE SYNTHESES 143
II.1.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE 144

II.2. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE 145

II.3. PROPRIETES THERMIQUES DES 11/11*/6.T 147
II.3.1. ANALYSE DSC 147
II.3.2. ETUDE DE LA CRISTALLINITE 150
II.3.2.1. Par analyse thermique 150
II.3.2.2. Par diffraction des rayons X 151

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE 152
II.4.1. ANALYSE SEC 152
II.4.2. ANALYSE RMN 153
II.4.2.1. RMN ^1H 154
II.4.3. ANALYSE POTENTIOMETRIQUE 157
II.4.4. CORRELATION RESULTATS POTENTIOMETRIE /RMN / SEC 158
II.4.5. CONCLUSION 159

II.5. CONCLUSION 159

III. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIPOL 1009 160

III.1. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE 160
III.1.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE 160
III.1.2. SYNTHESE (11/6.36) /6.T 162

III.2. CARACTERISATION 162
III.2.1. INFLUENCE DU PRIPOL 1009 SUR LES PROPRIETES THERMIQUES 162
III.2.2. CARACTERISATION CHIMIQUE 166
III.2.2.1. Analyse RMN 166
III.2.2.2. Détermination des masses 166

III.3. ETUDE COMPLEMENTAIRE 172
III.3.1. ETUDE DE LA MISCIBILITE ENTRE TOUS LES MONOMERES 172
III.3.2. ETUDE DU SYSTEME (11*/6.36)/6.T 173

III.4. CONCLUSION 175

IV. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIAMINE 1074 175

IV.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE 175

IV.2. ETUDE PRELIMINAIRE 176

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.3. SYNTHESE PA 11/36.T/6.T **177**
IV.3.1. CARACTERISATION CHIMIQUE 177
IV.3.2. INFLUENCE DE LA PRIAMINE 1074 SUR LES PROPRIETES THERMIQUES 178
IV.4. CONCLUSION **180**
V. CONCLUSION ***181***
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ***182***

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION

L'objectif est d'améliorer la ductilité du copolymère en abaissant la température de transition vitreuse mais en gardant des propriétés thermiques élevées. L'intérêt s'est porté sur l'ajout de comonomères au sein du système étudié précédemment, le 11/6.T pour obtenir une plastification interne qui résulte d'une modification des chaînes. Le comonomère ajouté joue donc ce rôle de plastifiant et gène la cristallisation. Plusieurs comonomères ont été choisis et leur étude est décrite dans les paragraphes suivants.

I.1. La plastification

La température de transition vitreuse est considérée comme la grandeur la plus déterminante pour l'utilisation pratique d'un polymère, il est donc important de savoir comment elle est influencée. En effet, ces polyamides hautes températures sont destinés pour l'injection. Une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C va donc nécessiter un effort technologique. Ainsi, l'incorporation de comonomères ramifiés va agir comme plastifiant et leur présence devrait faire baisser la Tg. [KAU01] On distingue néanmoins la plastification interne qui résulte d'une modification des chaînes elles-mêmes et la plastification externe où il s'agit d'un simple mélange. Il est possible de s'appuyer sur la théorie du volume libre pour donner une explication à cet effet.

I.1.1. La plastification interne

[KAU01] Par exemple, dans les polymères vinyliques monosubstitués, les groupes latéraux abaissent la Tg, agissant comme plastifiants internes, réduisant le frottement entre les chaînes sans pour autant trop gêner les rotations des liaisons de la chaîne principale. Dans le cas d'une plastification interne, par exemple par copolymérisation de chlorure de vinyle et de monomères, ceux-ci occupent du volume et entraînent une séparation des macromolécules des chaînes principales (chaînes du PVC), d'où une plus grande flexibilité de celles-ci et l'effet plastifiant.

Ainsi, lorsqu'on continue d'augmenter la longueur d'un groupe latéral R qui est aliphatique linéaire, la température de transition vitreuse diminue progressivement. Dans ce cas, les liaisons C-C sont suffisamment souples pour découpler les mouvements de la chaîne principale et ceux des groupes latéraux et l'effet plastifiant de ces groupes est prédominant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 1 Valeurs typiques de Tg pour quelques polymères vinyliques [KAU01]

Polymères de type $(CH_2\text{-}CHR)_n$	Tg (K)	Substituant R	
Polybutène	249	$-C_2H_5$	Plastification interne: Tg décroît avec la longueur du substituant
Polypentène	233	$-C_3H_7$	
Polyhexène	223	$-C_4H_9$	

I.1.2. La plastification externe

[KAU01] La plastification externe a de son côté un impact technologique considérable car elle permet sans modification chimique du polymère de base:

- de rendre plus souple un matériau rigide
- d'améliorer l'écoulement de polymères fondus (rhéologie) dans le processus de mise en œuvre (par exemple, le polyéthylène est plastifié naturellement par la présence d'oligomères mais le polystyrène est plastifié par des agents chimiques).

Les plastifiants sont appelés primaires s'ils sont entièrement compatibles avec la matrice et secondaires si la compatibilité est partielle. Il est important d'éviter une volatilisation du plastifiant ou une séparation de phase entre le plastifiant et le polymère. Un plastifiant doit se diffuser dans les zones amorphes et les régions frontières entre la partie cristalline et la partie amorphe. Dans la pratique industrielle, des plastifiants de masse molaire élevée qui ne démixent pas rapidement sont utilisés préférentiellement (par exemple le phtalate de butyle dans le cas du PVC).

Les sulfonamides (par exemple, le N-butylbenzene sulfonamide appelé BBSA) sont les plastifiants utilisés le plus souvent à cause de leur forte polarité qui les rendent particulièrement compatible avec les polyamides. [KOH73] Pour des quantités de 0% à 17%, le BBSA a une influence sur les propriétés des polyamides. Les propriétés thermiques ne changent pas. En revanche, la densité augmente pour des taux plus élevés de plastifiant.

[KOH95] Un autre plastifiant utilisé dans le polyamide 12 est le 2-éthylhexyl 4-hydroxybenzoate. Pour réduire la température de transition vitreuse du polyamide 12 jusqu'à -20°C, 13 %m de BBSA sont nécessaires contre 20% du 2-éthylhexyl 4-hydroxybenzoate.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

On choisit d'agir par plastification interne sur le système en introduisant des comonomères ramifiés qui sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.2. L'acide N-Heptylamino undécanoïque

Un des comonomères utilisés comme plastifiant est l'acide N-Heptylamino undécanoïque. Il s'agit d'un acide ω-aminé ramifié d'origine renouvelable. Il est obtenu à partir de l'acide amino 11-undécanoïque noté 11*.

Il se présente sous forme de poudre blanche cristalline à température ambiante. Il est très peu soluble dans l'eau (< 1%). Par contre, il va être soluble dans des solvants tels que les crésols, le méthanol ou l'alcool benzylique à chaud. Le produit est sensible à l'humidité.

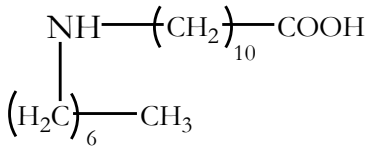


Figure III- 1 Formule chimique de l'acide N-Heptylamino undécanoïque

La fonction amine secondaire que porte l'acide N-Heptylamino undécanoïque va être moins réactive que la fonction amine primaire portée par l'acide amino 11-undécanoïque.

Tableau III- 2 Caractéristiques physico-chimiques

Nom	**M** (g.mol^{-1})	**T_f** (°C)	**Fournisseur N° CAS**
Acide N-Heptylamino undécanoïque	299	117	LA MESTA Chimie Fine 68564-88-5

I.3. Le Pripol 1009

Le Pripol 1009 est un acide dimère hydrogéné en C36 d'origine renouvelable. Il se trouve sous forme liquide à température ambiante. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans divers solvants organiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

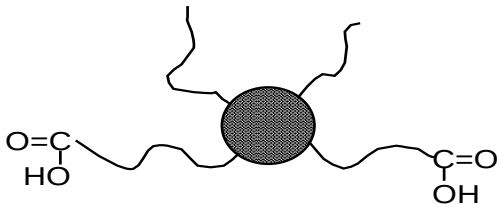


Figure III- 2 Formule chimique simplifiée du Pripol 1009

Cependant, le Pripol contient également d'autres composés à des pourcentages faibles ou sous forme de traces résultant de la synthèse comme l'acide trimère (C54), le monomère (C18) ou l'acide 1,5-mère (C45). Il est donné un indice d'acide I_A.

Tableau III- 3 Caractéristiques physico-chimiques du Pripol 1009

Nom	**Masse volumique** (g/mL)	**Indice d'acide** (mg KOH/g)	**Indice d'acide** (mg KOH/g) **théorique pour Pripol pur**	**Point éclair** (°C)	**Fournisseur N° CAS**
Pripol 1009	0,94 à 25°C	196	191	305	CRODA 68783-41-5

I.4. La Priamine 1074

La Priamine 1074 est une diamine dimère en C36 d'origine renouvelable. Elle se présente sous forme de liquide jaune avec une odeur aminée. De plus, elle est insoluble dans l'eau.

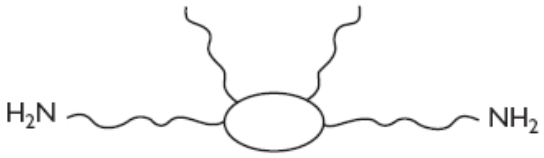


Figure III- 3 Formule chimique simplifiée de la Priamine 1074

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 4 Caractéristiques physico-chimiques de la Priamine 1074

Nom	**Indice d'amine** (mg KOH/g)	**Indice d'amine** (mg KOH/g) **Théorique pour Priamine pure**	**T_{eb}** (°C)	**Masse volumique** (g/mL)	**Fournisseur**
Priamine 1074	206	202	> 200	0,9 à 25°C	CRODA

II. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE L'ACIDE N-HEPTYLAMINO UNDECANOÏQUE

Ainsi, tous les comonomères présentés précédemment vont être utilisés au sein du système 11/6.T dans le but d'obtenir un terpolyamide avec des propriétés thermiques élevées mais en améliorant la ductilité. L'introduction de ces comonomères va agir comme un plastifiant interne.

II.1. Etude préliminaire

II.1.1. Protocoles de synthèses

Des synthèses préliminaires en tubes de verre ont été effectuées pour suivre l'effet de l'acide N-Heptylamino undécanoïque.

Les synthèses ont été réalisées à partir d'acide amino 11-undécanoïque et d'acide N-Heptylamino undécanoïque. Seuls ces deux réactifs ont été mis en présence pour un protocole de synthèse identique à une synthèse d'un copolyamide 11/6.T.

- L'acide amino 11-undécanoïque et l'acide N-Heptylamino undécanoïque sont introduits dans le réacteur en verre. Le nombre total de moles d'acide amino 11-undécanoïque est égal à 1 mole. Le nombre de moles de l'acide N-Heptylamino undécanoïque est le paramètre variable des synthèses réalisées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Deux synthèses ont été réalisées avec des compositions molaires en acide amino 11-undécanoïque et d'acide N-Heptylamino undécanoïque égales à 1/1 et 1/0,20.

II.1.2. Caractérisation physico-chimique

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par analyse thermique et mesures de viscosités.

Tableau III- 5 Caractérisation par DSC et mesure de l'indice de viscosité de copolyamide 11/11*

Rapport molaire 11/11*	Analyse Thermique				η_{red} (mL/g)	Temps de synthèse
	Tf (°C)	**Tc** (°C)	**Tg** (°C)	**ΔH_f** (J/g)		
PA 11	190	160	/	55	140	60 min à 260°C
1/0,20	177	137	10	25	130	160 min à 260°C
1/1	115	37	-24	20	110	260 min à 260°C
PA 11*	/	/	- 45	/	18	260 min à 260°C

/ = non détecté par analyse DSC

Lors de l'augmentation de l'acide N-Heptylamino undécanoïque présent dans le polymère, les propriétés thermiques chutent. On observe une baisse de toutes les températures caractéristiques. On remarque également que les valeurs des viscosités sont faibles. De plus, pour la composition 1/1, pour un temps de synthèse plus long, la viscosité obtenue est plus faible.

En regardant la réactivité des deux composés, l'acide N-Heptylamino undécanoïque avec sa fonction amine secondaire et l'encombrement stérique dû à la branche N-Heptyl réagit plus lentement que l'acide amino 11-undécanoïque. Cela explique des temps de synthèses de plus en plus longs avec l'augmentation du taux d'acide N-Heptylamino undécanoïque pour obtenir des viscosités plus faibles que pour un PA 11.

De plus, il est intéressant de signaler que le PA 11* obtenu est amorphe avec une Tg égale à -45°C. Pour une étape de polymérisation de 260 min à 220°C, la viscosité réduite obtenue est très faible (18 mL/g). Cela met en évidence la réactivité très faible de l'acide N-Heptylamino undécanoïque par rapport à l'acide amino 11-undécanoïque.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'acide N-Heptylamino undécanoïque joue bien le rôle de plastifiant en abaissant la température de transition vitreuse mais il abaisse également la température de fusion et celle de cristallisation ainsi que l'enthalpie de fusion donc probablement le taux de cristallinité. Il va être intéressant maintenant de voir cette influence sur le système 11/6.T.

II.2. Description de la synthèse

Le protocole de synthèse utilisé pour cette synthèse est le même que celui décrit dans le chapitre II. Tous les réactifs sont introduits en une seule étape.
L'objectif étant d'abaisser la température de transition vitreuse tout en gardant une température de fusion de l'ordre de 300°C, la composition référence choisie en se basant sur l'étude précédente est un PA 11/6.T de composition molaire 1/1,3.

Tableau III- 6 Rappels des caractéristiques thermiques d'un 11/6.T de composition molaire 1/1,3

Rapport 11/6.T	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	η_{red} (mL/g)
1/1,3	300	260	85	80

A partir de cette composition, l'acide N-Heptylamino undécanoïque va être ajouté progressivement et son influence étudiée. On va procéder de la manière suivante :

Système étudié : 11/11* / 6.T

1 1,3

On va donc ajouter l'acide N-Heptylamino undécanoïque en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque.

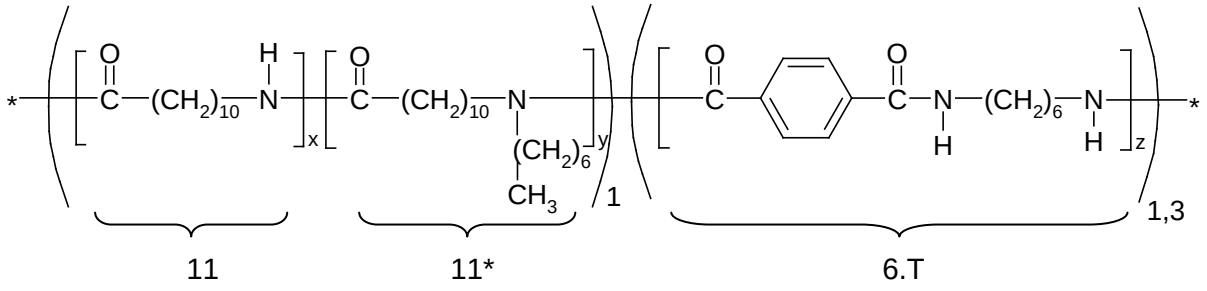
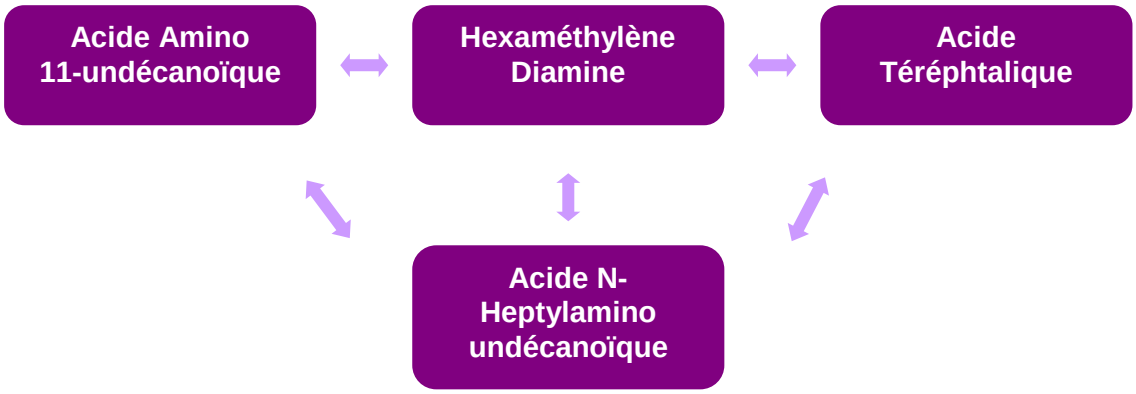


Figure III- 4 Formule générale théorique du PA 11/11*/6.T

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

<u>Remarque</u> : Il est nécessaire de faire attention à ne pas rajouter l'acide N-Heptylamino undécanoïque en plus du système 11/6.T car dans ce cas-là, la proportion de 6.T n'est plus respectée.



La synthèse des copolyamides se déroule de la manière suivante:

- L'hexaméthylène diamine, l'acide amino 11-undécanoïque, l'acide N-Heptylamino undécanoïque et l'acide téréphtalique sont introduits suivant cet ordre dans le tube de verre. Le nombre total de moles d'acide amino 11-undécanoïque + acide N-Heptylamino undécanoïque est égal à 1 mole. L'hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique sont introduits en respectant la proportion de 1,3 moles. Toutefois, comme pour les synthèses en tube de verres de 11/6.T, l'hexaméthylène diamine est placée en excès (~3-5%) pour pallier son caractère volatile.
  Par la suite, toutes les compositions seront données en équivalent molaire.

- Une fois la purge terminée, le montage est introduit dans le bloc préalablement chauffé à 180°C. Un balayage d'azote à flux faible est maintenu pour éviter une oxydation du polymère.

- Un chauffage progressif (4°C/min) est programmé pour atteindre la température maximale de synthèse (350°C). Pendant toute la phase de chauffage, le système est également mis sous agitation (15 tr/min).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Le système est maintenu à la température de synthèse pendant un temps défini par l'évolution du couple. La synthèse est terminée lorsque le couple atteint une valeur limite.

Les synthèses ont été faites à partir d'un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3 avec différents pourcentage d'acide N-Heptylamino undécanoïque ajouté jusqu'à atteindre un copolyamide 11*/6.T avec 100% mol d'acide N-Heptylamino undécanoïque.

II.3. Propriétés thermiques des 11/11/6.T*

Ainsi, les copolyamides synthétisés ont été analysés par DSC pour suivre l'influence de l'ajout de l'acide N-Heptylamino undécanoïque sur les propriétés thermiques.

II.3.1. Analyse DSC

Le cycle de température suivant est réalisé sur des échantillons de 3-7 mg environ :

- Première montée en température : -50°C – 350°C (voir 400°C) à 20°C/min
- Descente en température : 350°C – -50°C à 20°C/min
- Seconde montée en température : -50°C – 350°C (voir 400°C) à 20°C/min

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 7 Caractéristiques thermiques des copolyamides (11/11*)/6.T de composition 1/1,3

Taux molaire de 11* dans $(11_x/11^*_y)_1/6.T_{1,3}$		Analyse DSC				Temps de synthèse
x	y	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)	
1	0	300	260	84	30	120 min dont 75 min à 350°C
0,9	0,1	300	260	76	27	120 min dont 75 min à 350°C
0,85	0,15	297	255	71	25	120 min dont 75 min à 350°C
0,8	0,2	300	260	68	20	120 min dont 75 min à 350°C
0,7	0,3	300	260	69	20	120 min dont 75 min à 350°C
0,6	0,4	295	250	65	20	120 min dont 75 min à 350°C
0,4	0,6	290	250	49	15	140 min dont 75min à 350°C
0	1	290	265	32	12	100 min dont 80 min > 300°C

ΔH_f (J/g) est mesurée lors de la 2eme montée

Le Tableau III- 7 met en avant que la température de fusion des copolymères obtenus est de l'ordre de 300°C avec des temps de synthèses identiques quelque soit la composition en composé amino-acide. Cela correspond aux demandes établies dans le cahier des charges. De même, la température de cristallisation est de l'ordre de 260°C et ne varie pas malgré l'introduction d'acide N-Heptylamino undécanoïque au sein du système.
De plus, l'enthalpie de fusion des copolyamides diminue progressivement avec l'augmentation du taux d'A11* au sein du 11/11*/6.T avec très certainement le taux de cristallinité.

On va donc regarder plus précisément le comportement de la température de transition vitreuse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

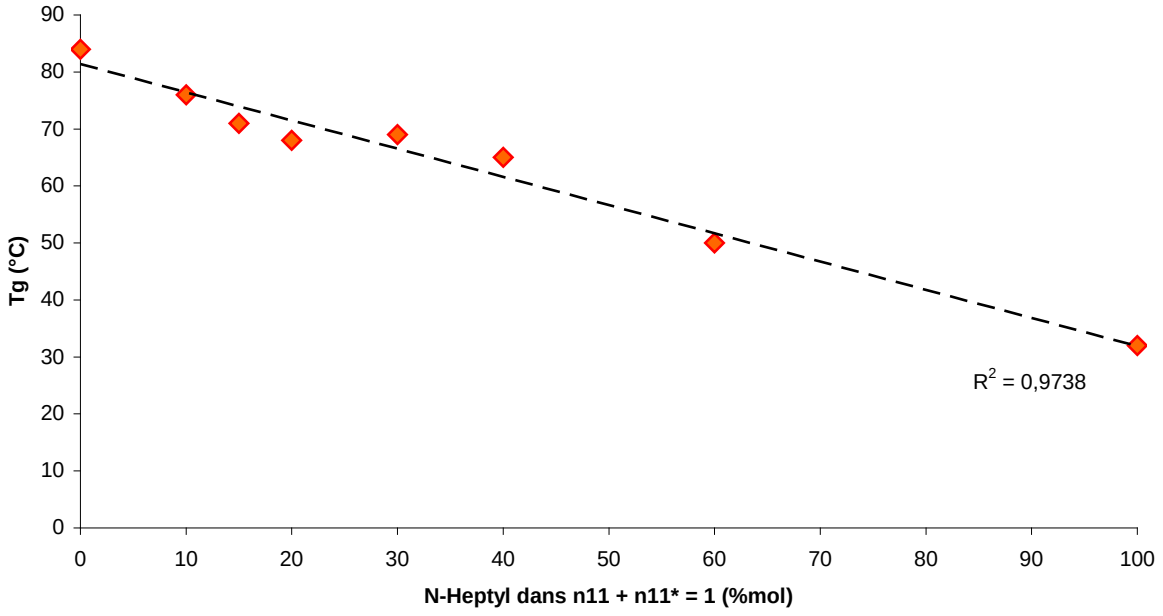


Figure III- 5 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'acide N-Heptylamino undécanoïque pour le système (11/11*)/6.T de composition molaire 1/1,3

La première observation est une baisse de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du taux d'acide N-Heptylamino undécanoïque. Pour un PA 11/6.T de composition 1/1,3, il est obtenu une Tg de 85°C. Pour un copolyamide 11*/6.T, la Tg est de l'ordre de 30°C. L'acide N-Heptylamino undécanoïque joue bien le rôle de plastifiant.
La température de transition vitreuse d'un copolyamide 11/11*/6.T peut être estimée à partir de l'équation suivante (coefficient de régression linéaire R^2 = 0,9738):

$$\text{Tg (PA 11/11*}_x\text{/6.T) (°C)} = -0{,}50.\ \mathbf{x} + 81{,}4$$

Avec **x** ($=C_{11*}$) la fraction molaire de 11* par rapport à l'amino 11

Ainsi, on diminue de 0,5°C la température de transition vitreuse pour chaque pourcent d'acide N-Heptylamino undécanoïque introduit en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque.

Un des copolymères qu'il sera intéressant de caractériser plus profondément est celui avec une température de transition vitreuse de 50°C pour un point de fusion de 300°C. En effet, ce copolyamide présente une Tg qui est du même ordre de grandeur que celle d'un PA 11

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

avec des propriétés de résistance thermique plus élevées. Il s'agit du copolyamide 11/11*/6.T de composition 0,4/0,6/1,3.

Maintenant que les propriétés thermiques souhaitées ont été atteintes, il est nécessaire de faire des analyses complémentaires.

II.3.2. Etude de la cristallinité

II.3.2.1. Par analyse thermique

Les copolyamides 11/11*/6.T ont été analysés par DSC dans le but de connaître leurs caractéristiques thermiques mais aussi pour observer l'évolution de la cristallinité.
En effet, l'analyse thermique permet d'obtenir rapidement une estimation du taux de cristallinité à partir de l'enthalpie de fusion calculée pendant un cycle de chauffe. Les enthalpies de fusion des copolyamides 11/11*/6.T sont consignées dans le Tableau III- 7. Cependant, il est nécessaire de connaître l'enthalpie de fusion du composé pur. Or, dans le cas des copolyamides 11/11*/6.T, il intervient plusieurs composés. Il va donc être difficile d'appliquer la formule précédente.

Il est alors juste possible de tracer l'évolution de l'enthalpie de fusion mesurée en seconde chauffe en fonction du taux molaire d'acide N-Heptylamino undécanoïque (11*) au sein du copolyamide 11/11*/6.T.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

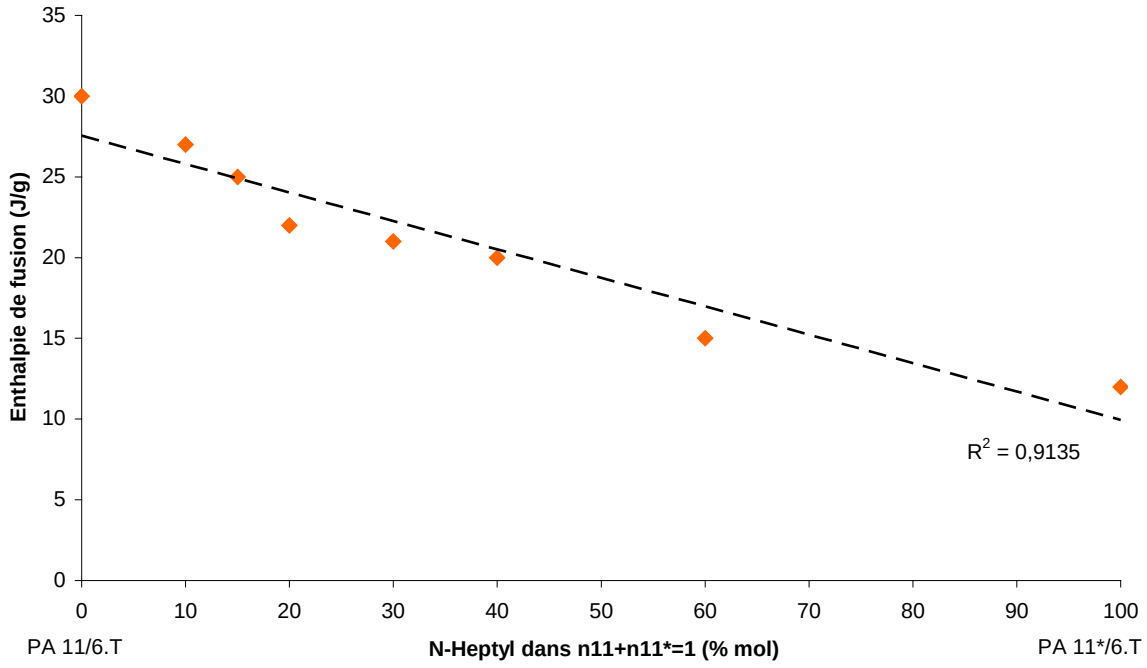


Figure III- 6 Evolution de l'enthalpie de fusion des copolyamides 11/11*/6.T en fonction du taux de 11*

La Figure III- 6 met en avant une diminution de l'enthalpie de fusion lors de l'augmentation du taux d'acide N-Heptylamino undécanoïque en substitution de l'acide aminoundécanoïque. La présence de ramifications venant de l'acide N-Heptylamino undécanoïque modifie la capacité du polymère à cristalliser.

II.3.2.2. Par diffraction des rayons X

Les copolyamides 11/11*/6.T ont été analysés par diffraction des rayons X après avoir été broyé.

L'étape importante dans la mesure de la cristallinité par diffraction des rayons X est la séparation entre le halo amorphe et les pics cristallins. Cela peut s'avérer difficile notamment dans le cas de polyamides faiblement cristallins car il n'existe pas de méthode préétablie. Deux copolyamides 11/6.T (1/0,20 et 1/0,35) analysés au chapitre II et considérés comme amorphes en DSC et par diffraction des rayons X ont été considérés et leurs pics correspondant à la partie amorphe ont servi de références pour le calcul dans le cas des copolyamides 11/11*/6.T.

Les taux de cristallinité calculés sont de l'ordre de 10%. Aucune évolution n'est observée malgré l'augmentation du taux molaire d'acide N-Heptylamino undécanoïque. Une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

corrélation avec les enthalpies de fusion mesurées pendant la première chauffe n'est pas possible.

En raison des difficultés déjà expliquées dans le chapitre II, la mesure de la cristallinité par diffraction des rayons X n'a pas été poursuivie. En raison des taux faibles mesurés, la méthode de déconvolution des diffractogrammes a une grande influence sur le résultat obtenu. Le taux de cristallinité est dépendant de la décomposition du diffractogramme, c'est pourquoi les taux de cristallinités déterminés par RX ne sont pas forcément des valeurs absolues de la cristallinité. Pour permettre la comparaison, il est nécessaire d'établir un même modèle de décomposition du diffractogramme.

II.4. Composition chimique

Après avoir étudié les propriétés thermiques, il est nécessaire d'apporter des informations supplémentaires sur la composition chimique de ces nouveaux copolymères et leur structure.

II.4.1. Analyse SEC

Les copolyamides synthétisés en tube de verre ont été analysés par SEC dans le but de déterminer leurs masses molaires moyennes.

Les échantillons ont été solubilisés dans l'HFIP à température ambiante pendant 24h avec une concentration de 1 g/L.

Du fait des conditions expérimentales, les masses sont exprimées en équivalent PMMA. De plus, seules les réponses du détecteur réfractométrique sont utilisées pour les calculs des masses moyennes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 8 Résultats obtenus après analyse SEC pour des copolyamides 11/11*/6.T de composition 1/1,3

Taux molaire de 11* $(11_x/11^*_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		$\overline{Mn}$ (g.mol^{-1})	$\overline{Mw}$ (g.mol^{-1})	Ip	η_{red} (mL/g)
x	y				
0	0	11 800	50 900	4,3	78
0,70	0,30	9 700	51 100	5,3	43
0,60	0,40	8 200	65 000	8,0	90
0	1	6 400	56 000	6,9	56

.

Les valeurs de Mn obtenus sont relativement faibles et correspondent aux valeurs mesurées en viscosité en solution plutôt faibles aussi. Les temps de synthèse sont identiques quelque soit la composition du copolymère. Lorsque la proportion d'acide N-Heptylamino undécanoïque devient importante au sein du copolymère, un temps de synthèse plus long sera peut-être nécessaire à cause de la réactivité plus faible de l'acide N-Heptylamino undécanoïque. En revanche, en regardant l'indice de polymolécularité Ip, on remarque que les valeurs sont particulièrement élevées pour certains échantillons. La ramification heptyle de l'acide N-Heptylamino undécanoïque ne vient pas perturber les masses molaires moyennes mesurées en SEC car elle est courte. Les masses molaires moyennes en poids étant élevées, cela est synonyme de branchements provenant très certainement d'amides tertiaires issus de réactions de désamination. De plus, pour le PA 11*/6.T, la présence des ramifications heptyles entraîne une baisse de la viscosité réduite par rapport aux copolyamides 11/11*/6.T pour une même masse molaire moyenne en nombre.

II.4.2. Analyse RMN

L'analyse RMN va nous donner des informations plus précises sur la structure mais aussi sur la possible présence de réactions secondaires. Cependant, la présence de plusieurs comonomères va rendre l'interprétation difficile.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.4.2.1. RMN ^1H

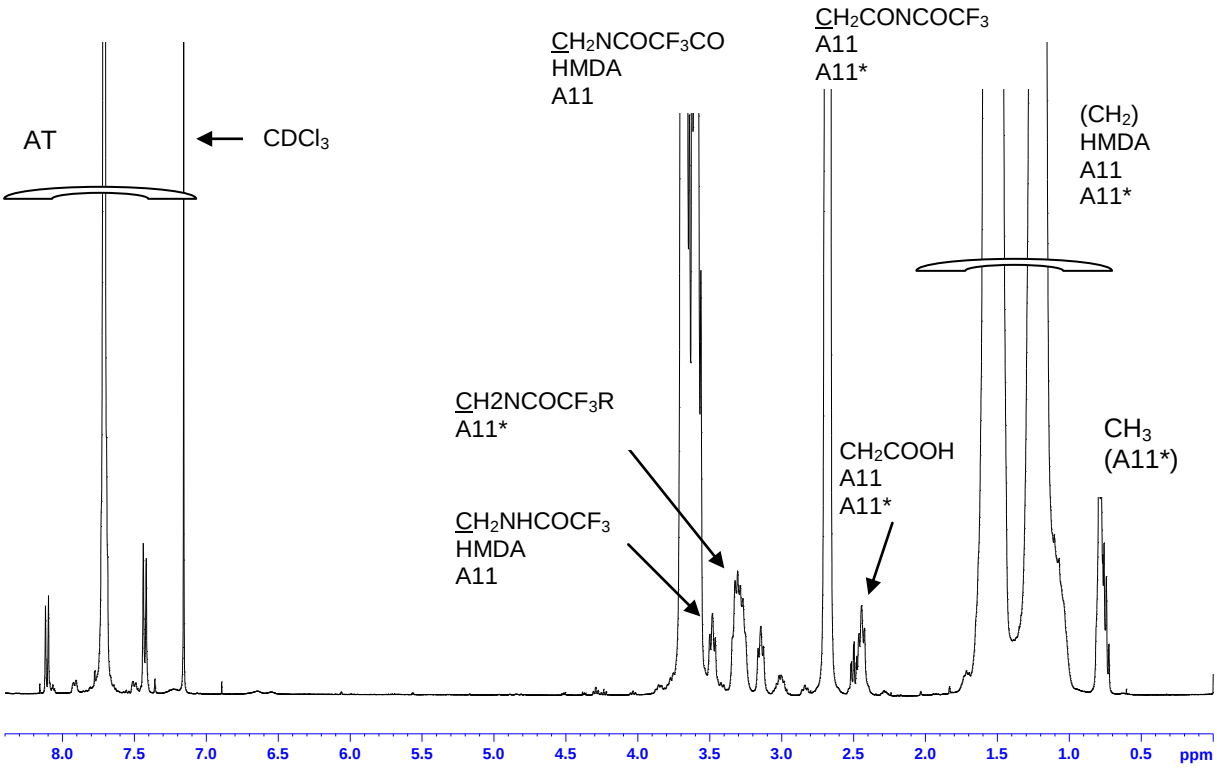
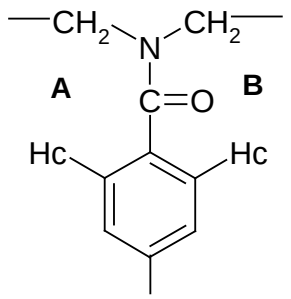


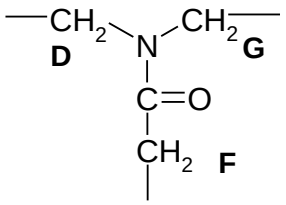
Figure III- 7 Spectre RMN ^1H ($CDCl_3$) du copolyamide 11/11*/6.T (0,9/0,1/1,3) N-trifluoroacétylé

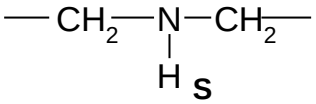
Des pics supplémentaires apparaissent dans des zones où d'autres fonctions principales apparaissent. Il devient donc difficile de les différencier et de les intégrer pour en déduire un calcul. Le dosage de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque est obtenu à partir des groupements CH_3 vers 0,9 ppm.

Les fonctions supplémentaires observées par rapport à un copolyamide 11/6.T sont du type amide tertiaire aliphatique ou aromatique. Dans ce spectre, il est possible de les observer de manière plus évidente que dans le cas précédent d'analyses des copolyamides 11/6.T. En effet, les signaux apparaissent de manière plus intense à cause de l'incorporation de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés







Amide Tertiaire Aromatique Amide Tertiaire Aliphatique Amine secondaire

Les raies des groupements amides tertiaires aliphatiques (H_D, H_G et H_F sur le spectre) et aromatiques (H_A, H_B) sont données dans la Figure III- 8. Il est détecté vers 3,0 ppm un massif pouvant correspondre aux groupements amine secondaires (H_S) non réagis venant de l'acide N-Heptylamino undécanoïque.

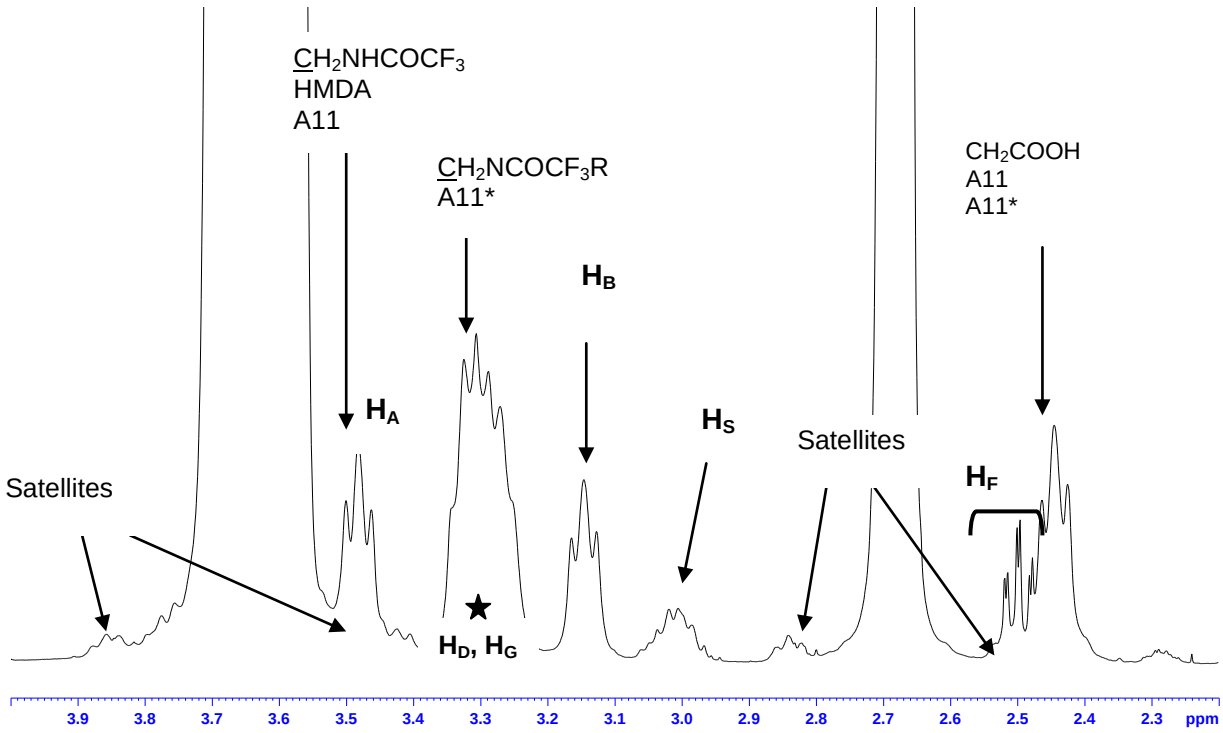


Figure III- 8 Spectre RMN ^{1}H ($CDCl_3$) du copolyamide 11/11*/6.T (0,9/0,1/1,3) N-trifluoroacétylé dans la zone 2 – 4 ppm

Comme la Figure III- 8 le montre, plusieurs pics correspondent à différents déplacements chimiques provenant de protons de fonctions différentes. Cela va donc devenir difficile de faire les calculs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les pourcentages correspondant à la quantité de chaque fonction présente dans le copolymère sont déterminés par intégration des différents pics à l'aide du logiciel de traitement RMN, Top Spin. Il est ensuite possible par de simples rapports de remonter aux valeurs.

Tableau III- 9 Détermination par RMN des proportions introduites pour un copolyamide 11/11*/6.T (0,7/0,3/1,3)

	A11 (% masse)	HMDA (% masse)	AT (% masse)	A11* (% masse)	AT libre (% masse)
Proportions déterminées par RMN	23,4	26,2	37,1	13,3	0,03
Proportions introduites	23,6	33,3	34,8	10,6	/

Ainsi, le Tableau III- 9 met en parallèle les proportions déterminées par analyse RMN et les valeurs de proportions introduites dans le tube de verre. L'acide téréphtalique et l'acide N-Heptylamino undécanoïque sont mesurés en quantité supérieure par rapport aux proportions introduites (~ 3%). Cela provient d'une surestimation lors de l'intégration en raison de la superposition des signaux appartenant à chaque fonction. Cela met en avant la difficulté d'interpréter les spectres RMN et d'obtenir alors l'information recherchée.

Après les résultats obtenus par analyse SEC, les copolyamides 11/11*/6.T possèdent des indices de polymolécularité élevés dont une des hypothèses peut être l'apparition de réactions secondaires durant la synthèse. La RMN pouvait aider à répondre à cette question. Cependant, il n'a pas été mis en avant la présence de fonctions caractéristiques de ces réactions concurrentes en considérant l'interprétation des spectres difficiles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.4.3. Analyse potentiométrique

Le dosage des groupements terminaux NH_2 se fait par de l'acide perchlorique ($HClO_4$) dans de l'acide acétique tandis que le dosage des groupements terminaux COOH par du tétra-n-butylammonium hydroxyde (TBAOH) en solution alcoolique.
Dans ce cas, la potentiométrie dose tout ce qui est basique. Elle va donc doser à la fois les fins de chaînes NH_2 et les fins de chaînes NH sans permettre la distinction.
Il est possible à partir des fins de chaînes COOH et NH_2 de déterminer la masse molaire moyenne en nombre.

Calcul de la masse molaire moyenne en nombre Mn :

On suppose le polymère linéaire.

$$Mn = \frac{2}{\Sigma \text{ terminaisons}} = \frac{2}{[NH_2] + [COOH] + [NH]}$$

Tableau III- 10 Dosage des fins de chaînes des copolyamides 11/11*/6.T de composition 1/1,3

Taux molaire de A11* $(11_x/11^*_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		$[NH_2]$ + [NH] (meq/g)	[COOH] (meq/g)	$\overline{Mn}$ SEC ($g.mol^{-1}$) Standard PMMA	$\overline{Mn}$ Potentio ($g.mol^{-1}$)
X	Y				
1	0	0,018	0,26	11 800	7 200
0,85	0,15	0,017	0,56	4 000	3 500
0,80	0,20	0,028	0,48	4 800	3 900
0,60	0,40	0,033	0,20	8 200	8 600
0,40	0,60	0,041	0,27	5 100	6 400
0	1	0,091	0,16	6 400	8 000

Les masses molaires moyennes en nombre obtenues sont faibles. Les valeurs calculées par potentiométrie sont en accord avec celles déterminées par analyse SEC. Concernant le dosage des fins de chaînes, les valeurs des fonctions COOH sont très supérieures à celles des fonctions NH_2. Des valeurs élevées de COOH mettent souvent en évidence des masses molaires moyennes en nombre faibles. Les valeurs faibles des fins de chaînes NH_2 peuvent être dû à une consommation des fonctions par les réactions secondaires ou à une perte d'HMDA. Cela peut donner des indications quant à la présence de branchements car l'analyse SEC a mesuré des indices de polymolécularité élevés (>3). De plus, on remarque

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

que plus le taux molaire d'acide N-heptyl amino undécanoïque augmente, plus le taux de NH_2 augmente. Il n'y a donc pas un problème de stœchiométrie au sein du système comme cela a été évoqué. Un problème de réactivité de l'A11* peut être mis en avant ainsi que la présence d'autres fins de chaînes. Cependant, il est difficile de conclure sur la nature des autres fins de chaînes possibles. En effet, l'analyse RMN n'a pas permis de mettre en évidence des signaux supplémentaires caractéristiques de ces fonctions.

II.4.4. Corrélation résultats potentiométrie /RMN / SEC

Les différents copolyamides ont été analysés dans le but d'apprendre le maximum d'informations sur leur structure chimique pour ensuite en déduire leur comportement.
Il est possible de faire une corrélation entre les différentes méthodes d'analyse chimique.

Tableau III- 11 Corrélation des résultats obtenus par potentiométrie, par analyse RMN et par analyse SEC

		11/11*/6.T (0,7/0,3/1,3) **RMN**	11/11*/6.T (0,7/0,3/1,3) **Potentiométrie**	11/11*/6.T (0,7/0,3/1,3) **SEC**
$\overline{Mn}$	$g.mol^{-1}$	11210	5 900	9 700
	Ip			5,3
Teneur en fins de chaînes	[COOH] aliphatique meq/g	0,028		
	[COOH] aromatique meq/g	0,151		
	[NH2]-[COOH] meq/g	-0,149	- 0,285	
	[NH2] meq/g	0,029	0,029	
	[COOH] totaux meq/g	0,178	0,31	

Concernant la teneur en fins de chaînes, il est possible de comparer les résultats obtenus par dosage potentiométrique et les résultats calculés suite à l'analyse RMN. Il est noté un écart très important sur le dosage des COOH entre ces deux techniques d'analyse. Une hypothèse pour expliquer cet écart serait que, la teneur en acide N-Heptylamino 11 undécanoïque étant importante (30% mol par rapport l'acide amino 11 undécanoïque), le polymère formé présente des branchements par rapport à un PA 11/6.T. Pour calculer le Mn et la teneur en fin de chaîne à l'aide de l'analyse RMN, il est supposé une fonctionnalité égale à 2, soit un produit linéaire. Les résultats de SEC donnent des informations quant à cette hypothèse. En effet, l'indice de polymolécularité obtenu est 5,3 et semble indiquer la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

présence de branchements. Ces branchements interviennent entre autres avec la formation d'amines secondaires qui agissent comme précurseurs.
Ainsi, il est possible que pour ce type de produit, il ne soit pas possible de déterminer la masse molaire moyenne en nombre Mn et les fins de chaînes par RMN.

II.4.5. Conclusion

L'étude de la composition chimique des copolyamides 11/11*/6.T a été effectuée par analyse SEC, analyse RMN et analyse potentiométrique.
Tout d'abord, il a été mis en avant par analyse SEC des masses molaires moyennes en nombre faibles correspondant avec les mesures de viscosités réduites également faibles (<100 mL/g). Les indices de polymolécularité associés à ces copolyamides 11/11*/6.T sont également élevés. Il est possible de se demander si cela vient de réactions secondaires se déroulant simultanément pendant la synthèse et donc responsable de branchements.
Ensuite, l'analyse RMN a permis de déterminer les proportions de chaque monomère introduit et de comparer avec les proportions initiales. De plus, cette technique peut apporter des précisions quant à la présence de fonctions supplémentaires pouvant provenir des réactions secondaires. Cependant, les spectres RMN ^{1}H sont difficiles à interpréter car de nombreux signaux apparaissent dans la même zone. Il est donc difficile de déterminer les masses molaires moyennes en nombre ainsi que les fins de chaînes.
La potentiométrie va alors donner des indications complémentaires sur le dosage des fins de chaînes COOH et NH_2. Il a été mis en évidence une proportion élevée de fins de chaînes COOH et peu de fins de chaînes NH_2. Il est alors possible que les fonctions NH_2 aient été consommées par des réactions secondaires pour former des branchements. Cependant, la RMN n'a pas permis de mettre en avant la présence d'autres fins de chaînes possibles comme des fonctions nitriles.

II.5. Conclusion

La substitution progressive de l'acide amino 11-undécanoïque par l'acide N-Heptylamino 11 undécanoïque au sein du système 11/11*/6.T entraîne une diminution de la température de transition vitreuse tout en maintenant des températures de fusion et de cristallisation élevées. Les polymères obtenus sont homogènes après observation visuelle. Il est constaté une baisse de l'enthalpie de fusion des copolyamides mettant en évidence une baisse de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

cristallinité. Ceci est normal puisqu'il y a ajout d'acide N-Heptylamino 11 undécanoïque qui donne un polymère amorphe.
De plus, des réactions secondaires semblent avoir lieu durant la synthèse mais il est difficile de les identifier malgré l'analyse SEC ou l'analyse RMN.
Il va donc être intéressant de réaliser ces synthèses en réacteur hautes températures et hautes pressions.

III. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIPOL 1009

Dans le cadre d'ajout de comonomères au système 11/6.T, une étude concernant le Pripol 1009 a été mise en place. Il s'agit d'un acide dimère hydrogéné en C36 d'origine renouvelable. L'un des intérêts du Pripol 1009 est son caractère hydrophobe venant de sa longue chaîne carbonée.
On va procéder de la même façon que l'étude avec l'acide N-Heptylamino undécanoïque.

III.1. Description de la synthèse

III.1.1. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse utilisé pour cette synthèse est le même que celui décrit dans le chapitre II et dans le paragraphe II.1. Tous les réactifs sont introduits en une seule étape.
L'objectif étant d'abaisser la température de transition vitreuse tout en gardant une température de fusion de l'ordre de 300°C, la composition référence choisie en se basant sur l'étude précédente est 1/1,3.

A partir de cette composition, le Pripol 1009 (C36) va être ajouté progressivement et son influence étudiée. On va procéder de la manière suivante :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Système étudié : 11/6.36 / 6.T

n + m =1 1,3

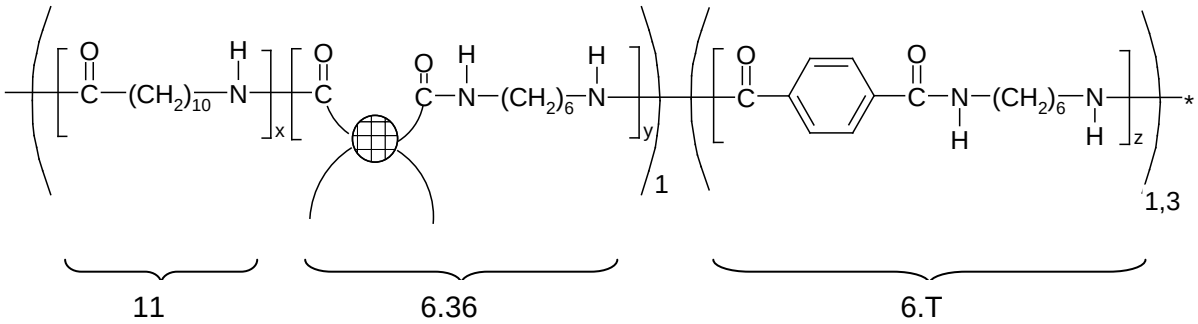
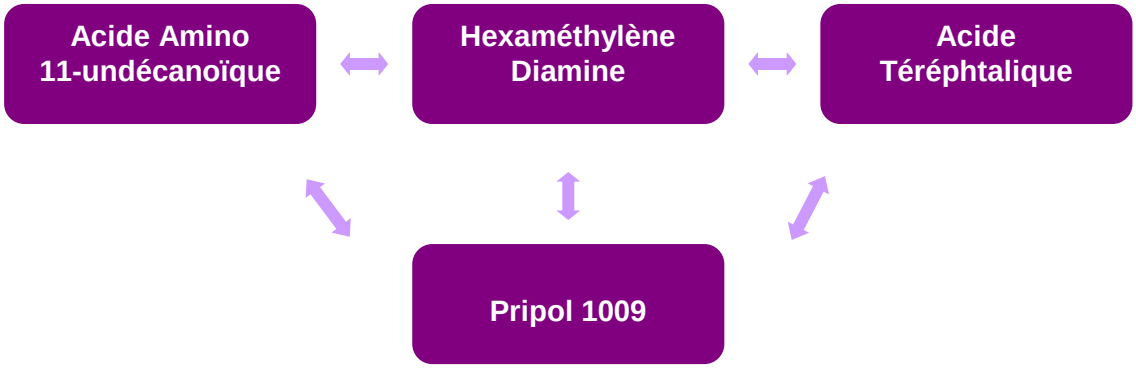


Figure III- 9 Formule générale simplifiée du copolyamide 11/6.36/6.T

Le Pripol 1009 va être ajouté en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque avec le maintien du taux de 6.T.



La synthèse des copolyamides se déroule de la manière suivante:

- L'hexaméthylène diamine, l'acide amino 11-undécanoïque, le Pripol 1009 et l'acide téréphtalique sont introduits suivant cet ordre dans le réacteur en verre. Le nombre total de moles d'acide amino 11-undécanoïque + (Hexaméthylène diamine + Pripol 1009) est égal à 1 mole. L'hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique sont introduits en respectant la proportion de 1,3 moles. Toutefois, comme pour les synthèses en tube de verres de 11/6.T, l'hexaméthylène diamine est placée en excès (~3-5%) pour pallier son caractère volatile.

  Par la suite, toutes les compositions seront données en équivalent molaire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.1.2. Synthèse (11/6.36) /6.T

Comme énoncé précédemment, différents taux de Pripol 1009 ont été ajoutés progressivement avec pour base le copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3.
Un suivi visuel de la synthèse nous a permis de voir l'évolution du mélange en fonction de l'ajout de Pripol. En effet, pour les premières synthèses avec des faibles taux de Pripol, le produit obtenu est homogène. En revanche, pour des taux supérieurs à 20% mol, il y a apparition de particules insolubles au sein du polymère dus très certainement à un problème de miscibilité. Les copolyamides obtenus sont hétérogènes. Des synthèses complémentaires vont être nécessaires pour identifier les réactifs non miscibles entre eux.

III.2. Caractérisation

III.2.1. Influence du Pripol 1009 sur les propriétés thermiques

Le cycle de température est identique à celui déjà décrit dans le paragraphe II.3.1. Les résultats sont rapportés dans le tableau III-12.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 12 Caractéristiques thermiques des copolyamides (11/6.36)/6.T

Taux molaire de Pripol 1009 $(11_x/6.36_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		Analyse DSC				Temps de synthèse
x	y	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)	
1	0	300	259	84	30	120 min dont 75 min à 340°C
0,9	0,1	305	261	80	24	120 min dont 75 min à 340°C
0,88	0,12	300	259	79	21	120 min dont 75 min à 340°C
0,75	0,25	295	257	63	8	120 min dont 75 min à 340°C
0,7	0,3	300	260	52	5	120 min dont 75 min à 340°C
0,6	0,4	/	/	40	/	140 min dont 75min à 340°C
0	1	/	/	6	/	180 min dont 120 min à 340°C

/ = polymère obtenu ne présente ni fusion, ni cristallisation

Les températures de fusion obtenues sont de l'ordre de 300°C et celle de cristallisation sont de l'ordre de 260°C. Malgré l'ajout de Pripol 1009, ces températures ne subissent aucune influence jusqu'à une certaine proportion de Pripol 1009 présent dans le copolymère. En effet, au delà d'une composition de 0,4 mol de Pripol 1009, les produits obtenus ne présentent ni fusion, ni cristallisation. Le Pripol 1009 présent en grande quantité empêche la cristallisation du copolyamide qui est assuré par la structure du 6.T mais aussi par le PA 11.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

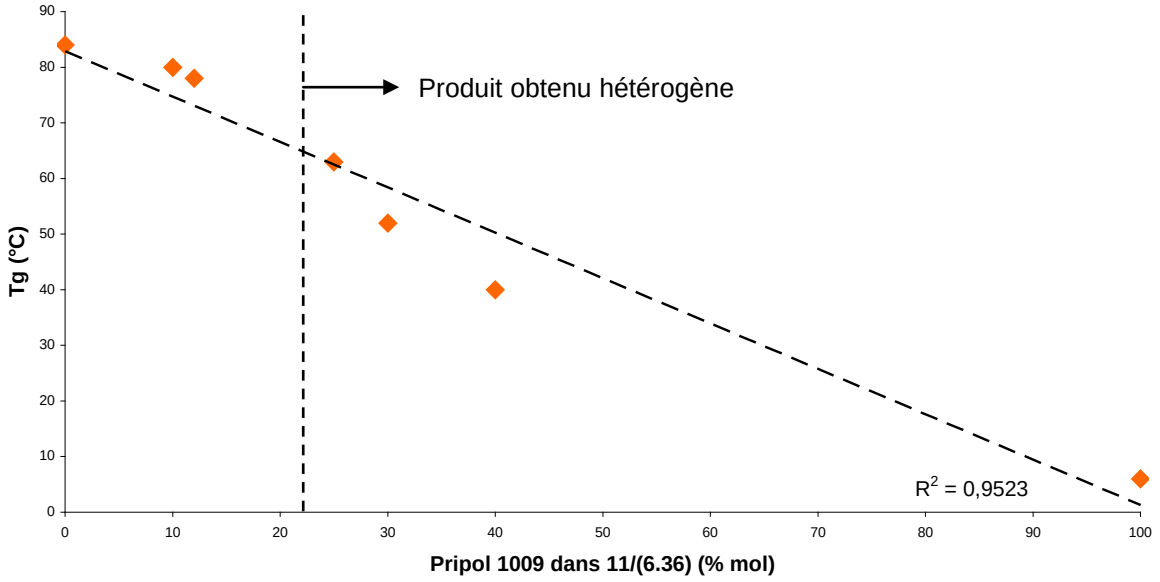


Figure III- 10 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux molaire de Pripol 1009 pour le copolyamide (11/6.36)/6.T

La première observation est une baisse de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du taux de Pripol 1009. Pour un PA 11/6.T de composition 1/1,3, il est obtenu une Tg de 85°C. Pour un copolyamide 11/6.36/6.T de composition (0,6/0,4)/1,3, la Tg est de l'ordre de 40°C. Pour un copolyamide sans acide amino 11-undécanoïque c'est-à-dire le PA6.36/6.T, la Tg est de l'ordre de 5°C.

La température de transition vitreuse d'un copolyamide (11/6.36)/6.T peut être estimée à partir de l'équation suivante (coefficient de régression linéaire R^2 = 0,9523):

$$\text{Tg (PA 11/(6.36)}_x\text{/6.T) (°C)} = -0{,}82.\ \mathbf{x} + 83$$

Avec **x** la fraction molaire de 6.36 par rapport à l'amino 11

Ainsi, on diminue de 0,8 °C la température de transition vitreuse pour chaque pourcent de Pripol 1009 introduit en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque.

Le Pripol 1009 joue bien le rôle de plastifiant interne. Cependant, il faut émettre une réserve sur les résultats concernant les taux supérieurs à 20% car le polymère obtenu est hétérogène avec une présence de plus en plus importante de particules insolubles au sein du copolymère. L'identification de la nature de ces particules insolubles sera étudiée plus

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

tard. Cela montre quand même de manière générale l'influence du Pripol 1009 au sein d'un polymère.

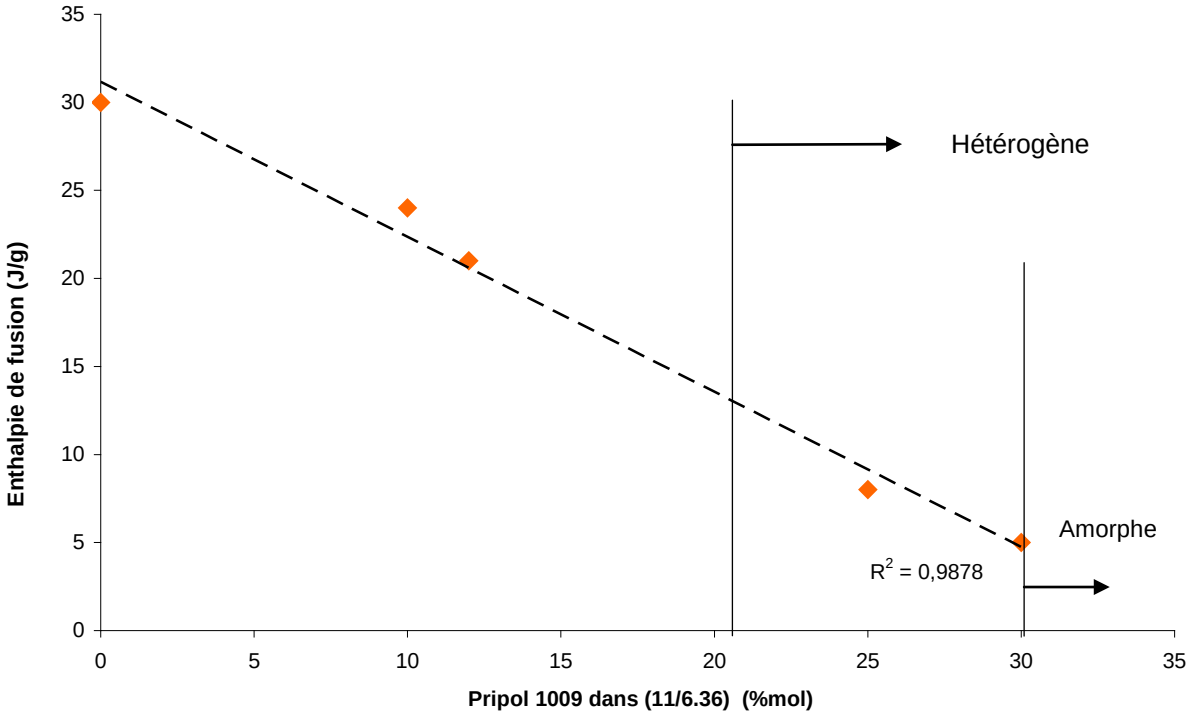


Figure III- 11 Evolution de l'enthalpie de fusion des copolyamides 11/6.36/6.T en fonction du taux de Pripol 1009

La Figure III- 11 met en avant une diminution de l'enthalpie de fusion lors de l'augmentation du taux de Pripol 1009 en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.2.2. Caractérisation chimique

Peu d'analyses supplémentaires ont été faites sur les copolyamides obtenus à partir du Pripol en raison du problème de miscibilité rencontré.

III.2.2.1. Analyse RMN

D'abord, il a été envisagé des analyses RMN pour déterminer la masse molaire du copolymère, obtenir des indications sur les fins de chaînes et donc la structure et identifier la présence ou non de réactions secondaires.

Cependant, il est très difficile d'obtenir des informations à partir des spectres. En effet, le Pripol 1009 est un acide dimère hydrogéné en C36. Sa composition n'est pas connue précisément. Ainsi, il va être difficile d'identifier les protons le caractérisant. De plus, ces protons caractéristiques de groupement fonctionnel apparaissent aux mêmes déplacements chimiques que d'autres.

Les spectres obtenus n'étant pas exploitables, la caractérisation par analyse RMN ne pourra pas donner toutes les informations attendues. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour avoir des renseignements sur la structure chimique.

III.2.2.2. Détermination des masses

En revanche, des analyses SEC et des mesures de l'indice de viscosité vont être faites sur ces échantillons.

Il a été observé que les copoyamides n'étaient pas homogènes avec la présence de particules au sein du polymère. Lors de la préparation des échantillons pour faire des mesures de viscosités, il est noté que les particules ne se solubilisent pas dans le mélange phénol/1,2-dichlorobenzène (1/1 en poids) chauffé à 135°C. Il sera donc possible de les récupérer pour déterminer le taux d'insolubles mais aussi pour faire des analyses complémentaires et déterminer leur composition.
Ainsi, après l'étape de solubilisation, la solution est filtrée pour récupérer les particules insolubles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 13 Résultats obtenus par analyse SEC (HFIP) et viscosité réduite sur des PA 11/6.36/6.T

Taux molaire de Pripol 1009 $(11_x/6.36_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ (g/mol)	Ip	η_{red} (mL/g)	Observation lors de l'analyse	Taux d'insolubles (% massique)
x	y						
1	0	11 800	50 900	4,3	80	Milieu homogène	
0,9	0,1	17 000	74 800	4,4	102	Milieu homogène	
0,85	0,25	21 100	76 500	3,6	98	Particules insolubles + gels très gonflés	6
0,7	0,3	8 100	30 400	3,8	65	Particules insolubles	10
0,6	0,4	15 900	85 800	5,4	90	Particules insolubles + gels très gonflés	14

Pour rappel, le Pripol 1009 est un acide dimère hydrogéné en C36 qui contient également d'autres composés à des pourcentages faibles ou sous forme de traces résultant de la préparation comme l'acide trimère (C54), le monomère (C18) ou l'acide 1,5-mère (45C). Au fur et à mesure de l'augmentation du taux molaire de Pripol 1009, une augmentation de l'indice de polymolécularité est observée. Comme cela a déjà été vu précédemment, les masses molaires moyennes en poids ont des valeurs élevées et mettent en évidence la formation de branchements au sein du copolymère qui peuvent être de type nitrile ou vinyliques. Ces hypothèses n'ont pas pu être confirmées par l'analyse RMN en raison du traitement difficile des spectres.

De plus, lors de la préparation des échantillons et de l'étape de dissolution, des particules insolubles sont apparues.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les valeurs des viscosités réduites obtenues ne représentent pas les viscosités réelles du fait de particules insolubles dans la solution à analyser. Les viscosités données dans le Tableau III- 13 ont été corrigées. Plus le taux molaire de Pripol 1009 présent au sein du polymère augmente, plus le taux d'insolubles augmente. Le Pripol 1009 est de plus en plus présent au sein du mélange et empêche une homogénéisation de la structure avec la formation des particules insolubles.

III.2.2.3. Identification des particules insolubles

Les particules présentes au sein du copolymère ont été isolées de la matrice pour être caractérisées et déterminer leur composition. Pour cela, le PA 11/6.36/6.T a été solubilisé dans le mélange phénol/1,2-dichlorobenzène (1/1 en poids). Les particules n'étant pas solubles, il est possible de les récupérer. Ensuite, elles ont été séchées en étuve sous vide pour éliminer le solvant. L'hypothèse faite est qu'il s'agit de sels de 6.T formés en début de synthèse.

La première étape est une analyse thermique de ces composés.

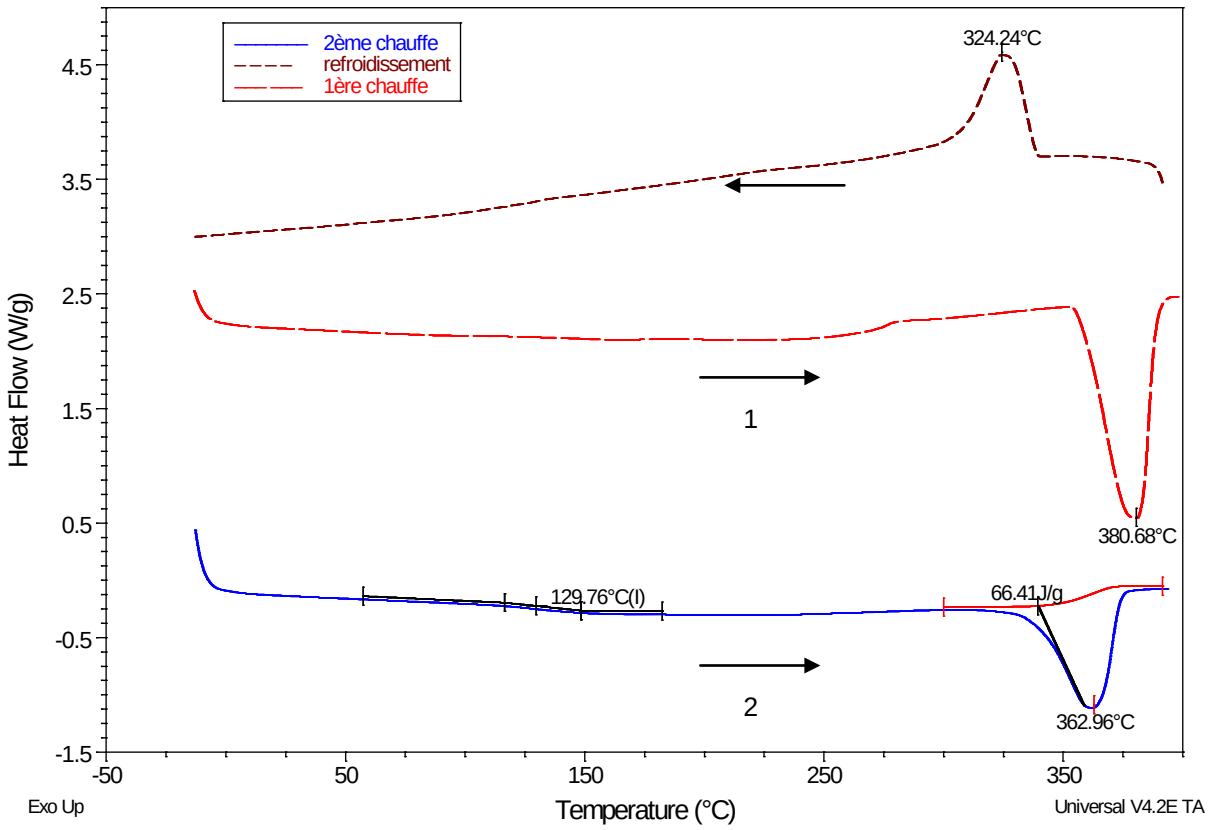


Figure III- 12 Thermogramme d'une particule insoluble

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce composé possède des caractéristiques thermiques élevées avec une température de fusion en seconde chauffe de 360°C. Ces caractéristiques sont similaires à celles d'un PA 6.T. Cela ne permet pas de faire la différence entre le sel de 6.T et le PA 6.T car lors de l'analyse thermique, il est possible que la montée en température ait permis de continuer la polymérisation.

Une analyse infrarouge par spectroscopie ATR, pointe diamant a donc été faite sur une particule sèche.

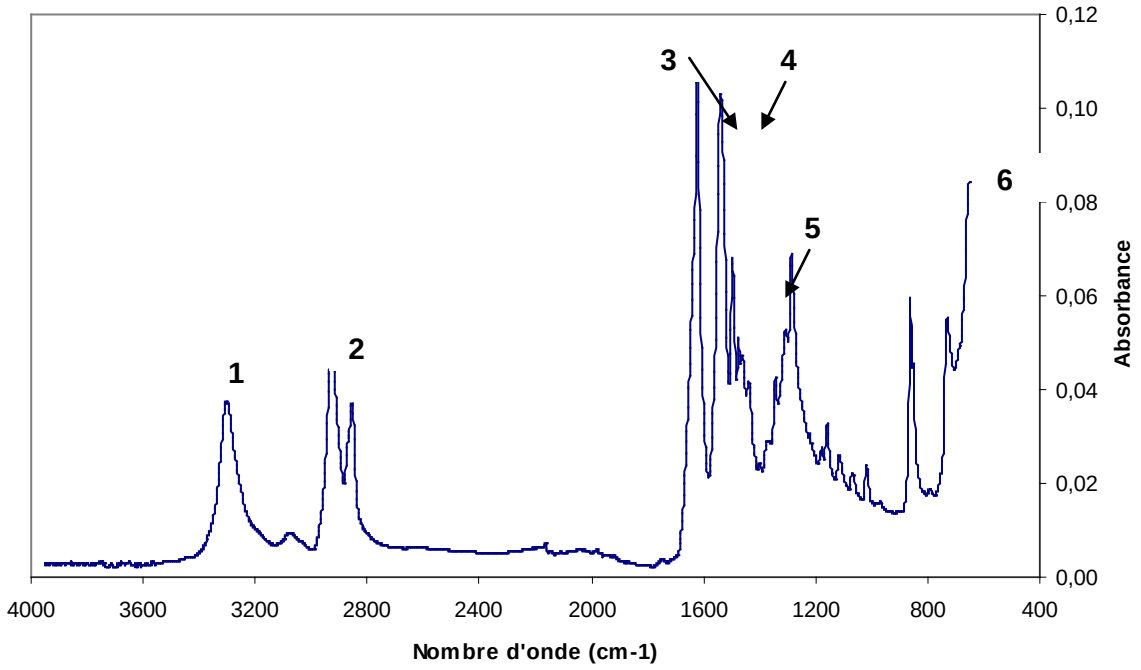


Figure III- 13 Spectre infrarouge ATR d'une particule insoluble

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'un polyamide. Pour mettre en évidence la présence de composant de polyamide 6.T, certaines bandes vont donner ces renseignements.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III- 14 Bandes caractéristiques principales d'un polyamide

	Bande caractéristique	Nombre d'onde (cm^{-1})
1	NH stretching liés	3 300
2	CH_2 stretching	2920-2850
3	Amide I (liaison C=O)	1 640
4	Amide II (vibration de déformation NH)	1 530
5	CH_2 déformation	1 460
6	CH_2 rocking	722

Le PA 6.T possède un doublet caractéristique à 1310 cm^{-1} et 1015 cm^{-1}, une bande isolée à 1015 cm^{-1} et des bandes à 865 et 735 cm^{-1} [KOH73]. Il s'agit de vibrations assimilables aux unités aromatiques para-disubstituées.

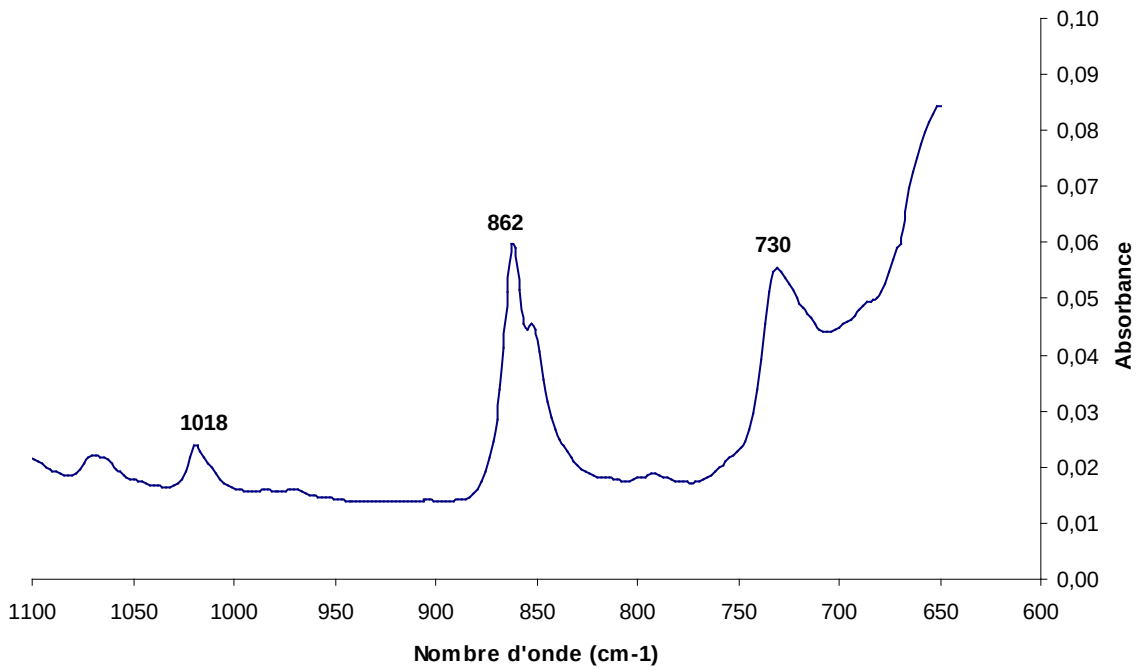


Figure III- 14 Spectre infrarouge ATR d'une particule insoluble pour la zone 600-1100 cm^{-1}

Après avoir étudié le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge, il est possible d'en déduire que les particules insolubles analysées sont bien du polyamide 6.T.

Dans certains cas, il est possible d'identifier des bandes d'absorption caractéristiques de la présence de sels de type carboxylates ou amines. Pendant la synthèse, lors de l'étape de formation des sels de 6.T en solution dans le milieu, des sels carboxylates et des sels

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

amines sont en présence. [SIL91] L'anion carboxylate a deux liaisons C=O fortement couplées avec une force de liaison intermédiaire entre C=O et C-O. L'ion carboxylate donne naissance à deux bandes: une forte bande d'élongation asymétrique de 1650 à 1550 cm^{-1} et une bande d'élongation symétrique plus faible à 1400 cm^{-1}. Pour le cas de l'ion ammonium, deux types de vibrations sont distinctes. D'abord, on distingue les vibrations d'élongation du lien N-H. Ainsi, l'ion ammonium montre une bande d'absorption large et intense entre 3300 et 3030 cm^{-1} à cause des vibrations d'élongation des liens N-H. Il y a aussi une bande de combinaison entre 2000 et 1700 cm^{-1}. Les sels d'amines primaires présentent une bande d'absorption large et intense entre 3000 et 2800 cm^{-1} provenant des élongations symétriques et asymétriques dans le groupe NH_3^+. Des bandes de combinaisons multiples d'intensité moyenne peuvent aussi apparaître entre 2800 et 2000 cm^{-1}, la plus importante étant celle vers les 2000 cm^{-1}. Les sels d'amines secondaires absorbent fortement entre 3000 et 2700 cm^{-1} avec des bandes multiples s'étendant jusqu'à 2270 cm^{-1}. Les sels d'amine tertiaire absorbent à des longueurs d'onde plus élevées que les autres types d'amine (de 2700 à 2250 cm^{-1}). Les sels d'ammonium quaternaire ne possèdent aucune vibration d'élongation N-H. Ensuite, on considère les vibrations de déformation angulaire N-H. L'ion ammonium montre une bande de déformation angulaire du groupe NH_4^+ large et intense vers 1430 cm^{-1}. Le groupe NH_3^+ d'un sel d'amine primaire absorbe de 1600 à 1575 cm^{-1} et de 1550 à 1500 cm^{-1}. Ces bandes ont pour origine la déformation angulaire asymétrique et symétrique du groupe NH_3^+ analogues aux bandes correspondant d'un groupe CH_3. Les sels d'amine secondaires absorbent entre 1620 et 1560 cm^{-1}.

Tableau III- 15 Récapitulatif des bandes d'absorption des sels d'amines

		Intensité	Nombre d'onde (cm^{-1})
Vibrations d'élongation du lien N-H	Ion ammonium	large et intense	3300-3030
			2000-1700
	Sel d'amine primaire	large et intense	3000-2800
		multiple et moyenne	2800-2000
	Sel d'amine secondaire	forte	3000-2700
		moyenne	2000
	Sel d'amine tertiaire		2700-2250
Vibrations de déformation de N-H	Ion ammonium	large et intense	1430
	Sel d'amine primaire		1600-1575
			1550-1500
	Sel d'amine secondaire		1620-1560
	Sel d'amine tertiaire	faible	

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Malgré toutes les informations recueillies dans la littérature sur l'identification de sels par spectroscopie infrarouge, il est difficile, dans notre cas, d'établir une conclusion concernant la présence de sels de 6.T. En effet, les bandes caractéristiques des sels de carboxylates ou d'ammonium apparaissent dans des zones où des bandes plus intenses se situent, il peut donc y avoir une superposition. En revanche, il s'agit d'un composé à base 6.T. La RMN ne donne pas d'informations supplémentaires car les particules n'ont pu être solubilisées pour analyse.

III.3. Etude complémentaire

III.3.1. Etude de la miscibilité entre tous les monomères

Des synthèses complémentaires ont été réalisées dans le but d'étudier le problème de miscibilité apparu lors des synthèses de 11/6.T + Pripol. En effet, pour des taux supérieurs à 20% molaire de Pripol 1009, des particules insolubles apparaissent au sein du polymère. Ces particules sont riches en 6.T.
Ce problème de miscibilité doit provenir du fait que le Pripol 1009 est présent en trop grande quantité au sein du mélange.
Une synthèse a été effectuée pour connaître la miscibilité des composés entre eux.

Système étudié : $\underbrace{11}_{1} / \underbrace{6.36}_{0,25}$ Amino 11/ Hexaméthylène diamine + Pripol 1009

Cette composition représente un ajout de 20% molaire de Pripol 1009 au sein du polymère. Le polymère obtenu est homogène. On peut en déduire que le problème de miscibilité provient de l'incompatibilité entre le Pripol 1009 et l'acide téréphtalique.

Tableau III- 16 Caractéristiques thermiques du PA 11/6.36 de composition 1/0,25

PA 11 / 6.36	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Temps de synthèse
1/ 0,25	145	75	20	140 min dont 120 min à 300°C

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les caractéristiques thermiques mesurées sont inférieures à celles d'un PA 11/6.36/ 6.T. L'acide téréphtalique apporte bien les caractéristiques hautes performances du polymère.

Une autre synthèse a été réalisée en ajoutant un catalyseur l'acide phosphorique H_3PO_4. Cette synthèse a été faite pour un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3 avec un ajout de Pripol de 30% molaire. La réaction est donc catalysée par de l'acide phosphorique à 0,5 moles pour 100 moles de monomères.
L'observation pendant la synthèse montre une évolution. En effet, il n'y a pas eu d'apparition de particules au sein du polymère. En revanche, il y a eu un effet de « mousse », phénomène non observé pendant les autres synthèses en tube de verre. Lors du refroidissement, le polymère obtenu n'est pas homogène. Des petites particules sont perceptibles au sein d'une structure rendue cassante par l'apparition des bulles durant la synthèse.

Tableau III- 17 Caractéristiques thermiques du PA 11/6.36/6.T de composition 0,7/0,3/1,3

PA 11 / 6.36 / 6.T 0,7/0,3/1,3	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Taux d'insolubles	η_{red} (mL/g)
Catalysé	330	280	45	< 5 %	52
Non catalysé	300	260	52	15%	51

Malgré un effet « mousse » sur l'aspect final du polymère, le catalyseur qui est là pour accélérer la polycondensation aide à diminuer la présence de particules insolubles au sein du polymère mais il n'empêche pas leur formation durant la synthèse. Le taux d'insolubles obtenu est inférieur à 5% alors qu'il est de 15% pour une synthèse non catalysée. Le catalyseur vient agir lors de la formation des sels, il accélère la réactivité des composés et les particules insolubles vont moins avoir le temps de se former.

III.3.2. Etude du système (11*/6.36)/6.T

L'un des intérêts de substituer un comonomère à l'acide amino 11-undécanoïque est d'agir par plastification interne et donc d'observer une baisse de la température de transition vitreuse. Après l'étude de l'acide N-Heptylamino 11 undécanoïque dans le paragraphe II et celle du Pripol 1009, la température de transition vitreuse baisse significativement puisque la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tg du PA 11*/6.T (1/1,3) est de l'ordre de 30°C et celle du PA 6.36/6.T (1/1,3) est 6°C. Il est possible de se demander s'il y a un effet de synergie dans la baisse de la Tg en réalisant une synthèse de PA 11*/6.36/6.T.

Composition molaire choisie : PA (11*/ 6.36)/6.T (0,8/0,2)/1,3

Le polyamide a été réalisé au Cerdato dans un petit réacteur (chargement ~50g) chauffé permettant d'être sous pression. Le polymère obtenu est homogène.

Tableau III- 18 Caractéristiques thermiques du PA (11*/6.36)/6.T de composition molaire (0,8/0,2)/1,3

PA 11*/6.36/6.T	Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)
0,8/0,2/1,3	300	260	23	25

Les caractéristiques thermiques obtenues montrent une température de fusion et de cristallisation toujours élevées avec une température de transition vitreuse de l'ordre de 20°C. L'effet de synergie des deux comonomères est bien observé. De plus, le polymère synthétisé est homogène. Il sera intéressant de synthétiser ce copolyamide en réacteur haute température, haute pression et de le caractériser.

Il a été également analysé par RMN ^{1}H, analyse SEC et potentiométrie.

Tableau III- 19 Caractéristiques chimiques du PA 11*/6.36/6.T de composition molaire 0,8/0,2/1,3

PA 11*/6.36/6.T	Potentiométrie		Analyse SEC	
0,8/0,2/1,3	COOH (meq/g)	NH_2 (meq/g)	$\overline{Mn}$ (g.mol^{-1}) Standard PMMA	Ip
	0,01	0,028	11 100	4,7

L'analyse SEC met en avant une masse molaire moyenne en nombre faible avec un indice de polymolécularité élevé. De plus, le dosage des fins de chaînes par potentiométrie donne des quantités faibles de COOH et NH_2. Ces valeurs faibles mettent en avant la possible présence d'autres fins de chaînes nitriles, groupement vinyliques issus de la dégradation durant la réaction. Cependant, après une analyse RMN, ces fonctions n'apparaissent pas pour permettre une conclusion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.4. Conclusion

La substitution progressive de l'acide amino 11-undécanoïque par le Pripol 1009 au sein du système 11/6.36/6.T entraîne une diminution de la température de transition vitreuse tout en maintenant des températures de fusion et de cristallisation élevées. Cette substitution au sein du copolyamide agit comme plastification interne.
Cependant, les polymères ne sont plus homogènes au-delà de 20% molaire de Pripol 1009 présent au sein du système 11/6.36/6.T avec l'apparition de particules insolubles dans la matrice. Il a été mis en évidence que ces particules infusibles sont à base de 6.T.

IV. SYNTHESE DU 11/6.T AVEC AJOUT DE PRIAMINE 1074

Dans le cadre d'ajout de comonomères au système 11/6.T, une étude concernant la Priamine 1074 a été mise en place. Il s'agit d'une diamine dimère en C36 d'origine renouvelable. On va procéder de la même façon que l'étude avec l'acide N-Heptylamino undécanoïque et celle avec le Pripol.

IV.1. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse utilisé pour cette synthèse est le même que celui décrit dans le chapitre II et dans le paragraphe II.1. Tous les réactifs sont introduits en une seule étape.
L'objectif étant d'abaisser la température de transition vitreuse tout en gardant une température de fusion de l'ordre de 300°C, la composition référence choisie en se basant sur l'étude précédente est 1/1,3.

A partir de cette composition, la Priamine 1074 va être ajoutée progressivement et son influence étudiée. On va procéder de la manière suivante:

Système étudié : $\underbrace{11 / 36.T}_{1} \; \underbrace{/6.T}_{1,3}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

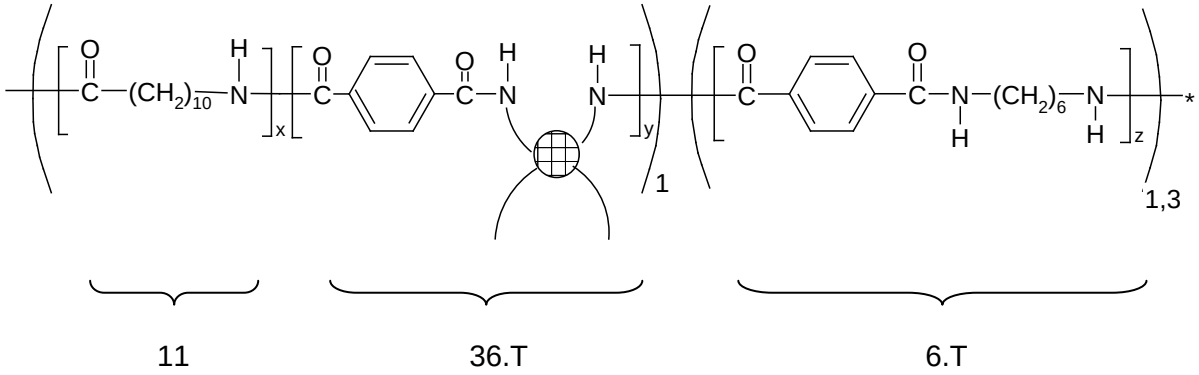


Figure III- 15 Formule générale simplifiée du copolyamide 11/36.T/6.T

IV.2. Etude préliminaire

Des synthèses préliminaires ont été réalisées en remplaçant l'hexaméthylène diamine (HMDA) par la Priamine 1074 pour obtenir un système 11/36.T.

Une variation du taux de Priamine a été étudiée. Deux compositions ont été faites :

- 11/36.T (1/0,1)
- 11/36.T (1/1,3)

Après les synthèses, le polymère obtenu est homogène. Il n'y a pas de formation de particules malgré un taux important de Priamine 1074.

Tableau III- 20 Comparaison des caractéristiques thermiques et viscosité réduite de PA 11/36.T et de PA 11/6.T

		Tf (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)	η_{red} (mL/g)
PA 11/36.T	1/0,1	170	120	35	33	113
	1/1,3	/	/	35	/	70
PA 11/6.T	1/0,1	175	120	45	35	120
	1/1,3	300	260	85	26	80

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

En comparant les caractéristiques thermiques entre un PA 11/36.T et un PA 11/6.T, on remarque que pour la composition 1/0,1, il y a peu de changement. La Priamine 1074 est introduite en trop petite quantité. En revanche, pour les compositions 1/1,3, on observe une perte des propriétés thermiques. En comparant entre le copolyamide 11/36.T de composition molaire 1/1,3 et un copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3, il est remarqué une baisse de la température de transition vitreuse mais également une perte de la cristallinité.

IV.3. Synthèse PA 11/36.T/6.T

IV.3.1. Caractérisation chimique

L'étude sur l'influence de la Priamine 1074 a été menée en parallèle de celle du Pripol 1009. Ces deux composés étant des dimères en C36, on a été confronté aux mêmes problématiques concernant la synthèse de ces produits mais aussi la caractérisation. Ainsi, comme cela a été expliqué pour le Pripol 1009, la caractérisation chimique a été limitée à cause notamment du problème de miscibilité. Une analyse RMN n'a pas été possible du fait de la difficulté d'exploitation des spectres obtenus. Une première étape a donc été la détermination de la viscosité réduite.

Tableau III- 21 Détermination de la viscosité réduite pour les PA 11/6.36/6.T (1/1,3)

Taux molaire de Priamine 1074 $(11_x/36.T_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		η_{red} (mL/g)	Temps de synthèse	Taux d'insolubles
x	y			
0	0	78	120 min dont 75 min à 340°C	
0,9	0,1	80	120 min dont 75 min à 340°C	< 5%
0,8	0,2	85	120 min dont 75 min à 340°C	< 5%
0,7	0,3	60	120 min dont 75 min à 340°C	15%
0	1	48	180 min dont 120 min à 340°C	30%

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Comme pour le Pripol 1009, les valeurs de viscosités données ne sont pas les valeurs réelles à cause de la présence d'insolubles. Il s'agit des viscosités corrigées. Lors de l'augmentation du taux de Priamine 1074, il est constaté également une augmentation de la présence d'insolubles.
Après analyse DSC et analyse infrarouge, il a été mis en évidence que ces particules insolubles sont à base de 6.T comme pour le Pripol 1009. Le problème de miscibilité dû à une cinétique trop lente peut être l'explication comme pour le cas du Pripol 1009.

IV.3.2. Influence de la Priamine 1074 sur les propriétés thermiques

Après l'étude préliminaire, des synthèses de 11/36.T/6.T ont été effectuées pour observer l'influence de cette amine ramifiée sur le système.

Comme pour le Pripol 1009, l'observation visuelle du mélange a été importante. En effet, on remarque également la formation de particules au sein de la matrice polymère à partir d'un ajout de 30% molaire de Priamine 1074. Il y a donc un problème de miscibilité avec le 6.T qui est insoluble.

Tableau III- 22 Caractéristiques thermiques des copolyamides 11/36.T/6.T

Taux molaire de Priamine 1074 $(11_x/36.T_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		Analyse DSC			
x	y	**Tf (°C)**	**Tc (°C)**	**Tg (°C)**	**ΔH_f (J/g)**
0	0	300	260	85	30
0,9	0,1	305	265	80	32
0,8	0,2	300	265	75	36
0,7	0,3	295	260	65	12
0	1	/	/	45	/

Une des premières constations possibles est que l'introduction de la Priamine 1074 a peu d'influence sur la température de fusion qui est de l'ordre de 300°C (± 5°C) et sur la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

température de cristallisation qui est de l'ordre de 260°C (± 5°C). Un PA 36.T/6.T ne présente ni fusion, ni cristallisation. Le polymère obtenu est amorphe.

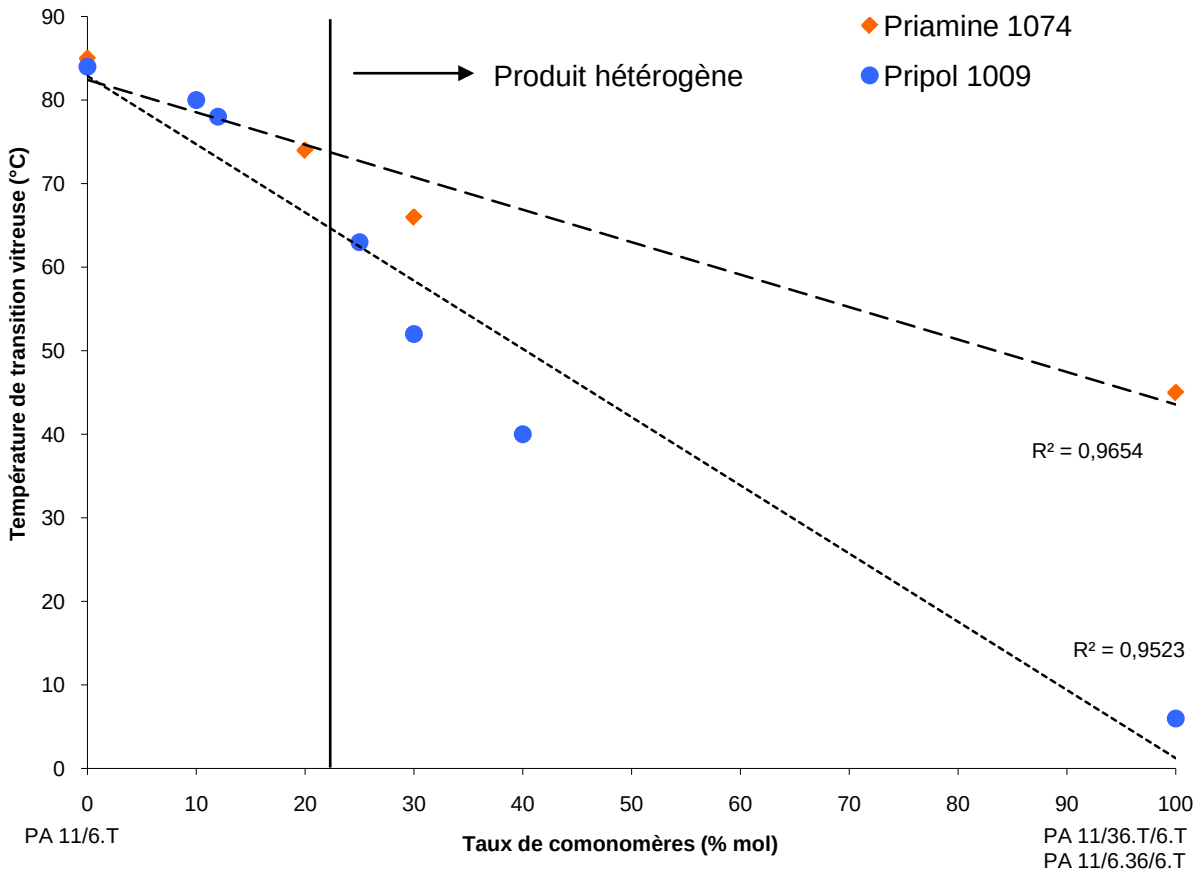


Figure III- 16 Evolution de la température de transition vitreuse des copolyamides 11/36.T/6.T et 11/6.36/6.T en fonction du taux molaire de comonomères

La première observation est une baisse de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du taux de Priamine 1074. Pour un PA 11/6.T de composition 1/1,3, il est obtenu une Tg de 85°C. Pour un copolyamide (11/36.T)/6.T de composition (0,7/0,3)/1,3, la Tg est de l'ordre de 70°C. Pour un copolyamide sans acide amino 11-undécanoïque c'est-à-dire le PA 36.T/6.T, la Tg est de l'ordre de 45°C. La Priamine 1074 joue bien le rôle de plastifiant. Il faut émettre une réserve sur les résultats concernant les taux supérieurs à 20% car le polymère obtenu est hétérogène avec une présence de plus en plus importante de particules insolubles au sein du copolymère. Cependant, cela montre quand même de manière générale l'influence du Priamine 1074 au sein d'un polymère.

La comparaison entre l'influence du Pripol 1009 ou de la Priamine 1074 sur la température de transition vitreuse est observée à la Figure III- 16. L'introduction du Pripol 1009 agit plus significativement sur la diminution de la Tg.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

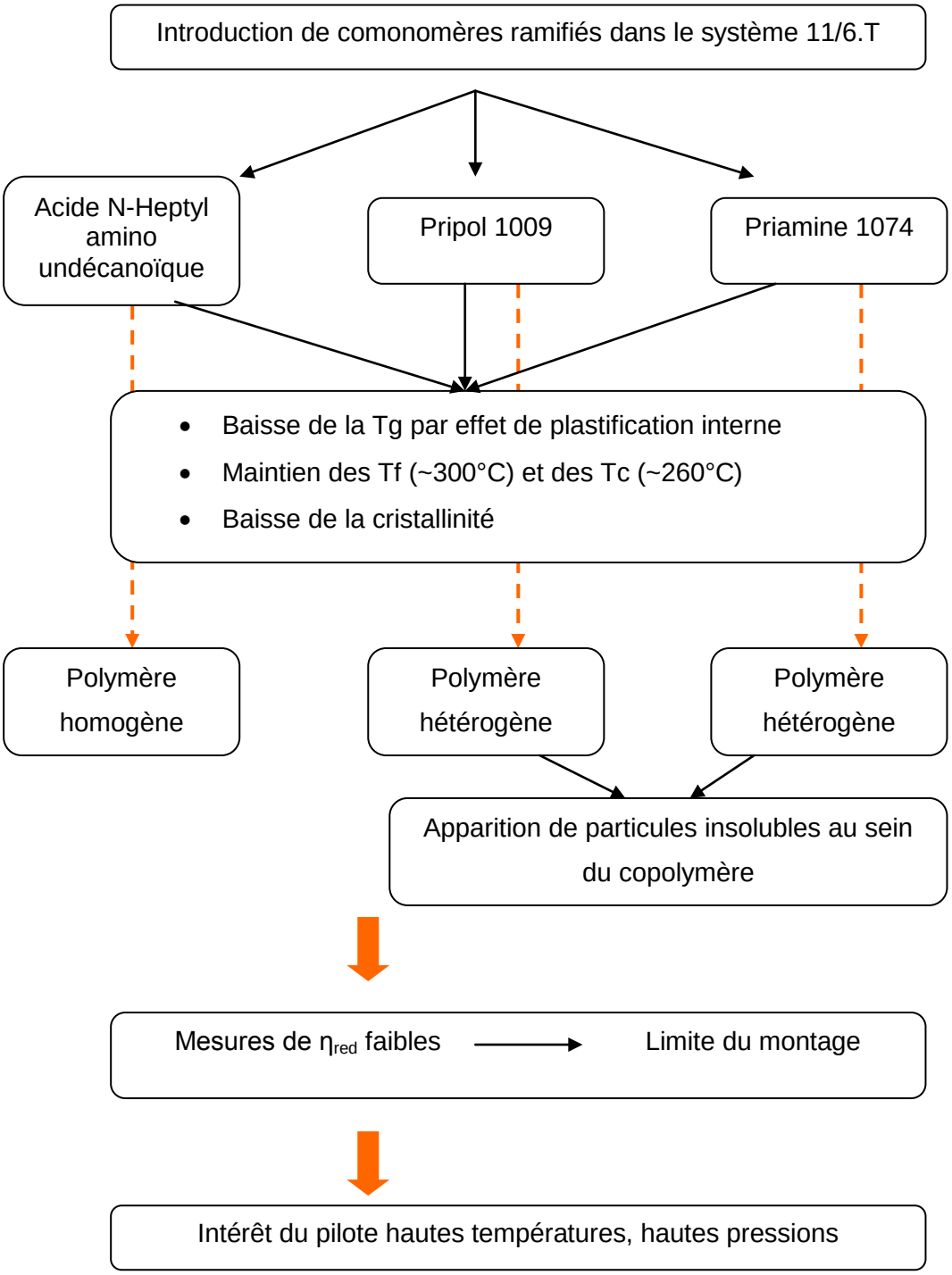
IV.4. Conclusion

L'étude de l'influence de la Priamine 1074 au sein du système 11/36.T/6.T a mis en avant une diminution de la température de transition vitreuse lors de la substitution progressive de l'acide amino 11-undécanoïque. Les températures de fusion et de cristallisation conservent des propriétés élevées. Comme pour l'étude du Pripol 1009, les polymères ne sont plus homogènes au-delà de 20% molaire de Priamine 1074 présent au sein du système 11/36.T/6.T avec l'apparition de particules insolubles dans la matrice.

Le réacteur haute température, haute pression permettra très certainement de résoudre ce problème de miscibilité.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. CONCLUSION



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[KAU01] KAUSCH H-S., *Traité des matériaux 14: matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques,* Ed Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001

[KOH73] KOHAN M.I., *Nylons*, Ed. M.I. KOHAN, 1973

[KOH95] KOHAN M.I., *Nylon Plastics Handbook*, Ed Hanser, 1995

[SIL91] SILVERSTEIN R.M., BASSLER G.C., MORILL T.C., *Identification spectrométrique de composés organiques*, Ed De Boeck (Bruxelles), 1991

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE IV - SYNTHESE EN REACTEUR PILOTE HAUTE TEMPERATURE, HAUTE PRESSION

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION ____ *187*

II. DESCRIPTION DU PILOTE DE SYNTHESE ____ *187*

II.1. CONCEPTION DU PILOTE ____ **187**

II.2. SYNTHESE DU POLYAMIDE 11 DANS LE REACTEUR PILOTE ____ **191**

III. ETUDE DU COPOLYAMIDE 11/6.T EN PILOTE ____ *193*

III.1. CARACTERISTIQUES USUELLES DES COPOLYAMIDES 11/6.T ____ **193**
III.1.1. DESCRIPTIF DE LA SYNTHESE ____ 193
III.1.2. CARACTERISATION DES COPOLYAMIDES 11/6.T ____ 195

III.2. ETUDES COMPLEMENTAIRES ____ **196**
III.2.1. INFLUENCE DE L'ACIDE ACETIQUE ____ 196
III.2.2. DETERMINATION DU COUPLE D'ARRET ____ 197

III.3. PROPRIETES THERMIQUES ____ **198**
III.3.1. INFLUENCE DU TAUX DE 6.T SUR LA TRANSITION VITREUSE DU PA 11/6.T ____ 199
III.3.2. INFLUENCE DU TAUX DE 6.T SUR LA FUSION ET SUR LA CRISTALLISATION ____ 200
III.3.3. DEGRADATION DU COPOLYAMIDE 11/6.T ____ 201

III.4. ETUDE DES REACTIONS SECONDAIRES ____ **201**
III.4.1. PRINCIPE DE L'ETUDE INFRAROUGE ____ 202
III.4.2. DOSAGE DES NITRILES DANS LES COPOLYAMIDES 11/6.T ____ 204

III.5. TESTS DE REPRISE EN EAU ____ **207**

III.6. ANALYSE DYNAMIQUE MECANIQUE (DMA) DES COPOLYAMIDES 11/6.T ____ **209**
III.6.1. PRINCIPE ET APPAREILLAGE ____ 209
III.6.2. RESULTATS ____ 209

III.7. ESSAIS MECANIQUES: COMPORTEMENT A L'ETIRAGE ____ **211**
III.7.1. COMPORTEMENT A L'ETIRAGE ____ 211
III.7.2. ESSAI DE TRACTION SUR LES POLYAMIDES 11/6.T ____ 213

IV. ETUDE DES COPOLYAMIDES 11/6.T + COMONOMERES EN PILOTE ____ *215*

IV.1. DESCRIPTION DE LA SYNTHESE ____ **215**

IV.2. DETERMINATION DU COUPLE D'ARRET ____ **215**
IV.2.1. LE PRIPOL 1009, SYSTEME (11/6.36)/6.T ____ 215
IV.2.2. L'ACIDE N-HEPTYL AMINO UNDECANOÏQUE, SYSTEME (11/11*)/6.T ____ 217

IV.3. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES COPOLYAMIDES 11/X.Y/6.T ____ **218**

IV.4. PROPRIETES THERMIQUES ____ **219**

IV.5. REPRISE EN EAU ____ **222**
IV.5.1. COPOLYAMIDES 11/6.36/6.T (PRIPOL 1009) ____ 222
IV.5.2. COPOLYAMIDES 11/11*/6.T (ACIDE N-HEPTYL AMINO UNDECANOÏQUE) ____ 223

IV.6. PROPRIETES MECANIQUES ____ **223**
IV.6.1. ANALYSE DYNAMIQUE MECANIQUE (DMA) ____ 223
IV.6.2. ESSAI DE TRACTION ____ 225
IV.6.3. MESURE DE LA RESISTANCE A L'IMPACT ____ 229
IV.6.3.1. Principe ____ 229
IV.6.3.2. Essai Charpy sur les copolyamides 11/X.Y/6.T ____ 230

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. CONCLUSION ***231***

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ***232***

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. INTRODUCTION

Les études précédentes ont mis en avant de nouveaux matériaux copolyamides hautes performances issus de synthèses en tubes de verre.

Dans le but de produire des polymères semblables à ceux obtenus par les procédés industriels, les synthèses sont réalisées dans un réacteur pilote. Cela présente plusieurs avantages. Tout d'abord, les conditions opératoires de la synthèse d'un polymère fondu sont contrôlées et ajustables. Enfin, une quantité suffisante de copolyamide peut être produite afin de réaliser les injections nécessaires pour la caractérisation.

Ce chapitre décrira dans un premier temps la synthèse du polymère en réacteur pilote. Puis, les différents comonomères seront testés afin de compléter les caractérisations déjà faites.

II. DESCRIPTION DU PILOTE DE SYNTHESE

II.1. Conception du pilote

La conception de ce pilote hautes température, hautes pression s'inscrit dans le cadre du projet SHERPA, initié par le pôle de compétitivité chimie-environnement AXELERA et regroupant deux industriels ARKEMA et RHODIA et deux laboratoires universitaires lyonnais IMP de l'INSA et C2P2 de CPE.

Ainsi, le projet SHERPA concerne la mise en place d'une plate-forme de synthèse de nouveaux polymères hautes performances, présentant des propriétés proches des métaux, pour des secteurs clés comme l'automobile où les exigences sont élevées en matière de développement durable. Ces nouveaux matériaux sont destinés grâce à leur faible densité à alléger les pièces et à réduire leur consommation de carburant. Une partie importante du projet est la mise au point de ces nouveaux polymères sur des bases d'origine végétale. Les cibles techniques à atteindre sont une stabilité dimensionnelle élevée, une haute température d'utilisation et une grande processabilité.

Pour répondre à ces demandes en termes de nouveaux matériaux, le projet SHERPA comprend la conception et la mise en place d'un réacteur expérimental haute pression et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

haute température. En effet, les deux industriels partenaires du projet n'ont pas de réacteur de synthèse polymère à haute température, en particulier pour une température de procédé supérieure à 300°C. Il s'agit de disposer de nouveaux outils de laboratoire permettant de produire jusqu'à quelques centaines de grammes de polymère, quantité suffisante pour les caractérisations moléculaires et la détermination des principales propriétés.

Le défi technologique a été dans la conception d'un réacteur adapté aux contraintes liées à la synthèse des polyamides (hautes températures, hautes pressions, milieu très visqueux) et qui est à la fois :

- simple dans sa conception pour que sa prise en main se fasse rapidement,
- très facilement modulable pour y adjoindre des équipements permettant l'analyse,
- très fortement instrumenté.

La conception de ce réacteur a été effectuée par la société ILS (Integrated Lab Solutions) basé en Allemagne à Berlin et la réalisation par la société Premex basé en Suisse dans le but d'équiper le laboratoire IMP à l'INSA Lyon d'un réacteur en acier d'une capacité d'un litre pour la préparation d'environ 300 g de polymère. Une des étapes importantes du projet a été la préparation et la description précise du cahier des charges. Ce pilote a été réalisé « sur mesure » avec toutes nos spécifications.

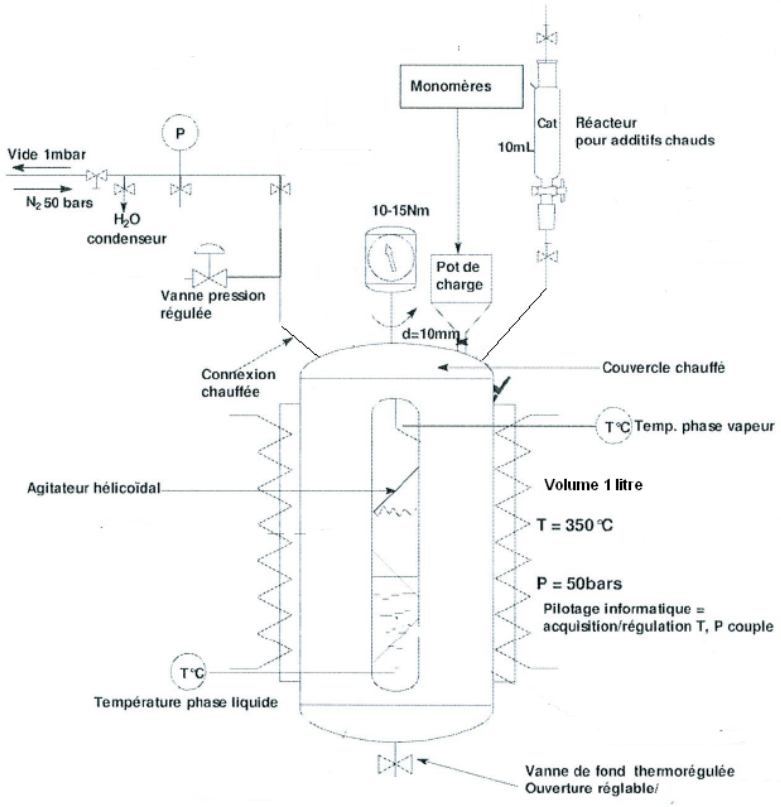


Figure IV- 1 Schéma simplifié du pilote de synthèse T_{max} 350°C / P_{max} 50 bars

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Afin de synthétiser des matériaux polyamides de nouvelles générations, ce réacteur a été conçu pour travailler à des températures supérieures à 300°C pouvant atteindre 350°C sous une pression maximale de 50 bars. Ce réacteur regroupe les expériences d'Arkema et de Rhodia et les possibilités d'innovation de la technologie. Outre ces caractéristiques de températures et pressions élevées, une innovation est l'installation sur le corps du réacteur d'un hublot afin d'observer le déroulement de la polymérisation. Pour la mise en place de cette fenêtre, il a fallu résoudre les problèmes liés aux hautes températures et hautes pressions (étanchéité, résistance du matériau transparent).

Caractéristiques établies dans le cahier des charges :

- La tête de réacteur est équipée outre des connexions classiques (mesure de pression, de la température des vapeurs, soupape de sécurité) d'accessoires spécialement conçus pour l'étude comme un sas pressurisé et inerté qui est destiné à l'introduction d'additifs (catalyseurs, comonomères…) au cours de la polycondensation. Une connexion pour la sortie des gaz est équipée d'une vanne de régulation de pression avec un système de condensation des effluents gazeux afin de mesurer le taux de transformation.

- Le moteur d'agitation est capable d'assurer des vitesses d'agitation variant d'une centaine à quelques tours par minute dans un milieu réactionnel dont la viscosité peut atteindre plusieurs centaines de Pa.s. Le moteur est également muni d'un dispositif pour mesurer l'évolution du couple au cours de la polycondensation.

- Une mesure de température au sein du polymère fondu est prévue dans la partie basse du réacteur.

- Le réacteur est pourvu d'une vanne de fond chauffée et régulée (Figure IV- 3) dont la forme a été particulièrement étudiée afin d'assurer une parfaite étanchéité et de mettre en place un module d'échantillonnage du polymère à l'état fondu.

Le suivi des réactions de polycondensation sera assuré par des capteurs (températures, pression, couple, taux de transformation) reliés à un système informatique qui permet le contrôle des conditions opératoires et la collecte de l'ensemble des données expérimentales.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

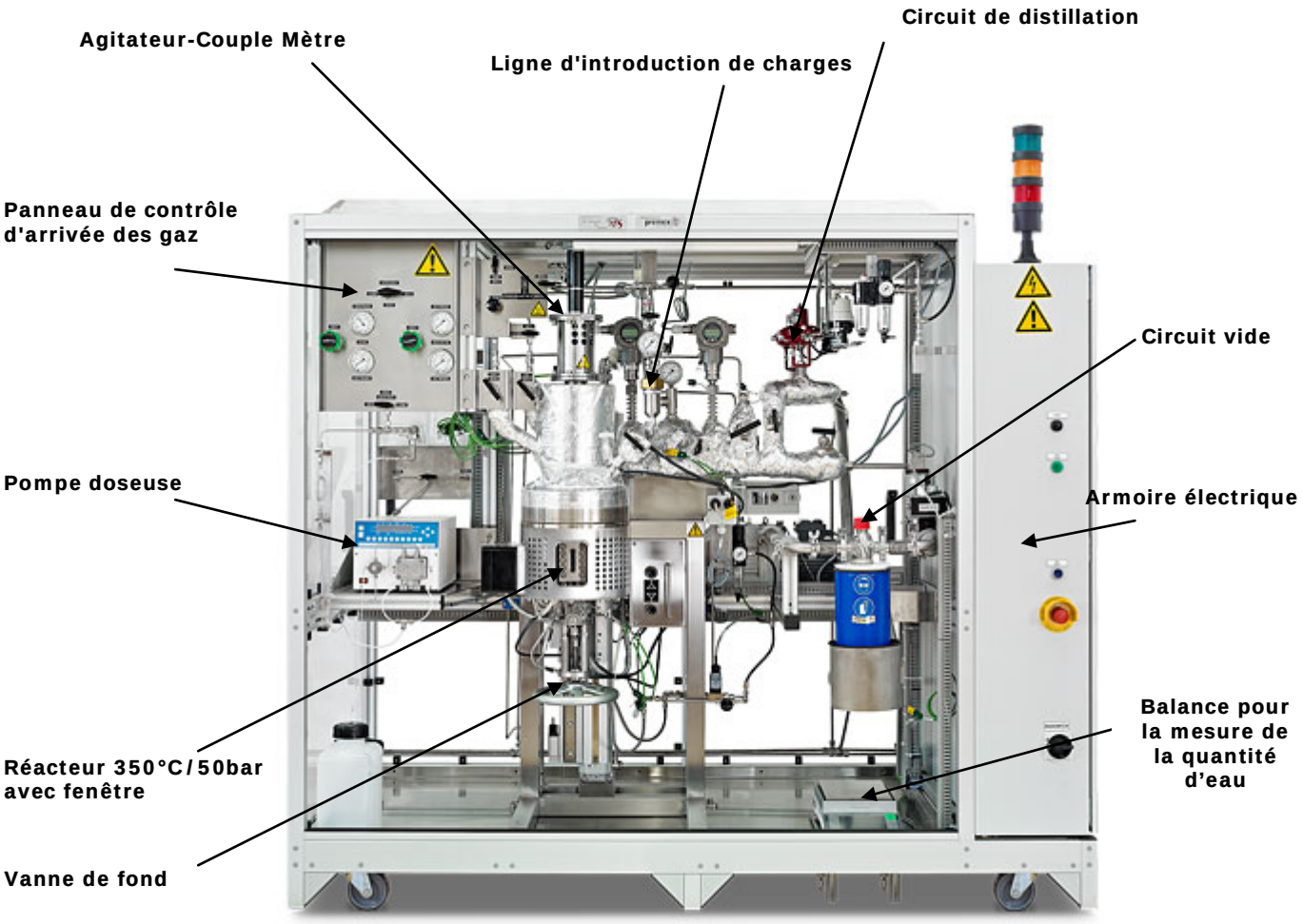


Figure IV- 2 Photographie du pilote de synthèse

Figure IV- 3 Photographie du corps du réacteur et de la vanne de fond

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le contrôle des différents organes du réacteur se fait à distance à partir d'un ordinateur par l'intermédiaire d'un logiciel spécialement conçu pour ce dispositif. Ce logiciel contient la trame des différentes étapes de la synthèse du polyamide. Une fois les paramètres procédés définis (température, pression, agitation et temps), la synthèse se déroule en mode automatique selon la trame préprogrammée mais il est possible d'intervenir à chaque instant. La flexibilité de ce réacteur nous permet de synthétiser une grande diversité de grades de polyamides mais également d'autres types de polyamides.

Pour obtenir ce pilote innovant, une grande partie du projet a été un travail de collaboration entre la société ILS-Premex qui s'occupait de la partie conception et les différents partenaires universitaires et industriels. La première étape a été l'établissement des plans du pilote avec toutes les caractéristiques technologiques désirées (capteurs de pression, vannes de régulation, dessin de la vanne de fond, régulation thermique du réacteur…). Il a fallu également mettre au point les protocoles de sécurité liés à l'utilisation de cet outil haute température, haute pression (seuils d'alarme pour la pression, la température, le flux d'air comprimé…). Une fois le pilote fabriqué, la deuxième étape a été la mise au point des tests de fonctionnement du pilote pour acceptation de livraison comme sa capacité à chauffer jusqu'à 350°C à la vitesse demandée, sa capacité à refroidir rapidement ou sa capacité d'agitation. Ensuite, le pilote répondant à toutes les caractéristiques demandées, il a été livré au sein du laboratoire IMP-LMM au mois de février 2010. L'étape finale a été la prise en main de ce nouvel outil innovant et la mise au point des modes opératoires de synthèses et leurs améliorations.

II.2. Synthèse du Polyamide 11 dans le réacteur pilote

Le monomère (acide amino 11-undécanoïque) est introduit sous forme de poudre dans le réacteur par le pot de charge avec 10% en masse de quantité d'eau qui est nécessaire pour une meilleure homogénéisation lors du début de la synthèse. A ce stade, des adjuvants peuvent être ajoutés.

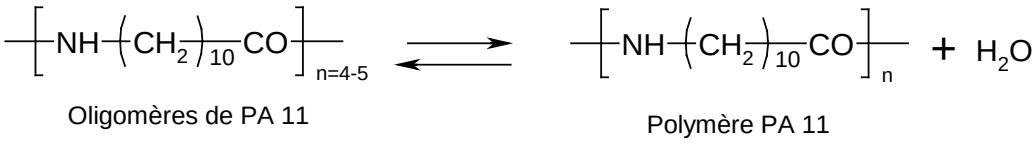
Après l'introduction, toute trace d'oxygène est enlevée en effectuant plusieurs purges à l'azote à différentes pressions.

La température du réacteur est alors élevée jusqu'à 240°C en 30 min selon une rampe linéaire. Au cours de la chauffe, la réaction commence vers 180°C, l'acide amino 11-undécanoïque fond et de l'eau issue de la condensation est alors produite. L'agitation est mise en route lorsque le milieu est homogène à une vitesse de 50 $tr.min^{-1}$. La pression

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

autogène atteint 37 bars à 250°C (température masse). Le taux de transformation est déterminé à partir de la mesure de la quantité d'eau récupérée dans le pot de distillats et de la quantité d'eau produite théoriquement.

Après avoir atteint 250°C, un palier est observé avec une phase de décompression jusqu'à pression atmosphérique ce qui va correspondre à l'étape de polycondensation. Cette étape correspond à l'accroissement des chaînes macromoléculaires pendant laquelle le mélange est agité à 50 tr.min^{-1} pendant un temps donné.



L'étape de polycondensation consiste à coupler les oligomères de polyamide formés initialement ce qui mène à la libération d'eau. Au fur et à mesure que la réaction avance, les masses molaires augmentent et la viscosité fondue également. La mesure du couple d'agitation suit cette évolution comme l'indique la Figure IV- 4.

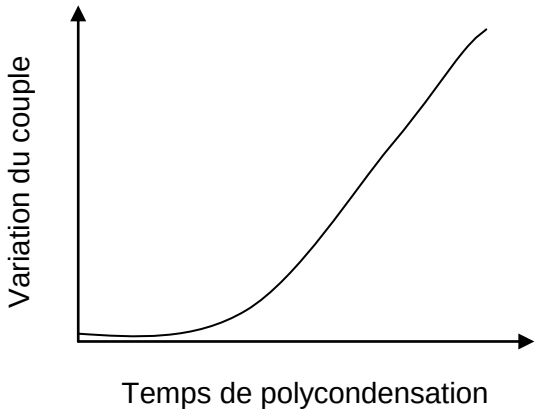


Figure IV- 4 Evolution du couple d'agitation au cours de l'étape de polycondensation

Pendant cette étape de polycondensation, deux temps marquent l'évolution du couple d'agitation. Il reste tout d'abord constant puis il augmente jusqu'à atteindre la valeur désirée. Cette variation particulière au cours du temps est causée par l'évolution spécifique de la viscosité fondue provoquée par les frottements des macromolécules. Lorsque les masses molaires sont faibles, les chaînes macromoléculaires glissent les unes sur les autres, la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

viscosité fondue reste faible. A des degrés de polymérisation plus importants, des points d'enchevêtrement apparaissent, provoquant des frottements. La viscosité fondue augmente alors de manière significative pour atteindre une valeur prédéterminée (correspondant à une augmentation du couple souhaitée), l'agitateur est arrêté et une pression d'azote est introduite dans le réacteur pour extruder le polyamide par l'ouverture de la vanne de fond. Le jonc, trempé dans un bac d'eau froide, est conduit vers un granulateur pour former des granulés de PA 11 de masse moyenne 15 mg. Le refroidissement rapide limite les phénomènes d'oxydation. Environ 220g de granulés sont récupérés, rendement de 75% : le reste du polymère mouille la paroi du réacteur et est éliminé lors du lavage par glycolyse. Tout d'abord, deux lavages à l'éthylène glycol à 275°C sont réalisés puis ensuite, deux lavages à l'eau à 210°C. Chaque lavage s'effectue pendant une heure sous agitation. Le temps de polycondensation est défini comme le temps nécessaire à l'obtention d'une viscosité donnée du fondu. Pour le polyamide 11, celui-ci est de l'ordre de 60 min pour avoir une augmentation du couple d'agitation de 2 N.m.

Finalement, la synthèse d'un grade de polyamide nécessite au moins une journée complète de synthèse en réacteur. Nous avons vu que les conditions de synthèse du polyamide ainsi que le choix des comonomères ont des conséquences directes sur les propriétés. Il est donc essentiel d'effectuer des caractérisations dites usuelles afin de contrôler les propriétés des PA synthétisés comme par exemple la masse molaire ou encore les propriétés thermiques.

III. ETUDE DU COPOLYAMIDE 11/6.T EN PILOTE

Les synthèses en tube de verre décrites dans le chapitre II et III ont constitué une étude préliminaire pour les synthèses en pilote. Par la suite, toutes les synthèses seront réalisées dans les mêmes conditions (température, pression, moment d'introduction…).

III.1. Caractéristiques usuelles des copolyamides 11/6.T

III.1.1. Descriptif de la synthèse

Comme cela a été décrit dans le chapitre II, une gamme de copolyamides 11/6.T a été synthétisée en pilote avec une évolution de la fraction molaire de 6.T présent dans le copolymère.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La polycondensation étudiée a donc lieu entre l'acide amino 11-undécanoïque, l'hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique.

Contrairement aux synthèses en tubes de verre, des adjuvants sont ajoutés. L'acide acétique est ajouté au départ dans le but de limiter et contrôler la réaction pour éviter d'avoir un produit évolutif pour l'injection. L'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2) agit pour éviter les branchements. De plus, un stabilisant thermique (Irganox 1098) est introduit au départ.

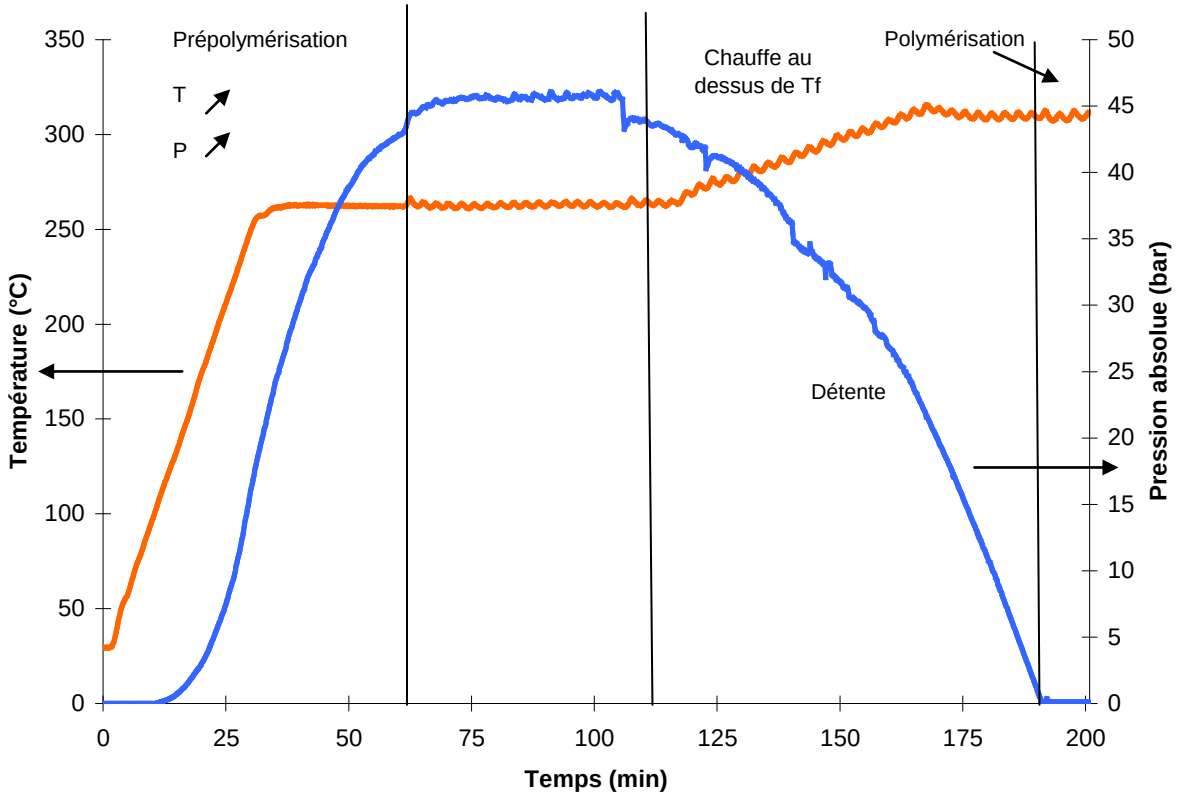


Figure IV- 5 Cycle de synthèse d'un copolyamide 11//6.T de composition molaire 1/1,3

La première étape consiste à chauffer progressivement le mélange (8°C/min) jusqu'à 262°C et atteindre 45 bars pour solubiliser les réactifs et permettre la formation des oligomères. Il y a une étape de stabilisation à 262°C pour permettre la formation des sels de 6.T. Ensuite, il y a l'étape de dépressurisation jusqu'à pression atmosphérique pendant que le milieu est chauffé jusqu'à 310°C. A pression atmosphérique et à 310°C sous balayage d'azote, l'étape de polymérisation a lieu. La mesure de couple est suivie pour observer l'évolution de la viscosité du milieu. A une certaine valeur de couple (> 2 N.m), l'agitateur est arrêté et une pression d'azote est introduite dans le réacteur pour extruder le copolyamide par l'ouverture de la vanne de fond. Le jonc, trempé dans un bac d'eau froide, est conduit vers un granulateur pour former des granulés de PA 11/6.T.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.1.2. Caractérisation des copolyamides 11/6.T

Les copolyamides synthétisés en réacteur pilote ont été caractérisés pour déterminer leur composition chimique.

Tableau IV- 1 Caractéristiques chimiques des copolyamides 11/6.T synthétisés avec 0,5%m d'acide acétique en réacteur

Fraction molaire de 6.T (1/x)	$[NH_2]$ (meq/g)	[COOH] (meq/g)	$\overline{Mn}$ potentiométrie ($g.mol^{-1}$)	$\overline{Mn}$ SEC Standard PMMA ($g.mol^{-1}$)	Ip (SEC)
0,20	0,034	0,047	24 700	22 500	2,2
0,70	0,010	0,101	18 000	16 300	3,9
1,0	0,010	0,163	10 600	11 560	4,2
1,3	0,019	0,131	13 300	10 400	4,6
1,3	0,012	0,155	12 000	9 100	4,5
1,3	0,018	0,12	14 500	13 200	4,9

Les masses molaires moyennes en nombre des copolyamides 11/6.T ont été déterminées par analyse SEC et par potentiométrie. Elles suivent la même évolution. Avec l'augmentation du taux de 6.T, il y a une baisse du Mn. Pour les copolyamides 11/6.T de composition molaire 1/1,3, les faibles masses obtenues correspondent aux taux élevées de fonctions terminales COOH. De plus, les indices de polymolécularité de ces copolymères sont élevés. Des branchements sont formés pendant la synthèse issues de réactions de désamination. Il est intéressant d'observer la reproductibilité des essais de PA 11/6.T de composition 1/1,3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV- 2 Caractéristiques usuelles des copolyamides 11/6.T synthétisés en réacteur

Fraction molaire de 6.T (1/x)	Acide acétique (% masse)	Couple d'agitation Final (N.m)	Temps poly (min)	η_{red} (mL/g)
0,20	0,5	1,7	60	100
0,70	0,5	0,9	40	95
1,0	0,5	0,4	10	76
1,3	0,5	0,4	15	80
1,3	0,5	0,4	30	85
1,3	0,25	2,2	30	102
1,3	0	2,8	30	266

Les copolyamides 11/6.T obtenus ont des indices de viscosités faibles. Ces résultats, purement indicatifs, ne permettent pas de dire que les masses molaires atteintes sont plus faibles car la relation η_{red}= f(Mn) entre l'indice de viscosité réduite et la masse molaire moyenne en nombre définie dans le chapitre II n'est pas applicable en présence de comonomères.

La plupart des synthèses des copolyamides 11/6.T ont été réalisés avec 0,5 %m d'acide acétique. Les synthèses réalisées avec moins d'acide acétique présentent des viscosités réduites plus élevées. Il est possible de se poser la question de l'influence de l'acide acétique.

III.2. Etudes complémentaires

III.2.1. Influence de l'acide acétique

En réalisant différentes synthèses dans le réacteur, les valeurs des viscosités réduites mesurées mettent en avant une influence de l'acide acétique sur les masses molaires moyennes. Une étude de cette influence a donc été faite. En effet, cette étude est très importante car elle permet de s'assurer de la validité des données qu'on peut obtenir des essais pilotes. Toutes les synthèses étant réalisées dans les mêmes conditions, seul le temps de polycondensation et le taux d'adjuvants peuvent varier. L'acide acétique est ajouté au milieu dans le but de limiter la réaction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV- 3 Evolution de l'indice de viscosité en fonction du taux d'acide acétique

Taux molaire de 6.T dans 11/6.T (1/x)	Acide acétique (% masse)*	η_{red} (mL/g)
1,3	0	265
1,3	0,25	102
1,3	0,5	66
1,3	0,5	80

* % massique / aux monomères

Ainsi, la synthèse effectuée sans acide acétique possède une viscosité très élevée et il est alors très difficile de sortir le produit du réacteur. L'acide acétique servant au milieu à limiter la réaction, son influence a été évaluée. Comme le montre le Tableau IV- 3, les valeurs de viscosité obtenues pour un ajout de 0,5% masse d'acide acétique sont faibles. Elles se situent en dessous de la valeur établie dans le cahier des charges qui est η_{red} = 100 mL/g. L'acide acétique étant présent comme agent limiteur de chaînes, avec 0,5 %m la quantité est trop importante pour obtenir les masses souhaitées. Une synthèse a été effectuée avec 0,25%m d'acide acétique, le polyamide synthétisé à une viscosité réduite de 102 mL/g. Cela correspond au cahier des charges préétabli. Cette quantité d'acide acétique va être retenue pour les synthèses suivantes.

III.2.2. Détermination du couple d'arrêt

L'indice de viscosité visé lors de la synthèse en réacteur est de l'ordre de 100 mL/g. Des synthèses avec arrêts à différentes valeurs de couple d'agitation permettent d'exprimer la relation existant entre l'indice de viscosité du polymère et la variation de couple nécessaire à l'obtention de cette grandeur. Ces différents essais sont réalisés pour un copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3 car il est considéré comme le copolyamide référence de l'étude.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

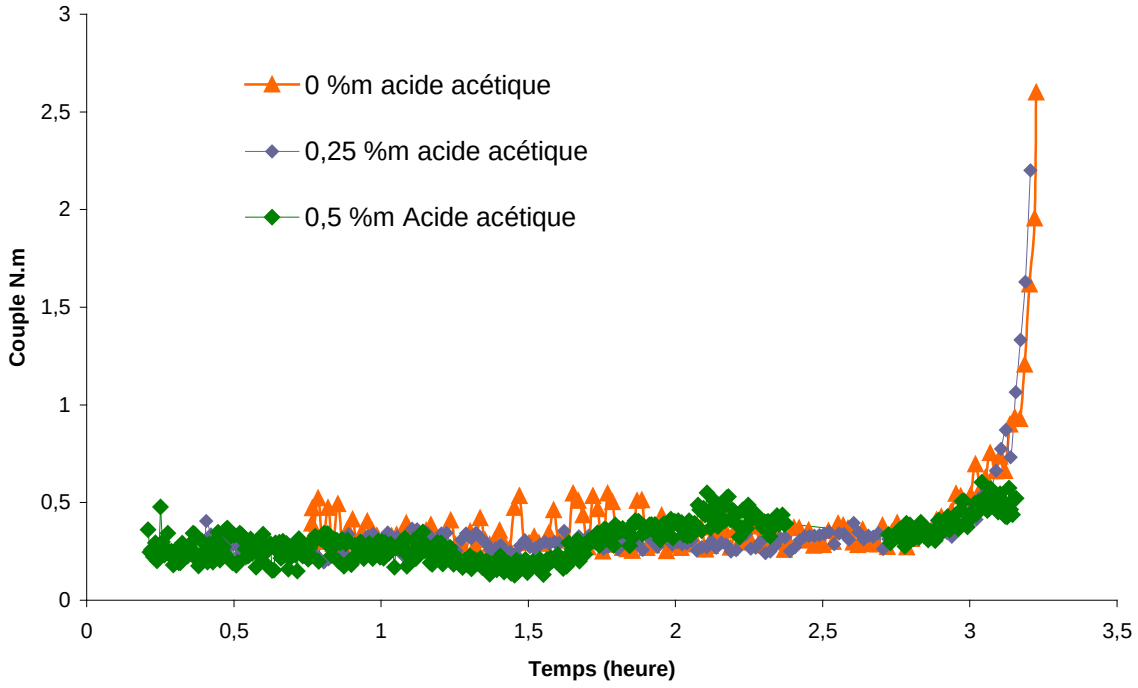


Figure IV- 6 Evolution du couple d'agitation pour différentes synthèses de polyamide 11/6.T (1/1,3)

Lors de la synthèse, le couple d'agitation du copolyamide possédant un indice de viscosité faible (η_{red} = 66 mL/g) a atteint un maximum de 0,5 N.m. Pour les autres copolyamides avec des indices de viscosités recherchés représentés dans la Figure IV- 6, les valeurs de couple atteintes sont supérieures à 2 N.m. Ainsi, l'indice de viscosité recherché correspond à une variation de couple supérieure à 2 N.m.

Ces études préliminaires (influence de l'acide acétique et détermination du couple d'arrêt) ont permis d'améliorer le mode opératoire des synthèses en réacteur et d'optimiser les paramètres importants de la synthèse.

III.3. Propriétés thermiques

L'analyse des propriétés thermiques des copolyamides 11/6.T en DSC est effectuée à partir du cycle de température défini dans le chapitre II sur les granulés issus de la synthèse en réacteur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.3.1. Influence du taux de 6.T sur la transition vitreuse du PA 11/6.T

D'après les résultats décrits dans le chapitre II, le 6.T tend à augmenter la température de transition vitreuse. La courbe de l'évolution de la Tg, mesurée sur les échantillons semi-cristallins synthétisés en pilote, en fonction de la fraction molaire de 6.T est présentée en Figure IV- 7. La température de transition vitreuse des copolyamides augmente linéairement avec la fraction molaire de 6.T comprise entre 0 et 60% molaire.

La température de transition vitreuse d'un copolyamide 11/6.T contenant moins de 60% molaire de 6.T par rapport à l'amino 11 peut être estimée à partir de l'équation suivante (coefficient de régression linéaire R^2 = 0,962) :

$$\text{Tg (PA 11/6.T}_x\text{) (°C)} = 0{,}66.\ \mathbf{x} + 41{,}55 \text{ pour } 0<\mathbf{x}<60$$

Avec **x** ($=C_{6.T}$) la fraction molaire de 6.T par rapport à l'amino 11.

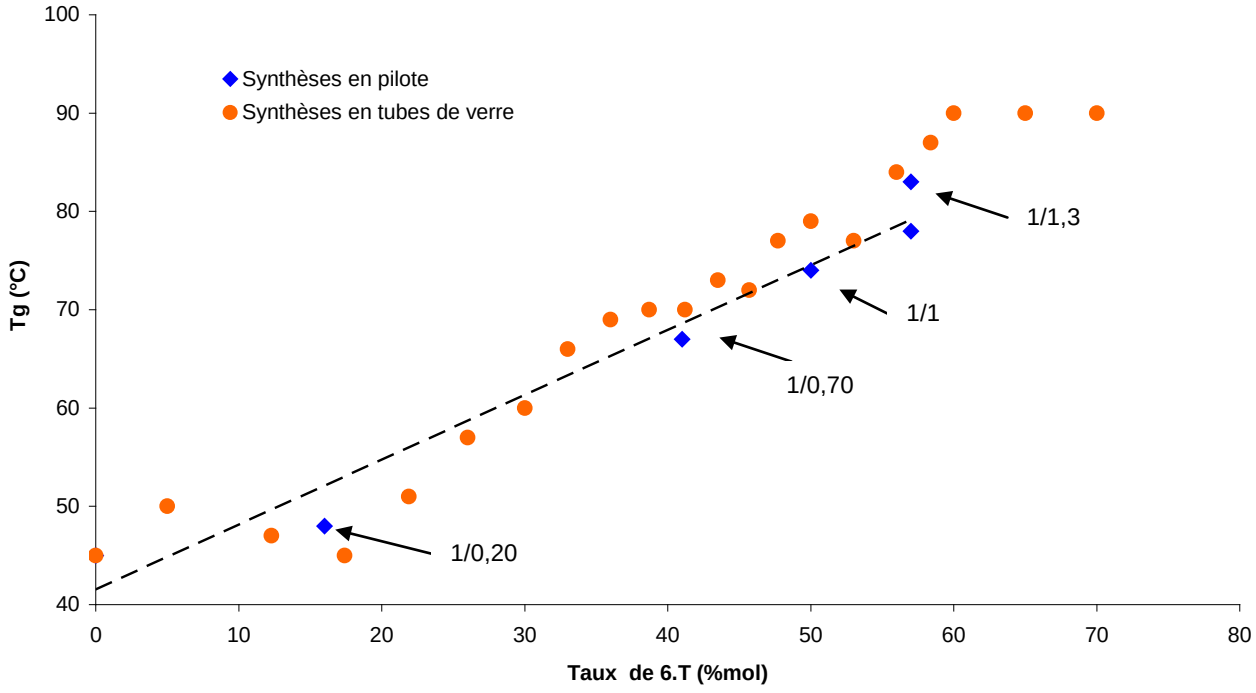


Figure IV- 7 Evolution de la température de transition vitreuse des PA 11/6.T en fonction de la fraction molaire de 6.T

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ainsi, on augmente la température de transition vitreuse d'environ 0,6 °C par pourcent molaire de 6.T intégré dans les chaînes polymères. Ces différentes synthèses ont permis de faire une vérification des propriétés thermiques des copolymères issus du réacteur.

III.3.2. Influence du taux de 6.T sur la fusion et sur la cristallisation

Les copolyamides ont été analysés en DSC pour voir l'évolution de la température de fusion et celle de cristallisation.

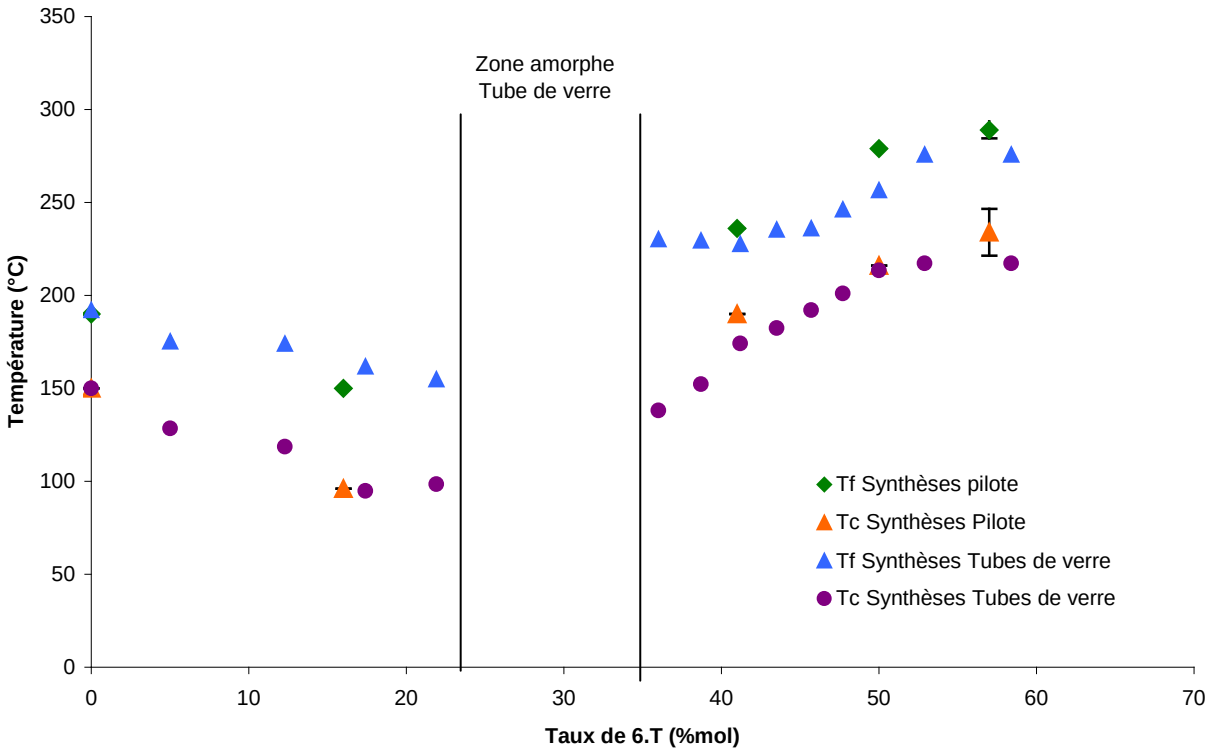


Figure IV- 8 Evolution de la Tf et de la Tc des PA 11/6.T en fonction de la fraction molaire de 6.T

Les courbes de l'évolution de la Tf et de la Tc, mesurée sur les échantillons semi-cristallins synthétisés en pilote et en tubes de verre, en fonction de la fraction molaire de 6.T sont présentées en Figure IV- 8. Les deux températures des copolyamides augmentent linéairement avec la fraction molaire de 6.T comprise entre 15 et 60% molaire. Pour une composition de 1/1,3 (57% molaire de 6.T), la température de fusion obtenue est 295°C et celle de cristallisation est 235°C.

Les caractéristiques thermiques des copolyamides synthétisés en réacteur sont en accord avec celles déterminées en synthèse tubes de verre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.3.3. Dégradation du copolyamide 11/6.T

Les échantillons ont été analysés par ATG sous balayage d'azote pour déterminer leur température de dégradation. Une chauffe de la température ambiante à 700°C à 20°C/min est effectuée.

Tableau IV- 4 Températures de dégradation des copolyamides 11/6.T mesurées par ATG sous balayage d'azote

Taux molaire de 6.T dans 11/6.T (1/X)	$T_{dégradation}$ à 5% (°C)	$T_{dégradation}$ à 50% (°C)
0,2	430	470
0,7	426	473
1,3	430	480

Comme le montre le Tableau IV- 4, quelque soit la composition du polyamide 11/6.T, le polymère commence à se dégrader à partir de 430°C et il est dégradé à 50% à partir de 470°C.

III.4. Etude des réactions secondaires

Comme cela a été décrit dans le chapitre II, lors de la polycondensation, des réactions secondaires peuvent avoir lieu et peuvent être totalement différentes de la réaction principale. Les synthèses s'effectuant à de hautes températures peuvent entraîner des branchements ou décomposition.
Il est possible de mettre en évidence ces réactions secondaires par RMN avec l'identification de pics correspondant à des fonctions caractéristiques et ainsi les quantifier mais aussi par analyse infrarouge. Ainsi, l'analyse infrarouge a été faite pour une réaction secondaire spécifique formant des fonctions nitriles.

Dans le paragraphe II.2.4, il est décrit que l'analyse RMN permet de mettre en valeur la présence de groupements CH_2 en α d'une fonction nitrile. Une raie apparaissant vers 2,35 ppm peut correspondre à la présence de ces groupements. Egalement vers 8 ppm, il est mis en évidence l'apparition d'un doublet qui pourrait correspondre à la fonction nitrile conjuguée avec un noyau aromatique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

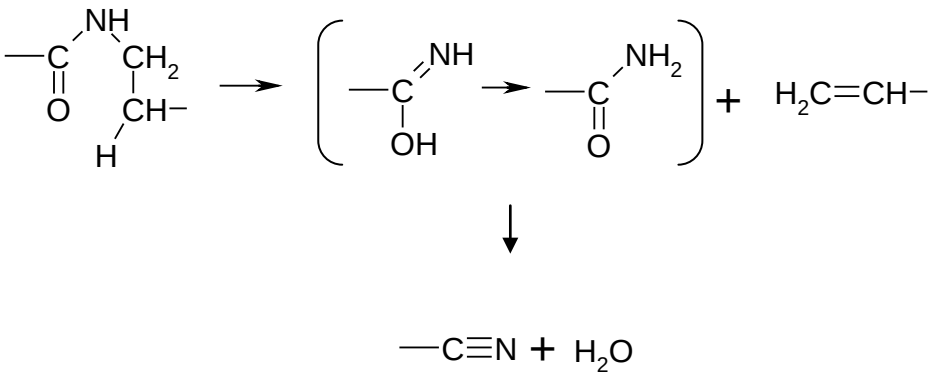


Figure IV- 9 Formation des groupements nitriles lors de dégradation pendant la synthèse [BAI58]

Ces deux types de liaisons nitriles peuvent être identifiés par analyse infrarouge. En effet, la liaison $-C\equiv N$ a une fine bande d'absorption vers 2250 cm^{-1}. La bande d'absorption est déplacée vers la droite s'il y a conjugaison avec des doubles liaisons ou des noyaux aromatiques. Ainsi, il va être recherché une différenciation des fonctions nitriles présentes au sein des copolyamides 11/6.T synthétisés en pilote.

III.4.1. Principe de l'étude infrarouge

Tout d'abord, les copolyamides 11/6.T ont été mis en forme pour l'analyse. Des films épais ont été réalisés au moyen d'une presse chauffante et d'un intercalaire de 150 µm (Tableau IV- 5). La principale difficulté est d'obtenir ces films épais et suffisamment réguliers pour servir aux dosages infrarouges.

Les teneurs en nitriles aliphatiques et aromatiques vont donc être mesurées par analyse infrarouge à transmission sur des films épais. Tout d'abord, il est nécessaire de faire l'étalonnage des bandes recherchées. La bande d'absorption d'un nitrile aliphatique apparait vers 2246 cm^{-1} tandis que celle d'un nitrile aromatique apparait vers 2230 cm^{-1}. L'étalonnage est établi à partir de molécules modèles, le sébaconitrile pour doser les nitriles aliphatiques et l'acide 4-cyano benzoïque pour doser les nitriles aromatiques.

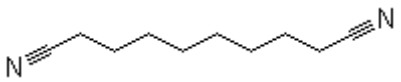


Figure IV- 10 Formule chimique du sébaconitrile

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

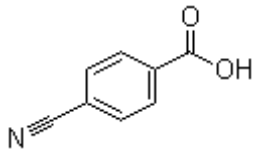


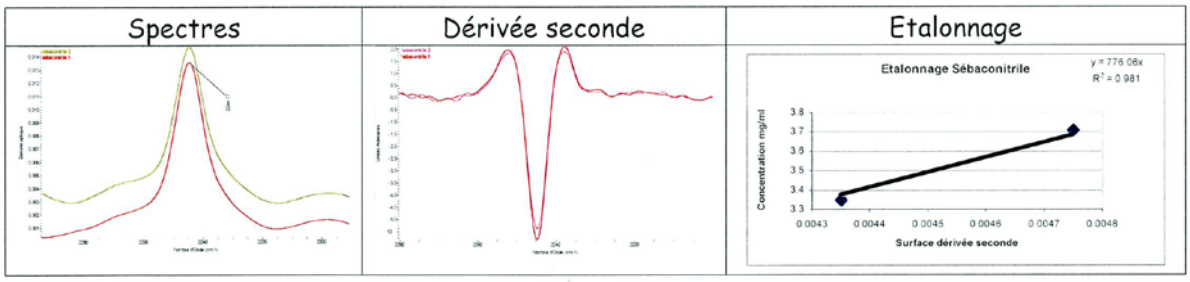
Figure IV- 11 Formule chimique du 4-cyano benzoic acid

Tout d'abord, la méthode consiste à déterminer les coefficients d'extinction des nitriles en effectuant des étalonnages en solution à partir des molécules modèles puis de doser les nitriles présents dans les copolyamides à partir de films épais.

La première étape est l'obtention des courbes d'étalonnage. Pour rappel, la molécule modèle choisie pour doser les nitriles aliphatiques est le sébaconitrile. La molécule pour doser les nitriles aromatiques est le 4-cyano benzoic acide.

Les solutions sont préparées dans le THF. Pour chaque molécule, trois solutions avec des concentrations variables sont fabriquées.

- *Sébaconitrile*

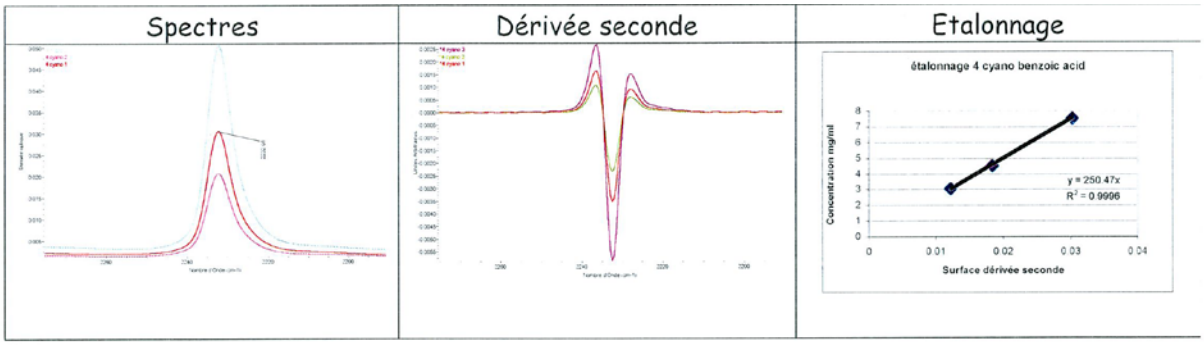


Position de la bande: 2244,8 cm^{-1}

Ligne de base pour la mesure de la surface du pic de la dérivée seconde: 2256,3 – 2237,0 cm^{-1}

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- *4-cyano benzoic acide*



Position de la bande: 2232,2 cm^{-1}

Ligne de base pour la mesure de la surface du pic de la dérivée seconde: 2237,06 – 2221,6 cm^{-1}

- *Tableau récapitulatif*

La détermination des coefficients d'extinction spécifique Ks se fait à partir des dérivées secondes des bandes car celles-ci sont mieux résolues. La cuve a une épaisseur de 103 µm.

Loi de Beer-Lambert : A = Ks x d x C

Avec C (concentration) en g/cm^3, d (épaisseur) en cm et donc Ks en cm^2/g

	Position de la bande (cm^{-1})	Ks (cm^2/g) Dérivée seconde
Sébaconitrile	2244,8	133
4-cyano benzoic acid	2232,0	411

III.4.2. Dosage des nitriles dans les copolyamides 11/6.T

Le dosage des nitriles présents dans les copolyamides 11/6.T a été fait sur des films épais et réguliers. Ils présentent tous une épaisseur identique de 150 µm. La fabrication de ces films s'est faite à l'aide d'une presse chauffante. Dans le Tableau IV- 5, les températures de mise en forme sont consignées en fonction des températures des copolyamides analysés. Les films obtenus sont homogènes et il n'y a pas de bulles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV- 5 Températures de mise en forme des films de 11/6.T

Taux molaire de 6.T dans 11/6.T (1/x)	Tf (°C)	T° presse (°C)
0,20	150	180
0,70	235	260
1,0	280	305
1,3	295	315-320°C
1,3	295	315-320°C
1,3	290	315-320°C

Les films sont analysés par spectroscopie infrarouge à transmission.

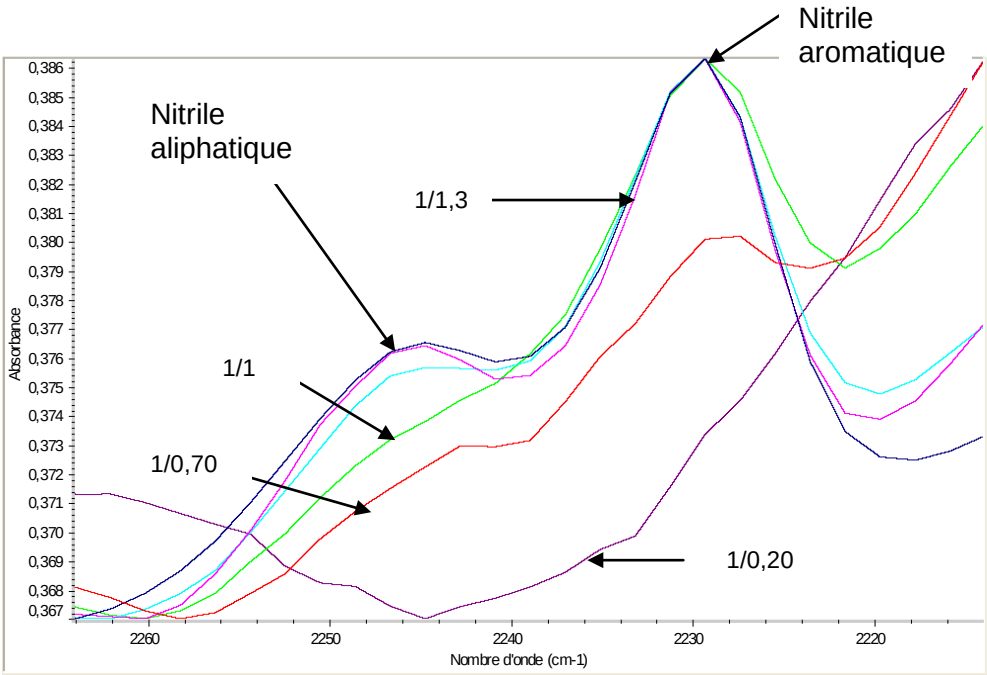


Figure IV- 12 Spectres infrarouge des copolyamides 11/6.T dans la zone 2230-2260 cm^{-1}

Pour rappel, la bande d'absorption d'un nitrile aliphatique apparait vers 2246 cm^{-1} tandis que celle d'un nitrile aromatique apparait vers 2230 cm^{-1}. En observant l'évolution des spectres, il est mis en évidence une bande plus importante correspondant à celle des nitriles aromatiques par rapport à celle des nitriles aliphatiques. De plus, une évolution de l'intensité de ces bandes d'absorption est observée avec l'augmentation du taux molaire de 6.T. Le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/0,20 n'a pas de bandes correspondant aux nitriles.

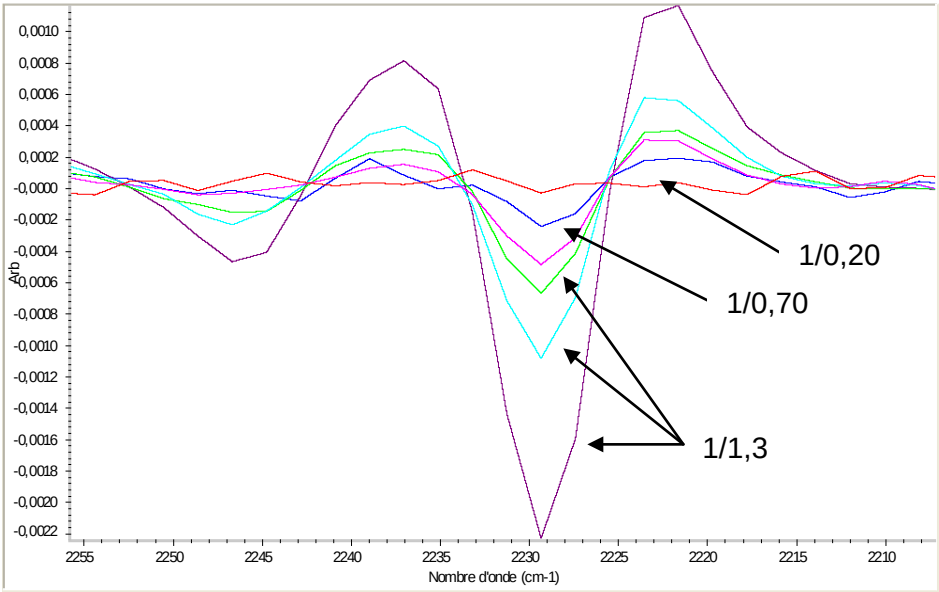


Figure IV- 13 Dérivées secondes du spectre infrarouge des copolyamides 11/6.T pour la zone 2210-2260 cm^{-1}

Pour mesurer les absorbances correspondant aux bandes d'absorption des nitriles, il y a passage par les dérivées secondes pour obtenir une meilleure résolution pour la mesure. Des lignes de bases sont choisies pour chaque bande pour la reproductibilité des mesures, 2256-2237 cm^{-1} pour la bande nitrile aliphatique et 2237-2223 cm^{-1} pour la bande nitrile aromatique.

Tableau IV- 6 Taux de nitriles présents dans les copolyamides 11/6.T obtenus par dosage infrarouge

Composition molaire de 6.T dans 11/6.T	C nitrile aliphatique (mmol.g^{-1})	C nitrile aromatique (mmol.g^{-1})
0,20	0	0
0,70	0	0
1,0	0,6	2,5
1,3	4,6	2,1
1,3	2,6	4,4
1,3	3,1	10,2

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

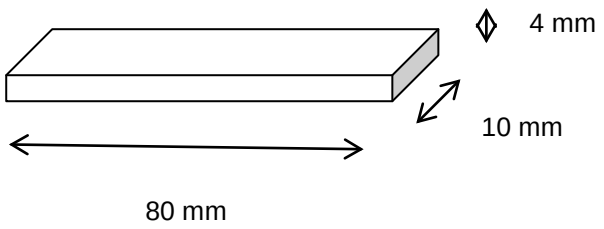
Le taux de nitrile présent dans les copolyamides 11/6.T augmente avec l'augmentation du taux molaire de 6.T. Il a été montré que ces copolyamides 11/6.T de composition 1/1, 3 étaient sujets aux réactions secondaires dû à la dégradation. La formation de nitriles (Figure IV- 9) est issue de réactions de dégradation et ont été observé après analyse RMN. L'analyse infrarouge vient confirmer leur présence en grande quantité. Il est important de connaître le taux de nitriles car ces fonctions agissent comme limiteurs de chaînes.

III.5. Tests de reprise en eau

La reprise d'humidité est un phénomène général à toutes les matières plastiques. L'état hygrométrique a une influence très importante sur certaines caractéristiques des polyamides (propriétés mécaniques et électriques). [NFT51-051] A la température ambiante, la vitesse de reprise d'humidité par des éprouvettes est extrêmement faible et ceci d'autant plus que leur épaisseur est plus importante. Par exemple, une éprouvette de 4 mm d'épaisseur en polyamide de type 6.6 n'atteint une teneur en eau constante qu'au bout de 300 jours environ dans une atmosphère d'humidité relative 50% et température 23°C.

Le principe consiste à effectuer des pesées à intervalles de temps définis et réguliers, d'une éprouvette de dimensions spécifiées, placée dans une enceinte à humidité relative ou dans un bain d'eau dans notre cas et à une température définie.

Les barreaux utilisés pour cette étude ont été fabriqués avec la micro-extrudeuse µDSM. La méthode d'obtention des barreaux est décrite en annexe.



Les barreaux ont été placés dans un bain d'eau régulé à 30°C pendant la durée nécessaire à l'étude. Les barreaux ont été pesés avant d'être placés dans le bain thermostaté pour effectuer la mesure initiale m_0. Au bout d'un certain temps t, l'éprouvette est sortie du bain, séchée en surface et pesée aussi rapidement que possible à 0,001 mg près (soit m_1 sa

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

masse). Elle est replacée dans le bain d'eau thermostaté et l'opération est répétée pendant toute la durée nécessaire de l'étude.

Pour chaque éprouvette, la variation relative de masse est calculée après chaque pesée :

$$\Delta m_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_0},\ \Delta m_2 = \frac{m_2 - m_0}{m_0}, \ldots\ \Delta m_n = \frac{m_n - m_0}{m_0} \ldots \text{ correspondant aux durées } t_1, t_2, \ldots t_n$$

La courbe de variation de reprise en eau en fonction du temps des copolyamides 11/6.T synthétisés en pilote est présentée dans la Figure IV- 14 suivante. Les copolyamides 11/6.T sont comparés avec des polyamides 11 et 6.

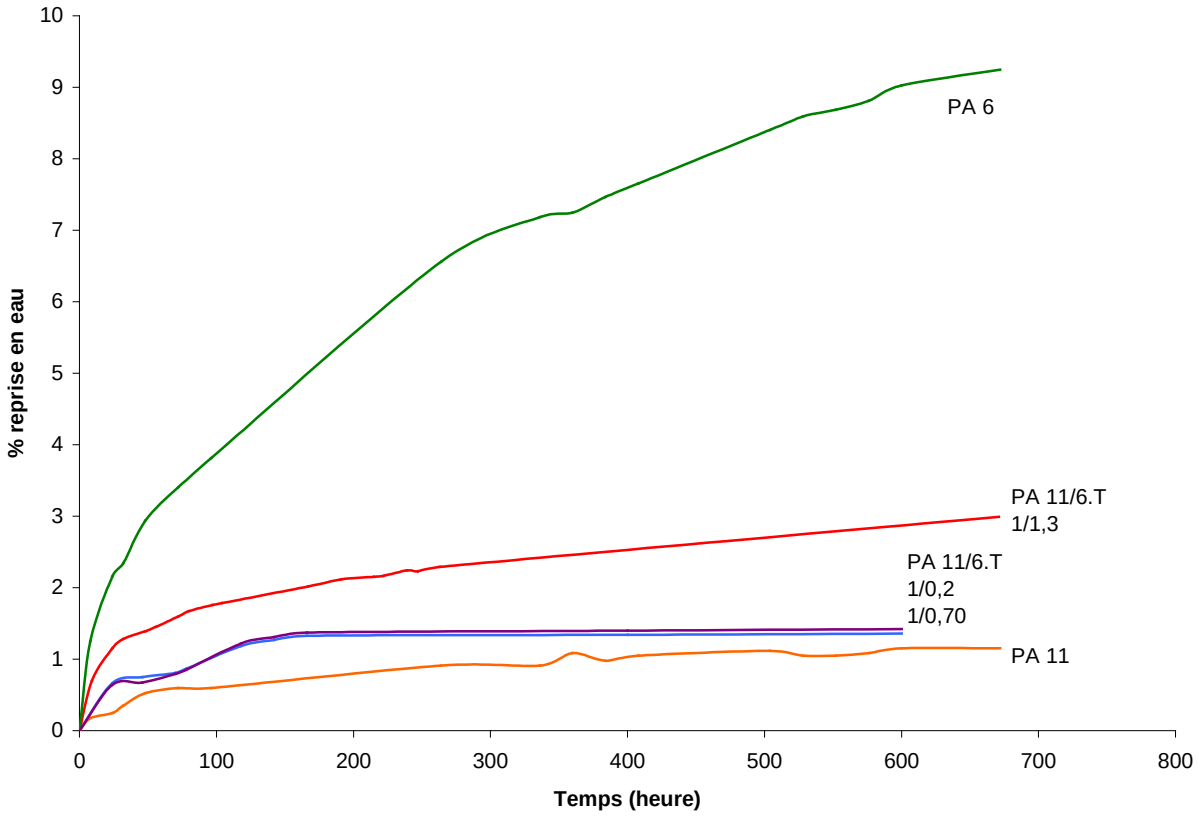


Figure IV- 14 Courbes de reprise en eau pour des échantillons de PA 6, de PA 11 et de PA 11/6.T à 30°C

D'après la Figure IV- 14, les courbes de reprise en eau des éprouvettes de polyamide 6 et de polyamide 11 marquent le maximum et le minimum. Le polyamide 6 obtient une reprise en eau de 9,5% au bout de plus de 600 heures alors que pour une même durée, la reprise en eau du PA 11 est 1,2%. En effet, le PA 11 a une reprise en humidité faible. Les autres types de polyamides sont marqués par un comportement hydrophile à cause de la polarité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

des fonctions amides. Les aromatiques compensent les fonctions amides tous les six carbones pour le cas des copolyamides 11/6.T.
Les teneurs de reprise en eau des copolyamides 11/6.T sont proches de celle du PA 11. Pour un copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3, le taux de reprise en eau est de l'ordre de 3,2%. La reprise en eau des différents copolyamides 11/6.T évolue avec l'augmentation du taux molaire de 6.T. Cette reprise en eau faible est due à la structure du PA 11 qui est prépondérante mais aussi au taux de fonctions amide présentes au sein du copolyamide. En effet, l'augmentation du taux de 6.T dans le système 11/6.T entraîne une augmentation du taux de fonctions amides et également une augmentation de la reprise en eau.

III.6. Analyse dynamique mécanique (DMA) des copolyamides 11/6.T

III.6.1. Principe

[TEY97] En DMA, la contrainte dynamique remplace ou se superpose à la contrainte statique. Les analyses dans lesquelles une sollicitation dynamique est appliquée à l'échantillon permettent de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire) ou relaxations secondaires. Différents modes de sollicitations peuvent être utilisés: flexion trois points, traction, torsion, cisaillement entre plateaux parallèles. Cela va donner accès aux modules de conservation en cisaillement G' et en élongation E', aux modules de pertes correspondants (G'', E'') ainsi qu'à δ l'angle de pertes mécaniques. De plus, il est possible de tracer à une fréquence fixée et une température variable un diagramme G' et G'' comme de G''/G' qui est la tangente de l'angle de perte δ. La position du maximum de tan δ est un repère de la transition vitreuse.
Dans le cas des essais réalisés au sein du laboratoire, il s'agit de torsion.

III.6.2. Résultats

Les analyses ont été réalisées en torsion à une fréquence de 1Hz avec un balayage en température de -50°C à 200°C à une vitesse de chauffe de 3°C/min.
Les courbes de G' et tan δ sont exprimées en fonction de la température comme le montre la Figure IV- 15.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

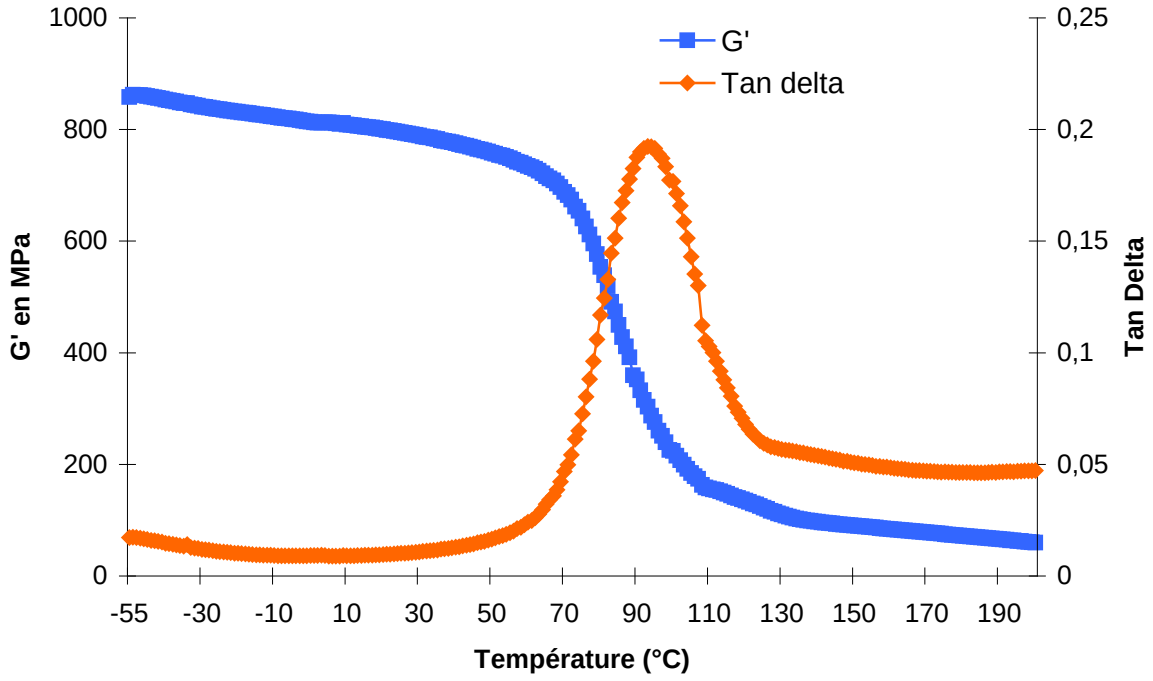


Figure IV- 15 Evolution du module élastique en fonction de la température pour un copolyamide 11/6.T 1/1,3

Les valeurs du module élastique vont être mesurées à deux températures pour suivre son évolution. Les effets des différents modes de mouvements moléculaires se manifestent au travers des propriétés mécaniques. Il est alors possible d'observer sur ces courbes des transitions autres que la transition vitreuse. Ainsi, après une région de plateau où le module élastique G' va être exprimé à 23°C, la région de transition primaire est atteinte et de plus larges mouvements de segments de la chaîne principale commencent. Ce seuil correspond à la transition vitreuse. Cette transition est suivie par un second plateau appelé plateau caoutchoutique où une deuxième valeur du module élastique G' va être donné à 150°C.

Tableau IV- 7 Résultats obtenus après analyse dynamique mécanique

Taux molaire de 6.T dans 11/6.T (1/X)	T à tan δ max (°C)	Tg (°C) Mesurée par DSC	G' à 23°C (MPa)	G' à 150°C (MPa)
0 (PA 11)	55		430	61,3
0,20 *	50	50	470	1,5 (100°C)
0,70	60	65	725	40
1	85	75	740	49,5
1,3	95	90	800	90

* Ce copolyamide 11/6.T 1/0,20 a une Tf= 160°C donc G' est exprimé à 100°C

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tout d'abord, le Tableau IV- 7 montre que les températures obtenues à tan δ max sont proches des valeurs des Tg mesurées par DSC. Elles évoluent progressivement avec le taux molaire de 6.T dans le 11/6.T. Ensuite, il est possible de voir l'évolution du module élastique G' en fonction du taux molaire de 6.T présent dans 11/6.T. Plus le taux de 6.T augmente, plus le module est élevé. Cela est prévisible car plus le taux de 6.T augmente, plus on va rigidifier la structure. De plus, à 150°C, on observe une chute du module élastique pour tous les copolyamides car les liaisons sont plus faciles à casser à cette température et il y a mois de résistance mécanique quand la température augmente.

III.7. Essais Mécaniques: Comportement à l'étirage

[CAR00] Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la position de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques (Tf, Tc, Tg). En général, les propriétés mécaniques sont déterminées à température ambiante.
Les mesures effectuées en traction et en flexion établissent la valeur des modules dans la zone élastique, dans la zone élastique non linéaire, au-delà de la zone de déformation ou de rupture. Les mesures de résistance à l'impact s'exécutent à la température ambiante, les appareillages d'impact essayant de simuler au mieux les différentes conditions pratiques des chocs.

III.7.1. Comportement à l'étirage

Les matériaux polymères thermoplastiques présentent souvent une capacité de déformation considérable. Lors d'analyses mécaniques, les mesures en compression sont rarement effectuées, ce sont plutôt des mesures en traction car elles mettent en lumière les comportements particuliers des polymères.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

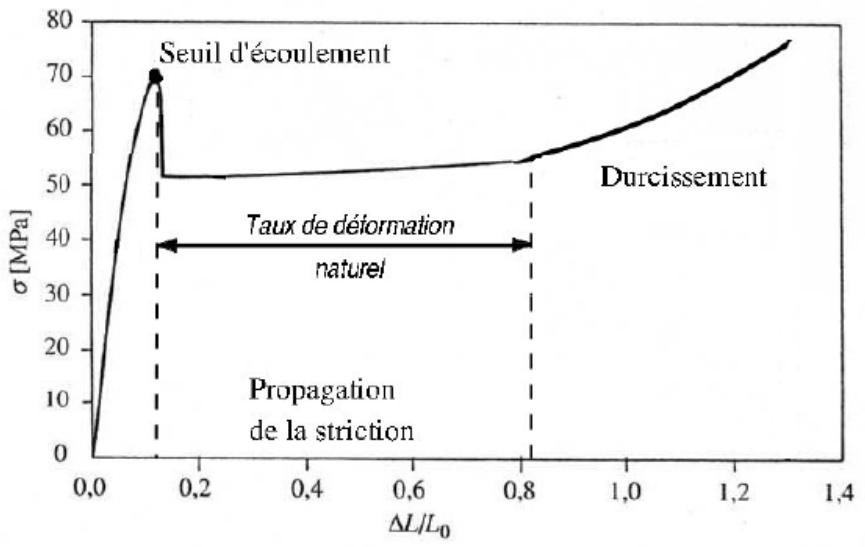


Figure IV- 16 Courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin [DET10]

[DET10] La courbe contrainte déformation peut être découpée en trois phases:

o *le domaine élastique et anélastique* est un domaine de déformation homogène. Après le seuil d'écoulement, il y a formation d'une striction. [CAR00] S'il n'y a pas rupture, la courbe présente un maximum considéré comme l'écoulement plastique.

o *le plateau d'écoulement*: la striction se propage le long de l'éprouvette en transportant une déformation appelée taux de déformation naturel. La section de l'éprouvette n'est plus homogène.

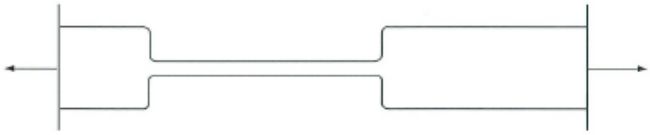


Figure IV- 17 Eprouvette en cours de striction [CAR00]

[CAR00] La section s'amincit sans rupture, la partie amincie augmente de longueur jusqu'à occuper tout l'espace entre les mors de la machine, une striction s'est propagée.

o *le durcissement* démarre lorsque la striction s'est propagée sur la totalité de l'éprouvette. Dans cette phase, la déformation redevient homogène. L'écoulement de matière qui se produit aux deux extrémités de la zone de striction se fait avec orientation moléculaire importante du polymère. Le matériau ainsi orienté présente un module plus élevée, conséquence de ce durcissement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.7.2. Essai de traction sur les polyamides 11/6.T

Des essais de traction ont été réalisés à température ambiante à une vitesse de 2 mm/min sur des haltères séchées à 80°C sous vide pendant une nuit.

Tableau IV- 8 Essais de traction réalisés sur des copolyamides 11/6.T

		11/6.T			
	PA 11 littérature	1/0,20	1/0,70	1/1	1/1,3
Module élastique en traction (MPa)	1 300	*n = 4* 500	*n = 4* 700	*n = 4* 800	*n = 3* 1285
Ecart type		*30*	*100*	*250*	*80*
Contrainte à rupture (MPa)	58	54	54	36	48
Ecart type		*4,4*	*4*	*11*	*7*
Allongement à la rupture (%)	320	30	11	7	6
Ecart type		*25*	*1*	*3*	*1*

Le Tableau IV- 8 ainsi que la Figure IV- 18 montre l'évolution du module de traction et de l'allongement à la rupture en fonction du taux de 6.T dans le copolyamide 11/6.T. Le module augmente avec le taux molaire de 6.T présent. Les modules obtenus après les essais de traction suivent la même tendance que les modules G' mesurés en DMA.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

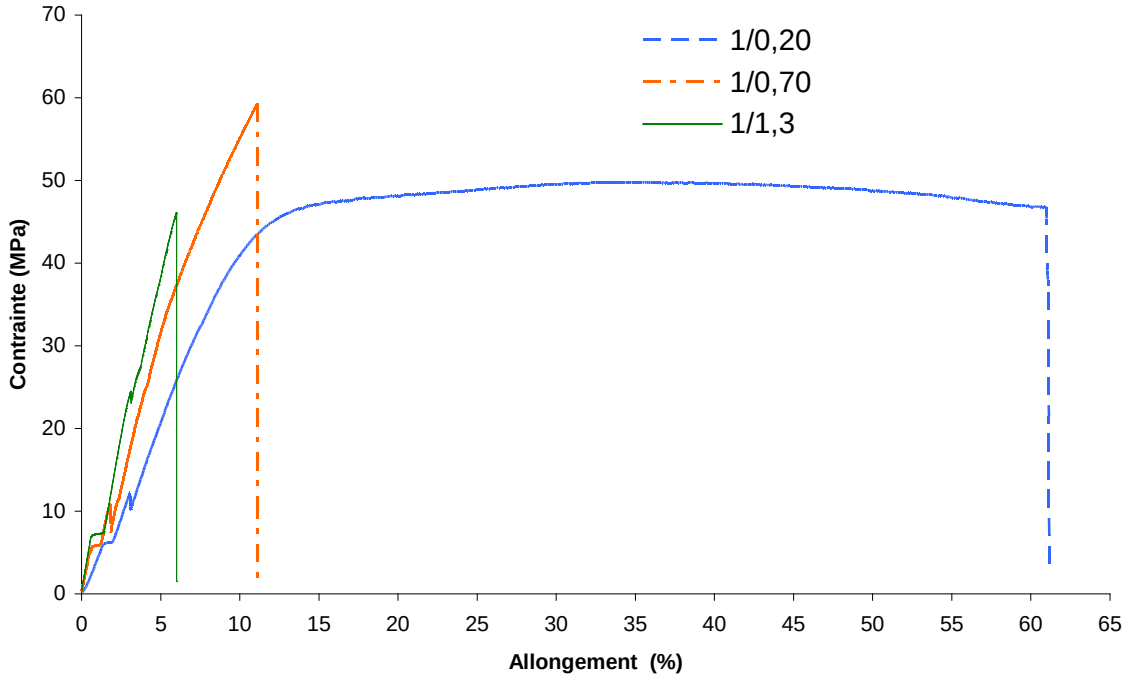


Figure IV- 18 Courbes montrant l'évolution de l'allongement en fonction de la contrainte pour des copolyamides 11/6.T de compositions différentes

De plus, en regardant l'évolution de l'allongement à la rupture, il diminue lors de l'augmentation du taux de 6.T. Cela était prévisible car le système 6.T va rigidifier la structure du copolymère. Les copolyamides 11/6.T de composition 1/0,70 et 1/1,3 présentent un comportement fragile. En revanche, le PA 11/6.T de composition 1/0,20 présente une déformation plastique synonyme de comportement ductile.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. ETUDE DES COPOLYAMIDES 11/6.T + COMONOMERES EN PILOTE

Comme cela a été décrit dans le chapitre III, les comonomères ajoutés au système 11/6.T vont jouer le rôle de plastifiant dans le but d'améliorer la ductilité tout en gardant des propriétés thermiques élevées. Ces copolyamides ont également été synthétisés avec le pilote haute pressions, hautes température.

IV.1. Description de la synthèse

Les monomères sont introduits par le pot de charge dans le réacteur haute température, haute pression.
L'acide amino 11-undécanoïque est introduit en premier. Ensuite, le comonomère considéré est ajouté, puis l'hexaméthylène diamine solubilisée dans 60g d'eau pour faciliter son introduction par le pot de charge. Contrairement aux synthèses en tubes de verre, l'acide acétique est ajouté au départ dans le but de limiter la réaction. La quantité d'acide acétique ajouté est 0,25 %masse. L'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2) agit pour éviter les branchements. De plus, un stabilisant thermique (Irganox 1098) est introduit au départ.

Le cycle de chauffe pour l'obtention du copolyamide 11/6.36/6.T est décrit dans le paragraphe III.1.1.

IV.2. Détermination du couple d'arrêt

Comme pour les copolyamides 11/6.T, des synthèses avec arrêts à différentes valeurs de couple d'agitation permettent d'exprimer la relation existant entre l'indice de viscosité du polymère et la variation de couple nécessaire à l'obtention de cette grandeur.

IV.2.1. Le Pripol 1009, système (11/6.36)/6.T

L'évolution du couple d'agitation au cours des différentes synthèses est décrite dans la Figure IV- 19.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

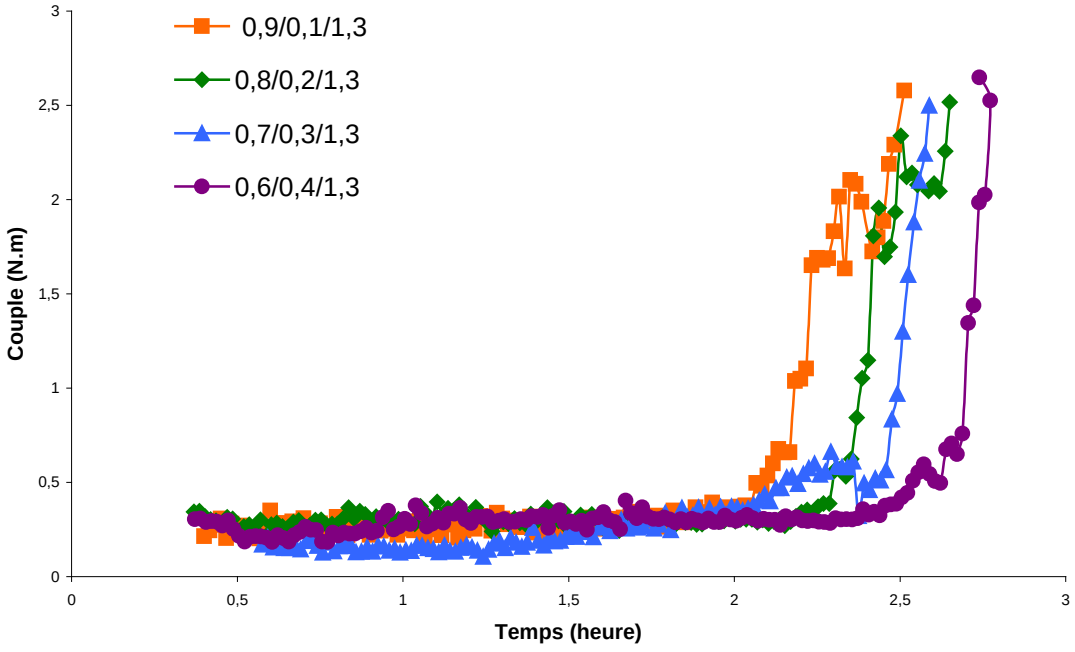


Figure IV- 19 Evolution du couple d'agitation pour différents copolyamides 11/6.36/6.T

Pour les différentes synthèses effectuées au pilote pour différentes compositions de 11/6.36/6.T, le couple d'agitation atteint 2,5 N.m. Il est alors possible de remarquer la reproductibilité des essais.

Tableau IV- 9 Corrélation entre le couple d'agitation et la viscosité réduite

	Composition molaire du système	Couple d'agitation (N.m)	η_{red} (mL/g)
Système 11/6.36/6.T	0,9/0,1/1,3	2,6	110
	0,8/0,2/1,3	2,5	110
	0,7/0,3/1,3	2,5	85
	0,6/0,4/1,3	2,7	100

En observant le Tableau IV- 9, les valeurs de viscosité réduite pour les différentes compositions de 11/6.36/6.T sont assez proches. Elles sont en adéquation avec les valeurs du couple d'agitation qui sont de l'ordre de 2,5 N.m. De plus, les valeurs de viscosité sont supérieures à 100 mL/g qui est la valeur fixée dès le départ dans le cahier des charges.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.2.2. L'acide N-Heptyl amino undécanoïque, système (11/11*)/6.T

L'évolution du couple d'agitation au cours des différentes synthèses est décrite dans la Figure IV- 20.

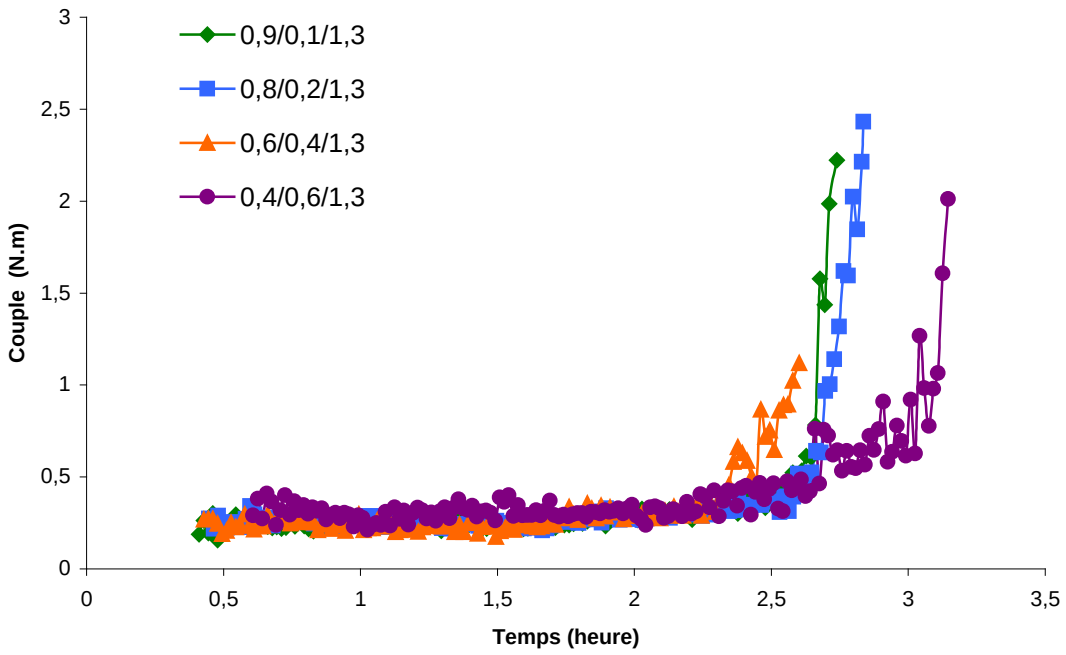


Figure IV- 20 Evolution du couple d'agitation pour différents copolyamides 11/11*/6.T

Pour les différentes synthèses effectuées au pilote pour différentes compositions de 11/11*/6.T, le couple d'agitation varie entre 1,1N.m et 2,4 N.m. Pour les premières compositions c'est-à-dire 10 et 20% molaire d'acide N-Heptyl amino undécanoïque par rapport à l'acide amino 11-undécanoïque, le couple atteint des valeurs proches supérieures à 2 N.m. Il est nécessaire de corréler ces valeurs de couple avec les valeurs des viscosités réduites comme le montre le Tableau IV- 10.

Tableau IV- 10 Corrélation entre le couple d'agitation et la viscosité réduite pour les copolyamides 11/11*/6.T

Composition molaire du système 11/11*/6.T	Couple d'agitation (N.m)	η_{red} (mL/g)
0,9/0,1/1,3	2,2	90
0,8/0,2/1,3	2,4	95
0,6/0,4/1,3	1,1	75
0,4/0,6/1,3 [a]	2,0	95

[a] synthèse réalisée avec toute l'étape de polymérisation sous vide de 200 mbar

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

En effet, pour la synthèse de 11/11*/6.T de composition 0,6/0,4/1,3, le couple d'agitation atteint 1,1 N.m pour une viscosité réduite de 75 mL/g. La réaction est plus difficile car l'acide N-Heptyl amino undécanoïque a une réactivité plus faible. Le temps de polymérisation doit être plus long pour obtenir des masses supérieures et conformes à celles établies dans le cahier des charges. Pour pallier cette réactivité lente, la synthèse de composition 0,4/0,6/1,3 a été réalisée avec une étape de mise sous vide du système pour permettre la réaction. Le couple obtenu atteint 2,0 N.m et le copolyamide a une viscosité réduite de 95 mL/g. Le passage par une mise sous vide lors de l'étape de polymérisation permet d'augmenter la vitesse de la polymérisation et donc la masse du polymère.

IV.3. Caractéristiques chimiques des copolyamides 11/X.Y/6.T

Les copolyamides obtenus après synthèse en réacteur hautes températures, hautes pressions ont été analysés en SEC ainsi qu'en mesure de l'indice de viscosité dans le but de caractériser leur masse.

Le procédé de synthèse est le même pour tous les copolyamides quelque soit la composition (temps de détente, temps de polymérisation, valeur du couple d'arrêt…).

Tableau IV- 11 Caractéristiques chimiques des copolyamides synthétisés en réacteur

	Composition molaire	$\overline{Mn}$ (g.mol^{-1}) Standard PMMA	η_{red} (mL/g)
11/6.T	1/1,3	13 200	102
11/6.36/6.T	0,9/0,1/1,3	21 000	110
	0,8/0,2/1,3	22 600	112
	0,7/0,3/1,3	14 300	85
	0,6/0,4/1,3	15 400	95
11/11*/6.T	0,9/0,1/1,3	14 800	90
	0,8/0,2/1,3	14 500	94
	0,7/0,3/1,3	11 600	76

Pour les copolyamides 11/6.36/6.T, les valeurs des viscosités réduites vont dans le même sens que les masses molaires moyennes en nombre mesurées par SEC. Les viscosités

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

réduites sont proches de la valeur établie dans le cahier des charges (100mL/g). La valeur de la viscosité réduite peut alors donner une première indication sur la masse molaire obtenue tout en sachant qu'il n'est pas possible de faire une corrélation. Les copolyamides 11/11*/6.T montrent la même évolution. Cependant, le copolyamide 11/11*/6.T de composition molaire 0,7/0,3/1,3 a une viscosité réduite plus faible. Cela vient du fait que l'acide N-Heptyl amino undécanoïque a une réactivité plus faible. Lors de l'augmentation de son taux, il est nécessaire d'allonger le temps de polymérisation pour obtenir une viscosité réduite équivalente.

Une comparaison des indices de polymolécularité a été faite. Pour le cas des copolyamides 11/6.36/6.T, les indices sont de l'ordre de 3,5. Pour les copolyamides 11/11*/6.T, ils sont compris entre 3 et 4. Le copolyamide 1/1,3 qui sert de référence lors de l'étude possède un indice de polymolécularité élevé de l'ordre de 5. Comme cela a été montré dans le chapitre II pour les tubes de verre et dans le paragraphe III.1.2 du chapitre IV, les indices de polymolécularité de ces copolyamides sont supérieurs à 4. Cela met en évidence la présence de possibles branchements ou de dégradation qui seraient intervenus lors de la synthèse.

IV.4. Propriétés thermiques

Comme cela a été décrit dans le chapitre III, une gamme de copolyamides 11/6.T+ comonomères a été synthétisée en pilote avec une évolution de la fraction molaire du comonomère présent dans le copolymère.

L'analyse des propriétés thermiques des copolyamides en DSC est effectuée à partir du cycle de température défini dans le chapitre III sur les granulés issus de la synthèse en réacteur.

Les polymères obtenus après synthèse en réacteur hautes pressions, hautes températures sont homogènes. Il n'y a plus de problème de miscibilité être rencontré lors des synthèses en tubes de verre notamment pour les copolyamides avec le Pripol 1009. Lors de l'étape de formation des sels pendant la synthèse en réacteur autoclave, il est possible de suivre la solubilisation de tous les composés en présence à travers le hublot.

Comme cela est décrit dans le chapitre III, les températures de fusion et de cristallisation restent élevées malgré la substitution de l'acide amino 11-undécanoïque par un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

comonomère. La température de fusion est de l'ordre de 295-300°C et celle de cristallisation de l'ordre 250-260°C. Ces températures restent constantes (± 5°C) malgré la substitution par un comonomère de l'acide amino 11-undécanoïque car la structure 6.T reste majoritaire dans le copolymère. En effet, un PA 11* est amorphe et un PA 11*/6.T est cristallin

Dans la

Figure IV- 21 IV- 21, il est possible d'observer l'évolution des températures de transition vitreuse des copolyamides 11/11*/6.T et 11/6.36/6.T synthétisés en réacteur autoclave en fonction de l'augmentation du taux de comonomères. Pour le Pripol 1009, la température de transition vitreuse évolue de 90°C à 20°C pour un PA 11/6.36/6.T (0,4/0,6/1,3). Pour l'acide N-Heptyl amino undécanoïque, la température de transition vitreuse passe de 90°C à 50°C pour un PA 11/11*/6.T (0,4/0,6/1,3). Pour une même composition molaire, l'influence du Pripol 1009 sur la Tg est plus importante que celle de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque. En effet, pour une composition molaire 0,4/0,6/1,3, une différence de 30°C est observée entre la Tg du PA 11/6.36/6.T et celle du PA 11/11*/6.T.

La température de transition vitreuse des copolyamides diminue linéairement avec l'augmentation de la fraction molaire de comonomère comme le montre la figure IV-21.

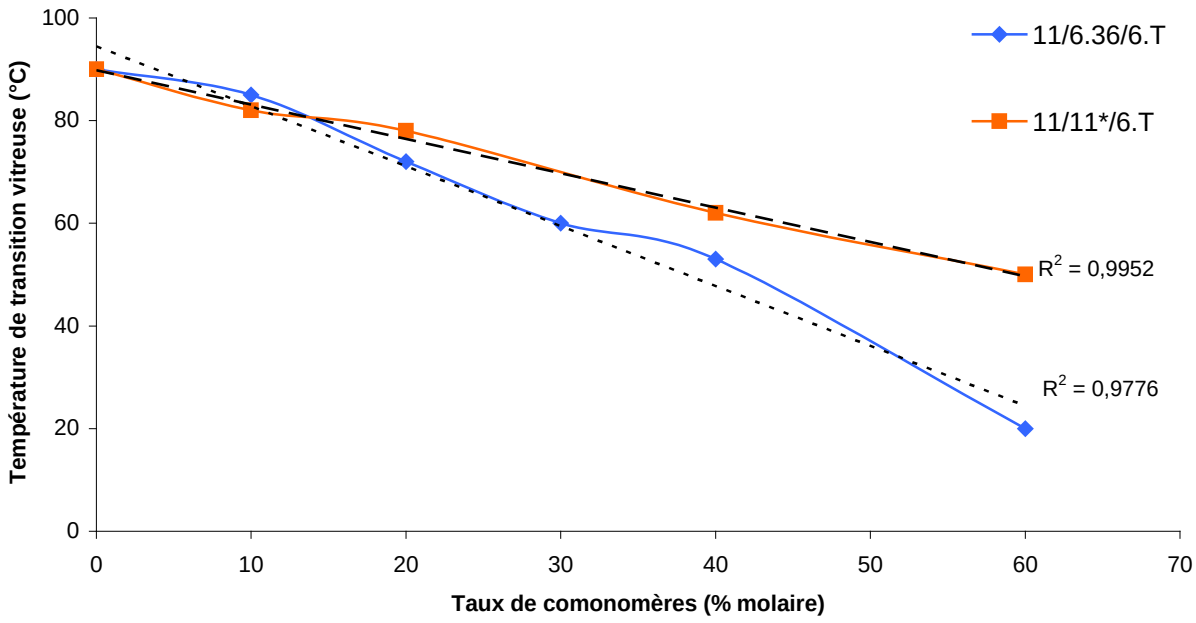


Figure IV- 21 Evolution de la température de transition vitreuse des 11/11*/6.T et des 11/6.36/6.T en fonction du taux de comonomères ramifiés introduits

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- *Pripol 1009*

La température de transition vitreuse d'un copolyamide 11/6.36/6.T peut être estimée à partir de l'équation suivante (coefficient de régression linéaire R^2 = 0,990):

$$Tg\ (PA\ 11/6.36_{\mathbf{x}}/6.T)\ (°C) = -1{,}17.\ \mathbf{x} + 94{,}5$$

Avec **x** ($=C_{6.36}$) la fraction molaire de 6.36 en substitution à l'acide amino 11 undécanoïque.

Ainsi, la température de transition vitreuse d'un PA 11/6.36/6.T diminue de 1,2°C pour chaque pourcent molaire de 6.36 ajouté en substitution de l'acide amino 11 undécanoïque. La relation établie pour les copolyamides 11/6.36/6.T synthétisés en tubes de verre met en avant une diminution de 0,8°C. L'utilisation du pilote haute température, haute pression a permis l'obtention de copolyamides 11/6.36/6.T homogènes contrairement aux synthèses en tubes de verre.

- *Acide N-Heptyl amino undécanoïque*

Comme précédemment, la température de transition vitreuse d'un copolyamide 11/11*/6.T peut être estimée à partir de l'équation suivante (coefficient de régression linéaire R^2=0,987):

$$Tg\ (PA\ 11/11^*_{\mathbf{x}}/6.T)\ (°C) = -0{,}67.\ \mathbf{x} + 89{,}8$$

Avec **x** ($=C_{11*}$) la fraction molaire de 11* en substitution à l'acide amino 11 undécanoïque.

Ainsi, la température de transition vitreuse d'un PA 11/11*/6.T diminue de 0,7°C pour chaque pourcent molaire de 11* ajouté en substitution de l'acide amino 11 undécanoïque. Cette relation est semblable à celle établie pour les polymères synthétisés en tubes de verre puisque la diminution est de 0,5°C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.5. Reprise en eau

Les essais de reprise en eau ont été réalisés comme cela a été décrit dans le paragraphe III.4.

La courbe de variation de reprise en eau en fonction du temps des copolyamides 11/6.T + comonomères synthétisés en pilote est présentée dans la Figure IV- 22 et dans le Tableau IV- 12.

IV.5.1. Copolyamides 11/6.36/6.T (Pripol 1009)

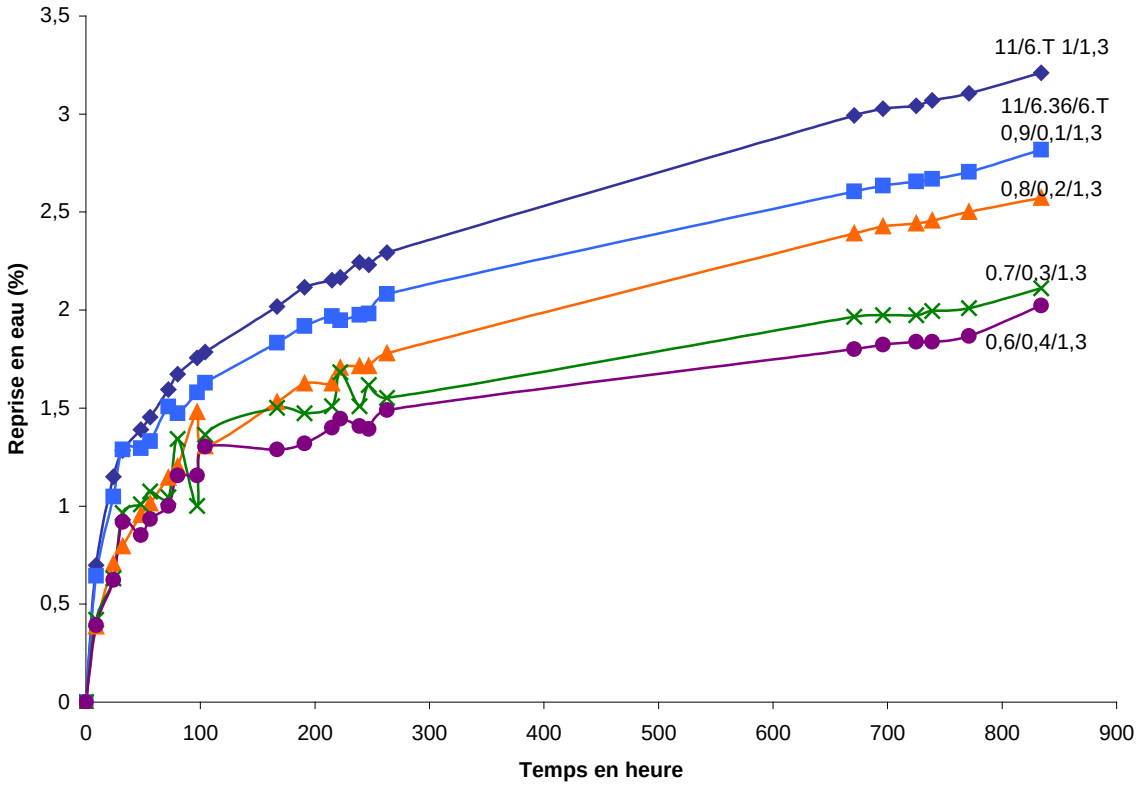


Figure IV- 22 Courbes de reprise en eau des copolyamides 11/6.36/6.T

Les essais de reprises en eau des copolyamides 11/6.36/6.T sont décrits dans la Figure IV-22. Ils sont comparés avec les résultats d'un copolyamide 11/6.T de composition référence 1/1,3 qui a une reprise en eau de 3,2%. Un copolyamide 11/6.36/6.T de composition 0,9/0,1/1,3 reprend 2,8% d'eau au bout de plus de 800 heures. Un copolyamide 11/6.36/6.T de composition 0,6/0,4/1,3 reprend 2%. Le pourcentage de reprise en eau diminue avec

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'augmentation du taux de Pripol 1009. En effet, le taux de fonctions amides au sein des copolyamides 11/6.36/6.T diminue progressivement avec l'augmentation du taux de Pripol 1009.

IV.5.2. Copolyamides 11/11*/6.T (acide N-Heptyl amino undécanoïque)

Les résultats de reprise en eau des copolyamides 11/11*/6.T sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau IV- 12 Résultats de reprise en eau des copolyamides 11/11*/6.T à 30°C pendant 600 h

	Composition molaire	Reprise en eau (%)
11/6.T	1/1,3	3,20 (± 0,2%)
11/11*/6.T	0,9/0,1/1,3	3,10 (± 0,2%)
	0,8/0,2/1,3	2,90 (± 0,2%)

Les copolyamides 11/11*/6.T ont une faible reprise en eau. Ils sont du même ordre de grandeur que pour un copolyamide 11/6.T. De plus, les résultats de reprise en eau se situent dans l'incertitude de l'étude. Ils ne peuvent pas être considérés comme significatifs. La proportion d'acide N-Heptyl amino undécanoïque introduite n'est pas assez importante pour entraîner une baisse significative de la reprise en eau. Avec l'introduction de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque de structure proche de l'acide amino 11-undécanoïque, le taux de fonctions amides est peu modifié et ainsi, il y a peu d'influence sur la reprise en eau.

IV.6. Propriétés mécaniques

IV.6.1. Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les analyses ont été réalisées en torsion à une fréquence de 1Hz avec un balayage en température de -50°C à 200°C à une vitesse de chauffe de 3°C/min.
Les courbes de G' et tan δ sont exprimées en fonction de la température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- *Copolyamides 11/6.36/6.T (Pripol 1009)*

Tableau IV- 13 Résultats des copolyamides 11/6.36/6.T après analyse dynamique mécanique

Taux molaire de Pripol 1009 $(11_x/6.36_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		T à tan δ max (°C)	Tg (°C) Mesurée par DSC	G' à 23°C (MPa)	G' à 150°C (MPa)
x	y				
1	0	95	90	800	90
0,9	0,1	85	85	800	73
0,8	0,2	78	72	775	60
0,6	0,4	65	53	745	58

L'introduction du Pripol 1009 en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque au sein du copolyamide 11/6.36/6.T entraîne une légère diminution du module élastique G' à 23°C tout comme à 150°C.

- *Copolyamides 11/11*/6.T (acide N-Heptyl amino undécanoïque)*

Tableau IV- 14 Résultats des copolyamides 11/11*/6.T après analyse dynamique mécanique

Taux molaire de A11* $(11_x/11^*_y)_1$ / $(6.T)_{1,3}$		T à tan δ max (°C)	Tg (°C) Mesurée par DSC	G' à 23°C (MPa)	G' à 150°C (MPa)
x	y				
0	0	95	90	800	90
0,9	0,1	82	82	780	54
0,8	0,2	80	78	850	60
0,4	0,6	65	50	730	56

Avec l'augmentation du taux d'acide N-Heptyl amino undécanoïque, le module élastique G' à température ambiante des copolyamides 11/11*/6.T baisse légèrement. Les températures

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

mesurées à tan δ max sont proches des valeurs des températures de transition vitreuse mesurées après analyse DSC.

L'introduction de comonomères en substitution de l'acide amino 11-undécanoïque entraîne une baisse légère du module élastique G' à température ambiante. Cette baisse légère est également observée pour le module élastique à 150°C. Pour le cas des copolyamides 11/11*/6.T, à 150°C, le module élastique mesuré est stable à partir de la substitution par l'acide N-Heptyl amino undécanoïque. L'influence de l'introduction des comonomères par un effet de plastification n'est pas observée lors de la mesure du module élastique par analyse dynamique mécanique.

IV.6.2. Essai de traction

Les essais de traction pour les copolyamides 11/6.T montrent que les copolyamides avec un fort taux de 6.T (> 50% molaire) présentent un caractère fragile. L'ajout de comonomères au système a pour but d'améliorer la ductilité par un effet de plastification interne.

Des essais de traction ont été réalisés à température ambiante à une vitesse de 2 mm/min sur des haltères séchées à 80°C sous vide pendant une nuit.

- *Copolyamides 11/6.36/6.T*

Les résultats des essais mécaniques des copolyamides 11/6.36/6.T sont décrits dans Tableau IV- 15 ainsi que dans la Figure IV- 23.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV- 15 Essais de traction réalisés sur des copolyamides 11/6.36/6.T

	11/6.T	11/6.36/6.T		
	1/1,3	0,8/0,2/1,3	0,7/0,3/1,3	0,6/0,4/1,3
	n = 3	*n = 3*	*n = 4*	*n = 8*
Module élastique en traction (MPa)	1285	1035	1080	950
Ecart type	*80*	*80*	*100*	*120*
Contrainte à rupture (MPa)	48	65	68	50
Ecart type	*7*	*11*	*5*	*11*
Allongement à la rupture (%)	6	12	13	24
Ecart type	*1*	*4*	*1*	*33*

Il est possible d'observer une évolution au niveau du module en fonction du taux molaire de Pripol 1009 présent dans le copolyamide. En effet, par rapport à un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3, le module baisse légèrement lors de l'augmentation du taux molaire de Pripol 1009 au sein du système 11/6.36/6.T.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

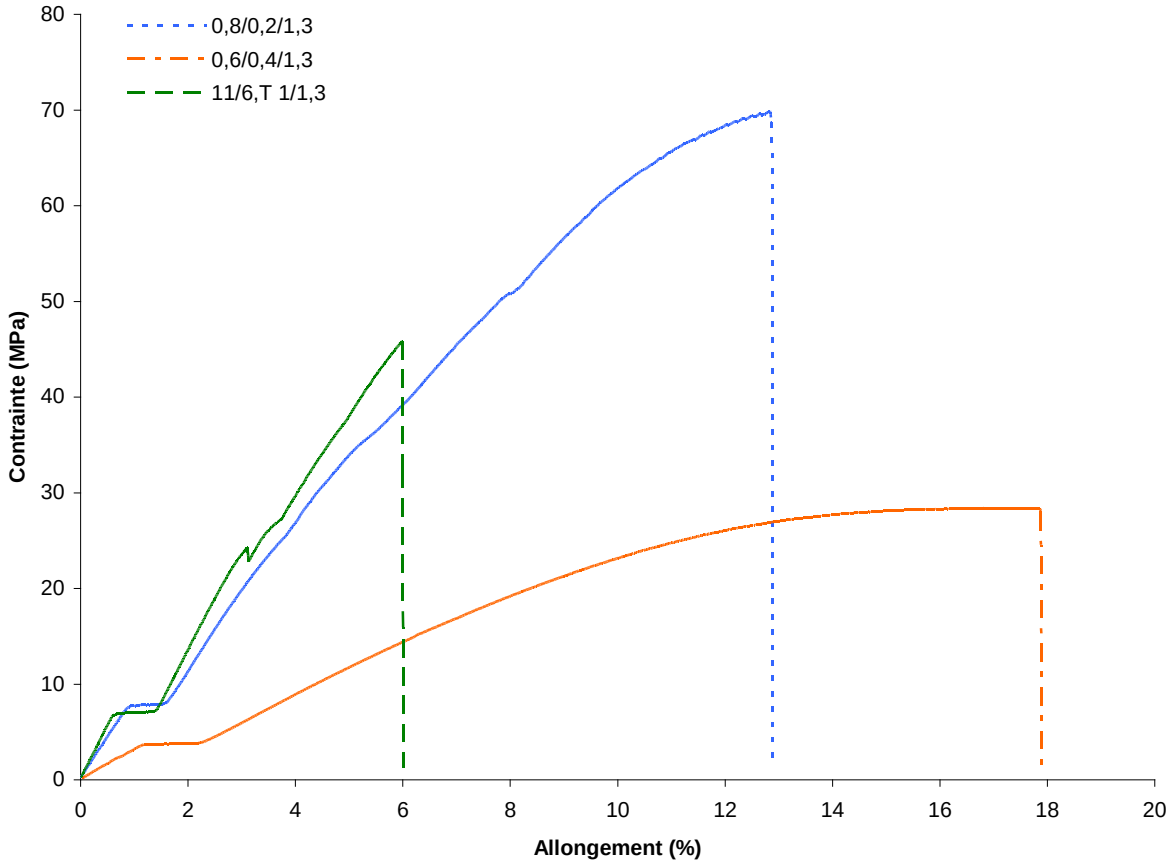


Figure IV- 23 Courbes montrant l'évolution de l'allongement en fonction de la contrainte pour des copolyamides 11/6.36/6.T de compositions différentes et un copolyamide 11/6.T 1/1,3

De plus, en observant les courbes de traction de la Figure IV- 23, il est possible d'observer une évolution du comportement en traction des différents copolyamides. Le copolyamide 11/6.T présente un caractère fragile avec une rupture rapide après un allongement de ~ 5%. Lors de l'augmentation du taux molaire de Pripol 1009 dans le système 11/6.36/6.T, l'allongement augmente également. Les courbes montrent que ces copolymères tendent vers un comportement ductile. Cependant, pour le copolyamide 11/6.36/6.T de composition 0,6/0,4/1,3, les valeurs de l'allongement à la rupture sont à prendre avec des réserves du fait d'une forte dispersion des données. En effet, l'allongement à la rupture moyen est de 24% sur huit éprouvettes avec un écart type de 33% car pour un essai, l'allongement mesuré est 85%.

Il est important de rappeler que les haltères de traction ont été réalisées après un premier passage à la micro-extrudeuse (T° milieu = 320°C) puis par injection dans un moule à T= 100°C. Ce type de mise en forme peut entraîner des défauts au sein de la structure de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'haltère (bulles) qui vont la rendre fragile. Cela peut alors avoir des conséquences lors des essais mécaniques.

Initialement, l'introduction du Pripol 1009 au sein du système a pour but d'améliorer le comportement ductile du matériau. Le phénomène de plastification est bien observé. Aux vues des résultats des essais de traction, le comportement ductile est amélioré par rapport à un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3.

- Copolyamides 11/11*/6.T

Les résultats des essais mécaniques des copolyamides 11/11*/6.T sont décrits dans Tableau IV- 16.

Tableau IV- 16 Essais de traction réalisés sur des copolyamides 11/11*/6.T

	11/6.T	11/11*/6.T	
	1/1,3	0,9/0,1/1,3	0,8/0,2/1,3
	n = 3	*n = 4*	*n = 5*
Module élastique en traction (MPa)	1285	1185	1135
Ecart type	*80*	*70*	*50*
Contrainte à rupture (MPa)	48	65	72
Ecart type	*7*	*7*	*12*
Allongement à la rupture (%)	6	20	11
Ecart type	*1*	*15*	*2*

Le Tableau IV- 16 met en avant l'évolution du module en fonction du taux molaire d'acide N-Heptyl amino undécanoïque présent dans le copolyamide. En effet, par rapport à un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3, le module baisse légèrement lors de l'augmentation du taux molaire d'acide N-Heptyl amino undécanoïque au sein du système 11/11*/6.T.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les allongements à la rupture des copolyamides 11/11*/6.T sont supérieurs à celui du copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3. Pour le cas du PA 11/11*/6.T, l'allongement à la rupture atteint 20% avec un écart type de 15%. L'introduction d'acide N-Heptyl amino undécanoïque améliore l'allongement à la rupture des copolyamides.

IV.6.3. Mesure de la résistance à l'impact

Pour compléter la caractérisation des propriétés mécaniques, des mesures de résistance à l'impact ont été réalisées.

IV.6.3.1. Principe

[CAR00] Le principe est de solliciter très rapidement une éprouvette pour qu'elle casse et de mesurer l'énergie dissipée dans la rupture. Pour les hautes vitesses de déformation, les essais d'impact Izod et Charpy sont les plus courants. [DEG07] Le principe de ces essais est de rompre un petit barreau de polymère à l'aide d'un pendule lourd oscillant. Les valeurs de l'énergie de rupture sont déterminées à partir de la perte d'énergie cinétique de la masse pendulaire. Dans l'essai Izod, le barreau est maintenu verticalement par un mors à une extrémité et l'extrémité libre est impactée par le pendule. Dans l'essai Charpy, le barreau est supporté par un plan horizontal, au voisinage de ses extrémités et impacté par un marteau pendulaire en flexion trois points.

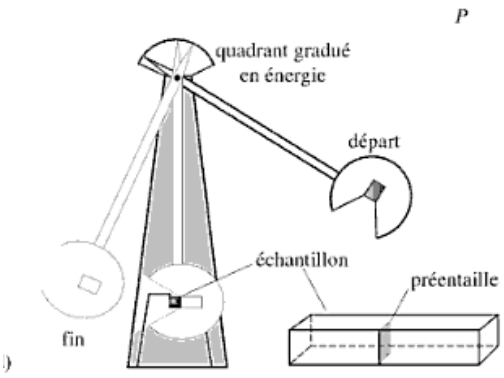


Figure IV- 24 Principe de l'essai Charpy [DEG07]

Les essais réalisés sont les essais Charpy. [CAR00] Ainsi, un barreau carré de taille normalisé est posé horizontalement entre deux enclumes, il est frappé par un impacteur animé d'un mouvement de pendule avec une énergie connue. La remontée de l'impacteur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

après la rupture correspond à l'énergie non utilisée dans la rupture. On en déduit alors l'énergie utilisée qui est rapportée à l'aire de la section du barreau. Les résultats s'exprime en $kJ.m^{-2}$.

Deux essais Charpy sont réalisés: l'un est effectué sur le barreau tel qu'il est, l'autre est effectué sur un barreau entaillé pour fournir une amorce de rupture dans le plan vertical. La géométrie de l'entaille et le rayon de fond d'entaille sont normalisés.

IV.6.3.2. Essai Charpy sur les copolyamides 11/X.Y/6.T

Au préalable, les échantillons ont été conditionnés pendant deux semaines à 23°C sous une humidité relative de 50%. De plus, les essais se font à 23°C sur des barreaux entaillés et non entaillés. Les échantillons ont été injectés sous forme de barreaux à la micro-extrudeuse (annexe 1). Les essais Charpy ont été réalisés selon la norme ISO 179.

Les essais Charpy ont été réalisés sur des polyamides 11/6.T, 11/11*/6.T et 11/6.36/6.T entaillés et non entaillés.

Tableau IV- 17 Résultats des chocs Charpy pour les différents copolyamides synthétisés en pilote

	11/6.T	**11/11*/6.T**	**11/6.36/6.T**		
	1/1,3	0,8/0,2/1,3	0,7/0,3/1,3	0,6/0,4/1,3	0,6/0,4/1,3
	n = 3	*n = 4*	*n = 4*	*n = 4*	*n = 4*
Résilience ($kJ.m^{-2}$)	3	7	13	15	16
Ecart Type	0,6	5	6	6	4,4
Dispersion	19%	71%	50%	42%	28%
Casse	100% cassé				

Les résultats de choc Charpy sont très hétérogènes sur les produits considérés. Les faciès de rupture sont tous notés fragiles.

Pour les copolyamides 11/6.36/6.T, une augmentation de la résilience est observée par rapport à un copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3. L'introduction du Pripol 1009 comme plastifiant interne améliore la résistance aux chocs.

De plus, la même tendance est observée pour le copolyamide 11/11*/6.T. Une augmentation de la résilience est notée. Cependant, elle est moindre par rapport à l'amélioration apportée par le Pripol 1009.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Conclusion

Le pilote polyamide haute température, haute pression a permis d'améliorer la reproductibilité des synthèses pour les différents copolyamides contrairement aux tubes de verre. Les valeurs des viscosités réduites mesurées correspondent entre elles avec des modes opératoires similaires. Il a également permis l'obtention de polymères homogènes (sans présence de particules insolubles) avec possibilité d'être mis en forme pour les caractérisations. Le problème rencontré dans les tubes de verre était l'incapacité à mettre en forme (micro-extrudeuse) ces copolymères car ils forment un bloc peu facilement cassable.

Ainsi, il a été possible d'observer l'influence de l'ajout de comonomères (Pripol 1009 et acide N-Heptyl amino undécanoïque) sur les propriétés mécaniques par rapport à un copolyamide 11/6.T. Une augmentation du taux molaire de Pripol 1009 au sein du copolymère entraîne une baisse légère du module de traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. De même, pour les essais choc Charpy, une augmentation de la résilience est observée. L'introduction du Pripol 1009 au sein du copolymère agit par plastification. Pour l'acide N-Heptyl amino undécanoïque, les essais réalisés montrent une très légère baisse du module de traction et une augmentation de l'allongement à rupture. Les essais de choc Charpy montrent une légère augmentation de la résilience. Concernant les propriétés mécaniques, l'introduction de ces comonomères entraîne un phénomène de plastification.

Une autre propriété recherchée dans le cahier des charges est une faible reprise en eau. Les copolymères 11/6.36/6.T montrent une diminution de la reprise en eau à 30°C par rapport à un copolyamide 11/6.T de composition 1/1,3 avec l'augmentation du taux de Pripol 1009. Le caractère hydrophobe de l'acide gras peut expliquer cette tendance. En effet, avec l'introduction de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque, une baisse de la reprise en eau n'est pas significativement observée. Un taux supérieur est peut être nécessaire pour observer la même tendance.

Pour finir, l'introduction des comonomères permet d'obtenir des copolyamides avec des propriétés thermiques élevées et des propriétés mécaniques et de reprise en eau améliorées par plastification interne. Un effet plus important est observé avec l'introduction du Pripol 1009 par rapport à l'acide N-Heptyl amino undécanoïque.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[BAI58] BAILEY W.J, BIRD C.N, J. Org. Chem, 23, 996-1001, 1958

[CAR00] CARREGA M., Matériaux industriels, Matériaux polymères, Ed Dunod, 2000

[DEG07] DEGALLAIX S., ILSCHNER B., *Traité des matériaux 2 : Caractérisation expérimentale des matériaux: propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, Ed Presses Polytechniques et universitaires romandes, 2007

[DET10] DETREZ F., *Mécanismes de déformation dans les polymères semi-cristallins*, Cours, 2010

[MON09] MONTHEILLET F., DESRAYAUD C., *Essais rhéologiques à chaud*, Techniques de l'ingénieur, M 3009, 2009

[NFT51-051] Norme française NF T 51-051, *Conditionnement accéléré d'éprouvettes en polyamides 6, 66, 610 et leurs copolymères*, 1982

[TEY97] TEYSSEDRE G., LACABANNE C., *Caractérisation des polymères par analyse thermique*, Techniques de l'ingénieur, AM 3274, 1997

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CONCLUSION

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

CONCLUSION GENERALE

Dans l'optique de développer des nouveaux matériaux hautes performances, le principal but de ce travail a consisté à synthétiser des copolyphtalamides à partir d'une diamine aliphatique, d'un amino-acide d'origine renouvelable associés à des motifs rigides provenant d'un diacide aromatique.

Le premier objectif était de mettre au point un montage à petite échelle ainsi qu'un mode opératoire afin de pouvoir élaborer de nouveaux copolyamides de type 11/6.T par polycondensation. Une fois le montage tube de verre et les conditions de synthèse mis au point, il a été possible de synthétiser différents copolyamides en faisant varier le taux molaire de 6.T présent au sein du polymère et observer l'évolution des propriétés. Tout d'abord, des analyses SEC et des mesures de l'indice de viscosité ont permis d'améliorer les conditions du mode opératoire en donnant des informations sur les masses molaires moyennes obtenues. Une valeur limite de la viscosité réduite (η_{red} = 100mL/g) est décidée dans le cahier des charges pour valider une synthèse. Ensuite, l'analyse RMN a permis de compléter l'analyse SEC et d'obtenir des informations supplémentaires sur la masse molaire moyenne en nombre mais aussi sur les fins de chaînes par analyse ^{1}H et sur la structure chimique par analyse ^{13}C. Les copolymères synthétisés sont des copolyamides statistiques ce qui suggère une équiréactivité des monomères. De plus, l'analyse RMN ^{1}H a mis en évidence une perte d'hexaméthylène diamine et donc une perte de stœchiométrie au cours de la synthèse pour certains polymères ce qui peut expliquer leurs viscosités réduites faibles. L'analyse RMN ^{1}H a également mis en avant la présence de fonctions supplémentaires de type amide tertiaire aliphatique, aromatique ou des fins de chaînes nitriles issus de réactions secondaires. Ces fonctions apparaissent de plus en plus lors de l'augmentation progressive du taux de 6.T sachant que ces synthèses se font au-delà de 350°C. Pour finir, une variation des propriétés thermiques a été observée avec l'augmentation du taux molaire de 6.T au sein du copolymère. Pour un copolyamide 11/6.T de composition molaire 1/1,3, la température de fusion est 300°C avec une température de transition vitreuse de 90°C.

Ces nouveaux matériaux hautes performances sont destinés par exemple au domaine automobile et à des applications de type injection. Une température de transition vitreuse de 90°C va être un facteur limitant pour cette application. Le deuxième objectif de cette étude a été d'améliorer la ductilité de ces copolymères en abaissant cette température de transition

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

vitreuse mais en gardant des propriétés thermiques élevées. L'incorporation de comonomères ramifiés agissant comme plastifiant interne a été choisi dans le but de faire baisser cette température.

Le premier comonomère étudié est l'acide N-Heptyl amino undécanoïque (11*) dont la structure est proche de l'acide amino 11-undécanoïque. Comme précédemment, des copolyamides de type 11/11*/6.T ont été synthétisés en tube de verre en faisant évoluer le taux de 11* en substitution du 11 au sein du copolyamide dans le but d'étudier leurs propriétés. L'introduction de l'acide N-Heptyl amino undécanoïque entraîne une diminution de la température de transition vitreuse tout en conservant des températures de fusion et de cristallisation élevées. Les valeurs de viscosité réduites mesurées sont faibles ce qui est normal avec la présence de ramifications heptyles. L'analyse SEC met en évidence des masses molaires moyennes en nombre faibles de l'ordre de 10 000 g/mol avec des masses molaires moyennes en poids très élevées (supérieures à 50 00 g/mol) ce qui est synonyme de présence de branchements issus de réactions secondaires. Cette hypothèse a pu être confirmée par analyse RMN avec l'identification des signaux correspondant à ces fonctions. Cependant, les spectres RMN sont difficiles à interpréter en raison de l'apparition de nombreux signaux dans une même zone. Il est donc difficile d'obtenir des informations sur les masses molaires moyennes en nombre, les fins de chaînes mais aussi sur la structure chimique de ces copolyamides.

Les autres comonomères étudiés sont des dérivés d'acide gras, le Pripol 1009, diacide en C36 et la Priamine 1074, diamine en C36. La substitution progressive de l'acide amino 11-undécanoïque par ces comonomères entraîne une diminution de la température de transition vitreuse tout en maintenant des températures de fusion et de cristallisation élevées en agissant comme plastifiant interne. L'analyse RMN n'a pu apporter aucune information lors de l'interprétation des spectres RMN en raison de la complexité d'identification des différents composés. L'analyse SEC a également mis en avant des indices de polymolécularité élevés provenant des masses molaires moyennes en poids très élevées (supérieures à 50 000 g/mol), confirmant la présence de branchements. En revanche, il a été observé un problème de miscibilité lors de l'augmentation du taux molaire d'acide gras avec la formation de particules insolubles au sien des copolymères. Ces particules insolubles ont été identifiées comme du Polyamide 6.T après analyse infrarouge. Cela provient du fait que lors d'une importante quantité d'acide gras, la formation des sels de 6.T au début de la synthèse est perturbée, ces sels ne parviennent pas à se solubiliser totalement pour participer à la polymérisation.

Ces synthèses en tube de verre ont constituées la première étape concernant la mise au point de ces nouveaux matériaux polyamides hautes performances. Cela a permis de mettre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

au point les formulations de ces copolyamides mais aussi leurs caractérisations thermiques et chimiques. Les synthèses en réacteur autoclave haute température, haute pression ont été faites sur une sélection des produits précédents les plus intéressants pour nous. En effet, le pilote permet d'améliorer le processus de synthèse avec de l'ajout d'eau dès le début. De plus, les synthèses se font en milieu autogène avec un contrôle de la pression et de la température. Cela a permis l'obtention de polymères homogènes (sans particules insolubles. Le pilote permet également d'obtenir une quantité plus importante de polymère sous forme de granulés avec possibilité d'être mise en forme pour les caractérisations. Les caractérisations menées à partir des ces copolyamides synthétisés en réacteur pilote sont venues compléter les caractérisations thermiques et chimiques faites pour les synthèses en tubes de verre. Ainsi, l'influence de l'ajout de comonomères sur les propriétés mécaniques a été étudiée. L'effet de plastification a été mis en avant durant les différents essais. Une augmentation du taux molaire de comonomères au sein du copolymère entraîne une baisse du module de traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. De même, des essais de choc Charpy ont été réalisés et une augmentation de la résilience est observée. L'influence de la variation du taux de comonomères au sein du copolymère sur la reprise en eau a été étudiée. Pour le cas de l'acide N-heptyl amino undécanoïque (11*), il n'est pas observé de baisse significative. En effet, le taux de fonctions amides présents dans le copolymère est peu modifié en raison de la structure chimiques des deux amino-acides (11 et 11*). En revanche, pour le Pripol 1009, une baisse de la reprise en eau est observée lors de l'augmentation du taux molaire de ce dernier. Le Pripol présentant une longue chaîne carbonée hydrophobe, il va ainsi réduire le taux de fonctions amides dans le copolymère et également la reprise en eau.

Pour conclure l'ensemble des travaux réalisés, ce projet de recherche a permis d'obtenir des copolyphtalamides issus de composés d'origine renouvelable avec des propriétés thermiques élevées et des propriétés mécaniques et de reprise en eau améliorées par plastification interne. De plus, cette approche de l'ajout de comonomères ramifiés a donné lieu à un dépôt de brevet avec Arkema, le 6 septembre 2010.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

ANNEXES

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

ANNEXES

ANNEXE 1 : METHODE D'OBTENTION D'EPROUVETTES AVEC LA MICRO-EXTRUDEUSE

Les haltères utilisées par les essais de traction ou de torsion ainsi que les barreaux utilisés par les essais de reprise en eau sont obtenus, à partir des granulés issus de synthèses en réacteur haute température, haute pression, par extrusion puis injection par le biais d'une extrudeuse miniature appelée « DSM Micro 15 ». Cet appareil permet d'extruder la matière puis de l'injecter dans une mini-presse pour obtenir des haltères ou des barreaux et cela à partir de quelques dizaines de grammes de polymères.

La partie micro-extrusion se compose d'une double vis de capacité d'environ 15 cm^3 ce qui correspond à environ 10 grammes de matière, capable d'homogénéiser des mélanges de polymères, charges et additifs. Dans notre cas, aucun mélange n'est nécessaire mais cette étape va nous permettre d'obtenir une matière fondue prête à l'injection. Les vis coniques combinent les avantages des vis de petites et de grandes dimensions : une alimentation adéquate, une bonne compression et de fortes pressions en sortie.

Figure 1- Micro extrudeuse DSM ouverte

Grâce au micro-injecteur en sortie de la micro-extrudeuse, il est possible d'obtenir directement des éprouvettes soit sous forme d'haltères, soit sous forme de barreaux. Le transfert de matière entre la micro-extrudeuse et le micro-injecteur se fait par le biais d'un cylindre chauffé à la température appropriée. Un piston sous pression permet alors d'envoyer le polymère à l'état fondu dans le moule lui aussi chauffé à la température appropriée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 2 - Micro-injecteur

Les conditions d'extrusion et de mises en forme choisies sont décrites dans le tableau suivant. La mise en œuvre au sein de la micro-extrudeuse se fait sous un balayage d'azote pour éviter une oxydation des copolyamides. Les paramètres décrits dans le tableau suivant sont ceux appliqués pour des copolyamides avec des températures de fusion de l'ordre de 300°C (± 5°C). Ils s'adaptent en fonction des températures de fusion des copolymères à mettre en œuvre.

Tableau 1 - Paramètres de mise en œuvre en forme des copolymères par « DSM Extrudeuse Micro 15 »

Paramètres d'extrusion	Température des vis: 330°C
	T_{melt} = 315°C
	Vitesse des vis: 100 rpm
	Temps de cycle : 2 min
Paramètres d'injection	Température du piston: 315°C
	Température du moule: 100°C

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

ANNEXE 2: CONDITIONS EXPERIMENTALES DES ANALYSES SEC

Les copolyamides synthétisés en tubes de verre puis en réacteur autoclave haute température, haute pression ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette méthode d'analyse de chromatographie en phase liquide permet de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est utilisée pour évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques. En fonction de la forme de la distribution et de la largeur des pics, il sera possible d'avoir une idée de la polydispersité du polymère. De plus, Le volume d'élution mesuré au sommet d'un pic donnera une évaluation de la masse moléculaire moyenne.

Les conditions expérimentales des analyses SEC réalisées sur les copolyamides synthétisés sont décrites en suivant :

- Waters Alliance 2695 instrument
- Solvant : **HFIP** stabilisé avec 0,05 M trifluoroacétate de potassium (KTFA).
- Débit : 1ml/minute
- Température des colonnes : 40°C
- Jeu de deux colonnes chez PSS: PFG 1000Å et PFG 100Å
- Concentration des échantillons : 1 g/L (dissolution à température ambiante pendant 24h)
- Volume d'injection: 100 µl
- Détection réfractométrique à 40°C
- Détection UV à 228 nm
- Etalonnage PMMA de 1900000 à 402 $g.mol^{-1}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : GONCALVES DATE de SOUTENANCE : 1 février 2011

Prénoms : Emilie

TITRE : Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 05 ISAL

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :

Depuis quelques années, une nouvelle gamme de matériaux polyamides hautes performances voit le jour pour des secteurs clés comme l'automobile. Par exemple, ces nouveaux matériaux sont destinés grâce à leur faible densité à alléger les pièces et donc à réduire la consommation de carburant. Les propriétés recherchées sont avant tout une grande stabilité dimensionnelle, une résistance aux hautes températures et une mise en forme facile.
L'objectif est la synthèse de ces copolyamides obtenus à partir d'une diamine aliphatique, d'un amino-acide d'origine renouvelable et d'acide téréphtalique. Une augmentation du taux de 6.T au sein du système 11/6.T entraîne alors une augmentation des caractéristiques thermiques mais une perte des propriétés mécaniques.
Pour pallier cela, l'objectif suivant est l'amélioration de la ductilité du copolymère en abaissant la température de transition vitreuse mais en gardant des propriétés thermiques élevées. L'intérêt s'est porté sur l'ajout de comonomères ramifiés au sein du système étudié pour agir par plastification interne.
Ainsi, l'ajout de comonomères au sein du système entraîne une amélioration des propriétés mécaniques avec une légère baisse du module de traction et une augmentation de l'allongement à la rupture. De plus, il a été mis en évidence une diminution de la reprise en eau lors de l'augmentation du taux molaire de comonomères au sein du système. En conclusion, l'introduction des comonomères permet d'obtenir des nouveaux polyphtalamides avec des propriétés thermiques élevées et des propriétés mécaniques et de reprise en eau améliorées par effet de plastification interne.

MOTS-CLES : polyamides, polycondensation, polyphtalamides, comonomères ramifiés

Laboratoire (s) de recherche :
Laboratoire des Matériaux Moléculaires/ Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223

Directeur de thèse: J. DUPUY, A. ROUSSEAU

Président de jury : Pr Etienne FLEURY

Composition du jury :
Pr Alessandro GANDINI, Pr Jean-Jacques ROBIN, Dr Quentin PINEAU, Pr Etienne FLEURY, Pr Jérôme DUPUY, Dr Alain ROUSSEAU

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0012/these.pdf
© [E. Goncalves], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés