



Étude et modélisation de la synthèse du polyamide 6 pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive

Céline Vicard

► To cite this version:

Céline Vicard. Étude et modélisation de la synthèse du polyamide 6 pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018. Français. NNT : 2018EMAC0001 . tel-01860758

HAL Id: tel-01860758

<https://theses.hal.science/tel-01860758>

Submitted on 23 Aug 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.



THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Céline VICARD

le 10 janvier 2018

Étude et modélisation de la synthèse du
polyamide 6 pour la mise en œuvre de composites
thermoplastiques par voie liquide réactive

École doctorale :

Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Spécialité :

Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, CNRS UMR 5312 IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Gérard BERNHART

Professeur, IMT Mines Albi

Directeur

Arthur CANTAREL

Maître de conférences, Université de Toulouse

Co-directeur

Autres membres du jury :

Véronique MICHAUD

Professeur, EPFL

Présidente

Didier DELAUNAY

Directeur CNRS, Université de Nantes

Rapporteur

Abderrahim MAAZOUZ

Professeur, INSA Lyon

Rapporteur

Olivier DE ALMEIDA

Maître assistant, IMT Mines Albi

Encadrant

Guillaume LÊ

Ingénieur, Arkema

Invité

Jérôme MAUPETIT

Ingénieur, Chomarat

Invité

Étude et modélisation de la synthèse du polyamide 6 pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive

L'utilisation de procédés de type voie liquide (RTM, LRI) pour l'élaboration de composites thermoplastiques est une des voies prometteuses pour pallier les limitations liées à la haute viscosité des polymères thermoplastiques. Pour cela, la matrice est obtenue par polymérisation *in situ* de son monomère de faible viscosité après l'imprégnation du renfort fibreux. Cette étude s'est focalisée sur le polyamide 6 (PA6) obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame. La particularité de cette synthèse réside dans le couplage entre la polymérisation des chaînes et leur cristallisation, qui sont des phénomènes tous deux thermodépendants, exothermiques et régissant la viscosité du milieu réactif.

La caractérisation cinétique par DSC de ce couplage a permis une meilleure compréhension de l'interaction des phénomènes, en révélant notamment une cinétique de cristallisation particulière à basse température. Cette base de données, complétée par l'étude des propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé, a permis d'alimenter la modélisation des phénomènes. Un nouveau couplage a ainsi été proposé pour rendre compte de la dépendance de la cristallisation à la cinétique de polymérisation et a permis d'éditer des diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) de la synthèse du PA6. En vue de la mise en œuvre de composites thermoplastiques, la simulation du couplage thermocinétique avec un terme source a été réalisée afin de mesurer l'impact de ces phénomènes exothermiques sur les gradients thermiques et cinétiques dans l'épaisseur d'une pièce. Les cinétiques ont de plus été étudiées en présence de fibres de verre et en rhéologie. La présence de fibres engendre un ralentissement de la cinétique de synthèse et le comportement rhéocinétique révèle l'existence d'un point de gel. Ces observations restent à considérer pour simuler l'écoulement du système réactif dans un renfort.

Mots clés : Système réactif thermoplastique, Couplage polymérisation/cristallisation, Modélisation cinétiques, Simulation thermocinétique

Study and modeling of polyamide 6 synthesis for liquid reactive processing of thermoplastic composites

Liquid type processes (RTM, LRI) for thermoplastic composites manufacturing is one of the most promising routes to overcome the limitations due to the high viscosity of thermoplastic polymers. In this process, the matrix is obtained via *in situ* polymerization of its low-viscosity monomer after impregnation of the fibrous reinforcement. This study focused on polyamide 6 (PA6) obtained by anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam. The distinctive aspect of this reaction resides in the coupling between chains polymerization and their crystallization, both thermo-dependent, exothermic and driving the viscosity of the reactive mixture.

The kinetic characterization of this coupling by DSC allowed for a better understanding of phenomena interaction, revealing notably a specific crystallization kinetic at low temperature. This database, complemented by a study of physicochemical properties of synthesized PA6, has been used to model the underlying phenomena. A new coupling equation has been proposed to take into account the crystallization dependence on the polymerization kinetic, allowing to edit Time-Temperature-Transformation (TTT) diagrams of the PA6 synthesis. Simulations of the thermokinetic coupling with a source term have been performed, highlighting the impact of these exothermic phenomena on thermal and kinetic gradient in the thickness of a part. To reproduce the conditions of the composite manufacturing process, kinetics have also been studied in the presence of glass fibers and in a rheometer. The presence of fibers leads to slower kinetics and the rheokinetic behavior revealed gelation. These observations have to be considered to simulate the reactive system flow in a reinforcement.

Keywords : Thermoplastic reactive system, Polymerization/crystallization coupling, Kinetics modeling, Thermokinetics simulation

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mes trois encadrants de thèse, Gérard, Arthur et Olivier pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions qui soient. Leurs connaissances et leurs conseils m'ont toujours guidé au cours de ces trois années de thèse et j'ai apprécié la grande confiance et la liberté qu'ils m'ont accordées.

Je souhaite remercier tout particulièrement Olivier, envers qui je suis profondément reconnaissante pour son investissement et son soutien indéfectible. Sans cela, je ne serais jamais allée aussi loin et partager la passion du polymère avec lui a été un régal.

Je tiens à remercier les membres du jury, Pr. Delaunay, Dr. Lê, Pr. Maazouz, M. Maupetit et Pr. Michaud pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mes travaux et pour les discussions constructives que nous avons pu avoir lors de la soutenance.

Je souhaite remercier Krushna pour la contribution qu'il a apportée à ma thèse au travers de son stage. Je remercie également les techniciens de l'ICA pour les coups de main divers et variés. Je pense plus particulièrement à Karim et aussi à Sylvie du laboratoire RAP-SODEE pour leur aide sur les analyses physico-chimiques. Et plus largement, je remercie l'ensemble du personnel de l'ICA pour l'accueil, l'aide et la bonne humeur au quotidien.

Je tiens à dire un grand merci à tous les doctorants que j'ai pu rencontrer à l'ICA au cours de ma thèse, que ce soit pour l'entraide ou pour la super ambiance. Impossible de citer tout le monde tant la liste est longue mais je pense plus particulièrement à Théo, Lilian, Aurélien, Charline, Rémi, Raffa, Patou, Ludo, Renaud, Mahmoud, Quentin, Sylvain... Merci à tous pour ces bouffées de rire au quotidien ! Enfin merci en pêle-mêle à Juju, Alizée, Tanguy, Christophe, aux copains de l'A7, du CPP, du lycée, à ma famille... et pardon à ceux que j'oublie. C'est d'une manière ou d'une autre grâce à vous que je suis arrivée jusque-là !

Table des matières

Résumé et abstract	vi
Remerciements	viii
Nomenclature	xv
Introduction générale	1
A Caractérisation cinétique de la synthèse et propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé	5
A1 État de l’art du système réactif PA6 pour la fabrication composite par voie liquide	7
A1.1 Systèmes réactifs thermoplastiques adaptés à la mise en œuvre par voie liquide	8
A1.1.1 Critères de compatibilité	8
A1.1.2 Principaux thermoplastiques techniques	8
A1.1.3 Choix de la matrice d’étude : le polyamide 6	10
A1.2 Chimie d’élaboration du PA6	11
A1.2.1 Type de polymérisation possible	11
A1.2.2 Mécanismes réactionnels de la polymérisation anionique	12
A1.2.3 Réactifs de la polymérisation anionique	15
A1.2.4 Influence de la présence d’humidité	18
A1.3 Caractéristiques physico-chimiques des chaînes de PA6 durant la synthèse . . .	19
A1.3.1 Formation des chaînes de polymère	19
A1.3.2 Organisation cristalline des chaînes de PA6	23
A1.4 Contrôle de la cinétique de synthèse	29
A1.4.1 Définition des cinétiques α et β	29
A1.4.2 Thermodépendance de la polymérisation/cristallisation	30

A1.4.3	Influence de la longueur de chaîne sur la cinétique de cristallisation	31
A1.4.4	Caractérisation des cinétiques de polymérisation/cristallisation	32
A1.4.5	Optimisation des paramètres et diagrammes TTT	36
A1.5	Conclusion	37
A2	Étude cinétique de la synthèse du PA6	39
A2.1	Matériaux d'étude	40
A2.1.1	Réactifs utilisés dans la synthèse du PA6	40
A2.1.2	Réalisation du mélange réactif	43
A2.2	Analyse cinétique par calorimétrie différentielle	43
A2.2.1	Protocole d'analyse des cinétiques de synthèse par DSC	43
A2.2.2	Cycle de synthèse anisotherme	44
A2.2.3	Cycle de synthèse isotherme	46
A2.3	Conclusion	50
A3	Caractérisation du PA6 synthétisé	53
A3.1	Étude du taux final de conversion	54
A3.1.1	Taux de conversion du PA6 synthétisé	54
A3.1.2	Calcul de l'enthalpie totale de polymérisation	55
A3.2	Degré de cristallisation et structure cristalline	56
A3.2.1	Enthalpies de fusion et calcul de l'enthalpie de cristallisation	56
A3.2.2	Observation de la maille cristalline par WAXS	58
A3.2.3	Température de fusion et distribution d'épaisseur de lamelles	59
A3.2.4	Discussion des propriétés cristallines obtenues pendant la synthèse du PA6	60
A3.3	Comportement en cristallisation depuis l'état fondu du PA6 synthétisé	61
A3.3.1	Protocole d'analyse des cinétiques de cristallisation par DSC	61
A3.3.2	Comparatif des synthèses en refroidissement à -10°C/min	62
A3.3.3	Cristallisation isotherme et anisotherme depuis l'état fondu d'un PA6 synthétisé à 150°C	63
A3.4	Conclusion	66
B	Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation	69
B1	État de l'art de la modélisation de la synthèse du PA6	71
B1.1	Modélisation de la polymérisation anionique du PA6	72
B1.1.1	Modèles mécanistiques	72

B1.1.2	Modèles globaux semi-empiriques	73
B1.2	Modélisation de la cristallisation pendant la synthèse du PA6	74
B1.2.1	Modélisation à l'échelle microscopique	75
B1.2.2	Modèles globaux de la cristallisation depuis l'état fondu	75
B1.2.3	Modèles utilisés pour décrire la cristallisation pendant la synthèse du PA6	77
B1.2.4	Couplage de cristallisation primaire/secondaire	78
B1.3	Couplage polymérisation/cristallisation	79
B1.4	Conclusion	81
B2	Modélisation de la synthèse du PA6	83
B2.1	Démarche numérique de la modélisation	84
B2.1.1	Optimisation numérique des paramètres de modèle	84
B2.1.2	Étude de sensibilité aux paramètres	85
B2.2	Modélisation de la polymérisation isotherme découplée	85
B2.2.1	Évaluation des modèles de polymérisation	85
B2.2.2	Choix du modèle de Malkin-Camargo	86
B2.3	Modélisation de la cristallisation isotherme depuis l'état fondu	87
B2.3.1	Évaluation des modèles de cristallisation primaire	88
B2.3.2	Évaluation des couplages de cristallisations primaire et secondaire	89
B2.3.3	Choix du modèle de Nakamura-Hoffman-Lauritzen	89
B2.4	Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation	92
B2.4.1	Modélisation des enthalpies de polymérisation/cristallisation	93
B2.4.2	Évaluation du couplage de Malkin	94
B2.4.3	Adaptation de la formulation d'Hillier au couplage de la polymérisation et de la cristallisation	96
B2.4.4	Ajout d'un facteur correctif	98
B2.5	Continuité du modèle en conditions anisothermes	102
B2.5.1	Simulation du modèle de polymérisation en conditions anisothermes	102
B2.5.2	Simulation du couplage en conditions anisothermes	103
B2.6	Diagrammes Temps-Température-Transformation	104
B2.7	Conclusion	106
C	Vers une simulation globale du procédé par voie liquide réactive	109
C1	État de l'art de l'adaptation des procédés voie liquide	111
C1.1	Adaptation des procédés aux systèmes réactifs PA6	112

C1.1.1	Ajout d'une cuve et d'une tête de mélange	112
C1.1.2	Compatibilité des matériaux d'outillage	112
C1.1.3	Compatibilité du renfort fibreux	113
C1.2	Évolution rhéocinétique du système réactif PA6	116
C1.2.1	Caractérisation expérimentale de la rhéocinétique	116
C1.2.2	Évolution rhéocinétique du système réactif PA6	116
C1.2.3	Modèles rhéocinétiques	118
C1.3	Simulation globale du procédé voie liquide réactive	119
C1.3.1	Équation gouvernant le couplage thermocinétique	120
C1.3.2	Propriétés thermiques du composite avec le système réactif PA6	121
C1.4	Conclusion	126
C2	Influence des fibres sur la synthèse et étude rhéocinétique du système réactif	127
C2.1	Caractérisation de l'impact de la présence de fibres sur les cinétiques	128
C2.1.1	Fibres de verre et ensimages sélectionnés	128
C2.1.2	Protocole d'analyse des cinétiques en présence de fibres par DSC	128
C2.1.3	Comparaison des synthèses avec et sans fibres	129
C2.2	Étude rhéocinétique de la synthèse du PA6	131
C2.2.1	Protocoles de préparation des échantillons et d'analyse rhéologique	132
C2.2.2	Étude expérimentale du comportement rhéocinétique de la synthèse isotherme du PA6	134
C2.2.3	Simulation du comportement rhéocinétique	137
C2.3	Conclusion	138
C3	Simulation thermocinétique de la synthèse du PA6	143
C3.1	Couplage thermocinétique	144
C3.1.1	Définition du problème et hypothèses de travail	144
C3.1.2	Implémentation du couplage thermocinétique dans COMSOL®	145
C3.1.3	Implémentation du couplage thermocinétique dans MATLAB®	146
C3.2	Simulation numérique de la polymérisation	146
C3.3	Simulation numérique du couplage des phénomènes	148
C3.4	Conclusion	149
	Conclusion générale et perspectives	151

Annexes	155
I Techniques d'analyse	157
I.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	157
I.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	158
I.3 Diffraction des Rayons X (DRX)	158
I.4 Rhéomètre plan/plan	159
II Echantillons extraits des capsules DSC	161
III Modélisation des synthèses isothermes	163
Table des figures	167
Liste des tableaux	173
Bibliographie	175

Nomenclature

	Acronyme	Signification
Procédés	LRI	Liquid Resin Infusion
	RFI	Resin Film Infusion
	RIP	Reactive Injection Pultrusion
	RPI	Resin Powder Infusion
	RRIM	Reinforced Reaction Injection Molding
	RTM	Resin Transfer Molding
Molécules	PA6	Polyamide 6
	ε -CL	ε -caprolactame
	NaCL	Caprolactame de sodium
	MgBrCL	Caprolactame de bromure de magnésium
	N-ACL	N-acétylcaprolactame
	HDCL	Hexaméthylène-1,6-dicarmoylcaprolactame
	PA12	Polyamide 12
	PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
	PBT	Polytéréphtalate de butylène
	PET	Polytéréphtalate d'éthylène
	PC	Polycarbonate
	TPU	Polyuréthane thermoplastique
	PEEK	Polyétheréthercétone
	PEK	Polyéthercétone
	PES	Polyéthersulfone
	PEN	Polyéthylène naphthalate
	PBN	Polybutylène naphthalate
	PPS	Polysulfure de phénylène
	PES _u	Polyéthylène succinate
	PVC	Polychlorure de vinyle
	PEI	Polyétherimide
	PI	Polyimide
Analyses	ATG	Analyse ThermoGravimétrique
	DRX	Diffraction des Rayons X
	DSC	Differential Scanning Calorimetry
	WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
	TTT	Temps-Température-Transformation

	Grandeur	Unité	Signification
Généralités	$x^{comp, f, mat, \varepsilon-CL, PA6, (PA6, a), (PA6, c)}$		Propriété x du composite, de la fibre, de la matrice, du ε -CL, du PA6 semi-cristallin, du PA6 amorphe, du cristal de PA6
	$x^{l, t}$		Propriété x du matériau dans le sens longitudinal, transverse
	ρ	kg/m ³	Masse volumique
	V_f	vol. %	Fraction volumique de fibres
	W_f	wt. %	Fraction massique de fibres
	T	°C	Température
	T_{iso}	°C	Température d'isotherme
	$\dot{T}$	°C/min	Vitesse de chauffe ou refroidissement
	T_g	°C	Température de transition vitreuse
	T_c	°C	Température de cristallisation
	T_m	°C	Température de fusion
	T_m^0	°C	Température d'équilibre thermodynamique
Synthèse	$[M]$	mol/L	Concentration en monomère
	$[M]_0$	mol/L	Concentration initiale en monomère
	$[M]_e$	mol/L	Concentration d'équilibre en monomère
	$[C]$	mol/L	Concentration en catalyseur
	$[A]$	mol/L	Concentration en activateur
	f_a	-	Fonctionnalité de l'activateur
	$\overline{DP}$	-	Degré de polymérisation moyen
	M_0	g/mol	Masse molaire du monomère
	$\overline{M}_n$	g/mol	Masse moléculaire moyenne en nombre
	$\overline{M}_w$	g/mol	Masse moléculaire moyenne en poids
	$\overline{M}_v$	g/mol	Masse moléculaire moyenne viscosimétrique
	M_e	g/mol	Masse moléculaire entre deux enchevêtrements successifs
	M_c	g/mol	Masse moléculaire critique du régime enchevêtré
	I_p	-	Indice de polymolécularité
Cinétique	ϕ_p	W/g	Flux de chaleur dégagé par la polymérisation
	ϕ_c	W/g	Flux de chaleur dégagé par la cristallisation
	ϕ_{tot}	W/g	Flux de chaleur total dégagé pendant la synthèse
	ΔH_p	J/g	Enthalpie de polymérisation
	ΔH_p^∞	J/g	Enthalpie finale de polymérisation
	$\Delta H_p^{100\%}$	J/g	Enthalpie théorique de polymérisation 100%
	ΔH_c	J/g	Enthalpie de cristallisation
	ΔH_c^∞	J/g	Enthalpie finale de cristallisation
	$\Delta H_c^{100\%}$	J/g	Enthalpie théorique de cristallisation 100%
	ΔH_c^{sub}	J/g	Enthalpie de cristallisation déduite
	Q_{tot}	J/g	Chaleur totale dégagée pendant la synthèse
	ΔH_m	J/g	Enthalpie de fusion
	ΔH_m^{PA6}	J/g	Enthalpie de fusion en Joule par gramme de PA6
	X_p	wt. %	Taux massique de polymérisation
	X_p^∞	wt. %	Taux massique final de polymérisation
	X_c	wt. %	Taux massique de cristallinité
	X_c^∞	wt. %	Taux massique final de cristallinité

	Grandeur	Unité	Signification
Cinétique			
	α	-	Degré de conversion
	β	-	Degré de cristallisation
	B	-	Degré de cristallisation couplé
	γ	-	Degré de transformation globale
	$\dot{\alpha}$	s^{-1}	Cinétique de polymérisation
	$\dot{\beta}$	s^{-1}	Cinétique de cristallisation
	$\dot{B}$	s^{-1}	Cinétique de cristallisation couplée
	$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Cinétique global de synthèse
	w_p	-	Coefficient de pondération de la polymérisation
	w_c	-	Coefficient de pondération de la cristallisation
Rhéologie			
	f	Hz	Fréquence
	ω	rad/s	Pulsation
	γ	%	Déformation imposée
	$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Vitesse de déformation
	η	Pa.s	Viscosité
	η^*	Pa.s	Viscosité complexe
	G'	Pa	Module de conservation
	G''	Pa	Module de perte
	$\tan \delta$	-	Facteur d'amortissement ou de perte
	α_{gel}	-	Degré de conversion au point de gel
Thermique			
	C_p	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	Chaleur spécifique
	λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
	$\delta_{(G,L)}$	$m.m^{-1}.K^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique en dessous et au-dessus de T_g
	e	m	Épaisseur de la pièce simulée

Introduction générale

L'utilisation de matériaux composites thermoplastiques à fibres continues constitue une tendance croissante pour des pièces structurales dans les secteurs aéronautique, automobile, naval ou éolien. Ils offrent certains avantages comparés aux composites thermodurcissables, comme une meilleure ténacité et des possibilités de formage et de soudage. Néanmoins, leur développement reste à ce jour freiné par leur mise en œuvre, qui est conditionnée par la haute température de fusion et la forte viscosité des matrices thermoplastiques. À l'état fondu, leur viscosité est en effet 100 à 1 000 fois supérieure à celle des thermodurcissables non réticulés, comme le montre la figure 1. L'imprégnation du renfort fibreux est par conséquent un processus inévitablement long malgré le développement de semi-produits complexes (comêlés, poudrés) [1–3] ou de procédés rapides [3,4] qui réduisent le temps de consolidation des composites thermoplastiques.

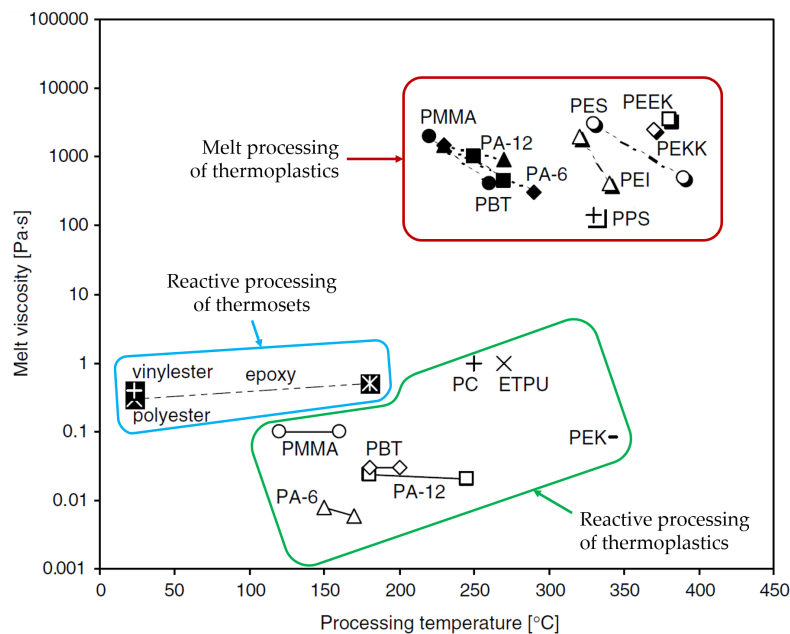


FIGURE 1 – Viscosité et température de mise en œuvre des résines thermodurcissables, des systèmes réactifs thermoplastiques et des polymères thermoplastiques [5]

Pour pallier ces limitations, les systèmes réactifs thermoplastiques (ou résines thermoplastiques) représentent une alternative prometteuse pour la fabrication de composites. La faible viscosité initiale de ces systèmes présentée sur la figure 1 les rend compatibles avec les procédés par voie liquide (RTM, LRI), sans modification majeure.

Tout comme les résines thermodurcissables, la matrice thermoplastique est obtenue par polymérisation *in situ* de son monomère de faible viscosité après l'imprégnation d'un renfort fibreux.

La processabilité des systèmes réactifs thermoplastiques dépend alors de leur viscosité, qui est elle-même conditionnée par la cinétique de polymérisation [6, 7]. Dès lors le contrôle de la réaction est critique pour l'optimisation du procédé puisque cela impacte le taux de porosité [8–10] et l'adhésion fibre/matrice [7, 11].

Parmi les différents systèmes réactifs disponibles, le polyamide 6 (PA6), qui est semi-cristallin, est particulièrement intéressant pour les applications automobiles. Il est en effet déjà massivement utilisé pour des pièces semi-structurales sous sa forme conventionnelle macromoléculaire (granulés). La synthèse du PA6 est réalisée par polymérisation anionique par ouverture de cycle de son monomère ϵ -caprolactame (ϵ -CL) à l'aide d'un catalyseur et d'un activateur. La nature de ces derniers et leur concentration dans le mélange réactif affectent fortement la cinétique de polymérisation [12, 13]. La réactivité du mélange peut donc être ajustée pour la production en masse de composites [14].

La synthèse du PA6 est cependant particulière dans le sens où la polymérisation des chaînes et la cristallisation de celles-ci se produisent simultanément et affectent toutes les deux la viscosité du système réactif. La plage de température de synthèse possible coïncide en effet avec celle de cristallisation du PA6, impliquant l'apparition concomitante des deux phénomènes. Ils sont de plus couplés puisque la cinétique de cristallisation dépend de la quantité de chaînes polymères disponible. La compréhension de l'interaction polymérisation/cristallisation est d'autant plus critique que leur thermodépendance est opposée. Une température de procédé élevée engendre un ralentissement de la cristallisation mais a pour effet d'accélérer la polymérisation. À l'inverse, une température basse permet d'obtenir une polymérisation lente mais correspond aussi à la gamme pour laquelle la cristallisation est la plus rapide. La maîtrise de ces mécanismes est donc essentielle à l'optimisation du procédé de fabrication de composites et a motivé de nombreuses études ces dernières décennies.

La caractérisation expérimentale de la synthèse du PA6 a principalement été réalisée à l'échelle macroscopique en mesurant l'élévation de la température du milieu réactionnel au cœur d'un réacteur adiabatique pendant la polymérisation/cristallisation [13, 15–21]. Cette méthode inverse présente l'avantage de garantir l'homogénéité du mélange monomère/catalyseurs puisque plusieurs centaines de grammes de PA6 sont synthétisés lors de la mesure. Cependant, puisque les deux phénomènes sont exothermiques, la séparation de leur contribution dans l'augmentation de la température ne peut être réalisée que par approche inverse après implémentation de modèles cinétiques complexes [21]. De plus, cette méthode ne permet pas de réaliser des synthèses isothermes, la thermodépendance des phénomènes est donc difficile à caractériser.

D'autre part, l'analyse par Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une méthode intéressante pour suivre *in situ* la synthèse à plus petite échelle. Les premières études se sont principalement focalisées sur l'influence de la nature et des concentrations en catalyseur et activateur sur les cinétiques [12, 22–25]. Les synthèses ont été réalisées sous quelques conditions représentatives pour mettre en avant le couplage ou la séparation de la polymérisation et de la cristallisation. Les mélanges réactifs PA6 n'ont été étudiés que récemment par Khodabakhshi *et al.* [26] sur un large intervalle de conditions isothermes et anisothermes en DSC. Cependant l'étude portait sur un mélange réactif compatible avec l'impression 3D qui nécessite des cinétiques très rapides, atteintes grâce à de hautes concentrations de catalyseurs. À l'heure actuelle, peu de données cinétiques obtenues par DSC sur les mélanges réactifs compatibles avec la fabrication de composite sont disponibles dans la littérature.

Concernant la modélisation de cette synthèse, plusieurs modèles ont été formulés dans la littérature pour décrire la synthèse du PA6. Les premiers modèles mécanistiques [22, 27–32] ont été développés dès les années 1960 et sont basés sur le schéma réactionnel de polymérisation. Ils ont progressivement fait place aux modèles globaux semi-empiriques couplant la polymérisation

et la cristallisation. Les travaux de Malkin *et al.* [12, 33–37] ont été les premiers à décrire spécifiquement la polymérisation du PA6 anionique, sa cristallisation associée et le couplage des deux phénomènes. La version modifiée par Camargo *et al.* [38], qui consiste à prendre en compte une dépendance d'ordre n de la polymérisation, reste à ce jour la référence. Elle a été reprise par de nombreux auteurs par la suite [20, 21, 31, 39, 40] bien que plusieurs améliorations aient été proposées dans la littérature : modification du modèle de polymérisation par Lin *et al.* [31], utilisation du modèle de Kamal-Sourour par Teuwen [21], modification du modèle de cristallisation [39, 40].

Ces travaux de thèse proposent ainsi une analyse cinétique approfondie de la synthèse du PA6 en conditions isothermes et anisothermes par DSC pour un mélange destiné aux applications composites afin de mieux comprendre l'interaction entre la polymérisation et la cristallisation. Grâce à des essais complémentaires en DSC, ATG et WAXS, une interprétation des phénomènes cinétiques et de leur impact sur les propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé est proposée pour chaque condition de synthèse. Cette base de données a permis d'alimenter la modélisation des phénomènes. Un nouveau couplage est ainsi proposé afin de rendre compte de la dépendance de la cristallisation à la cinétique de polymérisation. Cette modélisation a permis d'éditer les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) de la synthèse du PA6. En vue de la mise en œuvre de pièce composite par voie liquide réactive, la simulation thermocinétique avec un terme source décrit par ce modèle est réalisée afin de prédire l'élévation de la température dans l'épaisseur d'une pièce. Les cinétiques de polymérisation et de cristallisation sont aussi analysées par DSC en présence de fibres de verre. La caractérisation du comportement rhéocinétique met enfin en évidence l'impact de la polymérisation et cristallisation sur la viscosité du système réactif PA6.

Le manuscrit s'articule en trois parties. Dans la partie A, le **chapitre A1** introduit les problématiques soulevées par la synthèse du PA6 pour la fabrication de pièces composites thermoplastiques par voie liquide réactive, et notamment les phénomènes chimiques et physiques spécifiques à ce polymère. Le **chapitre A2** traite de la caractérisation cinétique par DSC de la polymérisation et de la cristallisation du PA6 pour des conditions de synthèse isotherme et anisotherme. La caractérisation des propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé est décrite dans le **chapitre A3**. Les taux de conversion et de cristallinité, la structure cristalline et le comportement en recristallisation depuis l'état fondu sont présentés en fonction des conditions de synthèse, permettant de comprendre l'impact du degré de couplage entre la polymérisation et la cristallisation sur les propriétés physico-chimiques du PA6.

La partie B de ce manuscrit traite du travail de modélisation réalisé à l'aide de la base de données établie dans la partie A. Le **chapitre B1** dresse tout d'abord l'état de l'art des modèles disponibles dans la littérature pour décrire la polymérisation, la cristallisation et le couplage entre les deux. La mise en application de ces modèles est ensuite présentée dans le **chapitre B2**. Le nouveau modèle de couplage entre la polymérisation et la cristallisation proposé dans ces travaux est alors détaillé.

La partie C présente des pistes de recherche en vue de la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive. Le **chapitre C1** traite des problématiques de compatibilité du procédé et des renforts fibreux liées à l'utilisation du système réactif PA6. L'influence des fibres de verre sur la cinétique de la synthèse et la caractérisation du comportement rhéocinétique sont présentées dans le **chapitre C2**. Enfin, une simulation thermocinétique avec un terme source basé sur le nouveau modèle de couplage polymérisation/cristallisation est proposée dans le **chapitre C3** dans la perspective d'optimiser les paramètres de procédé.

Partie A

Caractérisation cinétique de la synthèse et propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé

État de l'art du système réactif PA6 pour la fabrication de composite par voie liquide

Sommaire

A1.1	Systèmes réactifs thermoplastiques adaptés à la mise en œuvre par voie liquide	8
A1.1.1	Critères de compatibilité	8
A1.1.2	Principaux thermoplastiques techniques	8
A1.1.3	Choix de la matrice d'étude : le polyamide 6	10
A1.2	Chimie d'élaboration du PA6	11
A1.2.1	Type de polymérisation possible	11
A1.2.2	Mécanismes réactionnels de la polymérisation anionique	12
A1.2.3	Réactifs de la polymérisation anionique	15
A1.2.4	Influence de la présence d'humidité	18
A1.3	Caractéristiques physico-chimiques des chaînes de PA6 durant la synthèse	19
A1.3.1	Formation des chaînes de polymère	19
A1.3.2	Organisation cristalline des chaînes de PA6	23
A1.4	Contrôle de la cinétique de synthèse	29
A1.4.1	Définition des cinétiques α et β	29
A1.4.2	Thermodépendance de la polymérisation/cristallisation	30
A1.4.3	Influence de la longueur de chaîne sur la cinétique de cristallisation	31
A1.4.4	Caractérisation des cinétiques de polymérisation/cristallisation	32
A1.4.5	Optimisation des paramètres et diagrammes TTT	36
A1.5	Conclusion	37

Introduction

Ce premier chapitre présente un état de l'art de la synthèse de matrices thermoplastiques destinées à la mise en œuvre par voie liquide réactive de composites thermoplastiques. Une attention particulière est portée sur la réaction de synthèse du polyamide 6 (PA6) qui a été choisie pour cette étude. Sa synthèse par polymérisation anionique est détaillée en termes de mécanismes réactionnels et les mécanismes de cristallisation sont présentés dans la mesure où les deux phénomènes peuvent se produire simultanément. L'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés du PA6 formé est ensuite décrite ainsi que les cinétiques des phénomènes.

A1.1 Systèmes réactifs thermoplastiques adaptés à la mise en œuvre de composites par voie liquide

Pour adapter les procédés voie liquide des composites thermodurcissables aux composites thermoplastiques, les systèmes réactifs doivent répondre aux critères de processabilité. Plusieurs systèmes réactifs thermoplastiques compatibles sont disponibles à l'heure actuelle, parmi lesquels le PA6, matériau choisi pour cette étude.

A1.1.1 Critères de compatibilité

Pour être compatible avec l'utilisation d'un procédé type voie liquide, le système réactif thermoplastique doit répondre à différents critères [15, 41–44] :

- la viscosité de la résine ne doit pas dépasser 1 Pa.s pendant l'imprégnation [45], au risque d'entraver l'imprégnation et favoriser l'apparition de porosités ;
- la réaction doit se dérouler sans génération de sous-produits car ils peuvent notamment provoquer de la porosité ;
- la matrice doit se solidifier chimiquement (réticulation, polymérisation) ou physiquement (solidification, cristallisation) en un temps raisonnablement court dès que l'imprégnation est terminée ;
- la résine doit présenter un retrait minimal pour limiter les contraintes résiduelles dans la pièce finale ;
- les réactifs doivent être stables durant le stockage.

À l'heure actuelle, plusieurs systèmes thermoplastiques répondent à ces critères [5, 21], dont les plus étudiés sont le PMMA, le PBT, le PA6 et le PA12. La bibliographie est en revanche moins abondante en ce qui concerne le PET, le PC, le TPU et les thermoplastiques haute performance (PEEK, PEK, PES, PEN, PBN, PPS).

A1.1.2 Principaux thermoplastiques techniques

Les matrices PMMA, PBT, PA6 et PA12 sont davantage détaillées dans les sous-sections suivantes. Les mécanismes mis en jeu lors de leur synthèse dépendent de la capacité du polymère à cristalliser. En effet seule la polymérisation se produit lors de la synthèse d'un polymère amorphe, de même que pour un polymère semi-cristallin synthétisé à une température supérieure à sa température de fusion.

En revanche, si la température de synthèse appliquée est inférieure à la température de fusion, la cristallisation peut se produire de façon plus ou moins couplée avec la polymérisation. La thermodépendance de ces deux phénomènes est opposée, ce qui signifie que l'augmentation de la

température accélère la polymérisation et ralentit la cristallisation. Si la température de synthèse est trop élevée, des réactions parasites sont favorisées et les caractéristiques finales du polymère en sont altérées. Il en est de même avec une cinétique de cristallisation trop élevée car les centres actifs peuvent être emprisonnés dans les cristaux, ce qui ralentit la réaction.

A1.1.2.1 Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA (amorphe, T_g entre 110–130°C) est synthétisé grâce à la polymérisation d’une solution de pré-polymère composée de PMMA dispersé dans son monomère, le méthacrylate de méthyle (MMA) [46–50]. L’utilisation du pré-polymère permet de réduire le retrait, qui atteint jusqu’à 25 % lorsque la polymérisation est réalisée qu’à partir du MMA. La masse moléculaire $\overline{M}_w$ du PMMA synthétisé atteint entre 100 000–270 000 g/mol. La température de synthèse est généralement située entre 120–160°C avec un système réactif présentant une viscosité autour de 0,1 Pa.s alors que pour les procédés par fusion, le PMMA nécessite une température de 220–260°C pour une viscosité de 400 à 2 200 Pa.s (fig. 1).

Dans la littérature, le principal procédé composite utilisé pour mettre en œuvre cette résine est la pultrusion réactive (Reactive Injection Pultrusion, RIP) [46, 47]. L’ajout de fibres a pour conséquence d’augmenter la T_g du PMMA et de diminuer légèrement le taux de conversion. Si l’ensimage des fibres est compatible avec la réaction, une bonne adhésion fibre/matrice peut être obtenue. Une post-cuisson peut être appliquée pour améliorer le taux de conversion, la masse moléculaire et ainsi les propriétés mécaniques.

A1.1.2.2 Polytéraphthalate de butylène (PBT)

Le PBT (semi-cristallin, T_g autour de 60°C, T_m entre 230–240°C) est obtenu à partir de téraphthalate de butylène cyclique (CBT, T_m entre 130–160°C) et d’un catalyseur [41, 51–53]. La masse moléculaire $\overline{M}_w$ du PBT synthétisé est autour de 450 000 g/mol. La température de synthèse est généralement située entre 180–200°C avec un système réactif présentant une viscosité autour de 0,03 Pa.s alors que pour les procédés par fusion, le PBT nécessite une température de 250–290°C pour une viscosité de 300 à 1 600 Pa.s (fig. 1).

La particularité de cette synthèse est que la polymérisation du CBT en PBT est athermique. Il est donc possible d’obtenir des propriétés homogènes dans la direction de flux et au travers de l’épaisseur lors de sa mise en œuvre en conditions isothermes. Si la synthèse est réalisée en dessous de la température de fusion du PBT, la cristallisation (phénomène exothermique) intervient en simultané. Sa maîtrise est alors nécessaire pour garantir les propriétés finales du matériau.

De nombreux procédés de fabrication de pièces composites ont été adaptés pour le PBT, comme le moulage par injection (Resin Transfer Molding, RTM) [41], l’infusion sous vide (Liquid Resin Infusion, LRI) [53], la thermocompression de pré-imprégnés (Resin Film Infusion, RFI ou Powder, RPI) [52] ou le RIP. Cependant, certains verrous restent à lever pour sa mise en œuvre. En effet, l’ajout de fibres peut réduire la qualité du PBT synthétisé car celles-ci causent des ramifications sur les chaînes polymères. De plus, la cinétique élevée de polymérisation limite le temps d’imprégnation (quelques minutes), ce qui implique l’utilisation d’une haute pression. Enfin le PBT synthétisé peut être fragile car hautement cristallin selon les conditions de polymérisation et de refroidissement appliquées.

A1.1.2.3 Polyamide 12 (PA12)

Le polyamide 12 (semi-cristallin, T_g autour de 40°C, T_m entre 175–180°C) est obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle du ω -lauro lactame (T_m de 154°C) [8, 42, 43, 54–57]. Cette réaction requiert l'ajout d'un couple catalyseur-activateur, qui est communément composé d'un caprolactame métallique et d'un N-acétyllactame.

Le PA12 mis en œuvre par fusion nécessite une température entre 230 et 270°C où sa viscosité est de 450 à 1 100 Pa.s alors qu'avec un système réactif, la température de synthèse est généralement située entre 180 et 245°C pour une viscosité autour de 0,02 Pa.s (fig. 1). Comme le PA12 est un polymère semi-cristallin, sa cristallisation intervient en simultané de la polymérisation lorsque la température appliquée est inférieure à la température de fusion. Si au contraire la cristallisation est inhibée pendant la synthèse en appliquant une température élevée, celle-ci se produit au refroidissement, qui doit par conséquent être contrôlé. Cette polymérisation doit de plus être réalisée sous atmosphère inerte car des réactions parasites peuvent apparaître dans le cas contraire, affectant le taux de conversion.

Les principaux procédés composites adaptés dans la littérature sont le RIP [42, 54] et le RTM [8, 43, 55, 56]. L'addition de fibres peut faire apparaître des réactions parasites selon l'ensimage, diminuant ainsi le taux de conversion final. De plus, le taux de porosité dans le composite peut atteindre autour de 15 vol.%. Cela est dû au retrait important de la résine, à l'émission de gaz par le mélange réactif et à de l'air emprisonné lors de l'imprégnation du renfort.

A1.1.2.4 Polyamide 6 (PA6)

Le cas du PA6 est comparable à celui du PA12. Le PA6 (semi-cristallin, T_g autour de 50°C, T_m de 210–220°C) est obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de son monomère, l' ϵ -caprolactame (T_m de 69°C), grâce à un couple réactif catalyseur-activateur identique au PA12. Le produit final présente un haut taux de conversion, de cristallisation et une masse moléculaire $\overline{M}_w$ entre 65 000–210 000 g/mol [26, 58].

La mise en œuvre du PA6 par fusion nécessite une température de 230 à 290°C, ce qui correspond à une viscosité de 900 à 1 400 Pa.s alors qu'avec un système réactif, la température de synthèse est généralement entre 140–180°C pour une viscosité autour de 0,005 Pa.s (fig. 1). Dans cette gamme de température, la cristallisation du PA6 intervient en simultané de façon plus ou moins couplée. Tout comme le PA12, la présence d'humidité ou de fibres réduit le taux de conversion final. Cela implique un environnement contrôlé lors du stockage et des manipulations et un renfort compatible avec la réaction.

Plusieurs procédés de fabrication de pièces composites ont été adaptés à la mise en œuvre de ce système dans la littérature, comme le RTM, le LRI et le RIP et le moulage par injection avec des fibres courtes (Reinforced Reaction Injection Molding, RRIM). Il reste cependant des verrous quant à la maîtrise du couplage polymérisation/cristallisation afin de garantir le contrôle du procédé et les propriétés finales du composite.

A1.1.3 Choix de la matrice d'étude : le polyamide 6

Pour cette thèse, le choix s'est porté sur le PA6 pour plusieurs raisons. La polymérisation anionique du PA6 se déroule à basse température et son monomère ϵ -caprolactame (ϵ -CL) est celui qui présente la plus faible viscosité, ce qui facilite d'autant plus l'imprégnation d'une structure fibreuse. Sa polymérisation est rapide et sans génération de sous-produit.

De plus, différents fournisseurs proposent les produits nécessaires à son élaboration (monomère et catalyseurs de réaction), comme Sigma-Aldrich, Brüggemann Chemical, Rhein Chemie, Lanxess, etc., ce qui facilite l'approvisionnement.

Enfin, la littérature portant sur cette réaction et son application est la plus avancée à ce jour. Malgré cela, des verrous subsistent pour son application dans la fabrication de composite par voie liquide.

A1.2 Chimie d'élaboration du PA6

A1.2.1 Type de polymérisation possible

Les différentes chimies d'élaboration du PA6 impliquent toutes l'ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactame (ϵ -CL) dont la température de fusion T_m est de 69°C. Les structures chimiques de l' ϵ -CL et du PA6 sont présentées figure A1.1. La synthèse peut se faire notamment par polymérisation hydrolytique ou par polymérisation anionique par ouverture de cycle.

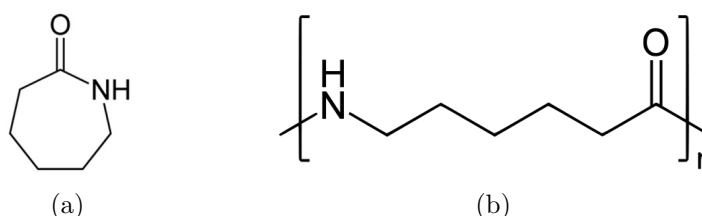


FIGURE A1.1 – Structures chimiques (a) du monomère ϵ -caprolactame et (b) du polymère polyamide 6

A1.2.1.1 Polymérisation hydrolytique

La polymérisation hydrolytique est le procédé le plus usité pour la fabrication de PA6 car il permet la production en continue ou discontinue (grades spécifiques ou copolymères) en grandes quantités. Ce procédé est long mais très peu coûteux.

Pour réaliser la synthèse, un mélange d' ϵ -CL contenant 10 wt.% d'eau et environ 0,1 wt.% d'acide acétique est porté à 250°C pendant 24h en absence d'oxygène [7]. Ce procédé de synthèse du PA6 s'apparente à la fois à la polymérisation cationique par ouverture de cycle et à la polycondensation. La première étape d'amorçage est une hydrolyse autocatalytique avec ouverture de cycle du caprolactame en acide aminé. La majeure partie du ϵ -CL est convertie en PA6 par polyaddition et une faible fraction est polymérisée par polycondensation, qui génère des produits volatils.

Le produit final contient en moyenne 8–10 % de monomère et d'oligomère [59]. Une purification est donc nécessaire car ces résidus affectent la processabilité ultérieure et les performances du PA6. Ils sont éliminés par lavage à l'eau à environ 85°C ou par évaporation sous vide à 290°C.

Dans le cadre de l'adaptation des procédés de fabrication de composite type voie liquide, cette polymérisation ne répond pas aux critères de compatibilité cités dans la section A1.1.1 [7]. En effet, la génération de produits volatils est rédhibitoire car elle provoquerait de la porosité dans des pièces composites. De plus, les très longs temps de réaction et l'étape supplémentaire de purification limiteraient significativement la cadence possible de fabrication de pièces composites.

A1.2.1.2 Polymérisation anionique par ouverture de cycle

La polymérisation anionique par ouverture de cycle a été décrite en premier par Joyce *et al.* en 1939 [60]. Elle demeure la chimie la plus prometteuse pour la fabrication par voie liquide de composites à matrice PA6. La polymérisation peut en effet être réalisée en une étape courte à une température comprise entre 140 et 180°C et le produit final présente peu de monomère résiduel (2-4 wt.%) et une haute cristallinité [61–64].

Pour initier la polymérisation, l' ϵ -CL est fondu (T_m de 69°C) et mélangé à un catalyseur (ou amorceur, initiateur selon les références) qui exige des conditions anhydres. Un co-catalyseur, ou activateur peut être rajouté pour éliminer la période d'induction de la polymérisation (ou inversement un retardeur). Le terme polymérisation non-activée (ou non-assistée) est employé lorsque la réaction est initiée uniquement par un catalyseur ; lorsqu'il y a un activateur, elle est dite activée (ou assistée). Les mécanismes réactionnels de cette polymérisation sont détaillés dans la section A1.2.2.

La fabrication de composites par cette réaction a été reportée dans la littérature dès 1973 par Litt et Brinkmann [65]. Cependant, malgré ses nombreux avantages, elle n'a été quasiment pas développée au stade industriel à cause de sa chimie complexe [39, 66–69]. L'exothermie de réaction engendre un effet autocatalytique qui doit également être contrôlé. Des réactions parasites peuvent aussi apparaître pendant la polymérisation, plus particulièrement à haute température [66, 70] ou en présence de fibres. De plus, le système réactif est sensible à l'humidité [58, 71–76].

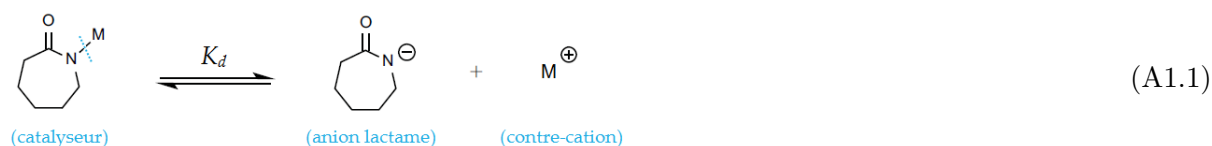
A1.2.2 Mécanismes réactionnels de la polymérisation anionique

Le schéma réactionnel de la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -CL ainsi que les réactions secondaires possibles sont détaillés dans cette section.

A1.2.2.1 Polymérisation non-activée

La polymérisation non-activée débute par la dissociation rapide du catalyseur, généralement une base forte dérivée du caprolactame, en anion lactame (ou sel de lactame, lactamate) et contre-cation selon l'équation A1.1 [77].

Dissociation :

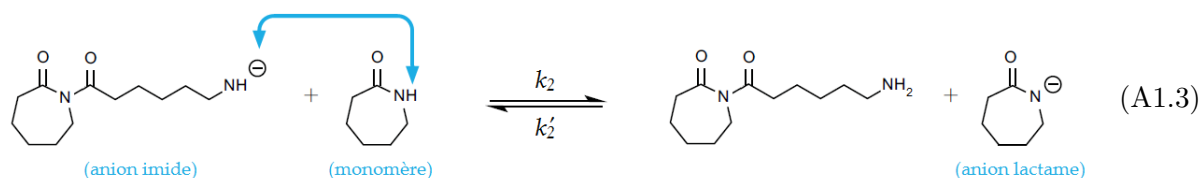
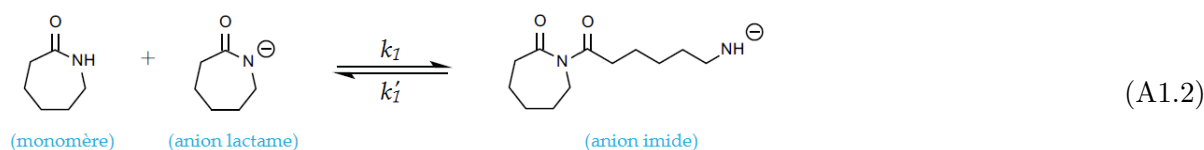


Cet anion lactame réagit ensuite lentement par attaque nucléophile avec le monomère caprolactame. Un anion imide est alors formé grâce à l'ouverture de cycle de l'anion lactame (eq. A1.2). Comme l'anion imide est plus basique qu'un anion lactame, il y a un rapide échange d'hydrogène avec une molécule monomère et un anion lactame est ainsi régénéré (eq. A1.3). Ces deux réactions correspondent à l'étape d'initiation.

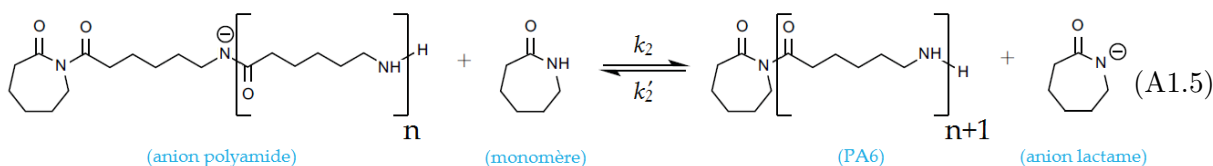
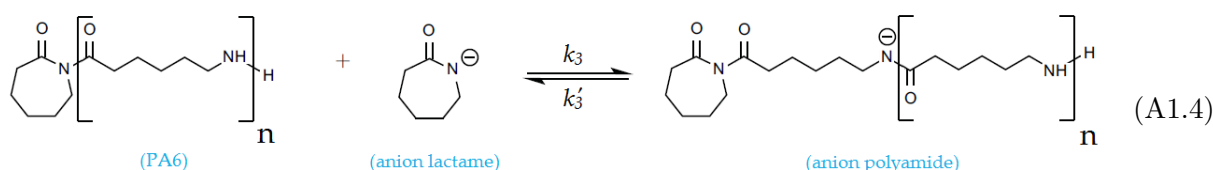
La propagation se poursuit par répétition de l'attaque nucléophile sur le centre de croissance (eqs. A1.4 et A1.5). La chaîne se forme alors de proche en proche jusqu'à consommation du monomère.

Le premier anion imide formé lors de l'étape d'initiation (eq. A1.2) est plus basique que celui généré lors de la propagation. Sa formation requiert donc une énergie d'activation plus importante

Initiation normale :



Propagation :

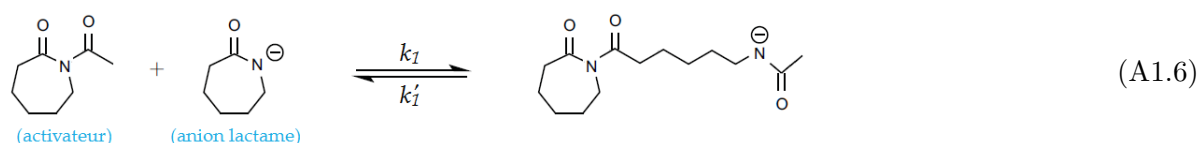


et sa cinétique est lente [15,16,68,70,72] : l'initiation est ainsi l'étape déterminante du mécanisme. Cela se traduit par une période d'induction au début de la réaction si elle n'est pas activée.

A1.2.2.2 Polymérisation activée

Comme la formation de l'anion imide est l'étape limitante de la polymérisation non-activée (eq. A1.2), un activateur composé d'un groupe imide peut être rajouté au mélange réactif. La première étape d'initiation de la polymérisation activée se déroule alors comme présentée par l'équation A1.6. Des centres de croissance, initiés par la formation d'anions lactames, sont générés dès le début de la réaction. La suite de cette étape reprend les équations A1.3 à A1.5 présentées précédemment. La polymérisation est ainsi plus rapide et peut s'effectuer à plus basse température [16,78]. De plus amples détails sur les activateurs sont donnés dans la section A1.2.3.2.

Initiation activée :



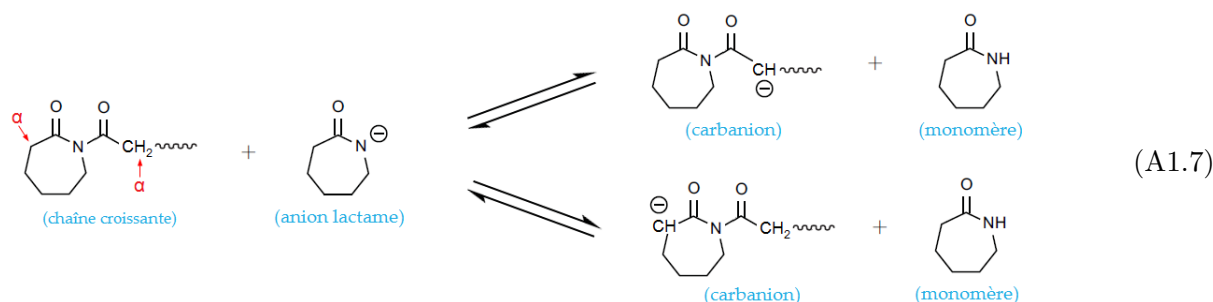
A1.2.2.3 Réactions parasites et ramifications

Le mécanisme principal décrit précédemment (section A1.2.2) peut être perturbé par des réactions parasites, particulièrement lorsque la température de synthèse est élevée. En effet, la haute

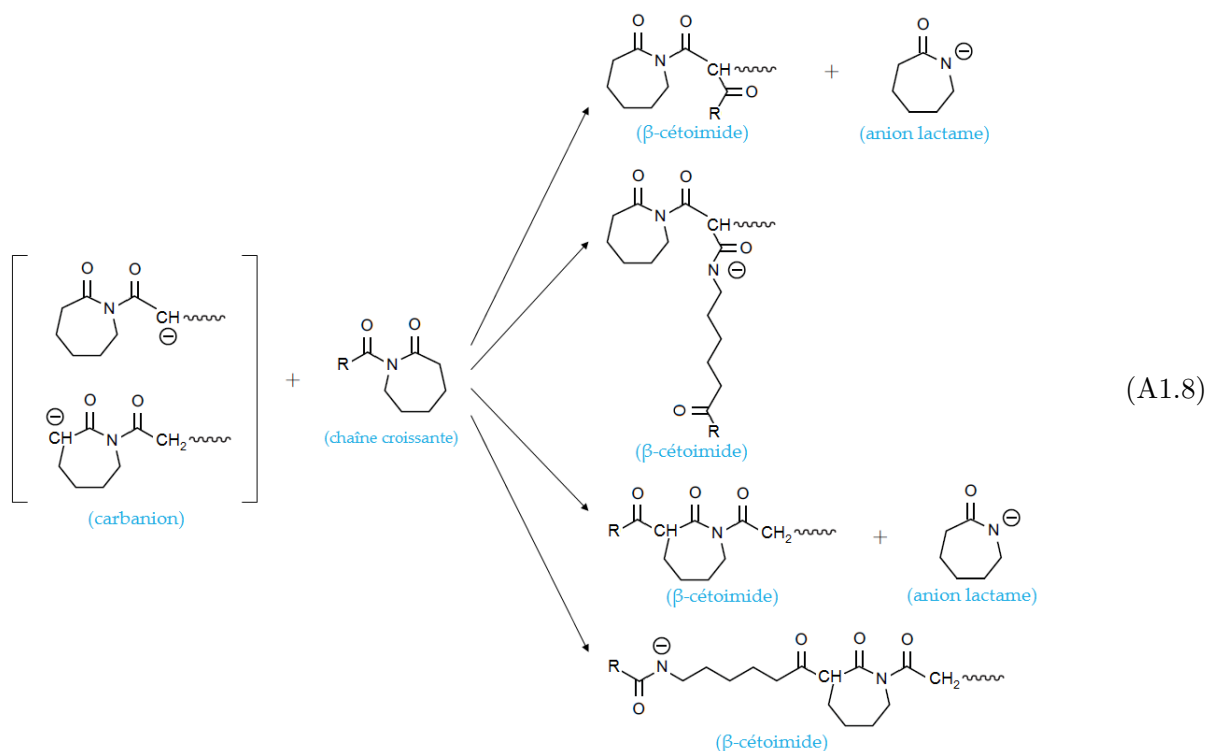
réactivité des espèces anions lactames et groupes imides peuvent initier des réactions réversibles et irréversibles provoquant leur consommation. Les conditions basiques favorisent notamment l'apparition de polymères ramifiés et de composants β -cétone, qui induisent des produits parasites et des irrégularités de chaîne [32, 66, 70, 79–81]. La distribution en masse moléculaire est alors plus large, car la masse moléculaire des chaînes ramifiées est plus élevée. La condensation de Claisen et le déblocage de l'activateur sont parmi les réactions secondaires les plus courantes.

Condensation de Claisen

L'acidité des atomes hydrogènes α par rapport aux carbonyles du groupe imide est comparable à celle de l'hydrogène d'un groupe amide. Un équilibre s'effectue donc entre un carbone et l'azote d'un anion lactame (eq. A1.7), ce qui forme un carbanion.



Ces carbanions représentent des centres actifs pour une réaction d'acylation avec une chaîne en croissance, ce qui forme des β -cétoimides (eq. A1.8). Même si la concentration des carbanions formés à l'équation A1.7 est faible, les réactions d'acylations qui en découlent (eq. A1.8) ont une cinétique comparable à la cinétique de propagation (eqs. A1.4 et A1.5). Il y a alors compétition entre ces deux mécanismes [82].



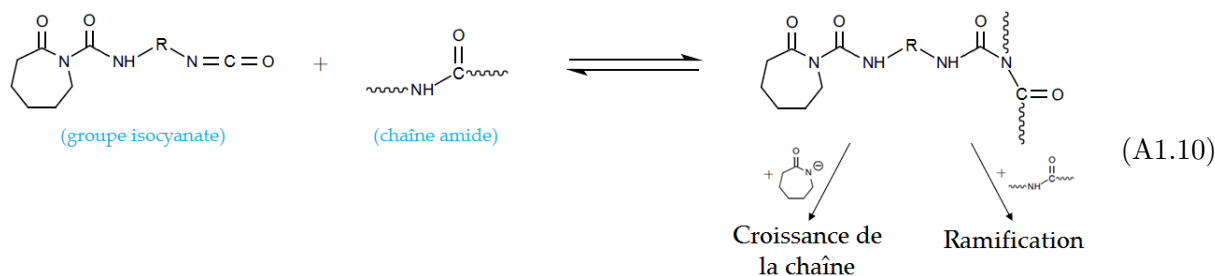
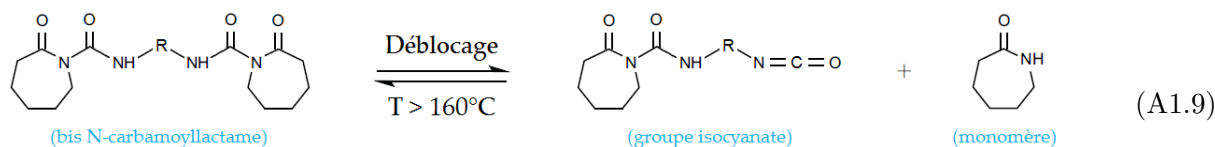
Les β -cétoimides ainsi formés sont très réactifs en milieu basique et à haute température. Ils agissent comme intermédiaires dans une série de réactions secondaires complexes avec la possible

formation de β -cétoamides, d'eau (section A1.2.4), de dioxyde de carbone, de cétones, d'amines et de structures hétérocycliques, qui peuvent induire des points de ramification ou une consommation des espèces réactives [83].

La formation des β -cétoimides a aussi pour conséquence de réduire la concentration des espèces réactives et donc la cinétique de polymérisation car elle consomme deux molécules de centres de croissance initiale (activateur). De plus, ils sont plus acides que les groupes amides, c'est pourquoi ils consomment les anions lactames (catalyseur) par attaque nucléophile.

Déblocage de l'activateur

Avec un activateur N-carbamoyllactame (section A1.2.3.2), une réaction de déblocage peut se produire lorsque la température est supérieure à 160°C [84]. Il en résulte la formation d'un groupe isocyanate (eq. A1.9), qui peut réagir avec l'amide d'une chaîne en croissance pour former une ramification (eq. A1.10). Cela peut survenir avec un N-carbamoyllactame mono ou bifonctionnel. Avec ce dernier, comme les bouts de chaîne restent actifs, ils continuent à polymériser voire à se ramifier.



A1.2.3 Réactifs de la polymérisation anionique

Comme décrit dans la section A1.2.2, l'addition d'un catalyseur et d'un activateur permet d'accélérer la cinétique de polymérisation, sachant qu'un catalyseur seul donne une cinétique lente et qu'un activateur seul n'a pas de réactivité. Différents types sont disponibles dans le commerce. Leurs nature et concentration influencent la polymérisation anionique du ε -CL en PA6 sur les plans de la distribution en masse moléculaire, de la présence d'irrégularités ou de ramifications, du taux de cristallinité et du polymorphisme (section A1.3) [62, 85].

A1.2.3.1 Catalyseur

Un certain niveau de basicité dans le mélange réactionnel est nécessaire pour générer un anion lactame. Celui-ci peut être obtenu soit par réaction *in situ* avec un précurseur, soit par réaction *ex situ* et introduit par la suite au mélange. Parmi les composés précurseurs les plus courants, il y a [86] :

- les métaux alcalins (Li, K, Na...) et leur hydroxydes ;
- les organomagnésiens, ou réactifs de Grignard ;

- les organoaluminiums et leurs hydrures ;
- les alcoolates et carbonates ;
- les sels d'ammonium quaternaire.

Le contre-cation libéré lors de la dissociation du catalyseur (eq. A1.1) peut induire un phénomène de complexation avec l'activateur. Le cation est alors dégagé de cette étape et l'attaque électrophile de l'anion lactame est favorisée, ce qui conduit à une cinétique de polymérisation plus rapide. Ce comportement dépend notamment de la taille et de l'électronégativité du contre-cation [10, 29, 80, 87].

Le sodium de caprolactame (NaCL) et le bromure de magnésium de caprolactame (MgBrCL) (fig. A1.2) sont les catalyseurs les plus répandus pour la polymérisation anionique du PA6. Le MgBrCL, plus récent, est de plus en plus utilisé pour sa stabilité et sa maniabilité. L'énergie d'activation de la polymérisation est située entre 52,7 à 84 kJ/mol avec le MgBrCL [20, 21, 88], contre 62,8 à 104,3 kJ/mol avec le NaCL [13, 15, 24, 33, 35, 38–40] traduisant ainsi une cinétique de polymérisation plus rapide. D'autre part, le contre-cation MgBr⁺ est moins électrophile que l'ion Na⁺, ce qui implique une vitesse de dissociation plus élevée et une affinité moindre avec l'eau, évitant ainsi certaines réactions parasites [87] (section A1.2.4).

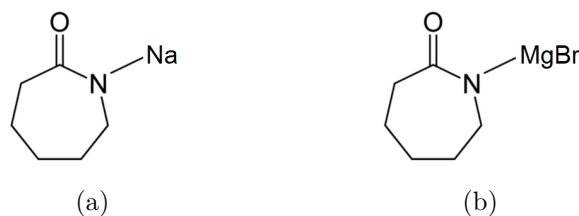


FIGURE A1.2 – Structure chimique du (a) caprolactame de sodium (NaCL) et du (b) caprolactame de bromure de magnésium (MgBrCL)

A1.2.3.2 Activateur

Comme mentionné dans la section A1.2.2.2, l'addition d'un activateur augmente la cinétique de polymérisation en générant des centres de croissance dès le début de la réaction. L'activateur influence l'initiation ainsi que le déroulement de la réaction.

Il peut être mono ou multifonctionnel selon le nombre de groupe imide qu'il contient. Chacun de ces groupes est potentiellement un début de chaîne et dans le cas d'une polymérisation parfaite, le nombre de chaînes correspond exactement à celui des sites d'activation. Un bifonctionnel peut donc conduire à une polymérisation deux fois plus rapide qu'un monofonctionnel pour la même concentration [58]. Un multifonctionnel entraîne la formation de chaînes ramifiées avec une masse moléculaire $\overline{M}_w$ plus élevée [58, 89].

De nombreux activateurs sont disponibles dans le commerce et peuvent être classés en deux catégories :

- activateurs direct : composés d'un groupe N-acétyllactame électronégatif, comme les N-acétyllactames et N-carbamoyllactames ;
- précurseurs : capable de former un groupe N-acétyllactame par réaction *in situ* avec un lactame ou anion lactame pour former un centre de croissance, comme les anhydrides, halogénures d'acyle, esters et isocyanates.

Les plus courants sont le N-acétylcaprolactame (N-ACL, monofonctionnel) et le hexaméthylène-1,6-dicarmoylcaprolactame (HDCL, bifonctionnel) dont la figure A1.3 présente la structure chimique.

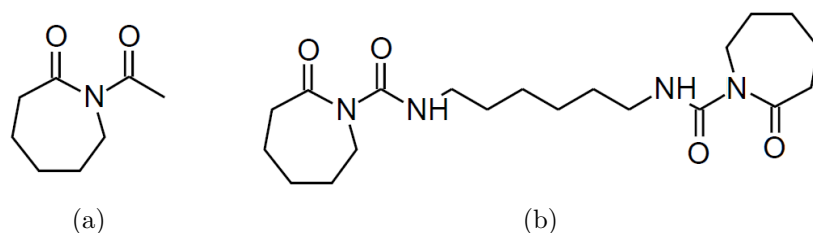


FIGURE A1.3 – Structure chimique du (a) N-acétylcaprolactame (N-ACL) et du (b) hexaméthylène-1,6-dicarmoylcaprolactame (HDCL)

Les N-carbamoyllactames donnent une cinétique de polymérisation plus rapide que les N-acétyllactames [24, 32, 90], car ils ont une électronégativité plus élevée, ce qui favorise l'attaque nucléophile de l'anion lactame [39].

A1.2.3.3 Interaction catalyseur–activateur

Il a été montré dans la section A1.2.3.1 que le contre-cation libéré pendant la dissociation du catalyseur pouvait former un complexe avec l'activateur. Ce phénomène dépend donc du couple réactif catalyseur/activateur. Différents cas de figure présentés figure A1.4 sont possibles [91], chacun affectant la cinétique de polymérisation de façon plus ou moins marquée :

- formation du complexe : la cinétique de polymérisation augmente de façon exponentielle et sans période d'induction (cas avec MgBrCL/N-ACL et NaCL/HDCL) ;
- absence de formation du complexe : la réaction est lente (cas avec NaCL/N-ACL) ;
- formation tardive du complexe : une période d'induction est observée. Dès que la première addition de monomère sur l'activateur est réalisée, celui-ci est remplacé par un groupe acétylcaprolactame capable de former un complexe. La cinétique de réaction augmente alors rapidement (cas du MgBrCL/HDCL).

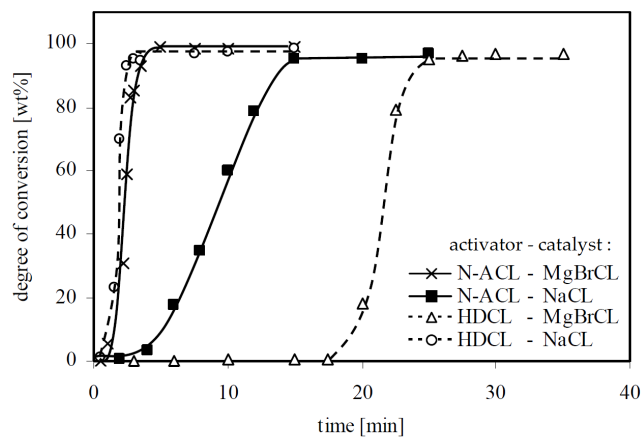


FIGURE A1.4 – Évolution du taux de conversion pour quatre couples activateur (0,6 mol.%)–catalyseur (0,6 mol.%) obtenue dans les mêmes conditions de synthèse [91]

A1.2.3.4 Concentration des réactifs

De nombreux auteurs [12, 15, 19, 22–25, 68, 90–93] ont étudié l'influence de la concentration en catalyseur [C] et activateur [A] et leur rapport [C]/[A]. Les concentrations utilisées sont en général entre 0,5–4 mol.% pour chacun des réactifs. La figure A1.5 montre l'influence de la concentration

des réactifs sur la cinétique de polymérisation. L'augmentation de la concentration en catalyseur permet d'accélérer la polymérisation car davantage d'anions lactames sont formés, consommant plus rapidement l' ε -CL [12, 15, 33, 68, 92, 93]. La basicité du milieu est alors plus élevée, ce qui favorise l'apparition de réactions parasites [92] (section A1.2.2.3) et réduit notamment le taux de conversion. Une concentration plus élevée en activateur permet aussi d'augmenter la cinétique de polymérisation car le nombre de centres de croissance est plus élevé. Toutefois, les longueurs de chaînes formées sont alors réduites [58, 89, 94] (section A1.3.1.2).

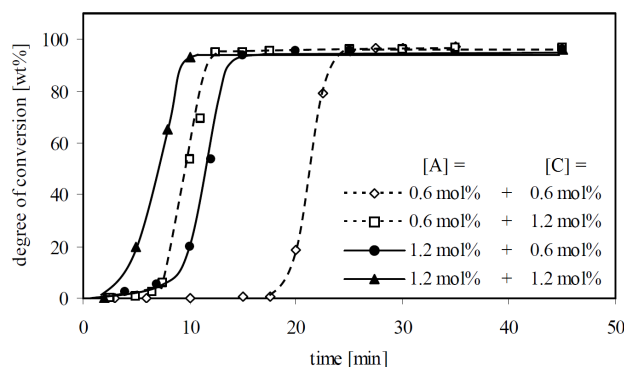


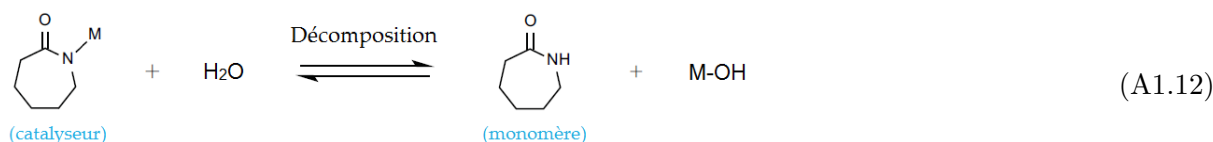
FIGURE A1.5 – Évolution du taux de conversion en fonction de la concentration en activateur (HDCL) et en catalyseur (MgBrCL) obtenue dans les mêmes conditions de synthèse [91]

De plus, il est à noter qu'un rapport équivalent (1 : 1) des groupes fonctionnels de l'activateur et du catalyseur permet d'obtenir un polymère aux propriétés optimisées (cinétique de polymérisation, conversion de monomère) et de minimiser la formation d'oligomères et de produits parasites. Cela se traduit par l'équation A1.11 où f_a [-] est la fonctionnalité de l'activateur (nombre de groupe imide).

$$[C] = f_a \times [A] \quad (\text{A1.11})$$

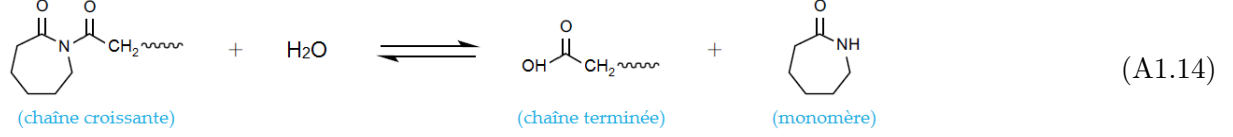
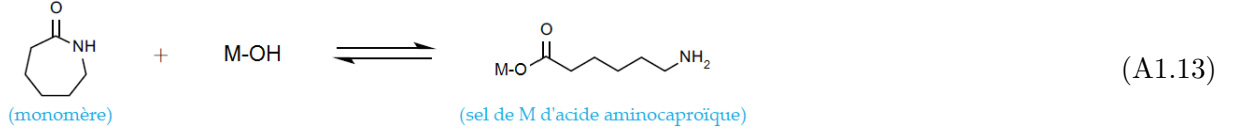
A1.2.4 Influence de la présence d'humidité

Un des inconvénients de la polymérisation anionique du PA6 est sa facilité à être terminée par des espèces capables de donner un proton [94]. Elle est donc particulièrement sensible à l'humidité [68, 71, 76, 94–97], qui diminue la cinétique de polymérisation et le taux de conversion, voire désactive la réaction. Cela est dû à la décomposition partielle du catalyseur, réduisant la concentration en espèce active. L'équation A.1.12 illustre cette désactivation où M peut être un sodium (Na) ou un bromure de magnésium (MgBr).



L'hydrolyse d'un cycle caprolactame par le M-OH formé est également possible. Il en résulte la formation d'un sel de M d'acide aminocaproïque (eq. A1.13), impliquant de nouvelles réactions. Ceci impacte la basicité du milieu et par conséquent la cinétique de polymérisation.

Enfin, une réaction de terminaison peut se produire par hydrolyse des groupes imides N-acétyllactames (centres de croissance), formant un groupe carboxyle (eq. A1.14). La consommation du catalyseur diminue aussi la cinétique et le degré final de conversion.



Une attention particulière doit donc être portée sur les conditions de stockage et de manipulation des produits.

A1.3 Caractéristiques physico-chimiques des chaînes de PA6 durant la synthèse

Au cours de la synthèse anionique du PA6 depuis l' ε -CL, les propriétés physico-chimiques du système réactif évoluent. Tout d'abord, les chaînes polymères sont créées et grandissent. Cette évolution est décrite par le taux de conversion du monomère et les masses moléculaires des chaînes. Selon la température de synthèse utilisée, ces chaînes en cours de croissance peuvent également cristalliser. Cette cristallinité se définit par une morphologie cristalline et un taux de cristallinité qui résultent des mécanismes élémentaires de cristallisation.

A1.3.1 Formation des chaînes de polymère

A1.3.1.1 Taux de conversion

La création et la croissance des chaînes de PA6 se fait par consommation d' ε -CL. Le taux de conversion de monomère X_p [-] désigne la part de monomère consommée pendant la polymérisation à l'instant t . Il est défini par l'équation A1.15 où $[M]$ et $[M]_0$ [mol/L] sont les concentrations en monomère à l'instant t et à l'état initial respectivement.

$$X_p(t) = \frac{[M]_0 - [M](t)}{[M]_0} \quad (\text{A1.15})$$

L'équilibre monomère/polymère (ou cycle/chaîne) ne permet pas d'atteindre un taux de conversion de 100 wt.% [16, 66, 98, 99]. La concentration d'équilibre en monomère $[M]_e$ [mol/L] permet de calculer le taux de conversion maximum X_p^∞ (eq. A1.16)

$$X_p^\infty = \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_0} \quad (\text{A1.16})$$

Différentes techniques de détermination du taux de conversion de l' ε -CL en PA6 sont reportées dans la littérature [100]. Leur principe est basé sur la dégradation thermique ou la dissolution du monomère résiduel contenu dans un échantillon. Dans les deux cas, le taux de monomère résiduel peut potentiellement inclure de l'eau et des oligomères.

L'ATG consiste à mesurer précisément l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle thermique. L'évaporation du ε -CL s'effectuant à partir de 100°C [7, 9, 26, 100, 101] et la

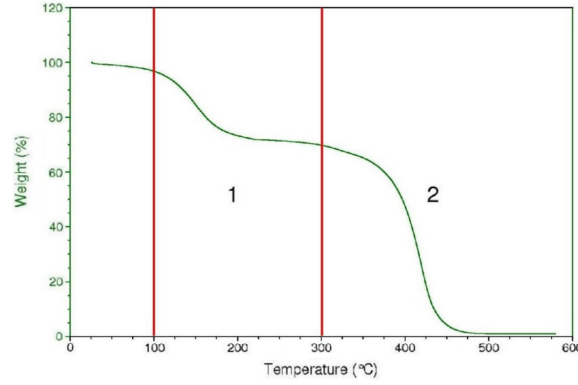


FIGURE A1.6 – Courbe d'ATG d'un PA6 synthétisé par polymérisation anionique [7]

dégradation du PA6 à partir de 300°C [102–104], deux pertes de masses sont visibles lors d'une rampe de chauffe en ATG (1 et 2 sur la figure A1.6).

Le taux de conversion X_p peut alors être calculé grâce au ratio de la masse résiduelle d' ε -CL $m_{\varepsilon-CL}$ sur la masse totale d'échantillon m_0 selon l'équation A1.17. À noter que pour un échantillon de composite, la masse des fibres doit être retranchée à la masse de l'échantillon.

$$X_p = 1 - \frac{m_{\varepsilon-CL}}{m_0} \quad (\text{A1.17})$$

La seconde technique est basée sur la dissolution du monomère résiduel. L'échantillon est préalablement pesé (m_0) puis chauffé à reflux dans de l'eau déminéralisée ou du méthanol pendant quelques heures afin d'extraire le monomère résiduel. Il est ensuite séché sous vide à 80°C pendant 12 à 48h [100] puis pesé à nouveau ($m_f = m_0 - m_{\varepsilon-CL}$). Le taux de conversion est calculé grâce à l'équation A1.17.

Dans le cas de la polymérisation anionique du PA6, X_p^∞ doit être supérieur à 95 wt.% [105] car l' ε -CL non consommé agit comme un plastifiant, diminuant les propriétés mécaniques (module d'Young et limite élastique) et la température de transition vitreuse du PA6.

Le taux de conversion dépend notamment de la nature et la concentration du couple catalyseur et activateur (section A1.2.3), la présence d'humidité et la température de synthèse car l'ensemble de ces paramètres peut impliquer des réactions parasites (sections A1.2.2.3 et A1.2.4). De plus, la cristallisation qui se produit en simultanée peut aussi diminuer le taux de conversion en emprisonnant les centres actifs au sein des cristaux (section A1.3.2.3).

A1.3.1.2 Masses moléculaires et leur distribution

Au-delà de la consommation du monomère ε -CL, la polymérisation est caractérisée par un accroissement des longueurs de chaînes de PA6. Celles-ci sont décrites par le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}$, les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$, en poids $\overline{M}_w$ et viscosimétrique $\overline{M}_v$ (avec en général $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ [106]) et leur indice de polymolécularité I_p .

Un polymère thermoplastique est composé de i espèces de macromolécules caractérisées par :

- leur degré de polymérisation DP_i correspondant au nombre d'unités de répétition ou motifs contenus dans leur chaîne ;
- leur masse molaire $M_i = M_0 DP_i$ où M_0 désigne la masse molaire du monomère (113 g/mol pour l' ε -CL) ;

— le nombre N_i de macromolécules qui les constituent.

La masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ [g/mol] est définie selon l'équation A1.18.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{A1.18})$$

La masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ [g/mol] est calculée de manière analogue en fonction du poids m_i de l'espèce i (et non du nombre N_i).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{A1.19})$$

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$ [g/mol] est définie selon l'équation A1.20 où a [-] est la constante de Mark-Houwink [107].

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (\text{A1.20})$$

Le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_x$ [-] (à ne pas confondre avec le taux de conversion X_p et le degré de conversion α) correspond à la moyenne en nombre ($x = n$), en poids ($x = w$) ou en viscosimétrie ($x = v$) des degrés de polymérisation de chaque espèce i et est calculé selon l'équation A1.21.

$$\overline{DP}_x = \frac{\overline{M}_x}{M_0} \quad (\text{A1.21})$$

Enfin la distribution des longueurs de chaînes est caractérisée par l'indice de polymolécularité I_p calculé par l'équation A1.22. Il caractérise ainsi la dispersion des masses moléculaires obtenues : $I_p = 1$ correspond à un polymère isomoléculaire (toutes les chaînes ont la même longueur) et plus I_p est grand et plus le polymère est hétérogène.

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{A1.22})$$

Dans le cas de la polymérisation anionique du PA6, il n'y a pas d'étape de transfert ou de terminaison (section A1.2.2). En considérant une réaction idéale, il existe une relation linéaire (équation A1.23) entre le degré de polymérisation $\overline{DP}$ et le taux de conversion X_p . La figure A1.7 montre les résultats obtenus avec différents activateurs et à différentes températures de synthèse.

$$\overline{DP}_n(t) = (1 - X_p(t)) \frac{[M]_0}{f_a \times [A]} \quad (\text{A1.23})$$

Le PA6 obtenu par polymérisation anionique présente une $\overline{M}_w$ ordinairement comprise entre 50 000 et 200 000 g/mol [26, 58, 109] et pouvant atteindre jusqu'à 950 000 g/mol [68, 94] et une $\overline{M}_v$ comprise entre 25 000 et 120 000 g/mol [26, 91, 110], ce qui correspond à des masses molaires très élevées pour du PA6. À titre de comparaison, le PA6 obtenu par polymérisation hydrolytique présente en effet une $\overline{M}_w$ comprise entre 20 000 et 70 000 g/mol selon son grade. Enfin la distribution des longueurs de chaînes I_p est généralement comprise entre 1 et 2,5 pour une température de polymérisation inférieure à la fusion du polymère [94, 106].

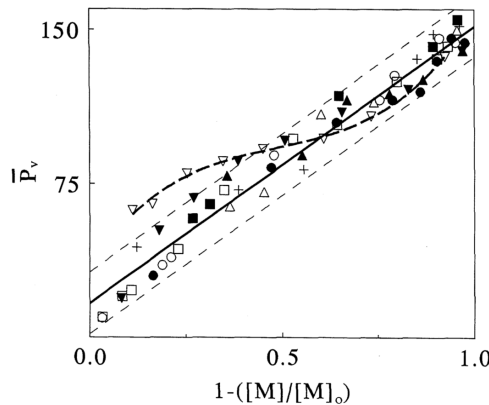


FIGURE A1.7 – Degré de polymérisation viscosimétrique $\overline{DP}_v$ en fonction du taux de conversion X_p pour différents activateurs et différentes température de synthèse [108]

Plusieurs paramètres de synthèse peuvent influencer les masses moléculaires et leur distribution. Il a en effet été montré dans la section A1.2.3.4 qu'une augmentation de la concentration en activateur a pour conséquence de diminuer les masses molaires atteintes. De plus, l'utilisation d'un activateur multifonctionnel (section A1.2.3.2) a pour conséquence d'augmenter la distribution car les chaînes synthétisées sont ramifiées.

La température impacte aussi les masses molaires atteintes et leur distribution puisque celle-ci peut favoriser l'apparition de réactions parasites (section A1.2.2.3), qui implique des irrégularités de chaînes. Plusieurs études ont été menées à ce sujet [26, 91, 94, 108, 111]. Ueda *et al.* [94] ont notamment constaté grâce à des synthèses isothermes (section A1.4.4.1) qu'entre 140 et 190°C, les taux de conversion X_p sont équivalents et que les masses moléculaires $\overline{M}_w$ sont comprises entre 450 000 et 550 000 g/mol, comme le montre la figure A1.8. De plus, Marelova *et al.* [108] et Khodabakhshi [26] n'ont pas vu d'effet notable de la température sur $\overline{M}_v$. *A contrario* Rijswijk [91] constate que $\overline{M}_v$ augmente avec la température initiale du mélange lors de synthèse en réacteur adiabatique (section A1.4.4.2). Cependant, ce type de synthèse implique une élévation de température interne du milieu durant la synthèse qui rend difficile l'analyse des phénomènes mis en jeu.

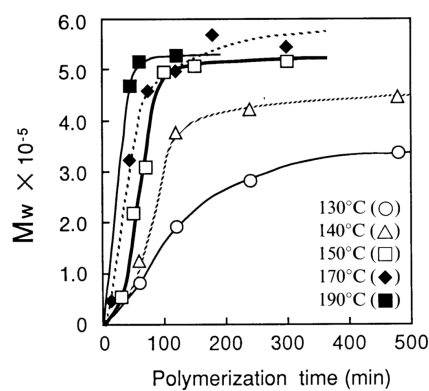


FIGURE A1.8 – Évolution de la masse moléculaire $\overline{M}_w$ en fonction de la température de synthèse isotherme [94]

A1.3.1.3 Masse moléculaire critique et enchevêtrement

Une macromolécule est composée de segments capables d'adopter toutes les directions dans l'espace dans la limite des contraintes dues aux orientations des liaisons chimiques. Sa mobilité est notamment liée à la notion de volume libre et deux régimes sont possibles selon l'enchevêtrement des chaînes. La transition de ces deux régimes est une masse moléculaire critique des chaînes M_c , défini par $M_c = 2M_e$ où M_e désigne la masse moléculaire entre deux enchevêtrements successifs (fig. A1.9). Cette valeur est caractéristique pour chaque polymère ; dans le cas du PA6, M_e est autour de 2 500 g/mol [106, 112].



FIGURE A1.9 – Notion de masse critique M_c dans le comportement enchevêtré des polymères

Ainsi, lorsque les chaînes présentent une masse moléculaire inférieure à M_c , la mobilité des chaînes est maximale car les bouts de chaînes créent du volume libre. En conséquence la transition vitreuse T_g est basse (plus basse que celle du polymère formé fini). Ce cas de figure est notamment rencontré au début de la polymérisation anionique du PA6. Avec la progression de la polymérisation, les chaînes croissent et dépassent la valeur M_c . Les chaînes sont alors enchevêtrées et leur mobilité est réduite. À ce stade, le volume libre ne dépend plus de la longueur des chaînes et la T_g atteint la valeur finale du polymère (autour de 50°C pour le PA6). La diffusion de ces chaînes peut alors être décrite par la théorie de la reptation [113], qui considère notamment qu'une chaîne est libre de bouger dans un tube comme le montre la figure A1.10, dont le mouvement global est une diffusion D_{tube} le long de l'axe du tube inversement proportionnel au degré de polymérisation DP de la chaîne.

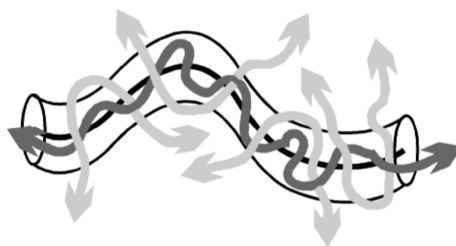


FIGURE A1.10 – Chaîne polymère piégée dans un tube contraint par les enchevêtrements [114]

Lors de la polymérisation anionique du PA6, ce changement de régime peut notamment impacter la cinétique de cristallisation puisque la diffusion des chaînes diminue au cours de la croissance des chaînes. L'influence de la longueur des chaînes sur la cinétique de cristallisation est spécifiquement traitée dans la section A1.4.3.

A1.3.2 Organisation cristalline des chaînes de PA6

Le PA6 est un polymère semi-cristallin : il est composé d'une phase amorphe et d'une phase cristalline ordonnée. Cette dernière participe grandement aux propriétés mécaniques de la matrice. La particularité de la synthèse du PA6 tient au fait que de la cristallisation peut se produire en

simultané de la polymérisation selon la température appliquée. En première approximation, le mécanisme de cristallisation est généralement apparenté à celui de la cristallisation à partir de l'état fondu. La cristallisation se définit alors d'un point de vue de la morphologie cristalline et par ses mécanismes de germination et de croissance. Cependant avec la cristallisation, le milieu réactionnel en cours de polymérisation devient hétérogène ce qui peut affecter les concentrations en espèces actives et par conséquent la synthèse.

A1.3.2.1 Morphologie cristalline du PA6

En l'absence de cisaillement, la cristallisation conduit à la formation de trois échelles d'organisation caractérisant la phase cristalline (fig. A1.11) :

- échelle de l'Ångström : la maille cristalline (ou structure cristalline). Elle correspond à l'unité de répétition du cristal.
- échelle du nanomètre : la lamelle cristalline (ou cristallite). Une lamelle est constituée de chaînes repliées sur elles-mêmes perpendiculairement à la surface. Une même chaîne peut appartenir à plusieurs lamelles cristallines, formant des liaisons interlamellaires.
- échelle du micromètre : le sphérolite. Il correspond à un agencement sphérique de lamelles cristallines séparées par des zones amorphes. Les sphérolites croissent depuis un germe central jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres sphérolites voisins.

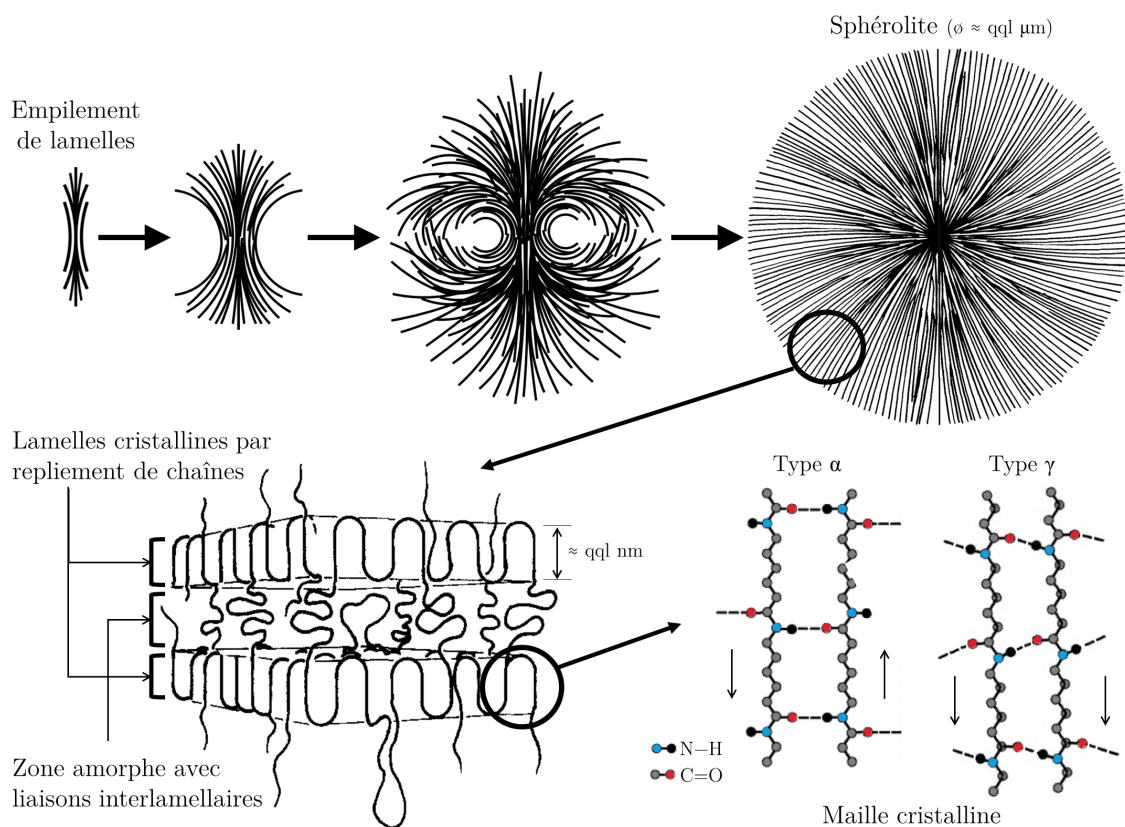


FIGURE A1.11 – Formation et composition d'un sphérolite de PA6 (adapté de [115–118])

Dans d'autres conditions de cristallisation, différentes organisations peuvent être obtenues :

- cristallisation sous écoulement : formation d'une structure shish-kebab formée de lamelles à chaînes étendues dans la direction de l'écoulement (shish) et de lamelles par repliement de chaînes qui croissent radialement (kebab) ;

- cristallisation sous écoulement fort : formation de structure fibrillaire formée uniquement de lamelles à chaînes étendues (ou à micelles frangées) ;
- polymère en solution diluée : formation de monocristaux.

Les cristaux de PA6 sont formés à partir de deux mailles cristallines principales : α et γ [95, 119] (fig. A1.11). La maille cristalline monoclinique α est composée de chaînes PA6 orientées de façon antiparallèle. Les liaisons hydrogènes entre celles-ci sont dans le même plan et parallèles au plan des lamelles. Cette phase est la plus stable thermodynamiquement [110]. Sa température d'équilibre thermodynamique T_m^0 est de 260°C [119] et sa masse volumique ρ_c^α de 1 230 kg/m³ (phase amorphe $\rho_a = 1 080$ kg/m³ [106]). Par observation WAXD, la maille α fait apparaître deux pics principaux de diffraction correspondant aux plans (200) et (002)/(202) pour $2\theta \approx 20^\circ$ et 24° respectivement [89, 120, 121] (fig. A1.12).

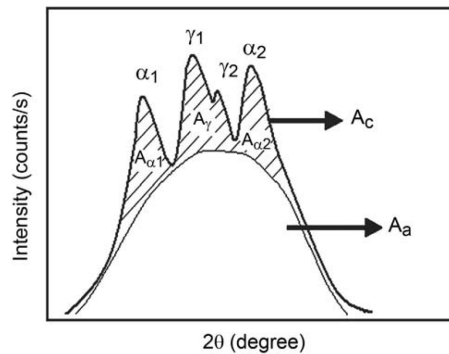


FIGURE A1.12 – Spectre WAXD typique du PA6 [106]

La seconde maille cristalline γ est pseudo-hexagonale. Les liaisons hydrogènes se situent entre des chaînes parallèles et leur orientation n'est alors plus parallèle au plan des lamelles (fig. A1.11). Sa température de fusion est de 214°C et sa masse volumique ρ_c^γ de 1 170 kg/m³ [122]. Cette phase se caractérise par un pic de diffraction WAXS autour de $2\theta \approx 21-21,3^\circ$ (Plan 100) [123].

Cette phase est obtenue :

- avec des vitesses de refroidissement supérieures à 1 200°C/min depuis l'état fondu [124, 125] ;
- par cristallisation isotherme depuis le fondu en dessous de 160°C [126] ;
- par recuit/cristallisation froide d'un échantillon amorphe en dessous de 160°C [127–130] ;
- par traitement à l'iode [123].

À noter que le PA6 reste amorphe avec des vitesses de refroidissement supérieures à 9 000°C/min depuis l'état fondu et pour des rampe de chauffe supérieure à 30 000°C/min à partir d'un échantillon amorphe [131, 132].

Dans le cas d'une polymérisation anionique du PA6 idéale, il y a principalement des cristaux de structure α [95]. Cependant, la proportion de maille cristalline γ peut augmenter par la présence de ramifications [62, 85, 89, 110, 133].

A1.3.2.2 Mécanisme de cristallisation depuis l'état fondu

En première approximation, le mécanisme de cristallisation pendant la synthèse du PA6 est généralement apparenté à celui obtenu lors de la cristallisation depuis l'état fondu. Il est composé de deux étapes principales : la germination (ou nucléation) et la croissance cristalline.

La germination primaire est l'étape de formation de germes cristallins. Elle dépend de la température, de la présence de corps étrangers (impuretés, agents nucléants) et des contraintes mécaniques appliquées. Cependant, les germes créés subsistent uniquement s'ils dépassent une

taille critique, *i.e.* que leur ratio volume/surface est suffisamment grand. Or pour être stable, il faut en effet qu'à une température inférieure à la température d'équilibre thermodynamique T_m^0 (260°C pour le PA6), leur taille engendre une diminution de son énergie libre totale. Il y a compétition entre l'enthalpie libre volumique (terme négatif) et l'enthalpie libre surfacique associée à la création d'une interface cristal/phase amorphe (terme positif).

La théorie d'Avrami (section B1.2.2) suppose que les germes ont une probabilité d'activation q thermodépendante qui enclenche instantanément leur croissance. Deux types de germination primaire sont distingués selon q . Lorsque q est élevée, les germes sont activés dès le début de la cristallisation ; c'est une germination instantanée. *A contrario*, un q faible va induire une activation des germes tout au long de la cristallisation et correspond à une germination sporadique.

La croissance cristalline est la seconde étape et se fait à partir des germes formés par additions successives de segments de chaînes sur le front de croissance cristallin (fig. A1.13a). Pour cela les chaînes doivent diffuser jusqu'à une surface de lamelle cristalline en formation pour y être adsorbés avec un certain niveau de désenchevêtrement [134, 135]. Ces dépôts constituent une nouvelle couche (germination secondaire) ou complètent une couche déjà formée (germination tertiaire) après que les chaînes aient diffusé par glissement sur la surface en croissance. Trois régimes sont possibles :

- régime I (fig. A1.13b) : chaque couche cristalline est remplie par germination tertiaire avant qu'une nouvelle soit créée par un germe secondaire ;
- régime II (fig. A1.13c) : compétition entre la croissance dans la largeur et dans la longueur de la lamelle cristalline ;
- régime III (fig. A1.13d) : la croissance se fait principalement par dépôt de nouvelles couches.

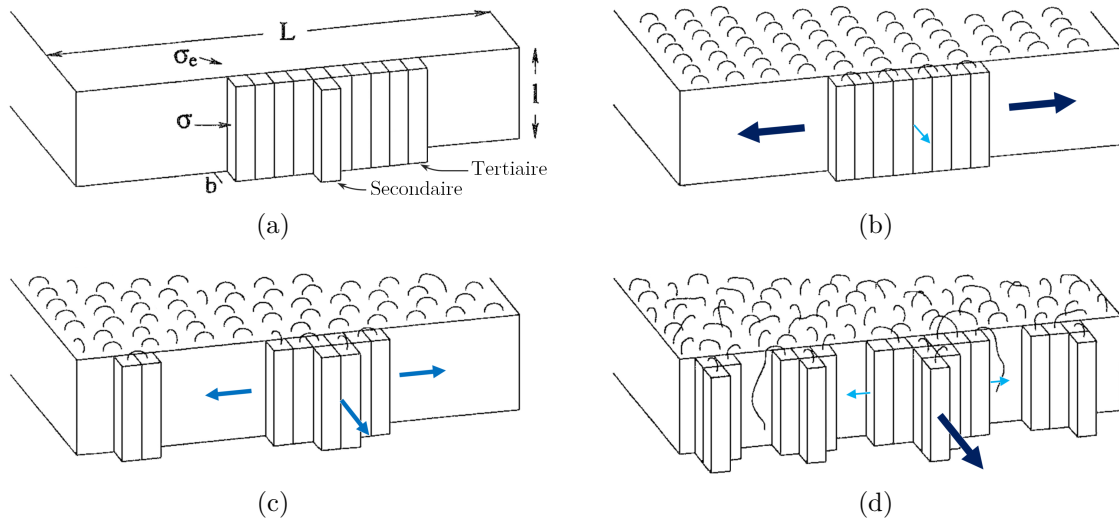


FIGURE A1.13 – Croissance cristalline par dépôt de germes (a) définition, (b) régime I, (c) régime II, (d) régime III [136]

La cristallisation secondaire peut se produire en complément de la cristallisation primaire. Elle se traduit par un perfectionnement et un épaissement des lamelles cristallines déjà formées et par une cristallisation interlamellaire (zone amorphe). Ce mécanisme a notamment été observé pour le PA6 [137, 138].

A1.3.2.3 Particularités du mécanisme de cristallisation lors de la synthèse du PA6

La polymérisation anionique du PA6 est généralement réalisée entre 140 et 180°C, soit en-dessous de la température de fusion du PA6 (T_m autour de 220°C) et dans l'intervalle de cristallisation du PA6 (T_c de 90 à 200°C). La cristallisation se produit donc pendant la synthèse. Deux conditions de cristallisation peuvent toutefois être distinguées :

- au-dessus de 170°C, la cristallisation intervient à la suite de la polymérisation (phénomènes découplés) ;
- en-dessous de 170°C, la cristallisation se produit en simultané de la polymérisation [16, 95, 139].

Si la polymérisation anionique du PA6 est réalisée à une température supérieure à celle de fusion du polymère (T_m autour de 220°C), la cristallisation n'aura lieu qu'au refroidissement.

La spécificité de la cristallisation lors de la polymérisation anionique du PA6 à basse température est que les chaînes sont en cours de formation. En début de synthèse, ces chaînes grandissent dans un milieu homogène [95, 140], composé alors principalement de monomère, de catalyseur et d'activateur. Une séparation de phase liquide-liquide entre l' ϵ -CL et le PA6 en formation peut alors survenir due aux liaisons hydrogènes entre les chaînes de PA6, ce qui rend le milieu hétérogène et trouble [72, 83, 95, 140].

De plus, si les chaînes ont atteint une longueur [141] ou une concentration [142] suffisante, elles peuvent former des germes primaires de taille supérieure à la taille critique, initiant ainsi la cristallisation du PA6. Wunderlich [99] différencie deux types de germes primaires possibles lors d'une polymérisation couplée avec la cristallisation, présentés sur la figure A1.14. Le premier type (fig. A1.14a) est formé d'un alignement d'oligomères et nécessite une certaine concentration dans le milieu pour pouvoir se former ; le second type (fig. A1.14b) est formé d'une chaîne en cours de croissance se repliant sur elle-même et nécessite une certaine longueur minimale [143, 144]. La germination ne peut donc pas se produire dès le début de la polymérisation [95, 99, 134, 145, 146].

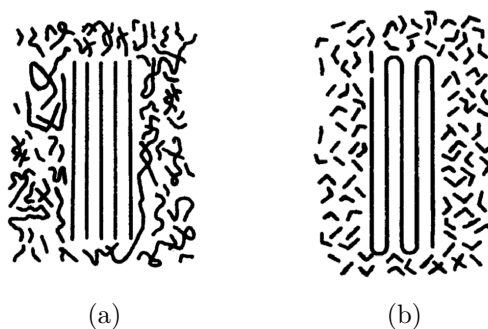


FIGURE A1.14 – Germes primaires lors d'une polymérisation accompagnée de cristallisation (a) germe intermoléculaire type micelle frangée et (b) germe intramoléculaire type repliement [99]

Une fois la germination primaire initiée, puisque la polymérisation continue à la surface des lamelles cristallines [16, 99], les segments nouvellement formés cristallisent selon les mécanismes schématisés sur la figure A1.15. Grâce à la polymérisation se déroulant dans la phase amorphe entre les lamelles, la cristallisation interlamellaire (c et d sur la figure A1.15) permet d'obtenir des lamelles cristallines plus épaisses [95]. Ces lamelles forment alors des sphérolites [58, 83, 93, 95, 147] qui deviennent de plus en plus matures et compacts avec la progression de la polymérisation. Ces sphérolites sont de plus insolubles dans l' ϵ -CL [58, 83, 95], ce qui implique une séparation de phase liquide-solide.

Deux cas de figures sont alors possibles selon si les centres actifs sont exclus ou piégés dans les cristaux. Dans le premier cas, comme les cristaux occupent un certain volume, la concentration

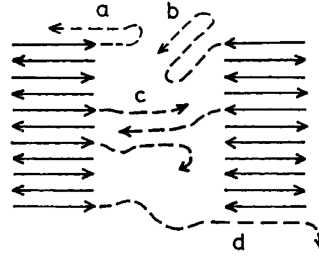


FIGURE A1.15 – Mécanismes de cristallisation pendant la synthèse du PA6 (a, b) cristallisation par repliement de chaînes et (c, d) cristallisation interlamellaire [95]

en espèces réactives dans la phase amorphe augmente, comme le montre la figure A1.16. Puisque la polymérisation se déroule uniquement dans cette phase [16], sa cinétique est alors plus élevée. La cristallisation pourrait donc induire un effet autocatalytique sur la polymérisation [91], augmentant ainsi sa cinétique.

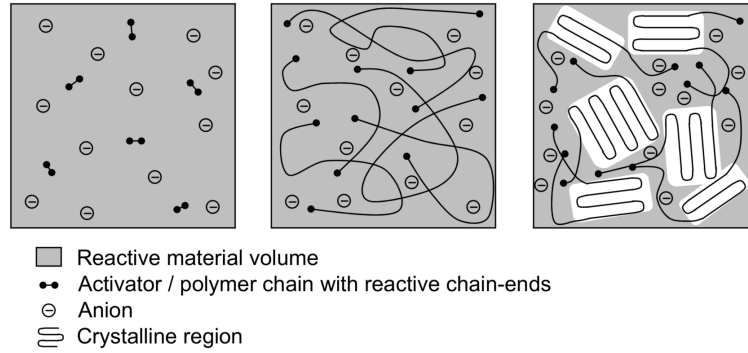


FIGURE A1.16 – Effet autocatalytique de la cristallisation [91]

Dans le second cas, des centres actifs sont piégés au sein des cristaux [20, 40, 91, 95, 99]. Cela aurait pour conséquence de ralentir la polymérisation et de diminuer le taux de conversion final X_p^∞ atteint. Luisier *et al.* [42] postule la même hypothèse avec la synthèse du PA12.

A1.3.2.4 Taux de cristallinité

La phase cristalline d'un polymère est aussi caractérisée par le taux de cristallinité massique X_c [wt.%] qui désigne la proportion de cristaux dans le matériau. Ce taux est habituellement caractérisé par DSC. La DRX et la densimétrie permettent de caractériser le taux volumique de cristallinité [vol.%].

En DSC, l'échantillon subit une rampe de chauffe jusqu'à sa fusion complète. L'enthalpie du pic endothermique de fusion ΔH_m permet de calculer X_c en le comparant à l'enthalpie de fusion théorique du polymère 100% cristallin $\Delta H_c^{100\%}$ (eq. A1.24). Dans la littérature, différentes valeurs de $\Delta H_c^{100\%}$ sont reportées : 190 J/g [21, 26, 91, 148, 149], 230 J/g [101, 131, 150] ou 240 J/g [25, 119, 151]. Dans ces travaux, le choix a été fixé sur $\Delta H_c^{100\%} = 230$ J/g. La comparaison des taux de cristallinité avec la littérature doit donc tenir compte de la valeur employée.

$$X_c^\infty = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c^{100\%}} \quad (\text{A1.24})$$

À noter qu'il y a presque toujours un décalage entre l'enthalpie de cristallisation et l'enthalpie de fusion. Cela peut être dû à de la cristallisation froide lors de la rampe de chauffe ou à un phénomène de fusion/recristallisation [152, 153].

Lors de la synthèse du PA6, le taux de cristallinité X_c^∞ peut atteindre jusqu'à 45 wt.% [26, 91, 101], ce qui est particulièrement élevé comparé à des cristallisations conventionnelles de PA6 commercial [127, 128, 131, 154]. De tels taux ont seulement été observés dans le cas du PA6 lorsque la cristallisation est réalisée sous haute pression (supérieure à 10^8 Pa) [155]. Kolesov *et al.* [128, 131], qui a étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du PA6, a conclu que l'abaissement de la vitesse de refroidissement conduit à l'extrême à une enthalpie de cristallisation d'environ 85 J/g (soit X_c de 37 wt.%), ce qui est significativement plus faible. Lee *et al.* [40] suggère alors que la cristallisation est notamment favorisée par la présence de l' ε -CL.

Plusieurs études [30, 37, 40, 58, 62, 85] ont de plus montré que le taux de cristallinité final X_c^∞ diminue avec l'augmentation de la température de synthèse, comme le montre la figure A1.17a. Cela peut notamment être dû à l'augmentation du nombre de ramifications lié à l'apparition des réactions parasites (section A1.2.2.3). Ces irrégularités de chaînes nuisent à la formation de structure cristalline car elles sont considérées comme des défauts à l'échelle de la lamelle [85, 156]. Des études [146, 157] ont aussi montré que le taux de cristallinité X_c dépend de la masse moléculaire du polymère comme le montre la figure A1.17b pour le polyéthylène.

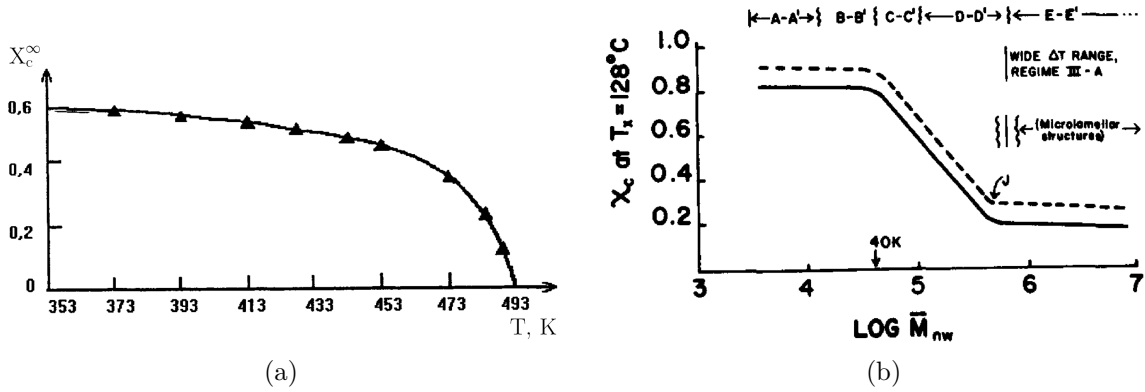


FIGURE A1.17 – Évolution de taux de cristallinité final X_c^∞ (a) en fonction de la température de synthèse du PA6 [37] et (b) du polyéthylène (PE) en fonction de la masse moléculaire [157]

A1.4 Contrôle de la cinétique de synthèse

Le contrôle de la cinétique de synthèse est essentiel dans la fabrication de pièces composites par voie liquide réactive. Il a été mentionné que le couple activateur/catalyseur utilisé (section A1.2.3), l'environnement de synthèse (section A1.2.4) et le couplage avec la cristallisation (section A1.3.2.3) impactent directement la cinétique de polymérisation. L'autre paramètre clé est la température de synthèse, puisque la thermodépendance des phénomènes de polymérisation et cristallisation est opposée.

A1.4.1 Définition des cinétiques α et β

Dans ces travaux l'avancement de la polymérisation est défini par son degré relatif α , qui correspond à l'évolution du taux de conversion X_p normalisée par le taux maximum de conversion

atteignable pour la condition considérée X_p^∞ (eq. A1.25). Sa dérivée correspond à la cinétique de polymérisation $\dot{\alpha}$.

$$\alpha(t) = \frac{X_p(t)}{X_p^\infty} \quad (\text{A1.25})$$

Les équations A1.15 et A1.16 permettent d'écrire α en fonction de la concentration en monomère selon l'équation A1.26.

$$\alpha(t) = \frac{[M]_0 - [M](t)}{[M]_0 - [M]_e} \quad (\text{A1.26})$$

À noter que le degré d'avancement α est compris entre 0 et 1 alors que X_p est compris entre 0 et X_p^∞ et $[M]$ entre 0 et $[M]_e$.

De manière analogue, le degré de cristallisation relatif β est calculé par le ratio du taux de cristallinité X_c sur le taux de cristallinité maximum atteignable X_c^∞ (eq. A1.27). Sa dérivée correspond à la cinétique de cristallisation $\dot{\beta}$. À noter que la littérature spécifique à la cristallisation des polymères distingue les cinétiques de germination I [$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$] et de croissance cristalline G [m/s] (section B1.2.1).

$$\beta(t) = \frac{X_c(t)}{X_c^\infty} \quad (\text{A1.27})$$

A1.4.2 Thermodépendance de la polymérisation/cristallisation

Il a été montré dans les sections A1.3.1.1 et A1.3.2.4 que la température avait une influence sur le taux de conversion final X_p^∞ et sur le taux de cristallinité final X_c^∞ atteints. De plus, il a été montré dans la section A1.3.2.2 que selon la plage de température à laquelle la polymérisation anionique est réalisée, la cristallisation est plus ou moins couplée à la polymérisation. Cela est dû est la thermodépendance inversée des deux phénomènes. En effet, plus la température augmente et plus la cinétique de polymérisation est rapide, comme le montre la figure A1.18, car l'agitation thermique moléculaire favorise la rencontre des espèces.

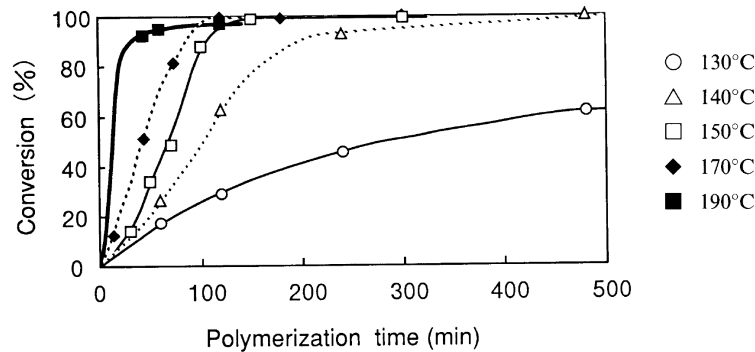


FIGURE A1.18 – Évolution du taux de conversion en fonction du temps à différentes températures avec un même système réactif [94]

A contrario la cinétique de cristallisation forme une gaussienne, avec un maximum entre la T_g (50°C) et la T_m (220°C) du PA6, *i.e.* autour de 130–140°C [158, 159] (fig. A1.19). En effet, au

voisinage de T_g , le matériau est proche de l'état vitreux, la diffusion des chaînes dans le fondu est alors limitée et la croissance cristalline est par conséquent freinée. Au voisinage de T_m la surfusion est faible, ce qui nuit thermodynamiquement au dépôt de germes à la surface d'une lamelle cristalline (section A1.3.2.2). Récemment, la DSC flash a mis en évidence une thermodépendance bimodale de la cinétique de cristallisation [159] plutôt qu'une gaussienne simple.

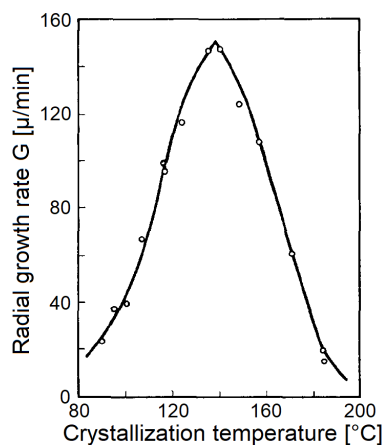


FIGURE A1.19 – Évolution de la vitesse de croissance G du PA6 en fonction de la température [158]

Enfin, il est important de souligner que les deux phénomènes polymérisation et cristallisation sont exothermiques. L'enthalpie totale de polymérisation est située entre 129,6 et 147,0 J/g selon la référence utilisée [12, 98, 160] et la cristallisation dégage au maximum une centaine de J/g. Selon la configuration de la synthèse, l'exothermie entraîne donc une élévation de la température du milieu (fig. A1.24), ce qui induit un effet autocatalytique sur la polymérisation, comme le résume la figure A1.20.

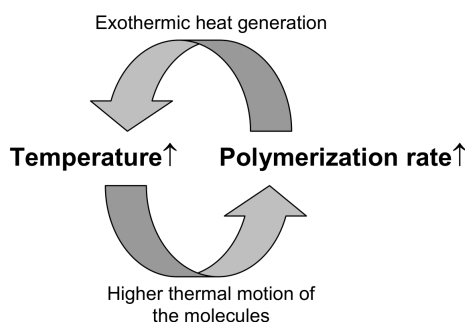


FIGURE A1.20 – Effet autocatalytique de l'exothermie [91]

A1.4.3 Influence de la longueur de chaîne sur la cinétique de cristallisation

À ce jour, aucune littérature portant sur l'influence de la longueur de chaîne sur la cristallisation au cours de la synthèse du PA6 n'a été identifiée. Toutefois, des études ont montré que la longueur des chaînes affecte les différents mécanismes mis en jeu dans la cristallisation de chaînes polymères déjà formées (masse moléculaire constante). Il a en effet été reporté dans la section A1.3.2.4 une influence de la masse moléculaire du polymère sur le taux de cristallinité X_c atteint. Il a été d'autre

part montré que la formation d'un germe de taille supérieure à la taille critique nécessiterait une longueur minimale de chaîne [99, 134, 146] et qu'une longueur minimale conditionnerait la cristallisation par repliement [99, 143, 144], longueur qui serait d'autant plus grande que la température appliquée est proche de T_m^0 . Enfin, Okui *et al.* [134] ont constaté qu'au-delà de cette longueur critique, la vitesse de nucléation I augmente avec la longueur de chaînes, comme le montre la figure A1.21a pour le polyéthylène succinate (PESu).

Par ailleurs, plusieurs auteurs [161–166] ont constaté que lorsque la longueur des chaînes augmente, la vitesse de croissance G diminue car la diffusion des chaînes par reptation (section A1.3.1.3) est plus lente. Ce constat a été établi pour plusieurs polymères, avec une longueur de chaîne suffisante pour considérer que T_g et T_m sont constants [167] ($M > M_c$). Ces effets de la masse moléculaire et de la température sur la vitesse de croissance des sphérolites sont illustrés sur la figure A1.21b pour le cas du PESu.

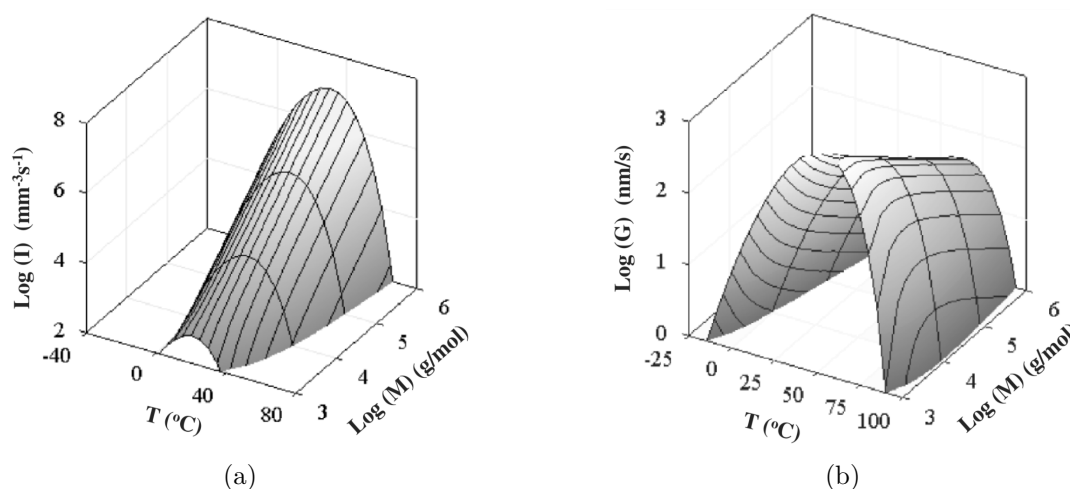


FIGURE A1.21 – Évolution de la cinétique (a) de nucléation I et (b) de croissance cristalline G en fonction de la température et de la masse moléculaire M du polyéthylène succinate (PESu) [134]

En revanche, la combinaison de ces phénomènes sur la cinétique globale de cristallisation est encore mal comprise car complexe [134, 168] comme le montre la figure A1.22.

A1.4.4 Caractérisation des cinétiques de polymérisation/cristallisation

Il existe principalement trois méthodes pour caractériser les cinétiques de polymérisation et cristallisation lors de la synthèse du PA6 : (i) mesures *ex situ* du taux de conversion pendant la synthèse, (ii) mesure *in situ* de l'élévation de la température du milieu réactant dans un réacteur quasi adiabatique et (iii) mesures *in situ* du flux de chaleur dégagé pendant la synthèse en DSC. Quelle que soit la méthode, la problématique majeure rencontrée est la séparation des deux phénomènes exothermiques.

A1.4.4.1 Mesures *ex situ* du taux de conversion

Cette méthode [28, 29, 88, 91, 108, 169] consiste à réaliser la synthèse du PA6 dans un réacteur ou une ampoule sous atmosphère inerte pour éliminer la présence d'humidité (section A1.2.4). Le taux de conversion du milieu réactif est caractérisé *ex situ* (section A1.3.1.1) à différents instants sur des échantillons prélevés et trempés pour stopper l'avancement de la réaction. La figure A1.23 présente les résultats obtenus ainsi lors de la synthèse du PA6 à différentes

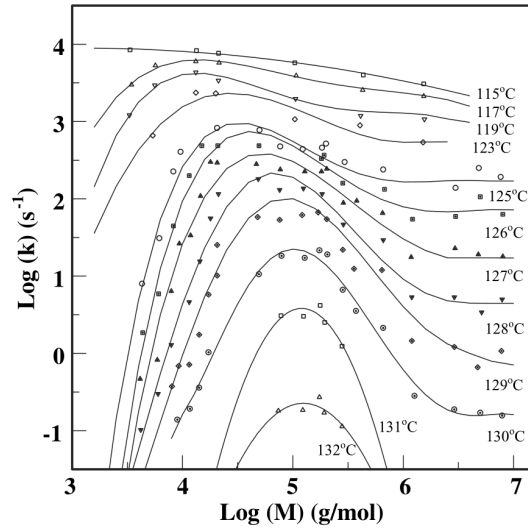


FIGURE A1.22 – Cinétique de cristallisation globale du polyéthylène (PE) en fonction de la masse moléculaire en poids M_w pour différentes températures de cristallisation [168]

températures d'isotherme. L'avantage de cette méthode indirecte est de pouvoir réaliser des synthèses isothermes (avec l'ampoule), mais elle implique un suivi d'avancement discontinu.

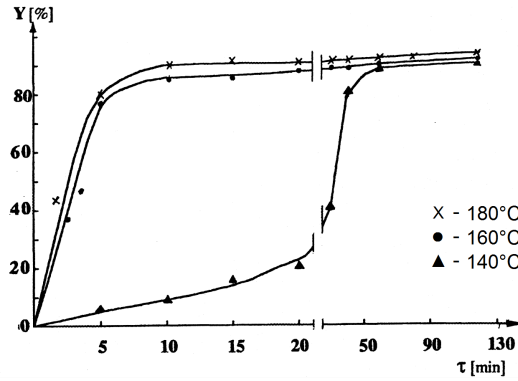


FIGURE A1.23 – Évolution du taux de conversion par mesure *ex situ* [169]

A1.4.4.2 Mesures *in situ* de la température en réacteur quasi adiabatique

Dans la littérature, la synthèse du PA6 a été principalement étudiée en réacteur quasi adiabatique [13,15–21,27,38,39,69,141]. C'est une méthode inverse qui consiste à mesurer en continu l'élévation de la température au cœur du mélange réactif pendant la polymérisation/cristallisation dans un réacteur isolé de toute perte thermique.

L'élévation de la température est décrite par l'équation A1.28 et correspond à l'exothermie dégagée par la polymérisation et la cristallisation, à laquelle sont retranchées les pertes de chaleur liées à la conduction thermique et à la fusion du PA6.

$$\Delta T_{totale} = \Delta T_{polymérisation} + \Delta T_{cristallisation} - \Delta T_{perte} - \Delta T_{fusion} \quad (A1.28)$$

Si la température durant la réaction ne dépasse pas la T_m du PA6, le terme ΔT_{fusion} est considéré nul. Les pertes liées à la conductivité thermique s'expriment selon l'équation A1.29 où C_p [$\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$] est la chaleur spécifique du mélange réactif, U [$\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$] le coefficient de transfert thermique global et T_{amb} [K] est la température ambiante.

$$\Delta T_{perte} = \frac{U}{C_p} \int_{t_0}^{t_f} (T(t) - T_{amb}) dt \quad (\text{A1.29})$$

La chaleur spécifique du mélange réactif PA6 est généralement calculée à l'aide d'une loi des mélanges selon l'équation A1.30, avec $C_p^{\varepsilon-CL} = 2,45 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_p^{PA6} = 2,85 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [39].

$$C_p(\alpha) = (1 - \alpha)C_p^{\varepsilon-CL} + \alpha C_p^{PA6} \quad (\text{A1.30})$$

En posant comme hypothèses que la capacité calorifique et la chaleur dégagée par la polymérisation sont constantes au cours du temps et que la réaction est homogène, $\Delta T_{polymérisation}$ s'exprime selon l'équation A1.31.

$$\Delta T_{polymérisation} = \frac{\Delta H_p}{C_p} \int_{t_0}^{t_f} \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (\text{A1.31})$$

En l'absence de cristallisation, cette équation permet de relier l'élévation de la température au degré d'avancement α avec l'équation A1.32, où T est la température au temps t , T_0 et T_{max} sont les températures initiale et maximale de la synthèse respectivement.

$$\alpha(t) = \frac{T(t) - T_0}{\Delta T_{polymérisation}} \quad (\text{A1.32})$$

La figure A1.24 montre des résultats typiques obtenus lors de ces mesures. La première partie de la courbe correspond à la chauffe de mélange réactif jusqu'à la température du réacteur, la seconde correspond à l'élévation de la température due à la polymérisation et à la cristallisation. La courbe de l' ε -CL pur permet de retrancher l'étape de mise en chauffe de la résine. L'élévation totale de la température atteint une cinquantaine de degrés pour la polymérisation et une trentaine de degrés pour la cristallisation selon la température initiale du réacteur.

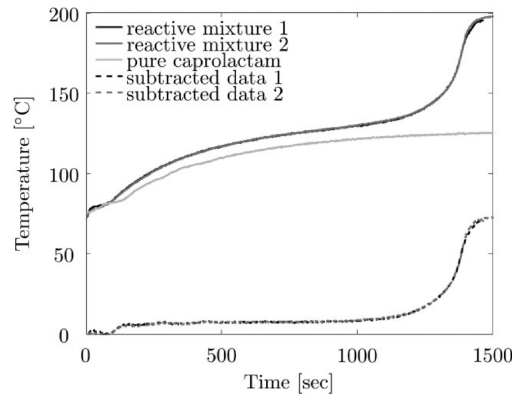


FIGURE A1.24 – Élévation de la température lors de la polymérisation anionique du PA6 en réacteur adiabatique [170]

Cette méthode a l'avantage de garantir l'homogénéité du mélange réactif, car plusieurs centaines de grammes de PA6 sont synthétisés. Cependant, la séparation des phénomènes de polymérisation et de cristallisation n'est possible que par l'utilisation d'approches inverses impliquant des modèles thermocinétiques complexes (chapitre B1). La thermodépendance des phénomènes est aussi difficile à caractériser, puisque le réacteur adiabatique ne permet pas d'effectuer de synthèse isotherme.

A1.4.4.3 Mesures *in situ* du flux de chaleur dégagé par calorimétrie

La DSC est une méthode qui permet d'effectuer la synthèse du PA6 *in situ* à plus petite échelle (quelques milligrammes). La chaleur dégagée par la polymérisation/cristallisation est mesurée en continu en fonction du temps et de la température. Cette exothermie est compensée par l'appareil pour rester à la température de consigne. La réalisation d'essais isothermes ou avec une rampe de chauffe constante est donc possible, ce qui facilite la caractérisation de la thermodépendance des phénomènes.

La figure A1.25a présente un thermogramme typique de la polymérisation anionique du PA6 en condition anisotherme, la figure A1.25b correspond à un cycle de chauffe résiduel pour caractériser le taux de cristallinité X_c^∞ (section A1.3.2.4).

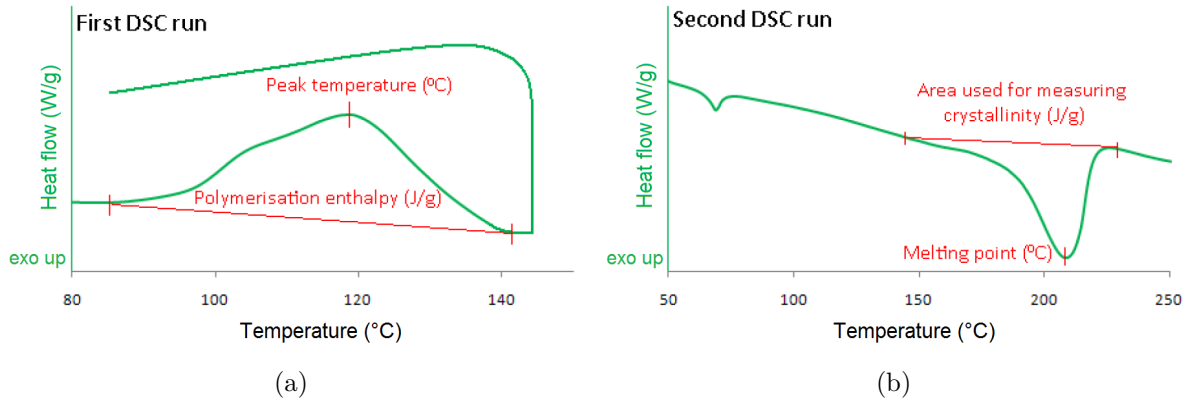


FIGURE A1.25 – Thermogrammes DSC (a) de la synthèse anisotherme et du refroidissement consécutif, (b) du cycle de chauffe résiduel [26]

Dans le cas où les phénomènes sont parfaitement découplés, les flux de chaleur liés à la polymérisation ϕ_p et à la cristallisation ϕ_c sont séparés. L'intégrale de ϕ_p correspond à l'enthalpie de polymérisation (eq. A1.33), où t_i correspond au temps initial de l'intégration du pic.

$$\Delta H_p^\infty = \int_{t_i}^{\infty} \phi_p(t) dt \quad (\text{A1.33})$$

L'évolution du taux de conversion X_p est calculée grâce à l'équation A1.34 et X_p^∞ s'obtient par l'équation A1.35 dans laquelle $\Delta H_p^{100\%}$ est pris entre 129,6 et 147,0 J/g selon la référence utilisée [12, 98, 160].

$$X_p(t) = \frac{1}{\Delta H_p^{100\%}} \int_{t_i}^t \phi_p(\tau) d\tau \quad (\text{A1.34})$$

$$X_p^\infty = \frac{\Delta H_p^\infty}{\Delta H_p^{100\%}} \quad (\text{A1.35})$$

L'équation A1.34 permet par ailleurs d'écrire l'équation A1.25 selon l'équation A1.36.

$$\alpha(t) = \frac{1}{\Delta H_p^\infty} \int_{t_i}^t \phi_p(\tau) d\tau \quad (\text{A1.36})$$

L'enthalpie de cristallisation ΔH_c , le taux de cristallinité X_c et le degré de cristallisation β sont calculés de manière analogue, avec $\Delta H_c^{100\%} = 230 \text{ J/g}$.

Tout comme pour les deux méthodes précédentes, lorsque les phénomènes sont couplés, la séparation du signal passe par une déconvolution en gaussiennes [23, 171–173] ou une modélisation complexe (chapitre B1). Pour améliorer sa déconvolution en gaussiennes, Khodabakhshi [171] a couplé ses essais DSC avec l'observation de la température initiale de cristallisation avec différentes rampes de chauffe grâce à un microscope optique équipé d'une platine chauffante. Ces données ont permis de définir le début du pic de la cristallisation sur ses thermogrammes DSC.

Les premières études utilisant la DSC se sont principalement concentrées sur l'influence de la nature et des concentrations de catalyseurs sur les cinétiques [12, 22–25]. Les synthèses étaient réalisées sous quelques conditions représentatives afin de mettre en évidence le couplage ou la séparation de la polymérisation et de la cristallisation. La synthèse du PA6 n'a été que récemment étudiée sur un large intervalle de conditions isothermes et anisothermes en DSC par Khodabakhshi *et al.* [26, 171]. Cependant l'étude portait sur un mélange réactif compatible avec l'impression 3D qui nécessite des cinétiques très rapides, atteintes grâce à de hautes concentrations de catalyseurs. Des synthèses ont aussi été reportées par Taki *et al.* [172] et Meixian [173] afin de proposer une modélisation de la polymérisation et de la cristallisation basées sur une déconvolution en gaussiennes des phénomènes.

A1.4.5 Optimisation des paramètres et diagrammes TTT

L'optimisation du procédé voie liquide réactive pour composites PA6 doit représenter le meilleur compromis entre le temps de polymérisation, le taux de conversion, la masse moléculaire, le taux de cristallinité et la température de fusion du PA6. Elle passe par plusieurs paramètres, notamment la température et les concentrations en catalyseur et activateur. Grâce à un plan d'expérience, Khodabakhshi [26] a proposé des diagrammes d'optimisation pour l'impression 3D de PA6 réactif, présentés figure A1.26. Pour la fabrication de composite PA6 réactif, un optimum a été trouvé pour des températures de synthèse entre 145–150°C [5, 21, 94].

Les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) permettent de présenter graphiquement l'évolution d'un système réactif selon les conditions appliquées. Ces outils sont bien connus pour les résines thermodurcissables [174, 175] et peuvent être utilisés dans le cas des résines thermoplastiques. Luisier *et al.* [42, 54] ont proposé le diagramme TTT isotherme du PA12 réactif (fig. A1.27). Puisqu'il représente des transformations isothermes, ce diagramme se lit dans le sens horizontal pour une température constante.

Sur la figure A1.27 sont représentées les courbes d'isoconversion (X_p constant) et d'isocristallinité (X_c constant), la température de fusion du monomère (T_m^0) et du polymère (T_m^∞), une séparation de phase et la courbe de solidification du PA12. En dessous de T_m^0 , le monomère est à l'état solide et aucune réaction n'est possible. Au-dessus de T_m^∞ , seule la polymérisation se produit. Entre les deux, la polymérisation est suivie de la cristallisation. Une séparation de phase entre le PA12 et son monomère est observée entre 10 et 30 wt.% par mesure de turbidité, tout comme l'avait constaté Malkin *et al.* [176]. La courbe de solidification du PA12 correspond au temps pour lequel la température de fusion du polymère est égale à la température de polymérisation.

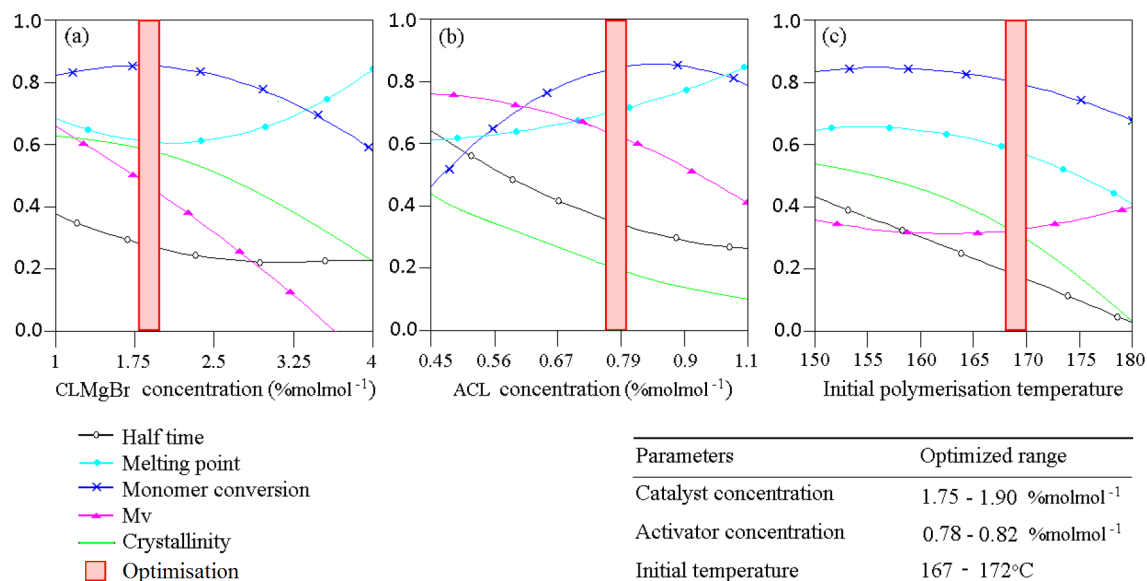


FIGURE A1.26 – Optimisation des conditions de polymérisation en fonction de (a) la concentration en catalyseur, (b) la concentration en activateur, (c) la température initiale [26]

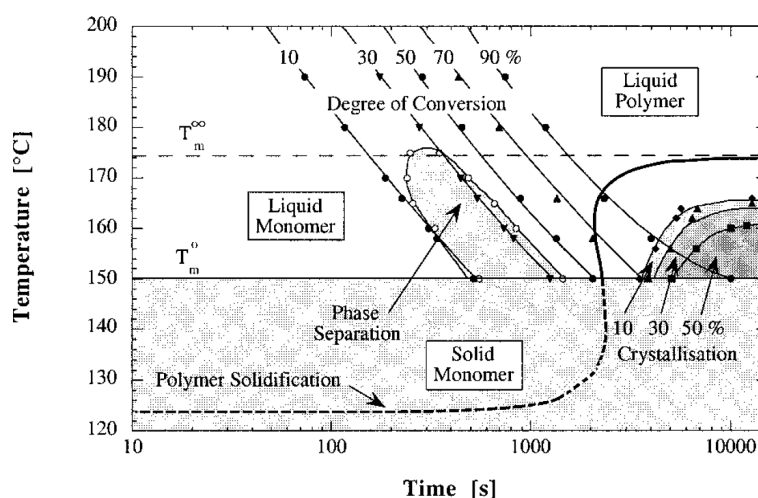


FIGURE A1.27 – Diagramme TTT isotherme du PA12 [42]

La cristallisation ne peut se produire qu'au-dessus de cette courbe et la partie représentée en pointillés en dessous de T_m^0 est fictive puisqu'il n'y a pas de réaction possible à cette température.

À l'heure actuelle, la littérature ne reporte pas de diagramme TTT pour le PA6 obtenu par polymérisation anionique, probablement à cause du couplage fort entre la polymérisation et la cristallisation qui rend délicate l'analyse de cette réaction

A1.5 Conclusion

Cette revue bibliographique a permis d'établir un état des lieux des connaissances du système réactif PA6 en vue de son utilisation pour la fabrication de composites thermoplastiques par

voie liquide. Depuis la découverte de la polymérisation anionique du PA6 dans les années 1940, de nombreuses études ont porté sur la compréhension de la polymérisation (mécanismes réactionnels, réactions parasites), de la cristallisation et de leur couplage selon les conditions appliquées. Les paramètres clés de cette synthèse sont la nature et la concentration des réactifs utilisés (catalyseur et activateur) et la température. Ils permettent d'adapter les cinétiques de polymérisation/cristallisation pour la fabrication de pièces composites, puisque ces deux phénomènes contrôlent la viscosité du système réactif.

Cependant la maîtrise des cinétiques n'est pas aisée puisque la thermodépendance inversée de la polymérisation et de la cristallisation se traduit par un couplage fort entre les deux phénomènes. Dans la littérature, la caractérisation de la synthèse s'est principalement faite par une méthode inverse de mesure *in situ* de l'élévation de la température dans un réacteur adiabatique. Elle ne permet pas de réaliser des synthèses isothermes nécessaires à une caractérisation plus fine des thermodépendances. *A contrario* l'analyse par calorimétrie (DSC) permet d'appliquer un large spectre de cycles thermiques maîtrisés. Cette technique a donc été choisie dans ses travaux pour caractériser les cinétiques de la synthèse du PA6 (chapitre A2).

Cet état de l'art est complété par le chapitre B1, qui porte sur la modélisation des phénomènes de polymérisation et de cristallisation et par le chapitre C1 présentant l'adaptation et la simulation des procédés type voie liquide pour la mise en œuvre de ces systèmes réactifs.

Étude cinétique de la synthèse du PA6

Sommaire

A2.1	Matériaux d'étude	40
A2.1.1	Réactifs utilisés dans la synthèse du PA6	40
A2.1.2	Réalisation du mélange réactif	43
A2.2	Analyse cinétique par calorimétrie différentielle	43
A2.2.1	Protocole d'analyse des cinétiques de synthèse par DSC	43
A2.2.2	Cycle de synthèse anisotherme	44
A2.2.3	Cycle de synthèse isotherme	46
A2.3	Conclusion	50

Introduction

Le chapitre A1 a montré que la cinétique de la synthèse du PA6 à partir de l' ε -CL est un paramètre clé dans l'application de cette réaction pour la fabrication de pièces composites par voie liquide (section A1.4). La polymérisation et la cristallisation, phénomènes exothermiques intervenant simultanément pendant la synthèse du PA6 (section A1.3.2.2), ont pour effet d'augmenter la viscosité de la résine (section C1.2). Cela influence le temps d'imprégnation disponible et impacte la porosité et l'adhésion fibre/matrice. L'optimisation des temps et températures de procédé nécessite par conséquent la caractérisation fine (section A1.4.4.3) des cinétiques de polymérisation et cristallisation.

Ce chapitre décrit ainsi le choix des réactifs et le protocole de mélange préliminaire à l'étude de la cinétique de synthèse. La synthèse du PA6 pur *in situ* par DSC en conditions isothermes et anisothermes est alors détaillée. Ces analyses, complétées par la caractérisation du PA6 synthétisé (chapitre A3), serviront de base de données pour la modélisation (partie B).

A2.1 Matériaux d'étude

A2.1.1 Réactifs utilisés dans la synthèse du PA6

A2.1.1.1 Sélection des réactifs

Il a été montré dans la section A1.2.3 que la nature des réactifs avait une influence sur la cinétique de synthèse. Parmi les couples disponibles, le catalyseur bromure de magnésium de caprolactame (MgBrCL, figure A1.2b) et l'activateur hexaméthylène-1,6-dicarmoylcaprolactame (HDCL, figure A1.3b) ont été choisis. Ce couple induit un temps d'initiation de la polymérisation ce qui favorise l'imprégnation tout en assurant un temps total de synthèse suffisamment court une fois la polymérisation démarrée [7, 21, 91].

Tous les réactifs de cette thèse ont été gracieusement fournis par Brüggemann Chemical :

- le monomère ε -caprolactame "AP-NYLON®" (humidité < 150 ppm),
- le catalyseur "Nyrin C1®" avec une concentration en MgBrCL de 1,4 mol/kg de ε -CL, soit une teneur de 17,8 wt.% en MgBrCL,
- l'activateur "Brüggolen C20P®" avec une concentration en HDCL 2,0 mol/kg de ε -CL, soit une teneur de 44,1 wt.% en HDCL.

À noter que les termes MgBrCL et HDCL désignent les molécules catalysantes et C1 et C20 désignent les produits Brüggeman composés de molécules catalysantes diluées dans du ε -CL. Ces réactifs se présentent sous la forme de granulé ou pastille blanche et ont été utilisés tels quels, sans étape de purification.

A2.1.1.2 Température et enthalpie de fusion des réactifs

L' ε -CL, le C1 et le C20 ont été analysés par DSC (annexe I.1) en appliquant une rampe de chauffe à 10°C/min entre 20 et 90°C puis refroidit à -10°C/min jusqu'à 20°C. La figure A2.1 présente les résultats obtenus sur la rampe de chauffe pour chacun des produits (trait plein) et la courbe au refroidissement de l' ε -CL (trait pointillé). Le tableau A2.1 regroupe les enthalpies et températures des pics.

Lors du chauffage, l' ε -CL présente un pic endothermique étroit correspondant à la fusion des cristaux de monomère. Il recristallise à 25°C pendant le refroidissement à -10°C/min. Le C1

présente un pic de fusion plus étendu tandis que deux pics successifs sont observés pour le C20. La présence de MgBrCL dans le C1 a pour conséquence de diminuer la température et l'enthalpie de fusion comparées au ε -CL seul. Le groupement MgBr sur le cycle caprolactame augmente l'encombrement stérique de la molécule, qui pourrait ainsi limiter la cristallisation de l' ε -CL. La présence de HDCL dans le C20 a pour effet de faire apparaître un second pic de fusion. Cela pourrait être dû à la structure chimique du HDCL, qui formerait des cristaux dont la température de fusion légèrement inférieure à celle de l' ε -CL.

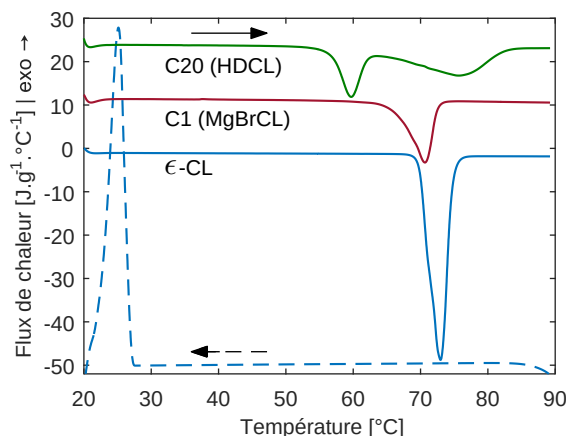


FIGURE A2.1 – Thermogrammes DSC des produits purs obtenues à 10°C/min

TABLE A2.1 – Enthalpies et températures de fusion des réactifs

	Enthalpie fusion ΔH_m [J/g]	Température pic T_m [°C]
ε -CL	141,9	73,0
C1	58,8	70,7
C20	123,8	59,7 et 75,7

A2.1.1.3 Température d'évaporation des réactifs

L'évaporation des réactifs a été analysée par ATG (annexe I.2) en appliquant une rampe de chauffe à 5°C/min entre 20 et 700°C. La figure A2.2 montre l'évolution de la perte de masse des réactifs. Ils présentent tous un début d'évaporation autour de 125°C. La perte de masse de l' ε -CL est continue et se déroule en une seule étape conduisant à l'évaporation totale de l'échantillon dès 230°C. Le C20 présente une perte de masse principale de 92,8 wt.% qui se termine à 290°C ; la masse résiduelle s'élimine jusqu'à 500°C. Le C1 montre trois étapes distinctes avec la première perte de masse de 74,7 wt.% entre 125–290°C, la deuxième de 6,8 wt.% entre 300–340°C et la dernière de 18,5 wt.% entre 340–460°C.

Tout comme les résultats en DSC (section A2.1.1.2), ces différences sont liées à la composition des réactifs. La présence du groupement MgBr sur la même structure que l' ε -CL rend la molécule de MgBrCL plus lourde et difficile à évaporer. Les pertes à partir de 300°C sur la courbe du C1 (fig. A2.2) correspondent à l'évaporation du MgBrCL. Avec 25,3 wt.% au total, ces pertes sont proches des 17,8 wt.% de la teneur en MgBrCL des données fournisseur (section A2.1.1.1).

Le HDCL contenu dans le C20 correspond à un début de chaîne PA6 (fig. A1.3b). Cela explique que son évaporation soit superposée avec celle de l' ϵ -CL. Elle ralentit la cinétique d'évaporation et décale la température de fin comparée à la courbe de l' ϵ -CL. La teneur massique en HDCL n'est donc pas accessible par ATG.

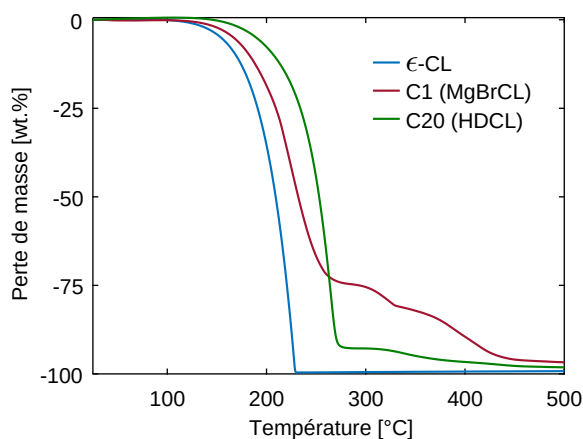


FIGURE A2.2 – Courbes ATG des produits purs obtenues à 5°C/min

A2.1.1.4 Structure cristalline des réactifs

Les réactifs ont été caractérisés par WAXS (annexe I.3) afin d'établir leurs diffractogrammes avant synthèse. Ils sont utilisés ultérieurement comme base de données pour les analyses DRX des échantillons synthétisés. La figure A2.3 présente le diffractogramme de l' ϵ -CL ; ceux du C1 et C20 sont similaires et sont présentés en annexe I.3.

Les nombreux pics observés et l'absence de halo amorphe (caractéristique des polymères semi-cristallins) montrent que le monomère est un matériau cristallin. Sa structure cristalline est différente de celle du PA6 (fig. A1.12), ce qui permet de différencier les cristaux de monomères de ceux de polymères dans le cas d'échantillons synthétisés (fig. A3.2).

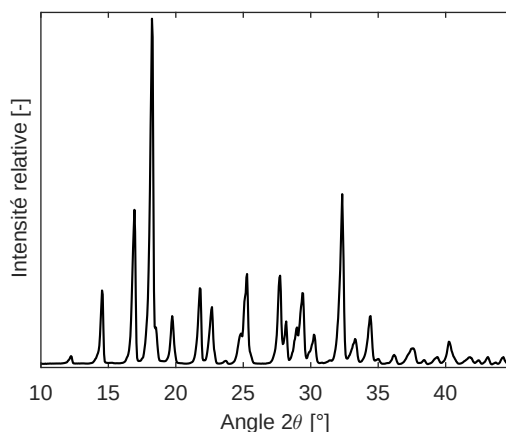


FIGURE A2.3 – Diffractogramme du monomère ϵ -caprolactame

A2.1.2 Réalisation du mélange réactif

A2.1.2.1 Concentrations de réactifs sélectionnés

Il a été montré dans la section A1.2.3.4 que le ratio entre le catalyseur et l'activateur a une forte influence sur la cinétique de polymérisation. Parmi les études réalisées avec le couple MgBrCL/HDCL [7, 21, 26, 91, 177], le ratio de 0.79/1.10 mol.% de ε -CL a été sélectionné. Cela équivaut à un mélange de 9,14 g de C1 et 9,14 g de C20 pour 100g de ε -CL. Ce ratio permet d'obtenir un compromis raisonnable entre le temps d'initiation à basse température et le temps total de polymérisation [21, 91, 177, 178] adapté à la fabrication de matériaux composites par voie liquide. Il a été utilisé pour l'ensemble des analyses présentes dans cette étude.

A2.1.2.2 Protocole de mélange sous atmosphère inerte

Pour réaliser l'étude cinétique de la synthèse en DSC, un mélange réactif contenant le ratio de réactifs décrit dans la section A2.1.2.1 a préalablement été réalisé. Des échantillons utilisés pour les essais de synthèse et de caractérisation ont été prélevés de ce mélange. Il a été considéré dans cette étude que la phase de mélange n'engendrait pas le démarrage de la polymérisation et que le taux de conversion des échantillons prélevés était nul.

Un protocole de mélange a été défini pour prévenir toute réaction parasite (section A1.2.4). Les produits ont ainsi été systématiquement manipulés dans un environnement exempt d'humidité. Les réactifs sont séchés à 35°C sous vide durant une nuit avant toute utilisation. Ils sont ensuite transférés en boîte à gants sous atmosphère inerte (balayage à l'azote, taux d'humidité relatif inférieur à 5%) pour la suite des manipulations. L' ε -CL est fondu à 80°C dans un bécher entouré par un bain de sable chauffé par une plaque chauffante. L'homogénéisation est garantie par un agitateur magnétique. Le catalyseur C1 puis l'activateur C20 sont incorporés dans ce bécher de mélange. Une fois homogène, le mélange est rapidement trempé à l'azote liquide pour prévenir de toute réaction prématurée.

Le stockage s'est fait en pot hermétique au congélateur à -18°C. Pour les prélèvements, une remise à température ambiante du mélange réactif est nécessaire pour éviter toute condensation. Les échantillons pour les différentes analyses sont préparés sous atmosphère inerte.

A2.2 Analyse cinétique par calorimétrie différentielle

A2.2.1 Protocole d'analyse des cinétiques de synthèse par DSC

Pour caractériser la synthèse du PA6 à partir de l' ε -CL par DSC (annexe I.1), des échantillons de 9 à 12 mg de mélange réactif ont été prélevés. Cette masse relativement élevée pour une analyse DSC a été choisie afin de limiter les effets de l'inertie thermique pendant la mesure et l'hétérogénéité d'échantillonnage.

Les échantillons ont été scellés dans des capsules hermétiques en aluminium pour éviter l'évaporation des réactifs et sous atmosphère inerte pour limiter la reprise en humidité (section A1.2.4). Pour garantir la répétabilité des mesures, quatre échantillons ont été testés pour chaque condition de synthèse.

Deux types de cycles thermiques ont été appliqués dans cette étude : isotherme et anisotherme. Les synthèses isothermes ont consisté à chauffer l'échantillon à 300°C/min de 0°C à la température

d'isotherme T_{iso} comprise entre 130 et 200°C (tous les 10°C). L'échantillon a été maintenu à cette température jusqu'à ce que la synthèse soit complète puis refroidit à -10°C/min jusqu'à 0°C. Une rampe de chauffe à 10°C/min jusqu'à 250°C a été réalisée pour analyser la structure cristalline des échantillons polymérisés. Les cycles thermiques anisothermes ont consisté en une rampe de chauffe à différentes vitesses $\dot{T}$ (0,5 - 1 - 2 - 5 - 10°C/min) entre 0 et 250°C.

A2.2.2 Cycle de synthèse anisotherme

La figure A2.4 présente une courbe représentative du cycle de synthèse par vitesse de chauffe. La première partie de la rampe entre 50 et 80°C (fig. A2.4a) possède deux pics endothermiques correspondant à la fusion du mélange réactif. Le pic de faible amplitude à 54-57°C est dû à l'activateur C20 et le pic principal à 68-73°C est lié à l' ϵ -CL (section A2.1.1.2). Un décalage thermique est constaté lorsque la vitesse de chauffe augmente.

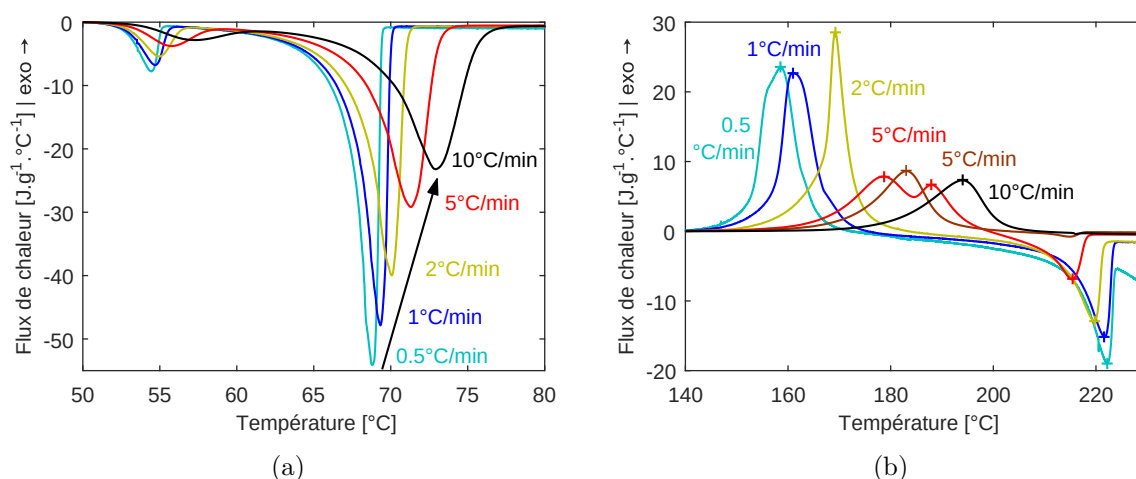


FIGURE A2.4 – Thermogrammes DSC des synthèses anisothermes du PA6 (a) fusion du mélange réactif et (b) synthèse du PA6

La seconde partie de la rampe correspond à la synthèse du PA6 (fig. A2.4b). Elle fait apparaître un ou deux pics exothermiques et, selon la vitesse, un pic endothermique additionnel. À noter qu'à $\dot{T}$ 5°C/min, deux types de courbe ont été obtenus : un échantillon (courbe rouge, nommée « double ») présente un double pic exothermique suivi d'un pic endothermique et les trois autres (courbe représentative marron, nommée « simple ») montre un seul pic exothermique. Ces deux cas sont différenciés par la suite.

Les pics exothermiques correspondent à la polymérisation et à la cristallisation du PA6. Le double pic obtenu à $\dot{T}$ = 5°C/min (rouge) témoigne en effet de l'existence des deux phénomènes. La polymérisation est nécessairement le premier phénomène exothermique puisque les molécules courtes (monomère et oligomères) ne peuvent pas cristalliser dans la gamme de température 160–200°C (section A2.1.1.2). Le premier maximum sur la courbe DSC correspond donc à la polymérisation et le second à la cristallisation des chaînes polymérisées. La séparation des phénomènes est due à la cinétique lente de cristallisation à haute température (180–200°C) en raison du faible degré de surfusion (section A1.3.2.2). À partir de 200°C, les cristaux formés fondent, ce qui conduit à l'apparition d'un pic endothermique.

À basse vitesse, *i.e.* 0,5, 1 et 2°C/min, un seul pic exothermique est obtenu. Toutefois la présence du pic endothermique de fusion démontre que la cristallisation a bien eu lieu en simultané de la polymérisation. Cette superposition résulte du haut degré de surfusion aux températures de

réaction (140–180°C). La cristallisation des chaînes en cours de croissance se fait alors quasi instantanément. C’est alors la disponibilité des chaînes qui restreint la cinétique globale de cristallisation observée, d’où la superposition avec la cinétique de polymérisation.

Les courbes à $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ (marron sur la figure A2.4b) et $10^\circ\text{C}/\text{min}$ présentent également un seul pic exothermique qui se termine à une température inférieure à celle de la fusion du PA6. L’absence de fusion (pas de pic endothermique) indique toutefois que seule la polymérisation se produit dans ces conditions. L’augmentation de la vitesse engendre en effet un décalage de la polymérisation aux plus hautes températures et par conséquent une très faible surfusion pour la cristallisation (section A1.3.2.2). La cinétique de cristallisation est alors tellement lente à ces températures qu’aucun cristal ne peut se former et le mélange polymérisé reste liquide.

Les températures des maximums des pics sont tracées sur la figure A2.5. Entre 0,5 et $2^\circ\text{C}/\text{min}$, la superposition des phénomènes conduit à un pic principal avec épaulement, chacun dû à la polymérisation ou cristallisation. À $5^\circ\text{C}/\text{min}$, le cas double (marqueur +) présente deux maximums distincts, dont le premier est attribué à la polymérisation et le second à la cristallisation. Un décalage d’environ 10°C avec le pic unique de polymérisation obtenu avec les cas simples (marqueur ■) est observé. À $10^\circ\text{C}/\text{min}$, seul le pic de polymérisation est observé. La dépendance quasi-linéaire de la température de polymérisation avec le logarithme de la vitesse de chauffe suggère une influence exponentielle de la vitesse sur la polymérisation.

La figure A2.5 montre par ailleurs que la température de fusion diminue lorsque la vitesse augmente. Il est montré dans la section A3.2.3 que les lamelles formées sont plus épaisses à plus faible vitesse. De plus, la plage de découplage des phénomènes est nécessairement étroite puisque l’intervalle de température pendant lequel la polymérisation se déroule doit être suffisamment bas pour que la cristallisation puisse se produire mais aussi assez élevé pour que celle-ci ne soit pas couplée à la polymérisation.

Le décalage de la température de polymérisation à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre le cas double (+) et les cas simples (■) suffit alors à inhiber la cristallisation. Ce décalage est dû à la variabilité des échantillons. Ainsi $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ est une vitesse limite en-dessous de laquelle la cristallisation a lieu et au-dessus de laquelle seule la polymérisation se produit.

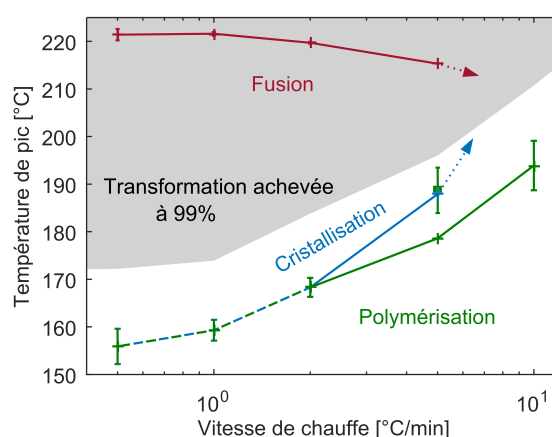


FIGURE A2.5 – Température des maximums des pics DSC obtenus en rampe anisotherme

Les chaleurs totales Q_{tot} dégagées pendant la polymérisation/cristallisation sont reportées dans les tableaux A2.2 et A3.3. Les plus basses chaleurs de synthèse sont obtenues pour des vitesses de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (simple) et de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ car seule la polymérisation s’est produite durant ces cycles. Les valeurs sont proches de l’enthalpie de polymérisation de la littérature comprise entre

129,6–147 J/g selon la référence utilisée [12, 98, 160]. Pour les plus basses vitesses, la cristallisation augmente significativement la chaleur totale dégagée : plus la vitesse diminue, plus la chaleur totale augmente. L'enthalpie du pic de fusion est traitée dans la section A3.2.1.

TABLE A2.2 – Chaleurs totales obtenues en synthèse anisotherme

Vitesse de chauffe $\dot{T}$ [°C/min]	Chaleur totale Q_{tot} [J/g]
0,5	$221,3 \pm 13,9$
1	$213,5 \pm 2,2$
2	$200,1 \pm 10,5$
5 (double)	161,0
5 (simple)	$116,4 \pm 5,0$
10	$116,9 \pm 1,4$

Puisque la polymérisation et la cristallisation sont superposées, l'évolution des degrés α et β (eqs. A1.25 et A1.27 respectivement) ne peut pas être directement obtenue. Le degré de transformation globale γ est alors défini selon l'équation A2.1, où t_i correspond au temps initial du pic intégré. Il inclut la contribution des deux phénomènes et correspond à l'évolution de la chaleur normalisée par Q_{tot} obtenue pour la condition de synthèse considérée. γ est donc compris entre 0 et 1 et sa dérivée $\dot{\gamma}$ correspond à la cinétique globale de synthèse.

$$\gamma(t) = \frac{1}{Q_{tot}} \int_{t_i}^t \phi(\tau) d\tau \quad (\text{A2.1})$$

La figure A2.6 montre l'évolution du degré de transformation globale γ en fonction de la température pour chaque vitesse de chauffe. Les sigmoïdes obtenues constituent la base de données expérimentales utilisée pour la modélisation de la réaction (partie B).

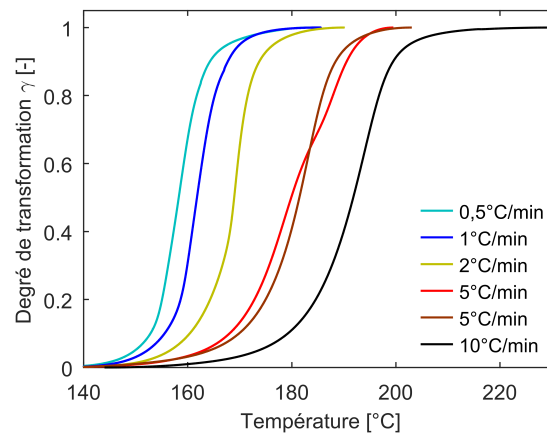


FIGURE A2.6 – Évolution du degré de transformation global en synthèse anisotherme

A2.2.3 Cycle de synthèse isotherme

La figure A2.7 regroupe une courbe DSC représentative de la synthèse pour chaque T_{iso} . La fusion du mélange réactif n'est pas présentée ici car elle intervient pendant la montée rapide en température (300°C/min). Le signal DSC est instable durant cette rampe mais permet de

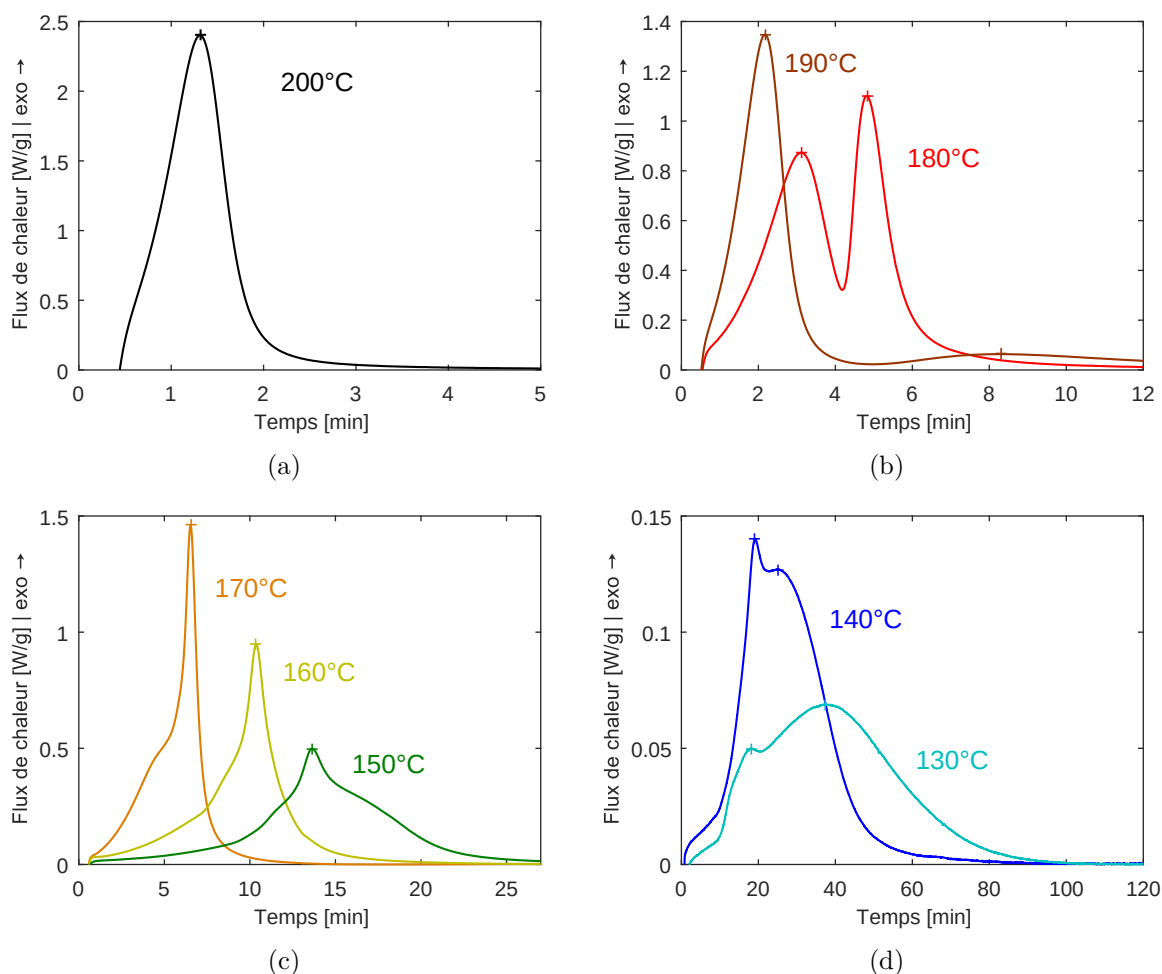


FIGURE A2.7 – Thermogrammes DSC des synthèses isothermes du PA6 (a) à 200°C, (b) à 180-190°C, (c) à 150-160-170°C et (d) à 130-140°C

confirmer que la fusion est terminée avant le début des paliers isothermes, ce qui l'exclue des phénomènes observés par la suite.

L'allure des courbes change en fonction de la gamme de température considérée. La synthèse à 200°C conduit à un pic exothermique net, alors que celles à 180 et 190°C présentent deux pics distincts. Entre 150 et 170°C la réaction est caractérisée par un pic dissymétrique avec un épaulement. Les courbes à 130 et 140°C présentent un double pic dont le premier maximum apparaît relativement tôt.

À l'issue du palier isotherme, les échantillons ont été refroidis à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de T_{iso} à 0°C puis chauffés à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 270°C . Les résultats représentatifs sont tracés figure A2.8 pour différentes températures. Sur la figure A2.8b, la courbe de fusion de l'échantillon synthétisé à T_{iso} 150°C est représentative de tous les échantillons synthétisés entre 130 et 190°C et diffère du thermogramme obtenu à T_{iso} 200°C par la position et la forme du pic de fusion. Toutes les courbes de la figure A2.8 présentent un saut de chaleur spécifique autour de 40–60°C qui témoigne de la transition vitreuse T_g du PA6.

Même si tous les échantillons présentent une fusion pendant la dernière rampe de chauffe, la figure A2.8a montre que la structure cristalline n'a pas forcément été formée pendant le palier isotherme. Après la synthèse à 200°C, un pic net de cristallisation est observé avec une ligne de base distincte à haute température. Cela démontre que la cristallisation du PA6 a eu lieu

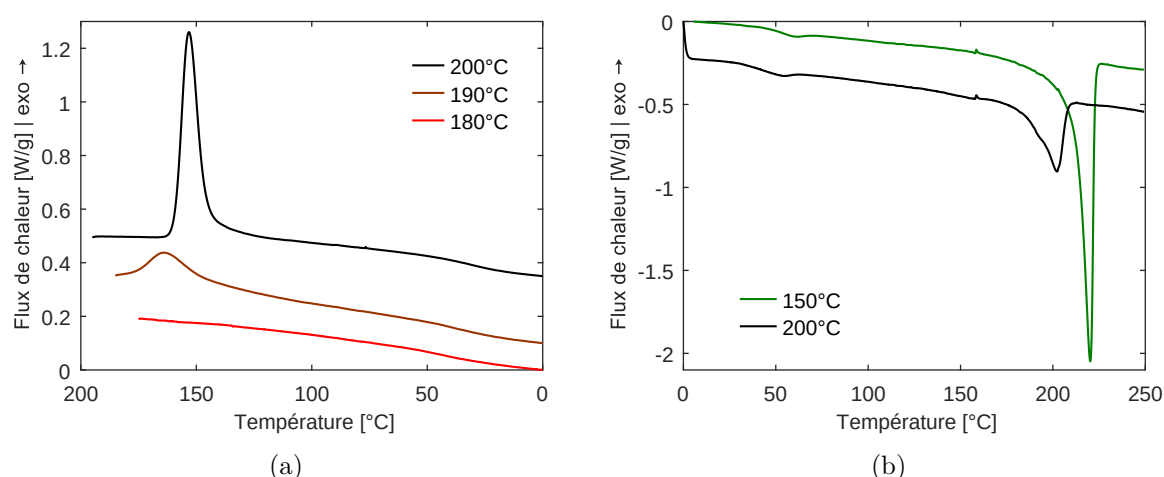


FIGURE A2.8 – Thermogrammes DSC à la suite des synthèses isothermes du PA6
(a) étape de refroidissement et (b) étape de chauffage

durant le refroidissement. Le pic de synthèse obtenu lors du palier isotherme correspond donc uniquement à la polymérisation du mélange réactif, tout comme lors des synthèses anisothermes à 5 et 10°C/min (section A2.2.2).

Concernant la synthèse à 190°C, un pic de cristallisation peu marqué apparaît dès le début du refroidissement alors que deux pics distincts sont observés sur le palier. Il y a donc une première structure cristalline formée lors de l'isotherme qui est complétée lors du refroidissement. Pour les températures entre 130 et 180°C, aucun pic exothermique n'est observé sur la courbe DSC au refroidissement (fig. A2.8a). Cela témoigne d'une cristallisation complète lors de la synthèse isotherme. La dissymétrie des pics obtenue dans la gamme 130–170°C s'explique donc par la formation simultanée des cristaux de PA6 pendant la polymérisation des chaînes, tout comme les synthèses à basse vitesse ($\dot{T} \leq 2^\circ\text{C}/\text{min}$).

Il est important de souligner l'absence de pic de cristallisation du ε -CL durant le refroidissement après synthèse (fig. A2.8a) contrairement à ce qui était constaté pour un échantillon pur à 25°C (fig. A2.1). Cette absence est aussi confirmée par les observations WAXS de la section A3.2.2, où seuls les pics de diffraction du PA6 sont visibles. Cela ne traduit pas directement la consommation totale de monomère (et donc un taux de conversion de 100 wt.%) puisque du monomère résiduel est mesuré dans les échantillons dans la section A3.1.1. Cela signifie uniquement que le monomère résiduel ne recristallise pas puisqu'il est principalement entouré de PA6 à l'état vitreux sur cette plage de température.

Les épaulements et les multiples maximums sur la courbe DSC de réaction (fig. A2.7) peuvent être raisonnablement attribués à la polymérisation ou à la cristallisation. La figure A2.9 présente les temps des maximums des pics et leur attribution. L'analyse du refroidissement après palier a montré que seule la polymérisation a lieu à 200°C. La séparation nette entre les deux pics à 180 et 190°C (fig. A2.7a) permet l'identification des phénomènes. Puisque la polymérisation représente une condition nécessaire pour la cristallisation, le premier pic correspond à la polymérisation et le second à la cristallisation, tout comme dans le cas obtenu en synthèse à $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Entre 150 et 170°C, la compétition entre les phénomènes conduit à un pic principal avec épaulement, chacun dû à la polymérisation ou cristallisation.

Les deux pics distincts à 130 et 140°C peuvent s'expliquer grâce à la figure A2.9. En effet, la position de chaque pic entre 150 et 200°C confirme que le temps de polymérisation décroît lorsque la température de synthèse augmente. Cette thermodépendance est similaire à la réticulation

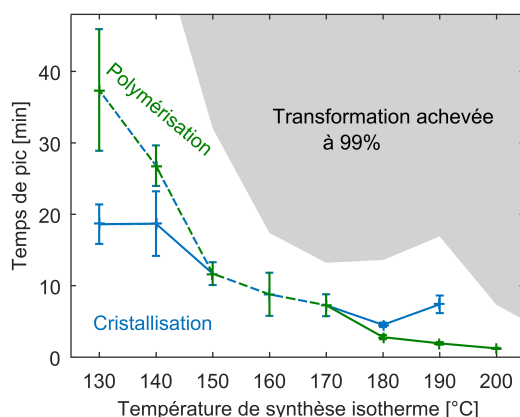


FIGURE A2.9 – Temps des pics de DSC en synthèse isotherme

des thermodurcissables [175]. *A contrario*, le pic tardif de cristallisation obtenu à 180 et 190°C démontre que la température a un effet opposé sur la cinétique de cristallisation. Il a été montré dans la section A1.3.2.2 que la cinétique de cristallisation est contrôlée par le degré de surfusion et se présente sous la forme d'une gaussienne avec un maximum entre 130 et 140°C (fig. A1.19).

À 130 et 140°C, puisque leur thermodépendance est opposée, la polymérisation lente entre en compétition avec la cristallisation instantanée des chaînes de polymère. Toutefois seules des chaînes polymérisées peuvent cristalliser, l'augmentation continue du temps total de synthèse en dessous de 170°C est donc nécessairement liée à la thermodépendance de la polymérisation. Le second pic exothermique (fig. A2.7d) est alors inhérent à la polymérisation et le premier est dû à la cristallisation. Cependant, la cristallisation ne peut pas être seulement caractérisée par ce petit pic pendant les premières minutes de réaction, c'est-à-dire avant que la polymérisation ne soit terminée. La cristallisation continue nécessairement jusqu'à la fin de la polymérisation et adopte alors une cinétique semblable.

Cette cristallisation en deux étapes peut s'expliquer par le fait que la germination ne peut se dérouler dès les premiers instants de la polymérisation (section A1.3.2.3), puisqu'elle nécessite une certaine concentration d'oligomères ou une masse moléculaire critique. La littérature reporte de plus une agrégation possible des oligomères en croissance, transformant le milieu homogène en hétérogène et trouble. Cette séparation de phase liquide-liquide est due à la formation de liaisons hydrogènes et favorise la cristallisation. D'après la figure A2.7d, le changement abrupt de la pente du flux de chaleur après une dizaine de minutes serait donc le temps nécessaire pour que la germination devienne possible. L'ensemble des chaînes disponibles cristalliseraient alors rapidement au vu de leur courte longueur et du fait que le milieu est encore fortement dilué en monomère, ce qui facilite la mobilité des chaînes.

Enfin, la littérature propose qu'à basse température, la cristallisation peut ralentir la polymérisation en piégeant des espèces réactives au sein des cristaux (section A1.3.2.3). Toutefois, l'augmentation continue du temps maximum de polymérisation observée sur la figure A2.9 ne permet pas d'affirmer cette influence de la cristallisation.

La chaleur totale Q_{tot} dégagée pendant les synthèses isothermes est présentée dans les tableaux A2.3 et A3.3. Tout comme en synthèse anisotherme, la plus basse valeur est obtenue à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ puisque la cristallisation n'a pas lieu. Le résultat obtenu pour cette température de synthèse est en accord avec l'enthalpie de polymérisation reportée dans la littérature qui est comprise entre 129,6 et 147 J/g selon la référence utilisée [12, 98, 160]. Plus la température d'isotherme diminue et plus Q_{tot} augmente. Toutefois, une certaine variabilité a été obtenue

entre 130 et 140°C, qui peut notamment être liée à l'intégration du pic exothermique de faible amplitude et sur un intervalle de temps long. Cette variabilité permet alors de considérer que la réaction libère une très grande quantité de chaleur pour T_{iso} inférieure à 150°C. L'enthalpie du pic de fusion est traitée dans la section A3.2.1.

TABLE A2.3 – Chaleurs totales dégagées pendant les synthèses isothermes

Température isotherme T_{iso} [°C]	Chaleur totale Q_{tot} [J/g]
130	$196,3 \pm 11,1$
140	$205,6 \pm 14,5$
150	$219,8 \pm 3,3$
160	$211,9 \pm 1,8$
170	$198,4 \pm 8,3$
180	$194,7 \pm 6,3$
190	$142,3 \pm 10,1$
200	$121,7 \pm 4,5$

Le degré de transformation globale γ (eq. A2.1) est tracé sur la figure A2.10 en fonction du temps pour chaque température d'isotherme. Les points d'inflexion à 180 et 190°C traduisent la séparation des phénomènes de polymérisation et de cristallisation. La modélisation de la synthèse (partie B) visera à reproduire ces sigmoïdes afin de prédire l'évolution de la réaction.

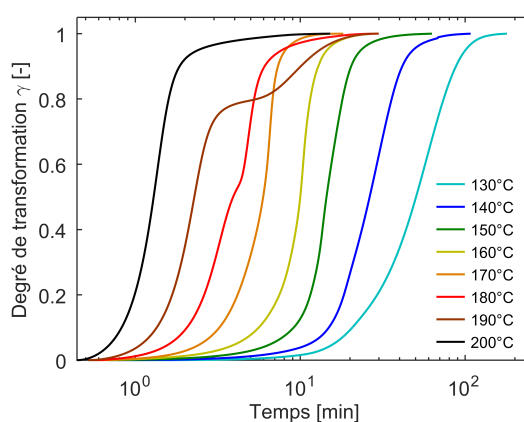


FIGURE A2.10 – Évolution du degré de transformation globale en synthèse isotherme

A2.3 Conclusion

La caractérisation de la synthèse *in situ* de l' ϵ -CL en PA6 par DSC a permis l'observation des phénomènes de polymérisation, cristallisation et fusion pour chaque condition appliquée. Contrairement aux méthodes basées sur une synthèse en réacteur adiabatique qui moyennent les cinétiques des phénomènes, la DSC a mis en évidence les contributions de polymérisation et de cristallisation sur une large gamme de températures et de vitesses de chauffe.

Lorsque la polymérisation est réalisée à hautes température, *i.e.* lors de rampes de chauffe supérieures à 5°C/min ou lors de paliers isothermes au-dessus de 200°C, la faible surfusion empêche la cristallisation. La synthèse du PA6 ne dépend alors que de la cinétique de polymérisation

qui est d'autant plus rapide que la température est élevée. La cristallisation se produit alors au refroidissement.

À cause de la thermodépendance opposée des deux phénomènes, la diminution de la température de synthèse (par l'utilisation d'une faible vitesse de chauffe ou d'une faible T_{iso}) ralentit la cinétique de polymérisation tout en favorisant la cristallisation. Entre 180–190°C et à 5°C/min, les deux phénomènes apparaissent découplés à cause de la différence significative de cinétiques. La polymérisation intervient en premier puisque seules des chaînes polymérisées peuvent cristalliser à ces températures.

La cristallisation interagit avec la polymérisation pour des degrés de surfusion plus élevés, obtenus lors de rampes inférieures à 2°C/min ou lors de paliers isothermes inférieurs à 170°C. La cristallisation démarre aux premiers stades de la polymérisation mais sa cinétique est limitée par la croissance des chaînes. La polymérisation contrôle donc le temps total de synthèse. Les courbes DSC obtenues à très basse température (130–140°C) présentent un pic distinct de cristallisation dans les premières minutes. Cela traduirait l'existence d'une concentration ou une masse moléculaire critique pour que la germination puisse se produire.

Ces analyses sont complétées dans le chapitre [A3](#) par la caractérisation du PA6 synthétisé afin de comprendre l'impact du couplage entre la polymérisation et la cristallisation. Cette compréhension des phénomènes et la caractérisation des cinétiques serviront de base de données à la modélisation des phénomènes dans la partie [B](#).

Caractérisation du PA6 synthétisé

Sommaire

A3.1	Étude du taux final de conversion	54
A3.1.1	Taux de conversion du PA6 synthétisé	54
A3.1.2	Calcul de l'enthalpie totale de polymérisation	55
A3.2	Degré de cristallisation et structure cristalline	56
A3.2.1	Enthalpies de fusion et calcul de l'enthalpie de cristallisation	56
A3.2.2	Observation de la maille cristalline par WAXS	58
A3.2.3	Température de fusion et distribution d'épaisseur de lamelles	59
A3.2.4	Discussion des propriétés cristallines obtenues pendant la synthèse du PA6	60
A3.3	Comportement en cristallisation depuis l'état fondu du PA6 synthétisé	61
A3.3.1	Protocole d'analyse des cinétiques de cristallisation par DSC	61
A3.3.2	Comparatif des synthèses en refroidissement à -10°C/min	62
A3.3.3	Cristallisation isotherme et anisotherme depuis l'état fondu d'un PA6 synthétisé à 150°C	63
A3.4	Conclusion	66

Introduction

Le chapitre A2 a exposé la caractérisation des phénomènes et des cinétiques observés pendant la synthèse du PA6 pur. Des analyses complémentaires réalisées sur les échantillons synthétisés *in situ* par DSC sont ici présentées. Puisque la séparation des contributions de la polymérisation et de la cristallisation n'est pas faisable pour l'ensemble des conditions testées, le taux de conversion final X_p^∞ a été déterminé par ATG et le taux de cristallinité X_c^∞ par DSC. L'observation de la structure cristalline par WAXS a permis de qualifier les phases prédominantes selon les conditions de synthèse. Une étude du comportement en cristallisation depuis l'état fondu a également été menée sur des échantillons préalablement polymérisés afin de comparer les cinétiques avec celles observées pendant la synthèse et de mettre en évidence l'influence des conditions de synthèses sur le comportement en recristallisation.

A3.1 Étude du taux final de conversion

A3.1.1 Taux de conversion du PA6 synthétisé

Le taux de conversion des échantillons synthétisés en DSC (sections A2.2.2 et A2.2.3) a été caractérisé selon la méthode décrite dans la section A1.3.1.1. Pour cela, deux échantillons de chaque condition de synthèse ont été transférés de leur capsule DSC hermétique (annexe II) au creuset de l'ATG en prenant garde à la reprise en humidité. Une rampe de chauffe de 5°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 500°C a été appliquée dans l'ATG (annexe I.2) avec un balayage à l'azote afin de s'affranchir des phénomènes d'oxydation. À noter que les échantillons isothermes utilisés pour cette analyse n'ont pas subi le cycle d'analyse supplémentaire à 10°C/min présenté sur la figure A2.8b. De plus, il a été considéré que l' ϵ -CL résiduel ne réagit pas pendant cette rampe de chauffe puisqu'à la température où il commence à s'évaporer, la cinétique de polymérisation est très lente, d'autant plus que le polymère est déjà synthétisé.

La figure A3.1 présente les résultats d'ATG-DSC d'un échantillon de PA6 synthétisé à 2°C/min en DSC, représentatif de l'ensemble des courbes obtenues. À 500°C, l'échantillon est quasi entièrement dégradé avec une perte massique supérieure à 99 wt.%. Deux intervalles distincts de perte de masse sont observés comme sur la figure A1.6. Le premier entre 100 et 255°C correspond à l'évaporation de l' ϵ -CL, qui coïncide à celui constaté pour l' ϵ -CL pur (fig. A2.2) et éventuellement à l'évaporation d'eau (section A1.3.1.1) mais cette quantité est considérée négligeable au vu des précautions prises. L'évaporation de l' ϵ -CL intervient en simultané avec la fusion du PA6 comme en témoigne le pic endothermique à 200–220°C sur le signal DSC (flux de chaleur). Le second intervalle lié à la dégradation du PA6 démarre à partir de 300°C à 5°C/min. Il en résulte une chute du signal DSC, similaire à celle observée sur le thermogramme de synthèse à $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (fig. A2.4b).

Pour quantifier le ratio de monomère résiduel, la transition entre l'évaporation de l' ϵ -CL et la dégradation du PA6 est définie au maximum de la dérivée entre 245–260°C (verticale verte sur la figure A3.1). Cette transition n'est toutefois pas marquée car de l'évaporation du monomère peut se produire au-delà de ce point tout comme le polymère peut commencer à se dégrader avant (et notamment les oligomères) [100]. Les taux de conversion calculés selon l'équation A1.17 et regroupés dans les tableaux A3.1 et A3.3 peuvent donc inclure une part d'incertitude.

Les synthèses anisothermes ont procuré en moyenne un taux de conversion final X_p^∞ de $93,3 \pm 0,3$ wt.% et les paliers isothermes une conversion dans l'intervalle 91,8–96,7 wt.%. Ces taux sont en accord avec les données de la littérature [7, 58, 62, 91, 100] et traduisent une conversion

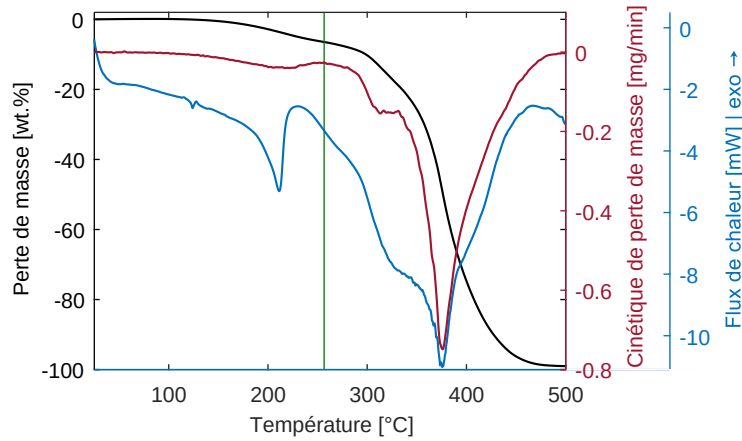


FIGURE A3.1 – Courbe de dégradation d'un échantillon synthétisé à 2°C/min

quasi maximale du monomère puisqu'un taux de conversion de 100 wt.% ne peut pas être atteint (section A1.3.1.1).

Les taux de conversion obtenus sur les échantillons synthétisés en isotherme semblent présenter un minimum à T_{iso} de 130°C, une augmentation jusqu'à atteindre un maximum pour T_{iso} de 180°C suivi d'une baisse au-delà. Dans la littérature, il a été suggéré qu'à basse température de synthèse, la cristallisation peut affecter la polymérisation en emprisonnant des espèces réactives dans les cristaux (section A1.3.2.3), ayant pour conséquence de diminuer le taux de conversion et la cinétique de polymérisation, ce qui expliquerait le X_p^∞ obtenu à T_{iso} 130°C. De plus, la baisse du X_p^∞ à haute température ($> 180^\circ\text{C}$) a aussi été observée par Ricco *et al.* [62] et pourrait s'expliquer par l'apparition de réactions parasites (section A1.2.2.3) ayant pour conséquence de diminuer le taux final de conversion.

Les résultats obtenus sur les échantillons synthétisés en anisotherme ne montrent en revanche pas d'influence de la vitesse de polymérisation sur le taux de conversion X_p^∞ . L'ensemble des échantillons a été ici chauffé jusqu'à 250°C. Or la polymérisation anionique du PA6 ne présente pas d'étape de terminaison et à ces températures, des réactions parasites (section A1.2.2.3) ou de la dépolymérisation [70] sont possibles avec un certain équilibre. Le taux final de conversion dépendrait alors de la température maximale appliquée au PA6.

Par la suite, ces taux ont été moyennés quelle que soit la condition de synthèse appliquée, ce qui donne $\bar{X}_p^\infty$ de $94,2 \pm 1,4$ wt.%. *In fine*, les différences entre les enthalpies totales de synthèses (tableaux A2.2 et A2.3) sont donc principalement dues aux écarts de taux de cristallinité des échantillons.

A3.1.2 Calcul de l'enthalpie totale de polymérisation

Lorsque seule la polymérisation se produit pendant la synthèse (cas à $\dot{T} > 5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$) ou lorsque la polymérisation et la cristallisation sont complètement découplées (cas à $T_{iso} = 190^\circ\text{C}$), l'enthalpie de polymérisation est directement quantifiée à partir des flux de chaleurs mesurées par DSC. Les taux de conversion finaux présentés dans la section A3.1.1 permettent alors d'évaluer l'enthalpie totale de polymérisation $\Delta H_p^{100\%}$ grâce à l'équation A3.1.

$$\Delta H_p^{100\%} = \frac{\Delta H_p^\infty}{X_p^\infty} \quad (\text{A3.1})$$

TABLE A3.1 – Degré de conversion du monomère en fonction des conditions de synthèse anisotherme et isotherme

Condition de synthèse		Taux de conversion X_p^∞ [wt.%]
$\dot{T}$ [°C/min]	0,5	93,3 ± 0,4
	1	93,4 ± 0,5
	2	93,5 ± 0,4
	5 (double)	93,3
	5 (simple)	93,6
	10	92,9 ± 0,3
T_{iso} [°C]	130	91,8 ± 0,1
	140	93,8 ± 0,6
	150	94,3 ± 1,2
	160	94,8 ± 0,5
	170	94,9 ± 1,1
	180	96,7 ± 0,1
	190	95,8 ± 0,6
	200	94,6 ± 0,7

La valeur de l'enthalpie totale de polymérisation $\Delta H_p^{100\%}$ ainsi calculée est égale à $123,5 \pm 4,1$ J/g, ce qui est légèrement inférieure aux différentes valeurs reportées dans la littérature. Bukac *et al.* [98] ont en effet déterminé un $\Delta H_p^{100\%}$ de 129,6–144,4 J/g par analyse de l'équilibre monomère/polymère ; Bolgov *et al.* [12] ont obtenu par DSC une enthalpie de 134,4 J/g sur des synthèses où la cristallisation était séparée de la polymérisation ; et Wichterle *et al.* [160] ont calculé un $\Delta H_p^{100\%}$ de 134,8–147,0 J/g à partir de l'augmentation de la température au cours d'une polymérisation en réacteur adiabatique (section A1.4.4.2). Avec cette dernière méthode, il est à noter que la valeur obtenue dépend de la chaleur spécifique du ε -CL et PA6 utilisée.

Cette forte variabilité de la valeur de l'enthalpie de polymérisation découle à la fois de la méthode expérimentale utilisée, de l'incertitude et de la variabilité induites. La valeur de $\Delta H_p^{100\%}$ de 123,5 J/g déterminée à partir des analyses DSC et ATG grâce à l'équation A3.1 a ainsi été utilisée pour l'ensemble de l'étude.

A3.2 Degré de cristallisation et structure cristalline

A3.2.1 Enthalpies de fusion et calcul de l'enthalpie de cristallisation

Le taux de phase cristalline formée pendant la synthèse peut être évalué grâce à l'enthalpie de fusion ΔH_m ou à partir de l'enthalpie de cristallisation déduite ΔH_c^{sub} . ΔH_m est obtenu par intégration du pic endothermique suivant la réaction, *i.e.* sur la même rampe de chauffe pour les synthèses anisothermes (fig. A2.4b) et sur le cycle de chauffe supplémentaire réalisé après refroidissement à la suite des synthèses isothermes (fig. A2.8b). ΔH_c^{sub} est quant à elle calculée en soustrayant la partie relative à la polymérisation de la chaleur totale dégagée pendant la synthèse Q_{tot} grâce à l'équation A3.2.

$$\Delta H_c^{sub} = Q_{tot} - X_p^\infty \Delta H_p^{100\%} \quad (\text{A3.2})$$

ΔH_m et ΔH_c^{sub} sont regroupés dans les tableaux A3.2 et A3.3. À noter que la valeur de ΔH_m reportée pour $T_{iso} = 190^\circ\text{C}$ a été obtenue en intégrant le second pic observé sur le palier isotherme car la polymérisation et la cristallisation sont complètement découplées (fig. A2.7b). Pour $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ puisqu'aucune cristallisation n'a été obtenue lors du palier (fig. A2.7a), ΔH_m est considéré nul.

TABLE A3.2 – Degré de conversion du monomère en synthèse anisotherme et isotherme

Condition de synthèse	Température de fusion T_m [$^\circ\text{C}$]	Enthalpie de fusion ΔH_m [J/g]	Enthalpie de cristallisation ΔH_c^{sub} [J/g]	Enthalpie de fusion du PA6 ΔH_m^{PA6} [J/g]
$\dot{T}$ [$^\circ\text{C}/\text{min}$]	0,5	$221,4 \pm 1,2$	$> 75,4 \pm 2,9$	$106,1 \pm 14,5$
	1	$221,6 \pm 0,4$	$93,4 \pm 4,5$	$100,0 \pm 4,5$
	2	$219,7 \pm 0,2$	$85,8 \pm 4,9$	$91,7 \pm 4,9$
	5 (double)	215,3	46,1	$45,3 \pm 4,1$
	5 (simple)	-	0 ^a	0
	10	-	0 ^a	$2,0 \pm 4,4$
T_{iso} [$^\circ\text{C}$]	130	217,9	95,7	$82,9 \pm 11,8$
	140	218,9	100,0	$89,8 \pm 15,1$
	150	220,2	100,6	$103,3 \pm 5,3$
	160	218,5	93,0	$94,8 \pm 4,5$
	170	215,2	81,0	$81,2 \pm 9,3$
	180	215,6	72,8	$75,2 \pm 7,6$
	190	$214,7^b$	$25,7 \pm 10,6^c$	$24,0 \pm 10,9$
	200	$202,2^b$	0 ^a	0

^a puisqu'aucune cristallisation ne se produit pendant la synthèse

^b la phase cristalline a été complétée au refroidissement avant la fusion

^c obtenu en séparant les pics sur l'isotherme

Les valeurs de ΔH_c^{sub} reportées dans le tableau A3.2 sont en accord avec ΔH_m , ce qui traduit la bonne cohérence entre les résultats DSC et ATG. Seule l'enthalpie de fusion ΔH_m à $\dot{T} = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ est significativement plus basse que l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^{sub} . Cela est dû à la dégradation qui affecte la ligne de base de la DSC (section A3.1.1) et tronque l'aire réelle du pic de fusion (fig. A2.4b).

Pour les synthèses anisothermes, ΔH_m décroît avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. À l'extrême, lorsque $\dot{T}$ est supérieur à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, la cristallisation ne se produit plus car la polymérisation est décalée vers de trop hautes températures. Un comportement similaire est obtenu lorsque la température d'isotherme augmente. Ces résultats sont en accord avec ce qui est reporté dans la littérature (section A1.3.2.4), qui suggère qu'à haute température, les réactions parasites sont favorisées et peuvent créer des chaînes ramifiées, néfaste pour la cristallisation. De plus, la faible surfusion (section A1.3.2.2) limite progressivement la capacité du PA6 à cristalliser.

D'autre part, comme l'ont déjà souligné Liberti *et al.* [61] et Dubois [64], les enthalpies de fusion ΔH_m ou de cristallisation ΔH_c^{sub} obtenues pour des vitesses inférieures à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et à des isothermes en dessous de 160°C sont particulièrement élevées comparées à des cristallisations conventionnelles de PA6 commercial (section A1.3.2.4). Une différence d'architecture des chaînes synthétisées, de leurs masses moléculaires et de leur distribution pourrait être la raison de tels taux de cristallinité, car ces paramètres sont connus pour influencer la capacité d'un polymère à cristalliser. Toutefois, les synthèses à $\dot{T} < 2^\circ\text{C}/\text{min}$ et $T_{iso} < 160^\circ\text{C}$ correspondent au cas de figure où la cinétique de polymérisation est lente et où la cristallisation est fortement couplée,

s'effectuant pendant la création des chaînes. La haute fraction cristalline obtenue est donc plus probablement due au mécanisme particulier de cristallisation des chaînes de PA6 en cours de croissance et/ou à la haute fluidité du milieu monomère qui procure une grande mobilité aux chaînes.

Ce constat est d'autant plus significatif lorsque le taux final de conversion X_p^∞ est pris en compte. En effet, ΔH_m et ΔH_c^{sub} représentent la chaleur absorbée pendant la transition de phase pour chaque gramme du mélange réactif. Puisqu'une part des échantillons reste sous forme de monomère, X_p^∞ peut être utilisé pour corriger la masse réelle de l'échantillon impliquée dans la transformation, *i.e.* la part liée au PA6. L'enthalpie de fusion ΔH_m^{PA6} en Joule par gramme de PA6 est calculée avec l'équation A3.3 et reportée dans le tableau A3.2.

$$\Delta H_m^{PA6} = \frac{\Delta H_m}{X_p^\infty} \quad (\text{A3.3})$$

A3.2.2 Observation de la maille cristalline par WAXS

Pour compléter l'analyse du taux de cristallinité par DSC, la maille cristalline a été observée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS, annexe I.3). Seuls les échantillons synthétisés à T_{iso} 130–180°C ont été observés puisque pour les autres conditions, *i.e.* T_{iso} 190–200°C et cycle anisotherme, la phase cristalline a été complétée au refroidissement ou fondue. La figure A3.2 regroupe les diffractogrammes obtenus pour un angle 2θ compris entre 16–27°.

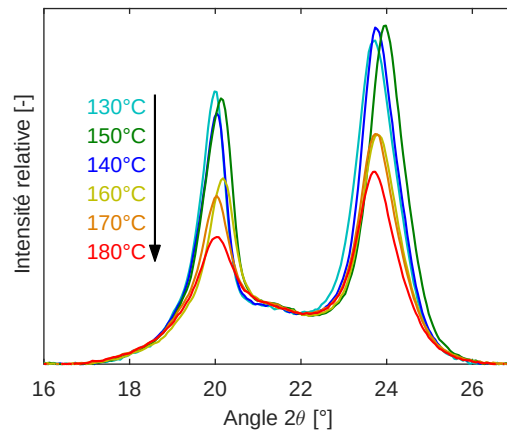


FIGURE A3.2 – Diffractogrammes WAXS des échantillons synthétisés en conditions isothermes entre 130 et 180°C

Deux pics principaux se distinguent au-delà du halo amorphe et une petite inflexion autour de 21,5° quelle que soit la température de synthèse. Comparativement, les plus hauts pics sont obtenus pour T_{iso} compris entre 130 et 150°C, ce qui est en accord avec le taux de cristallinité mesuré en DSC (section A3.2.1). Les pics à 2θ 20 et 24° correspondent à la maille cristalline de type α (section A1.3.2.1). Cette phase assure de hautes propriétés mécaniques [179, 180]. L'inflexion autour de 21,5° sur les diffractogrammes (fig. A3.2) peut être due à la présence mineure de maille cristalline de type γ [11, 128].

À noter qu'aucun pic ne correspondant aux cristaux de monomère (fig. A2.3) ou de catalyseurs n'est observé. Cela concorde avec l'absence de pic recristallisation du ε -CL à la suite des synthèses isothermes (fig. A2.8) mais ne traduit pas une consommation totale de celui-ci puisque les essais ATG présentés dans la section A3.1.1 ont montré la présence d' ε -CL résiduel dans les échantillons.

Il a été montré dans la section A1.3.2.1 que la cristallisation isotherme depuis l'état fondu à $T_{iso} < 160^\circ\text{C}$ d'un PA6 commercial produisait majoritairement de la phase γ . La faible proportion de phase γ pour les synthèses à $T_{iso} < 160^\circ\text{C}$ démontre que l'environnement de polymérisation est favorable à la cristallisation des chaînes de PA6.

A3.2.3 Température de fusion et distribution d'épaisseur de lamelles

La température de fusion T_m observée en DSC de la phase cristalline formée lors de la synthèse du PA6 est reportée dans le tableau A3.2. À noter que pour les valeurs T_{iso} de 190 et 200°C , une phase cristalline supplémentaire s'est formée durant le refroidissement après le palier isotherme et avant que l'échantillon ne subisse la rampe de chauffe pour analyser la fusion. De plus, si les résultats des échantillons synthétisés en isotherme ont tous été obtenus sur une rampe de chauffe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (fig. A2.8b), ce n'est pas le cas des échantillons anisothermes, qui eux ont été analysés à la vitesse de synthèse correspondante (fig. A2.4b).

À basse vitesse, le PA6 est en effet susceptible d'être recuit et à haute vitesse la morphologie est mieux préservée mais la latence thermique est plus prononcée. Il est toutefois constaté que plus $\dot{T}$ augmente et plus la température de fusion T_m est basse. Pour les échantillons synthétisés en isotherme, un maximum est obtenu à T_{iso} de 150°C puis T_m diminue avec l'augmentation de T_{iso} .

Les conditions de synthèses semblent donc affecter la microstructure cristalline formée, et notamment l'épaisseur des lamelles cristallines de PA6 atteinte durant la synthèse. Cela est confirmé en calculant la distribution massique d'épaisseur de lamelles grâce à l'équation A3.4 proposée par Alberola *et al.* [181] et basée sur l'équation de Gibbs-Thomson. Cette approche consiste à considérer que chaque cristal fond à une température spécifique en fonction de son épaisseur l_c [m], dont la proportion est donnée par le flux de chaleur ϕ [W/g] enregistré pendant la fusion par la DSC. Cette analyse a été reprise par de nombreux auteurs [182–184] car elle est une alternative comparable [185] à des mesures de DRX aux petits angles (SAXS) qui permettent d'approximer l'épaisseur des lamelles par caractérisation de la longue période, qui inclut également l'épaisseur de la zone interlamellaire amorphe.

$$\frac{1}{M_c} \frac{dM_c}{dl_c} = \frac{\rho_c \phi}{\dot{T} X_c^\infty} \frac{(T_m^0 - T)^2}{2\sigma_e T_m^0} \quad (\text{A3.4})$$

Dans l'équation A3.4, M_c [kg] et ρ_c [kg/m³] sont respectivement les masses et masses volumiques de la phase cristalline, σ_e [J/m²] est l'énergie de surface associée à l'interface cristal/phase amorphe (fig. A1.13a) et $\dot{T}$ désigne la vitesse de la rampe DSC utilisée pour l'obtention du pic de fusion. Pour le PA6, $\rho_c = 1,230 \text{ kg/m}^3$ [106], $T_m^0 = 260^\circ\text{C}$ [119] et $\sigma_e = 80 \text{ J/m}^2$ [186]. Les figures A3.3a et A3.3b présentent les distributions massiques d'épaisseur de lamelles pour du PA6 obtenu respectivement en synthèse anisotherme et isotherme.

Pour les synthèses à faibles vitesses ou température d'isotherme, une structure cristalline épaisse (7–8 nm) est obtenue avec une distribution étroite. *A contrario*, la cristallisation pendant le refroidissement à $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ après la synthèse à $T_{iso} 200^\circ\text{C}$ s'est produite en engendrant des lamelles cristallines plus fines.

La distribution d'épaisseurs de lamelles obtenue à basse vitesse (fig. A3.3a) est caractérisée par une structure cristalline épaisse et une distribution étroite alors qu'à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ les épaisseurs sont plus fines. Cet écart d'épaisseur obtenu peut provenir des cinétiques de cristallisation différentes à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, puisque la cristallisation se produit après la polymérisation (découplage), ou de l'intervalle de température de cristallisation plus élevé. Le calcul de la distribution d'épaisseur est

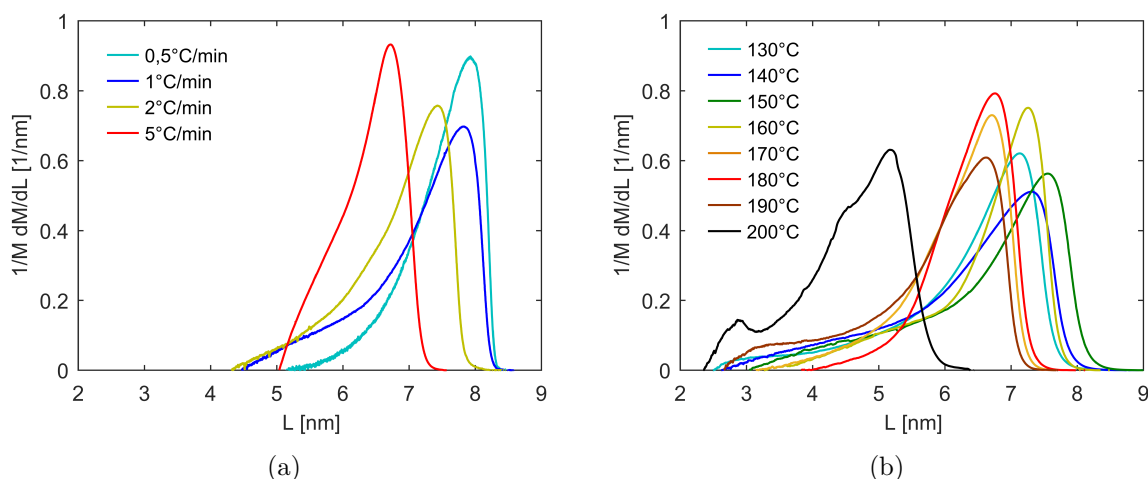


FIGURE A3.3 – Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline du PA6 synthétisé (a) en cycle anisotherme et (b) en cycle isotherme

toutefois sensible à la vitesse de chauffe [185] et les basses vitesses appliquées ici peuvent induire du recuit. Ainsi, la distribution obtenue, et en particulier sa largeur, peut ne pas réellement représenter la morphologie initiale.

En revanche, la distribution obtenue sur les échantillons synthétisés en isotherme a été déterminée à partir de pic de fusion obtenu pendant le cycle d'analyse supplémentaire à 10°C/min. Les courbes obtenues sur la figure A3.3b sont donc comparables, d'autant plus que cette vitesse est le compromis fournissant des résultats équivalents aux données SAXS selon Zhou *et al.* [185]. La plus large distribution des échantillons démontre notamment que le recuit est limité durant la chauffe. De plus, une morphologie épaisse est obtenue (environ 7 à 8 nm) pour une température de synthèse inférieure à T_{iso} de 190°C. Seule la distribution d'épaisseur obtenue à 200°C diffère de ces résultats, puisque la cristallisation se déroule pendant le refroidissement à -10°C/min. La microstructure cristalline obtenue est alors analogue à celle d'une cristallisation classique depuis l'état fondu.

A3.2.4 Discussion des propriétés cristallines obtenues pendant la synthèse du PA6

Les sections A3.2.1 à A3.2.3 ont montré que la cristallisation des chaînes de PA6 est favorisée quand elle se produit en simultanée de la polymérisation. Cela conduit à un haut taux de cristallinité, à des lamelles cristallines épaisses et à une maille cristalline de type α . La meilleure mobilité des chaînes dans le milieu réactif par rapport à un PA6 à l'état fondu serait l'explication la plus probable.

En effet, ces résultats ne peuvent pas être attribués à une masse moléculaire ou une architecture particulières des molécules de PA6 synthétisées puisque la cristallisation se produit pendant la croissance des chaînes. A basse température, la concentration d' ϵ -CL reste élevée pendant une longue période. Or il a été montré dans la section A2.2.3 que la cristallisation démarrait dans les premiers stades de la polymérisation une fois la germination possible. Cette concentration en monomère réduit la viscosité du système, ce qui améliore la diffusion des chaînes ainsi que le désenchevêtrement nécessaire pour l'adsorption à la surface d'une lamelle (section A1.3.2.2). De plus, les chaînes impliquées dans la cristallisation sont de plus faibles masses moléculaires que

celles du PA6 final, ce qui favorise la reptation des chaînes (section A1.3.1.3). Elles ont donc une plus grande mobilité, augmentant notamment la cinétique de cristallisation (section A1.4.3).

En réduisant le degré de couplage, *i.e.* en augmentant la température de synthèse, la mobilité des chaînes diminue car le degré de surfusion est plus faible et que la polymérisation est plus avancée (taux de conversion et masses moléculaires plus élevées) au démarrage de la cristallisation. Lorsque les conditions de synthèse induisent un découplage des phénomènes, la cristallisation est alors équivalente à celle d'un PA6 conventionnel depuis l'état fondu, ce qui explique la plus faible cristallinité et la morphologie cristalline obtenues avec une température de synthèse T_{iso} supérieure à 180°C. Ce constat a été validé par l'étude de la cristallisation depuis l'état fondu du PA6 synthétisé dans la section A3.3.

Parmi les différentes conditions isothermes, $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ a produit la plus haute enthalpie de cristallisation et les lamelles les plus épaisses. Cette condition semble donc représenter un compromis optimal entre les cinétiques de polymérisation et de cristallisation pour la formation d'une structure cristalline, ce qui est en accord avec la littérature présentée dans la section A1.4.5.

A3.3 Comportement en cristallisation depuis l'état fondu du PA6 synthétisé

La cristallisation depuis l'état fondu du PA6 synthétisé a été caractérisée par DSC. Deux objectifs étaient visés : (i) observer l'influence des conditions de synthèses sur le comportement en recristallisation et (ii) comparer la cristallisation depuis l'état fondu par rapport à celle se produisant pendant la synthèse du PA6.

A3.3.1 Protocole d'analyse des cinétiques de cristallisation par DSC

Deux campagnes d'analyse DSC ont été menées. La première (objectif i) a consisté à recristalliser un échantillon de chaque condition de synthèse anisotherme et isotherme. Pour cela, chaque échantillon a été initialement chauffé à 10°C/min jusqu'à 270°C, soit au-dessus de la température d'équilibre thermodynamique du cristal de PA6 T_m^0 qui est de l'ordre de 260°C [119]. Un isotherme de 8 minutes a été appliqué pour effacer l'historique thermique de l'échantillon et éliminer les germes résiduels. Les échantillons ont ensuite été refroidis à -10°C/min entre 270 et 0°C, puis fondus au cours d'une rampe de chauffe à 10°C/min entre 0 et 270°C afin de caractériser la fusion des cristaux nouvellement formés.

La seconde campagne (objectif ii) a consisté à soumettre un échantillon préalablement synthétisé en DSC à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ à des cycles de cristallisation isothermes et anisothermes. Pour cela, l'échantillon synthétisé a été initialement chauffé à 10°C/min jusqu'à 270°C et maintenu à cette température pendant 8 minutes afin d'effacer l'historique thermique.

Pour les cristallisations isothermes, l'échantillon a été refroidi à -150°C/min jusqu'aux différentes températures T_{iso} comprises entre 180 et 190°C (tous les 2°C). L'isotherme a été maintenu jusqu'à l'obtention d'une cristallisation complète, puis l'échantillon a été refroidi à -150°C/min jusqu'à 0°C. Pour les cristallisations anisothermes, l'échantillon a été refroidi à différentes vitesses $\dot{T}$ (1, 2, 5 et 10°C/min) de 270 à 0°C. Tous les cycles de refroidissement ont été suivis d'une rampe de chauffe à 10°C/min de 0 à 270°C pour caractériser la fusion de la structure cristalline.

A3.3.2 Comparatif des synthèses en refroidissement à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure A3.4 regroupe l'évolution du degré de cristallisation β (section A1.4.1) lors d'un refroidissement à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu de l'ensemble des échantillons de PA6 synthétisés et la figure A3.5 présente les distributions massiques d'épaisseur de lamelles (eq. A3.4) qui ont été formées lors de ce refroidissement.

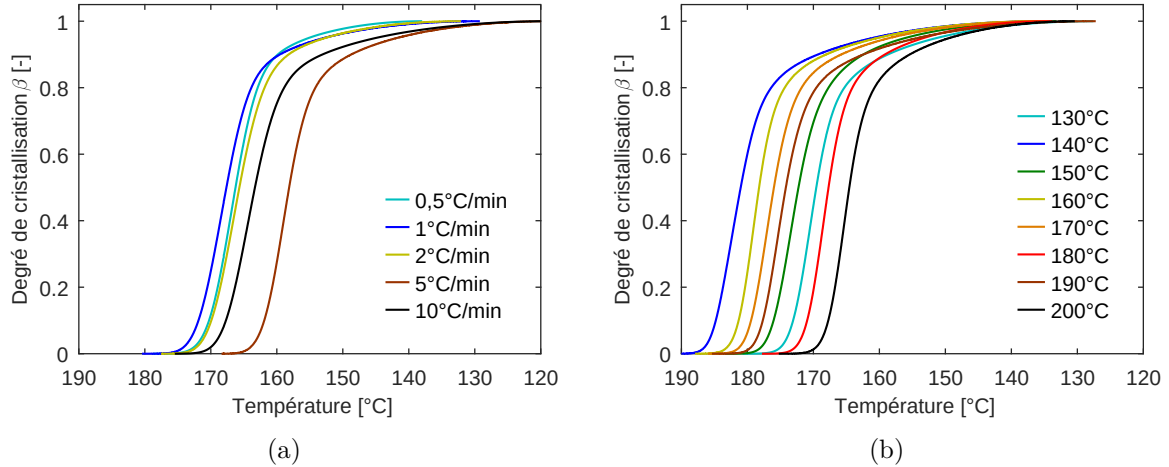


FIGURE A3.4 – Degré de cristallisation lors d'un refroidissement à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu pour le PA6 synthétisé en conditions (a) anisothermes et (b) isothermes

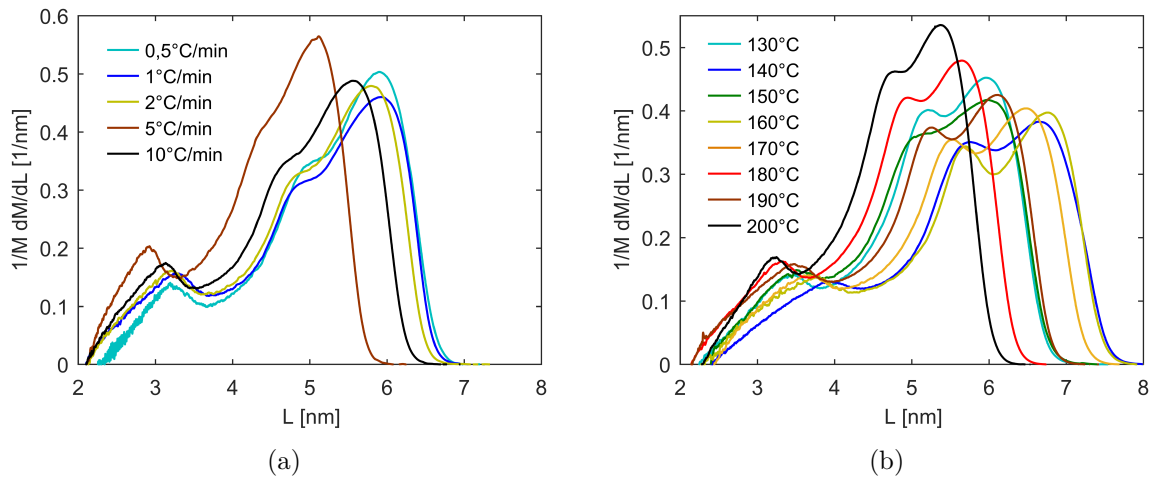


FIGURE A3.5 – Distribution massique des épaisseurs de lamelles de la phase cristalline obtenue après recristallisation depuis l'état fondu à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour des échantillons synthétisés en cycle (a) anisotherme et (b) isotherme

Il apparaît que l'allure sigmoïdale de l'évolution du degré de cristallisation sur la figure A3.4 est similaire quelle que soit la condition de synthèse de l'échantillon. Un large intervalle de température est néanmoins observé pour le début de cristallisation, allant de 166 à 188 $^{\circ}\text{C}$. Il est de plus difficile d'établir une relation entre les conditions de synthèse et leur impact sur la capacité de l'échantillon à recristalliser, même si les synthèses anisothermes semblent conduire à une recristallisation à plus basse température comparée aux synthèses isothermes. La figure A3.4 montre des distributions d'épaisseur de lamelles larges avec plusieurs populations de tailles. Il

apparaît que plus la température de début de cristallisation est élevée et plus l'épaisseur des lamelles est grande.

L'architecture des chaînes PA6 synthétisées, comme les masses moléculaires des chaînes, leur distribution et les ramifications (section A1.3.1.2) permettant d'expliquer en partie les différences de température de cristallisation observées sur la figure A3.4. En effet, des chaînes courtes diffusent et cristallisent plus rapidement (section A1.4.3), et favorisent la formation d'une proportion plus importante de phase cristalline (fig. A1.17b) tandis que des chaînes ramifiées ne peuvent pas conduire à des taux de cristallinité élevés de par leur hétérogénéité architecturale. La littérature suggère l'apparition de réactions parasites à haute température (section A1.2.2.3) pouvant former des chaînes ramifiées. Cela pourrait donc expliquer les plus basses températures de cristallisation des échantillons synthétisés à T_{iso} ou à $\dot{T}$ élevé. Toutefois, la DSC ne permet pas de conclure clairement quant à l'impact des conditions de synthèse sur l'architecture du PA6 formé, et des analyses complémentaires sont nécessaires pour clarifier ces effets.

A3.3.3 Cristallisation isotherme et anisotherme depuis l'état fondu d'un PA6 synthétisé à 150°C

A3.3.3.1 Vérification de la non-dégradation de l'échantillon

Pour cette campagne, un seul échantillon synthétisé à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ a été utilisé et a subi plusieurs cycles thermiques. Des cristallisations à $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ ont donc été répétées au cours de la campagne (au début, après les six cycles isothermes et à la fin des rampes anisothermes) afin de s'assurer de la stabilité du matériau. La figure A3.6 montre la bonne superposition des thermogrammes DSC de cristallisation avec une enthalpie moyenne de $64,7 \pm 0,5 \text{ J/g}$, ce qui valide la non-dégradation de l'échantillon durant la campagne de cristallisation.

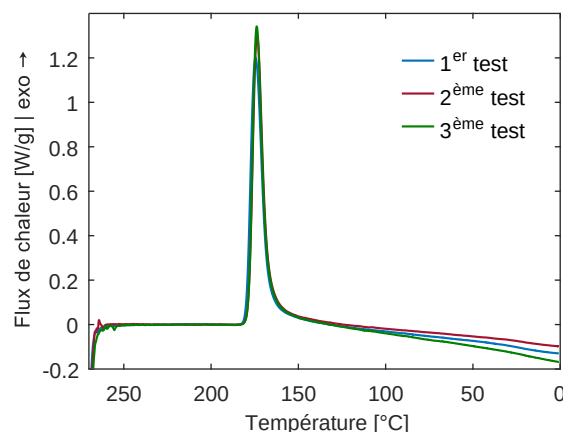


FIGURE A3.6 – Thermogrammes DSC de cristallisation à $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu d'un échantillon synthétisé à 150°C en DSC à plusieurs stades de la campagne de cristallisation

A3.3.3.2 Cycle de cristallisation anisotherme depuis l'état fondu

Les résultats obtenus en cristallisation anisotherme depuis l'état fondu sont regroupés sur la figure A3.7. Il apparaît que plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la cristallisation s'effectue à basse température. L'enthalpie de cristallisation est en moyenne de $67,4 \pm 1,9 \text{ J/g}$ et l'enthalpie de fusion $74,8 \pm 4,6 \text{ J/g}$ avec une température de fusion située à $209,5 \pm 1,4^\circ\text{C}$.

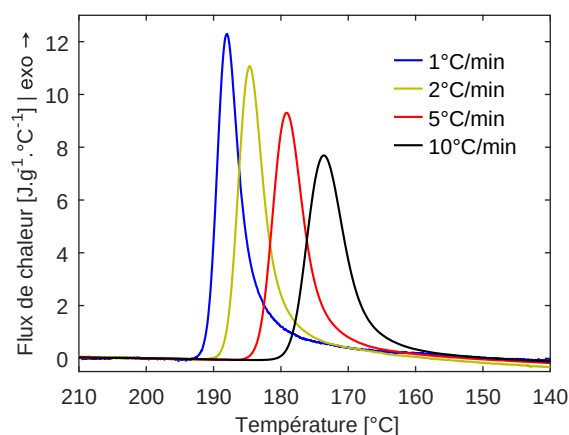


FIGURE A3.7 – Thermogrammes DSC de cristallisation anisotherme depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement $\dot{T}$

La figure A3.8 présente les distributions massiques d'épaisseur de lamelles calculées grâce à l'équation A3.4. Comparée aux résultats obtenus en synthèse (fig. A3.3), la structure cristalline formée est moins épaisse et la distribution est plus large.

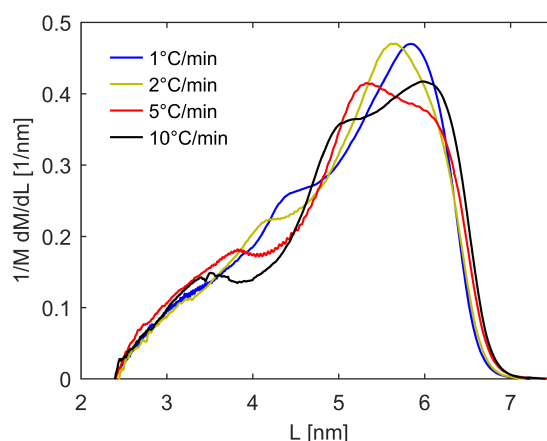


FIGURE A3.8 – Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline obtenue après cristallisation anisotherme depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement

A3.3.3.3 Cycle de cristallisation isotherme depuis l'état fondu

La figure A3.9a présente les thermogrammes DSC obtenus en cristallisation isotherme entre 180 et 190°C (tous les 2°C) et la figure A3.9b les tracés d'Avrami correspondants. Il apparaît que la cristallisation ralentit lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec l'influence du degré de surfusion (section A1.3.2.2). La dissymétrie des pics traduit un ralentissement cinétique en fin de cristallisation, ce qui suggère l'existence d'une cristallisation secondaire. En effet, les tracés d'Avrami présentés sur la figure A3.9b montrent une bilinéarité caractéristique de l'existence de ce second mécanisme [187] qui a déjà été observée sur du PA6 commercial [188, 189]. L'enthalpie de cristallisation est en moyenne de $56,4 \pm 2,2$ J/g et l'enthalpie de fusion $74,7 \pm 3,1$ J/g avec une température de fusion située en moyenne à $209,5 \pm 0,9$ °C.

Les distributions massiques d'épaisseur de lamelles (eq. A3.4) qui ont été formées pendant les

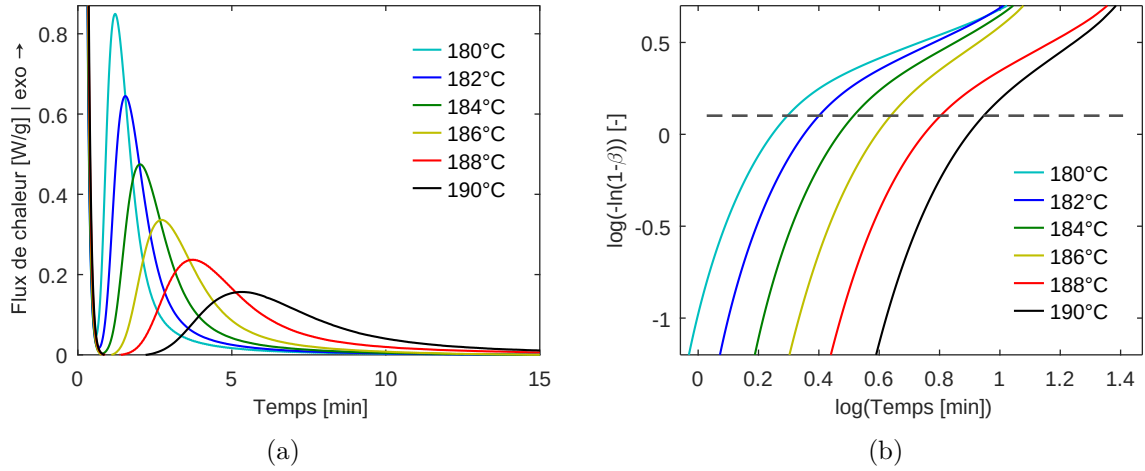


FIGURE A3.9 – Cristallisation isotherme entre 180–190°C depuis l'état fondu d'un échantillon synthétisé à 150°C en DSC (a) thermogrammes DSC et (b) tracés d'Avrami

recristallisations isothermes depuis l'état fondu sont présentées sur la figure A3.10. Les résultats montrent que plus la température d'isotherme est élevée et plus les épaisseurs de lamelles sont grandes. De plus, le même constat qu'en recristallisation anisotherme (fig. A3.10) est établi : la structure cristalline formée est moins épaisse et la distribution est plus large qu'à l'issue de la synthèse (fig. A3.3). La distribution présente par ailleurs une forme multimodale suggérant la présence de plusieurs populations de tailles de lamelles.

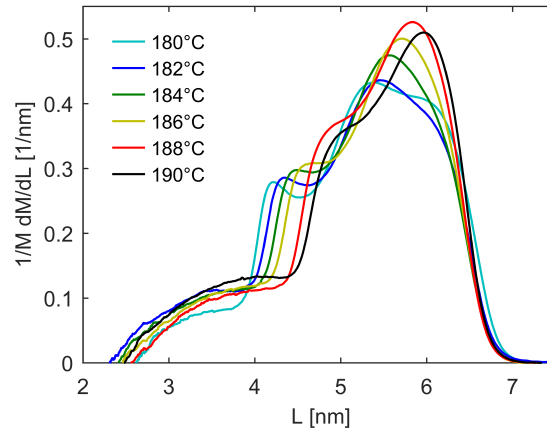


FIGURE A3.10 – Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline obtenue après cristallisation isotherme depuis l'état fondu

La figure A3.11 présente la superposition de la cristallisation depuis l'état fondu sur les seconds pics obtenus en synthèse à la température correspondante (180 et 190°C). Elle montre que la cinétique de cristallisation pendant la synthèse, lorsqu'elle est découplée de la polymérisation, est identique à celle observée depuis l'état fondu.

Toutefois, il faut souligner que la synthèse à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ conduit à une enthalpie de fusion ($\Delta H_m = 72,8 \text{ J/g}$) similaire à celle déterminée après cristallisation depuis l'état fondu alors que la synthèse à $T_{iso} = 190^\circ\text{C}$ n'engendre qu'une cristallisation partielle ($\Delta H_m = 25,7 \pm 10,6 \text{ J/g}$) trois fois inférieure à celle formée depuis l'état fondu.

Les chaînes formées à 190°C peuvent en effet présenter des ramifications dues à l'apparition de

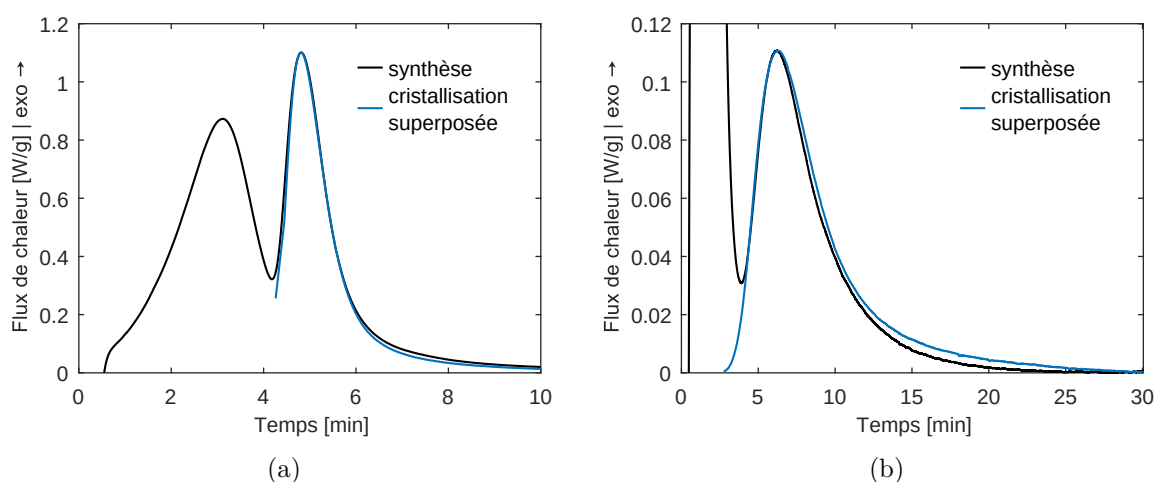


FIGURE A3.11 – Superposition de la cristallisation depuis l'état fondu sur le pic de cristallisation obtenu durant la synthèse à la même température T_{iso} (a) 180°C et (b) 190°C

réactions parasites qui se traduit notamment par une baisse du taux de conversion X_p^∞ (section A3.1.1). Le faible degré de surfusion n'est alors pas suffisant pour permettre la cristallisation de l'ensemble des chaînes (tri de la population) et l'abaissement de la température permet de compléter la phase cristalline formée pendant la synthèse. Le PA6 synthétisé à T_{iso} 190°C n'aurait donc pas la même faculté à cristalliser qu'un échantillon synthétisé à une température favorable de 150°C et recristalliser depuis l'état fondu à 190°C. Cette conclusion est néanmoins à nuancer au vu de l'absence de différences de comportement au refroidissement à -10°C/min depuis l'état fondu entre les deux échantillons (fig. A3.4b). Ainsi, l'environnement de polymérisation est aussi une hypothèse plausible pour expliquer cet écart. Comme pour la section A3.3.2, des analyses complémentaires de l'architecture des chaînes formées seraient nécessaires pour alimenter cette discussion.

A3.4 Conclusion

La caractérisation du PA6 synthétisé *in situ* via DSC (chapitre A2) a permis de mesurer l'impact du couplage entre la polymérisation et la cristallisation sur les propriétés physico-chimiques finales. L'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres A2 et A3 a été regroupé dans le tableau A3.3.

Lorsque la polymérisation est réalisée à une température isotherme au-delà de 190°C, les possibles réactions parasites diminuent le taux de conversion obtenu et impactent la cristallisation qui se déroule alors au refroidissement. Entre 180 et 190°C, la cristallisation étant découplée, elle présente une cinétique comparable à celle obtenue en cristallisation depuis l'état fondu.

À plus basse température, entre 140 et 180°C, l'équilibre entre les cinétiques de polymérisation et de cristallisation permet d'obtenir un taux de conversion maximal et une phase cristalline optimale (taux de cristallinité, épaisseur de lamelles et maille cristalline), supérieure à ce qui peut être atteint lors d'une cristallisation depuis l'état fondu grâce notamment à la meilleure mobilité des chaînes. Une température de synthèse de 150°C représente alors une condition optimale en termes de propriétés finales et de temps de synthèse pour la mise en œuvre de composite à matrice réactive PA6. À 130°C, le très fort couplage entre la cristallisation et la polymérisation impacte le taux de conversion car des espèces réactives sont potentiellement emprisonnées dans les cristaux.

Des analyses des masses moléculaires, de leur distribution et de leur taux de branchements permettraient de compléter la compréhension des interactions entre polymérisation et cristallisation et représente une perspective de cette étude. L'influence des fibres et la rhéocinétique sont étudiées dans le chapitre [C2](#). L'ensemble de ces données expérimentales complète celles du chapitre [A2](#) en vue de la modélisation des phénomènes qui est exposée dans la partie [B](#).

TABLE A3.3 – Enthalpies, températures caractéristiques et taux de conversion des synthèses anisothermes et isothermes

Condition de synthèse		Chaleur totale	Taux de conversion	Température de fusion	Enthalpie de fusion	Enthalpie de cristallisation	Enthalpie de fusion du PA6
		Q_{tot} [J/g]	X_p^∞ [wt. %]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_c^{sub} [J/g]	ΔH_m^{PA6} [J/g]
$\dot{T}$ [°C/min]	0,5	221,3 ± 13,9	93,3 ± 0,4	221,4 ± 1,2	> 75,4 ± 2,9	106,1 ± 14,5	> 80,8 ± 2,9
	1	213,5 ± 2,2	93,4 ± 0,5	221,6 ± 0,4	93,4 ± 4,5	98,2 ± 4,7	100,0 ± 4,5
	2	200,1 ± 10,5	93,5 ± 0,4	219,7 ± 0,2	85,8 ± 4,9	84,5 ± 11,3	91,7 ± 4,9
	5 (double)	161,0	93,6	215,3	46,1	45,3 ± 4,1	49,2
	5 (simple)	116,4 ± 5,0	93,3	-	0 ^a	1,1 ± 6,5	0 ^a
	10	116,9 ± 1,4	92,9 ± 0,3	-	0 ^a	2,1 ± 4,4	0 ^a
T_{iso} [°C]	130	196,3 ± 11,1	91,8 ± 0,1	217,9	95,7	82,9 ± 11,8	104,2
	140	205,6 ± 14,5	93,8 ± 0,6	218,9	100,0	89,8 ± 15,1	106,6
	150	219,8 ± 3,3	94,3 ± 1,2	220,2	100,6	103,3 ± 5,3	106,7
	160	211,9 ± 1,8	94,8 ± 0,5	218,5	93,0	94,8 ± 4,5	98,1
	170	198,4 ± 8,3	94,9 ± 1,1	215,2	81,0	81,2 ± 9,3	85,4
	180	194,7 ± 6,3	96,7 ± 0,1	215,6	72,8	75,2 ± 7,6	75,3
	190	142,3 ± 10,1	95,8 ± 0,6	214,7 ^b	24,0 ± 10,9 ^c	24,0 ± 10,9	26,8 ± 10,6
	200	121,7 ± 4,5	94,6 ± 0,7	202,2 ^b	0 ^a	4,8 ± 6,1	0 ^a

^a puisqu'aucune cristallisation ne se produit pendant la synthèse^b la phase cristalline a été complétée au refroidissement avant la fusion^c obtenu en séparant les pics sur l'isotherme

Partie B

Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation

État de l'art de la modélisation de la synthèse du PA6

Sommaire

B1.1	Modélisation de la polymérisation anionique du PA6	72
B1.1.1	Modèles mécanistiques	72
B1.1.2	Modèles globaux semi-empiriques	73
B1.2	Modélisation de la cristallisation pendant la synthèse du PA6	74
B1.2.1	Modélisation à l'échelle microscopique	75
B1.2.2	Modèles globaux de la cristallisation depuis l'état fondu	75
B1.2.3	Modèles utilisés pour décrire la cristallisation pendant la synthèse du PA6	77
B1.2.4	Couplage de cristallisation primaire/secondaire	78
B1.3	Couplage polymérisation/cristallisation	79
B1.4	Conclusion	81

Introduction

La modélisation de la synthèse anionique du PA6 permet de prédire les cinétiques de polymérisation et cristallisation selon le cycle thermique appliqué et donc les temps de réaction, l'exothermie libérée et les propriétés physico-chimiques finales du matériau. Les paramètres des modèles décrivant les phénomènes sont ajustés par méthode des moindres carrés sur des données expérimentales obtenues en réacteur adiabatique (section A1.4.4.2) ou par DSC (section A1.4.4.3). Une fois les modèles identifiés, ils peuvent être intégrés dans une simulation globale du procédé de fabrication de composite thermoplastique par voie liquide réactive, afin d'optimiser les conditions de mise en œuvre.

Ce chapitre présente l'état de l'art de la modélisation de la synthèse anionique du PA6 et fait écho au chapitre A1 dans lequel ces phénomènes sont détaillés. La modélisation implique l'utilisation de trois modèles : (i) un premier décrit la polymérisation découplée, (ii) un deuxième est lié à la cristallisation qui se produit pendant la synthèse et (iii) un dernier définit le couplage des deux phénomènes.

B1.1 Modélisation de la polymérisation anionique du PA6

La cinétique de polymérisation anionique du PA6 à partir de l' ε -CL a été modélisée dès le milieu des années 1960 grâce à des modèles mécanistiques [22, 28–32] ou semi-empiriques [12, 24, 27, 31, 33, 35, 190, 191].

À noter que dans la littérature, les modèles cinétiques de polymérisation peuvent être exprimés en fonction de la dérivée de la concentration en monomère $[M]$ ou en fonction de la cinétique α . L'équation B1.1 présente la dérivée de l'équation A1.26 qui relie $[M]$ et α ,

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} \frac{1}{([M]_0 - [M]_e)} \quad (\text{B1.1})$$

B1.1.1 Modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques [22, 28–32] sont basés sur les constantes de réaction k_i de chaque étape (initiation et propagation, eqs. A1.3 à A1.6) pour décrire la polymérisation. Reimschuessel [30] a proposé le modèle présenté dans l'équation B1.2 où $[\sigma]$ représente la concentration en chaîne PA6 ($[\sigma] = \sum_{n=1}^{\infty} [\sigma_n]$). Il pose comme hypothèse que les concentrations en anion imide et polyamide sont faibles à tout instant et peuvent être négligées.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2'[\sigma][C] \left(\frac{1 + \frac{k_2}{k_3'}[M]_e}{1 + \frac{k_2}{k_3'}[M]} - \frac{[M]_e}{[M]} \right) \quad (\text{B1.2})$$

L'étape d'initiation (eq. A1.2) représentée par les constantes de réaction k_1 et k_1' n'est pas prise en compte dans l'équation B1.2, ce qui sous-entend que l'activateur n'a pas d'influence sur la cinétique de polymérisation. Or il a été montré dans la section A1.2.3 que la cinétique de polymérisation dépend notamment de la nature chimique de l'activateur, qui peut induire une période d'induction.

D'autres auteurs [22, 31, 32] ont proposé des améliorations à ce modèle. Cependant la principale limite des modèles mécanistiques est que les réactions parasites décrites dans la section A1.2.2.3 ne sont pas considérées, car leur grand nombre multiplie la complexité des équations.

B1.1.2 Modèles globaux semi-empiriques

Les modèles globaux semi-empiriques décrivent phénoménologiquement la polymérisation sans tenir compte de chaque réaction individuellement avec leur constante k_i associée. Wittmer [27] propose l'équation différentielle B1.3 avec une dépendance d'ordre 1 à la concentration en monomère et une thermodépendance de type Arrhénius. Elle a été identifiée par méthode inverse sur une base de données expérimentales obtenue en réacteur adiabatique, *i.e.* en condition anisotherme (section A1.4.4.2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0(1 - \alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{B1.3})$$

Avec :

$$A_0 = k_0[A]_0[C]_0 \quad (\text{B1.4})$$

Dans les équations B1.3 et B1.4 A_0 [s^{-1}] est un facteur pré-exponentiel, $[A]_0$ et $[C]_0$ [mol/L] désignent les concentrations initiales d'activateur et de catalyseur respectivement, E_a [J/mol] correspond à l'énergie d'activation de la polymérisation et R [J/mol.K] est la constante universelle des gaz parfaits.

Malkin *et al.* [33–35] ont complété le modèle de Wittmer avec le terme $(1 + B_0\alpha)$ qui décrit un phénomène d'autocatalyse réactionnelle. Celui-ci est différent de l'autocatalyse induite par l'exothermie présentée section A1.4.2 et est attribué au fait que la croissance des chaînes PA6 se fait par consommation du ε -CL et par regroupement de chaînes entre elles. Ce modèle (eq. B1.5) a été identifié sur des données obtenues en réacteur adiabatique (condition anisotherme).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0(1 - \alpha)(1 + B_0\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{B1.5})$$

Avec :

$$\begin{cases} A_0 = k \frac{[A][C]}{[M]_0} \\ B_0 = \frac{m}{([A][C])^{1/2}} \end{cases} \quad (\text{B1.6})$$

Dans les équations B1.5 et B1.6, B_0 [-] est un facteur relatif à l'autocatalyse réactionnelle, m [mol/L] est une constante caractérisant le degré d'autocatalyse et k [L/mol.s] est un facteur pré-exponentiel permettant de pondérer l'efficacité des activateurs en début de polymérisation. Dans la littérature, ce modèle a été repris par Davé *et al.* pour simuler des données obtenues en réacteur adiabatique [20] et par Malkin *et al.* [12, 24] pour des données obtenues en DSC sur des synthèses isothermes.

Camargo *et al.* [15, 38] ont suggéré une dépendance d'ordre n_p [-] à la concentration en monomère (eq. B1.7) pour simuler leurs résultats obtenus en réacteur adiabatique (condition anisotherme).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0(1 - \alpha)^{n_p}(1 + B_0\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{B1.7})$$

Ce modèle a été utilisé par plusieurs auteurs [13, 39, 40, 69, 170, 192, 193] pour décrire la polymérisation en réacteur adiabatique (condition anisotherme). Récemment Teuwen *et al.* [170] ont reporté que B_0 dépend de la température initiale de réaction et qu'il inclurait l'effet de la cristallisation et les réactions parasites en plus de l'autocatalyse réactionnelle.

Lin *et al.* [31] ont proposé une dépendance de B_0 à l'avancement de la réaction α (eq. B1.8), avec B [-] un paramètre autocatalytique.

$$B_0(\alpha) = \frac{B}{1 - B\alpha} \quad (\text{B1.8})$$

Injectée dans l'équation B1.7, cela donne l'équation B1.9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0(1 - \alpha)^{n_p} \left(1 + \frac{B}{1 - B\alpha} \alpha \right) \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{B1.9})$$

Enfin, Teuwen *et al.* [21, 170] ont suggéré et validé l'utilisation du modèle de Kamal-Sourour [190, 191], basé sur des mécanismes réactionnels catalytique et auto-catalytique des résines thermodurcissables. Il est décrit par l'équation B1.10, où m_p et n_p [-] sont des ordres partiels de réaction ($m_p + n_p = \text{ordre de la réaction}$) et k_1 et k_2 [s⁻¹] des constantes apparentes de vitesse pour une réaction catalysée et autocatalysée respectivement, définies par une équation de type Arrhenius.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^{m_p})(1 - \alpha)^{n_p} \quad (\text{B1.10})$$

$$\text{Avec : } k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_{a,i}}{RT} \right) \quad (\text{B1.11})$$

Cette proposition a été validée par Russo *et al.* [192] pour simuler leurs données expérimentales obtenues lors de polymérisation rapide en réacteur adiabatique et par Taki *et al.* [172] avec des données obtenues en DSC et découplées à l'aide de deux gaussiennes asymétriques attribuées respectivement à la polymérisation et à la cristallisation (section A1.4.4.3).

B1.2 Modélisation de la cristallisation pendant la synthèse du PA6

Il a été montré dans la partie A que la cristallisation des chaînes peut intervenir en simultané de leur polymérisation. C'est pourquoi la cinétique de cristallisation doit aussi être prise en compte dans la modélisation globale de la synthèse anionique du PA6. Généralement, le mécanisme de cristallisation durant la synthèse anionique du PA6 est apparenté à celui de la cristallisation depuis l'état fondu (section A1.3.2.2), dont les modèles classiques sont décrits en premier lieu. Malkin *et al.* ont ensuite proposé un nouveau modèle de cristallisation depuis l'état fondu pour l'appliquer sur la cristallisation se produisant pendant la synthèse du PA6.

Il est important de souligner que dans la littérature, les modèles cinétiques de cristallisation peuvent être exprimés en fonction de la dérivée du taux de cristallinité X_c ou en fonction de la dérivée du degré de cristallisation β . L'équation B1.12 présente la dérivée de l'équation A1.27 qui relie X_c et β . Une attention particulière doit être portée lors de la lecture de la littérature, dont la nomenclature diffère selon les références.

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{dX_c}{dt} \frac{1}{X_c^\infty} \quad (\text{B1.12})$$

B1.2.1 Modélisation à l'échelle microscopique

La cristallisation depuis l'état fondu est décomposée en deux étapes, la germination et la croissance cristalline, dont les mécanismes ont été décrits dans la section A1.3.2.2. Chacune de ces étapes suit sa propre cinétique thermodépendante. Hoffman et Lauritzen [116, 194] ont proposé de décrire la vitesse de germination I [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] selon l'équation B1.13 dans le cas d'une germination sporadique (section A1.3.2.2), où I_0 [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] est une constante dépendante de la masse moléculaire, U^* [J/mol] correspond à l'énergie d'activation de la mobilité d'une chaîne de polymère dans le fondu (≈ 6300 J/mol) et $T_\infty = T_g - 30$ [K] est la température en-dessous de laquelle aucun mouvement macromoléculaire n'est possible. K_i [K^2] est une constante généralement décrite selon $K_i = n\sigma_e\sigma^2/\Delta H_{m,v}^2$, n [-] est la constante d'Avrami (section B1.2.2), σ_e et σ [J/m²] sont respectivement les énergies de surface de repliement (faces supérieure et inférieure de la lamelle cristalline) et d'interface cristal/fondu latérale (fig. A1.13a) et $\Delta H_{m,v}^{100\%}$ [J/m³] est l'enthalpie de fusion par unité de volume. f est un facteur correctif traduisant la variation de $\Delta H_{m,v}^{100\%}$ lorsque la surfusion est élevée (eq. B1.14).

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_i T_m^{02}}{T(T - T_m^0)^2 f^2}\right) \quad (\text{B1.13})$$

$$f = \frac{2T}{T_m^0 + T} \quad (\text{B1.14})$$

De manière analogue, la vitesse de croissance cristalline G [m/s] d'un sphérolite peut être modélisée par l'équation B1.15 [116, 194], où G_0 [m/s] est une constante dépendante de la masse moléculaire, K_g [K^2] est une constante caractérisant le régime de croissance (fig. A1.13) et f est un facteur correctif (eq. B1.14). K_g est généralement décrit selon $K_g = nb\sigma_e\sigma/\Delta H_{m,v}$, où b [m] est l'épaisseur de la nouvelle couche formée (fig. A1.13a).

$$G(T) = G_0 \underbrace{\exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right)}_{\text{Diffusion}} \underbrace{\exp\left(-\frac{K_g}{T(T_m^0 - T)f}\right)}_{\text{Germination}} \quad (\text{B1.15})$$

La courbe représentant la thermodépendance de $G(T)$ telle que proposé par Hoffman-Lauritzen (eq. B1.15) décrit une forme gaussienne car elle tient compte de la compétition entre la diffusion des chaînes (première exponentielle) et la germination (seconde exponentielle). Il a en effet été montré dans la section A1.4.2 qu'au voisinage de T_∞ , le matériau étant à l'état vitreux, la diffusion des chaînes dans le fondu est freinée ; les chaînes ne peuvent alors plus se déposer en surface d'une lamelle cristalline. Au voisinage de T_m^0 la surfusion est faible, ce qui nuit thermodynamiquement au dépôt de germes à la surface d'une lamelle cristalline.

B1.2.2 Modèles globaux de la cristallisation depuis l'état fondu

Une autre approche de la modélisation de la cristallisation consiste à décrire globalement l'évolution de la fraction cristallisée au cours du temps. Le modèle d'Avrami [195, 196], basé sur les travaux probabilistes de Kolmogorov et Evans, permet de décrire les cristallisations isothermes avec l'équation B1.16, avec K_A [s^{-n}] la constante d'Avrami fonction de la température et n [-] l'exposant d'Avrami caractéristique du type de germination et de la géométrie des entités formées (tableau B1.1). Avrami pose comme hypothèse que les germes potentiels sont répartis uniformément dans le volume du matériau considéré constant. Les germes ont une probabilité

d'activation q [s⁻¹] thermodépendante qui définit l'instant où leur croissance est enclenchée. Celle-ci s'effectue à une vitesse de croissance cristalline G [m/s] thermodépendante jusqu'à la rencontre avec une autre entité cristalline en croissance. Un germe disparaît donc soit par son activation, soit par absorption par une autre entité cristalline en cours de croissance (le germe ne peut plus être activé dans ce cas).

$$\beta(t) = 1 - \exp(-K_A(T)t^n) \quad (\text{B1.16})$$

 TABLE B1.1 – Valeurs de l'exposant d'Avrami n [99]

	Germination instantanée	Germination sporadique
Sphérolite (3D)	3	4
Disque (2D)	2	3
Bâtonnet (1D)	1	2

Il a été défini dans la section A1.3.2.2 les notions de germination instantanée et sporadique. Toutefois, la réalité se situe généralement entre ces deux cas extrêmes, c'est pourquoi Okui *et al.* [134] ont proposé d'établir une relation de proportionnalité entre la constante de vitesse globale K_A et les vitesses de germination I et de croissance cristalline G (section B1.2.1) suivant l'équation B1.17. Dans l'équation B1.17 c [-] désigne un facteur de contribution tel que $c = 0$ correspond à une germination 100% instantanée et $c = 1$ à une germination 100% sporadique, et m définit la dimension de l'entité formée (d'où $c + m = n$).

$$K_A \propto I^c G^m \quad (\text{B1.17})$$

Ozawa [197] a ensuite généralisé le modèle isotherme d'Avrami pour un refroidissement à vitesse $\dot{T}$ [K/s] constante selon l'équation B1.18. Il suppose que les thermodépendances de la vitesse de croissance cristalline G et de la probabilité d'activation q d'un germe sont les mêmes ($G(T)/q(T) = cst$).

$$\beta(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_o(T)}{|\dot{T}|^n}\right) \quad (\text{B1.18})$$

La constante d'Ozawa K_O [Kⁿ/sⁿ] qui est fonction de la température est relié à K_A par l'équation B1.19.

$$K_A(T) = \left(-\frac{d}{dT} K_o^{1/n}(T)\right)^n \quad (\text{B1.19})$$

Enfin, Nakamura *et al.* [198, 199] ont supposé qu'un refroidissement quelconque est assimilable à une série d'isothermes. Ils ont ainsi généralisé le modèle isotherme d'Avrami selon l'équation B1.20 afin qu'elle puisse être utilisée pour la simulation de conditions anisothermes.

$$\beta(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K_N(T(\theta)) d\theta\right)^n\right) \quad (\text{B1.20})$$

La constante de Nakamura K_N [s⁻¹] qui est fonction de la température est reliée à K_A par l'équation B1.21.

$$K_A(T) = K_N(T)^n \quad (\text{B1.21})$$

Le modèle de Nakamura peut s'utiliser sous sa forme différentielle proposée par Patel *et al.* [200] (eq. B1.22).

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \beta)nK_N(T) \ln \left(\frac{1}{1 - \beta} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{B1.22})$$

B1.2.3 Modèles utilisés pour décrire la cristallisation pendant la synthèse du PA6

Malkin *et al.* [12, 24, 36, 37, 201] ont proposé un nouveau modèle de cristallisation isotherme en s'inspirant des modèles globaux de polymérisation. Ils décrivent la cristallisation comme une somme de deux termes relatifs à la germination et à la croissance des germes respectivement.

Le modèle se présente sous forme d'une équation différentielle avec un terme autocatalytique (eq. B1.24). L'effet autocatalytique se justifie par la prise en compte de la surface sur laquelle les cristaux croissent (sans tenir compte des collisions). Ce comportement autocatalytique permet de mieux représenter la fin de cristallisation même s'il est plutôt admis dans la littérature que les écarts des modèles sont imputables à l'existence d'une cristallisation secondaire non prise en compte [202, 203] (section B1.2.4).

$$\frac{dX_c}{dt} = K_M(T)(X_c^\infty(T) - X_c)(1 + C_0X_c) \quad (\text{B1.23})$$

Soit en fonction de la cinétique de cristallisation $\dot{\beta}$:

$$\frac{d\beta}{dt} = K_M(T)(1 - \beta)(1 + C_0X_c^\infty(T)\beta) \quad (\text{B1.24})$$

Avec K_M [s⁻¹] la constante de Malkin et C_0 [-] un facteur caractérisant l'autocatalyse de la cristallisation (analogue à B_0 dans l'équation de polymérisation B1.5). La solution X_c se présente sous la forme de l'équation B1.25.

$$X_c(t) = 1 - \frac{1 + C_0}{C_0 + \exp((1 + C_0)K_M t)} X_c^\infty(T) \quad (\text{B1.25})$$

Ce qui équivaut à l'équation B1.26 en fonction du degré de cristallisation β .

$$\beta(t) = 1 - \frac{1 + C_0}{C_0 + \exp((1 + C_0)K_M(T)t)} \quad (\text{B1.26})$$

Ce modèle a été validé avec des analyses de la cristallisation isotherme en DSC depuis l'état fondu du PE, du PET, du PP, de l'oxyde de polypropylène et du polyuréthane et de la cristallisation obtenue pendant la synthèse anionique du PA6 lorsqu'elle est totalement découplée de la polymérisation (à T_{iso} entre 180–192°C).

Pour pouvoir appliquer le modèle dans le cas d'une cristallisation anisotherme, Malkin *et al.* [36, 37, 201] l'ont généralisé en ajoutant les thermodépendances à K_M et X_c^∞ (fig. A1.17a). K_M prend la forme d'une gaussienne et s'écrit selon l'équation B1.27, où k_0 [s⁻¹] est une constante, ψ [K] un facteur relié à l'enthalpie libre de formation d'un germe critique et E_D [J/mol] est l'énergie

d'activation de la diffusion de la phase amorphe vers l'interface cristalline. La thermodépendance de C_0 est considérée négligeable comparée à celle de K_M ; C_0 est donc une constante.

$$K_M(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\psi T_m^0}{T(T_m^0 - T)}\right) \quad (\text{B1.27})$$

Malkin *et al.* [37] ont validé cette forme généralisée en simulant la cristallisation qui se produit au refroidissement de plaque PA6 obtenue par polymérisation anionique à haute température (pas de cristallisation). Le suivi est réalisé par méthode inverse en mesurant l'évolution de la température (comme pour les synthèses en réacteur adiabatique section A1.4.4.2).

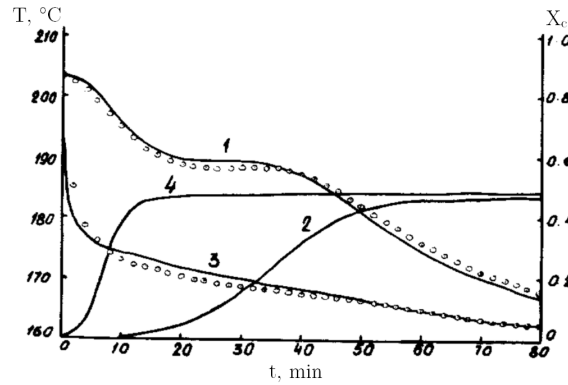


FIGURE B1.1 – Données expérimentales (O) et simulées (—) de l'évolution de la température (1, 3) et de X_c (2, 4) au centre (1, 2) et aux bords (3,4) d'une plaque PA6 trempée à 160°C [37]

Lee *et al.* [40], sur un raisonnement analogue à Malkin *et al.* (somme des deux termes liés à la germination et croissance), ont proposé un autre modèle s'écrivant selon l'équation B1.28. Ils posent comme hypothèses que la vitesse de germination est négligeable par rapport à la vitesse de croissance des cristaux, que la germination est hétérogène et que la croissance des cristaux forme des sphérolites.

$$\frac{dX_c}{dt} = K_M(T)(X_c)^{2/3}(X_c^\infty(T) - X_c) \quad (\text{B1.28})$$

Soit en fonction de la cinétique de cristallisation $\dot{\beta}$:

$$\frac{d\beta}{dt} = K_M(T)(X_c^\infty(T)\beta)^{2/3}(1 - \beta) \quad (\text{B1.29})$$

Ce modèle a été validé sur des synthèses adiabatiques du PA6 où la cristallisation s'y produit dans des conditions anisothermes.

B1.2.4 Couplage de cristallisation primaire/secondaire

L'ensemble des modèles de cristallisation présentés dans les sections B1.2.1 à B1.2.3 considèrent uniquement la cristallisation primaire. Pour prendre en compte la cristallisation secondaire (section A1.3.2.2), la littérature propose différents couplages, dont ceux de Velisaris et Hillier détaillés ici.

Velisaris et Saferis [204], complété par la suite par Cebe [205], ont proposé une somme pondérée de deux Avrami (eq. B1.16) pour décrire la cristallisation primaire ($i = 1$) et secondaire ($i = 2$) selon les équations B1.30 et B1.31, où w_i sont les coefficients de pondération avec $w_1 + w_2 = 1$.

$$\beta(t) = \sum_{i=1}^2 w_i \beta_i(t) \quad (\text{B1.30})$$

$$\beta_i(t) = 1 - \exp(-K_{A,i}(T)t^{n_i}) \quad (\text{B1.31})$$

La figure B1.2 présente les résultats du couplage de Velisaris, en termes de taux de cristallinité X_c .

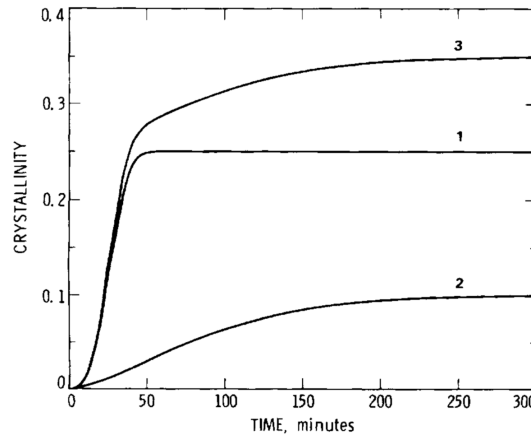


FIGURE B1.2 – Couplage de Velisaris (eq. B1.30) avec (1) la cristallisation primaire ($w_1\beta_1X_c^\infty$), (2) la cristallisation secondaire ($w_2\beta_2X_c^\infty$) et (3) la cristallisation globale (βX_c^∞) [205]

Ce couplage considère que les deux mécanismes se produisent en parallèle ; ainsi la cristallisation secondaire démarre en même temps que la cristallisation primaire. Or dans la littérature, la cristallisation secondaire est supposée correspondre à une cristallisation des zones amorphes interlamellaires et/ou à un perfectionnement/épaississement des lamelles cristallines (section A1.3.2.2). La cristallisation primaire représente donc une condition nécessaire à la cristallisation secondaire. Pour tenir compte de cette dépendance, Hillier [206] a proposé le couplage présenté équation B1.32.

$$\beta(t) = w_1\beta_1(t) - w_2 \int_0^t \beta_1(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta_2(t - \theta) d\theta \quad (\text{B1.32})$$

Ici le second mécanisme est dépendant du premier mécanisme car le second terme complète au temps t un élément qui était cristallisé au temps θ . La figure B1.3 présente la forme des résultats avec le couplage d'Hillier.

B1.3 Couplage polymérisation/cristallisation

Afin de décrire le couplage entre la polymérisation du PA6 et sa cristallisation, le flux global de chaleur ϕ [W/g] dégagé a été défini comme la somme des flux de chaleur dégagés par la polymérisation ϕ_p et par la cristallisation ϕ_c selon l'équation B1.33.

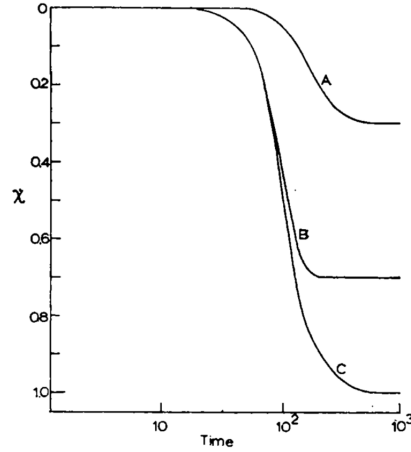


FIGURE B1.3 – Couplage d'Hillier (eq. B1.32) avec (A) la cristallisation secondaire ($\beta - w_1\beta_1$) (B) la cristallisation primaire ($w_1\beta_1$) et (C) la cristallisation globale (β) [206]

$$\phi(t) = \phi_p(t) + \phi_c(t) \quad (\text{B1.33})$$

Par simplification, Taki *et al.* [172] ont considéré que la polymérisation et la cristallisation se produisaient en parallèle et de manière indépendante. Le flux global de chaleur ϕ dégagé pendant la synthèse du PA6 est alors une simple somme des modèles de polymérisation et de cristallisation telle que décrit par l'équation B1.34.

$$\phi(t) = \Delta H_p^{100\%} \frac{d\alpha}{dt} + \Delta H_c^{100\%} \frac{dX_c}{dt} \quad (\text{B1.34})$$

Cette simplification est toutefois aberrante physiquement puisque la polymérisation est nécessaire à la cristallisation [24]. Pour rendre compte de ce couplage, Malkin *et al.* [12, 24] ont proposé que le second terme lié à la cristallisation dépende du degré d'avancement α atteint (eq. B1.35).

Ce couplage suppose que la polymérisation et la cristallisation démarrent ensemble dès le début et qu'elles se produisent simultanément : la phase polymérisée à chaque instant de la réaction contribue alors à la cristallisation globale en cours. De plus, elle suppose que la cristallisation n'influence pas la polymérisation bien que cette possibilité ait été évoquée pour les basses températures de synthèse dans la littérature (section A1.3.2.3). Dans l'équation B1.35, $\Delta H_p^{100\%}$ et $\Delta H_c^{100\%}$ [J/g] sont les enthalpies totales de polymérisation et cristallisation respectivement.

$$\phi(t) = \Delta H_p^{100\%} \frac{d\alpha}{dt} + \Delta H_c^{100\%} \frac{dX_c}{dt} \alpha(t) \quad (\text{B1.35})$$

L'équation B1.35 peut être écrite de façon équivalente en fonction de la cinétique de cristallisation $\dot{\beta}$ selon l'équation B1.36.

$$\phi(t) = \Delta H_p^{100\%} \frac{d\alpha}{dt} + \Delta H_c^{100\%} X_c^\infty(T) \frac{d\beta}{dt} \alpha(t) \quad (\text{B1.36})$$

La figure B1.4 présente la comparaison des simulations avec des synthèses adiabatiques. Ce couplage permet une bonne prédiction des cinétiques de polymérisation et de cristallisation par l'intermédiaire de l'élévation de la température du milieu réactif. Cette équation a été utilisée par Lee *et al.* [40] et Teuwen *et al.* [21] pour des synthèses adiabatiques.

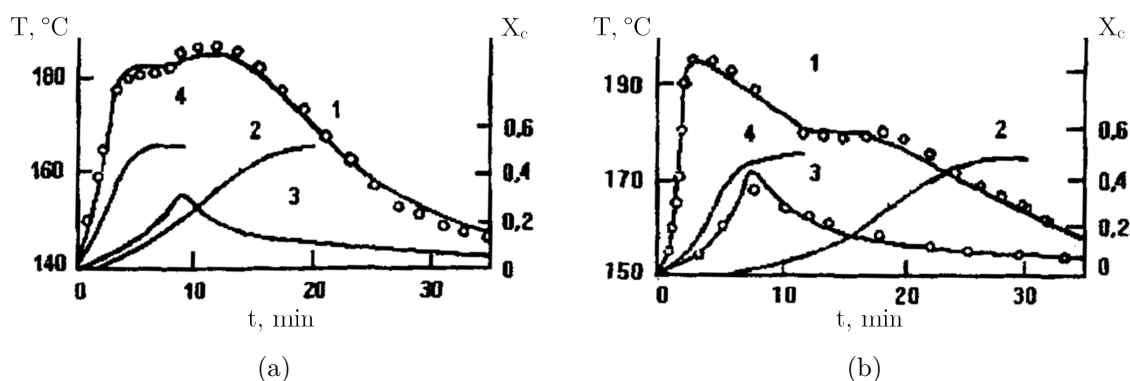


FIGURE B1.4 – Données expérimentales (○) et simulées (—) de l'évolution de la température (1, 3) et de X_c (2, 4) au centre (1, 2) et aux bords (3,4) d'une plaque de système réactif avec une température de surface de (a) 140°C et (b) 150°C [145]

B1.4 Conclusion

Dans la littérature, la modélisation de la synthèse du PA6 depuis l' ϵ -CL a été essentiellement effectuée grâce à trois modèles globaux semi-empiriques. La polymérisation est généralement considérée comme une réaction d'ordre n_p et autocatalytique. Aucun modèle de cristallisation n'a été spécifiquement proposé pour décrire les mécanismes se produisant pendant la synthèse du PA6. Par simplification, ils sont assimilés à ceux de la cristallisation depuis l'état fondu et sont décrits à l'aide des modèles proposés pour ce cas. Le seul couplage remarquable de la polymérisation et de la cristallisation, proposé par Malkin *et al.*, fait intervenir le degré d'avancement α dans le terme décrivant la cristallisation.

Cet état de l'art permet de constater que de nombreux travaux existent sur le modèle de polymérisation et de cristallisation mais que peu d'études ont porté sur le couplage des deux phénomènes. La littérature sur le couplage des cristallisations primaire et secondaire pourra être source d'inspiration dans le cas du couplage entre la polymérisation et la cristallisation du PA6. Il est de plus important de souligner que la plupart des travaux se basent sur des données obtenues en réacteur adiabatique (section A1.4.4.2), ce qui impose la simulation du système après implémentation du couplage et une identification par analyse inverse.

Le chapitre B2 porte alors sur la mise en application de ces modèles sur les résultats cinétiques obtenus en DSC dans le chapitre A2.

Modélisation de la synthèse du PA6

Sommaire

B2.1	Démarche numérique de la modélisation	84
B2.1.1	Optimisation numérique des paramètres de modèle	84
B2.1.2	Étude de sensibilité aux paramètres	85
B2.2	Modélisation de la polymérisation isotherme découplée	85
B2.2.1	Évaluation des modèles de polymérisation	85
B2.2.2	Choix du modèle de Malkin-Camargo	86
B2.3	Modélisation de la cristallisation isotherme depuis l'état fondu	87
B2.3.1	Évaluation des modèles de cristallisation primaire	88
B2.3.2	Évaluation des couplages de cristallisations primaire et secondaire	89
B2.3.3	Choix du modèle de Nakamura-Hoffman-Lauritzen	89
B2.4	Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation	92
B2.4.1	Modélisation des enthalpies de polymérisation/cristallisation	93
B2.4.2	Évaluation du couplage de Malkin	94
B2.4.3	Adaptation de la formulation d'Hillier au couplage de la polymérisation et de la cristallisation	96
B2.4.4	Ajout d'un facteur correctif	98
B2.5	Continuité du modèle en conditions anisothermes	102
B2.5.1	Simulation du modèle de polymérisation en conditions anisothermes	102
B2.5.2	Simulation du couplage en conditions anisothermes	103
B2.6	Diagrammes Temps-Température-Transformation	104
B2.7	Conclusion	106

Introduction

Grâce à la base de données expérimentale présentée dans la partie A, une modélisation des phénomènes a été développée pour prédire la synthèse du PA6 et fait l'objet de ce chapitre. Pour cela, le modèle combine au travers d'une équation de couplage un modèle de polymérisation et un modèle de cristallisation.

Les modèles de la littérature détaillés dans le chapitre B1 sont tout d'abord évalués et comparés aux courbes DSC obtenues pendant les synthèses isothermes. Une nouvelle formulation du couplage entre la polymérisation et la cristallisation est alors présentée. La dizaine de paramètres qu'il contient est identifiée par étape afin d'être pertinent par rapport aux phénomènes physiques décrits dans la partie A. La continuité du modèle sur les synthèses anisothermes est ensuite évaluée. Le modèle développé a alors permis de tracer les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) de la synthèse anionique du PA6 depuis l' ϵ -caprolactame, présentés en fin de chapitre.

B2.1 Démarche numérique de la modélisation

B2.1.1 Optimisation numérique des paramètres de modèle

L'identification des paramètres d'un modèle a été réalisée grâce à une optimisation par une méthode des moindres carrés visant à minimiser les écarts entre les données expérimentales et la simulation numérique par le biais d'une fonction objectif f (ou fonction coût). Pour une condition de synthèse j , la fonction objectif f_j est définie comme la norme euclidienne des erreurs absolues normalisée par le nombre de points de mesure N_m [-] selon l'équation B2.1, dans laquelle Y correspondant à α , β ou γ ou leur fonction dérivée selon l'étude et x le jeu de paramètres du modèle.

$$f_j(x) = \sqrt{\frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \left(\frac{Y_{j,i}^{exp} - Y_{j,i}^{sim}(x)}{\max(Y_j^{exp})} \right)^2} \quad (\text{B2.1})$$

Afin de rendre compte de la thermodépendance des phénomènes, l'identification des paramètres a systématiquement été réalisée sur plusieurs conditions de synthèse j simultanément. Une fonction objectif globale f_{tot} a donc été définie comme la somme des fonctions objectifs f_j et moyennée par le nombre de conditions considérées N_c [-] selon l'équation B2.2. De manière analogue, la fonction objectif globale f'_{tot} est définie comme la somme des fonctions objectifs f'_j des courbes en dérivée $\dot{Y}$ ($\dot{\alpha}$, $\dot{\beta}$ ou $\dot{\gamma}$).

$$f_{tot}(x) = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} f_j(x) \quad (\text{B2.2})$$

La normalisation par N_m est de ce fait nécessaire dans l'équation B2.1 pour que chaque condition expérimentale ait le même poids puisque f_{tot} en inclut plusieurs (N_c). En effet, les synthèses à $T_{iso} = 130^\circ\text{C}$ ont duré plus de 2 heures et contiennent plus de points de mesure qu'à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ où la synthèse se termine en 5 minutes. La normalisation par $\max(\dot{Y}_j^{exp})$ est nécessaire puisque tous les essais n'ont pas atteint la même valeur maximale de dérivée.

L'optimisation numérique a alors été réalisée sous MATLAB[®] grâce à la fonction « fmincon » avec l'algorithme « interior-point », avec des bornes sur les paramètres (choisis grâce aux valeurs

de la littérature) et, selon les cas de figure, avec des contraintes entre les paramètres. Dans ces travaux, l'identification a été réalisée sur les courbes sigmoïdes α , β ou γ , car de meilleurs résultats ont été obtenus comparé à l'optimisation sur les cinétiques $\dot{\alpha}$, $\dot{\beta}$ et $\dot{\gamma}$.

De plus, l'identification des paramètres est sensible aux valeurs initiales puisque plusieurs minimums locaux peuvent exister. Les optimisations ont donc été réalisées plusieurs fois avec un vecteur d'entrée aléatoire afin d'obtenir des résultats représentatifs.

B2.1.2 Étude de sensibilité aux paramètres

Une étude de la sensibilité a été réalisée lors de chaque identification. Elle permet de déterminer les paramètres les plus influents de chaque modèle. L'erreur absolue Δ a ainsi été calculée selon l'équation B2.3 en perturbant chaque paramètre x_i d'un modèle d'une variation ε de 1 % [175]. Si l'erreur $\Delta_{x_i} > 0$, alors la perturbation ε sur le paramètre x_i correspond à une avance par rapport à la courbe de référence obtenue par optimisation et $\Delta_{x_i} < 0$ correspond à un retard.

$$\Delta_{x_i} = Y^{sim}(x_i(1 + \varepsilon)) - Y^{sim}(x_i) \quad (B2.3)$$

L'erreur absolue Δ est ainsi calculée à chaque instant d'un modèle, ce qui permet d'identifier le poids de chaque paramètre x_i par l'amplitude A de l'erreur absolue Δ et la partie de la courbe affectée.

B2.2 Modélisation de la polymérisation isotherme découplée

La première étape de la modélisation de la synthèse isotherme du PA6 à partir de l' ε -CL a été d'identifier un modèle de polymérisation grâce aux conditions où celle-ci est découplée de la cristallisation. Ce cas de figure a été rencontré pour les conditions :

- à $T_{iso} = 190^\circ\text{C}$, car la cristallisation se produit après la fin de la polymérisation (fig. A2.7b)
- à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$, car la cristallisation ne se produit pas à cette température (fig. A2.7a)

B2.2.1 Évaluation des modèles de polymérisation

Deux modèles ont été sélectionnés et évalués parmi ceux présentés dans la revue bibliographique de la section B1.1 :

- Malkin-Camargo (eq. B1.7) comportant quatre paramètres : A_0 , E_a , B_0 et n_p
- Kamal-Sourour (eq. B1.10) comportant six paramètres : A_1 , $E_{a,1}$, A_2 , $E_{a,2}$, n_p et m_p

L'optimisation des paramètres de ces modèles a été réalisée sur les sigmoïdes de polymérisation α obtenues à $T_{iso} = 190$ et 200°C selon la méthode décrite dans la section B2.1.1. La figure B2.1 présente les résultats obtenus avec les modèles de Malkin-Camargo et Kamal-Sourour. Le modèle de Lin n'a pas donné de résultats cohérents, ces derniers ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit. Le tableau B2.1 regroupe la valeur des fonctions objectifs.

TABLE B2.1 – Valeur des fonctions objectifs après l'optimisation des modèles de polymérisation

Modèle	$f_{tot} [-]$	$f'_{tot} [-]$
Malkin-Camargo	$1,90.10^{-2}$	$5,14.10^{-2}$
Kamal-Sourour	$2,39.10^{-2}$	$7,49.10^{-2}$

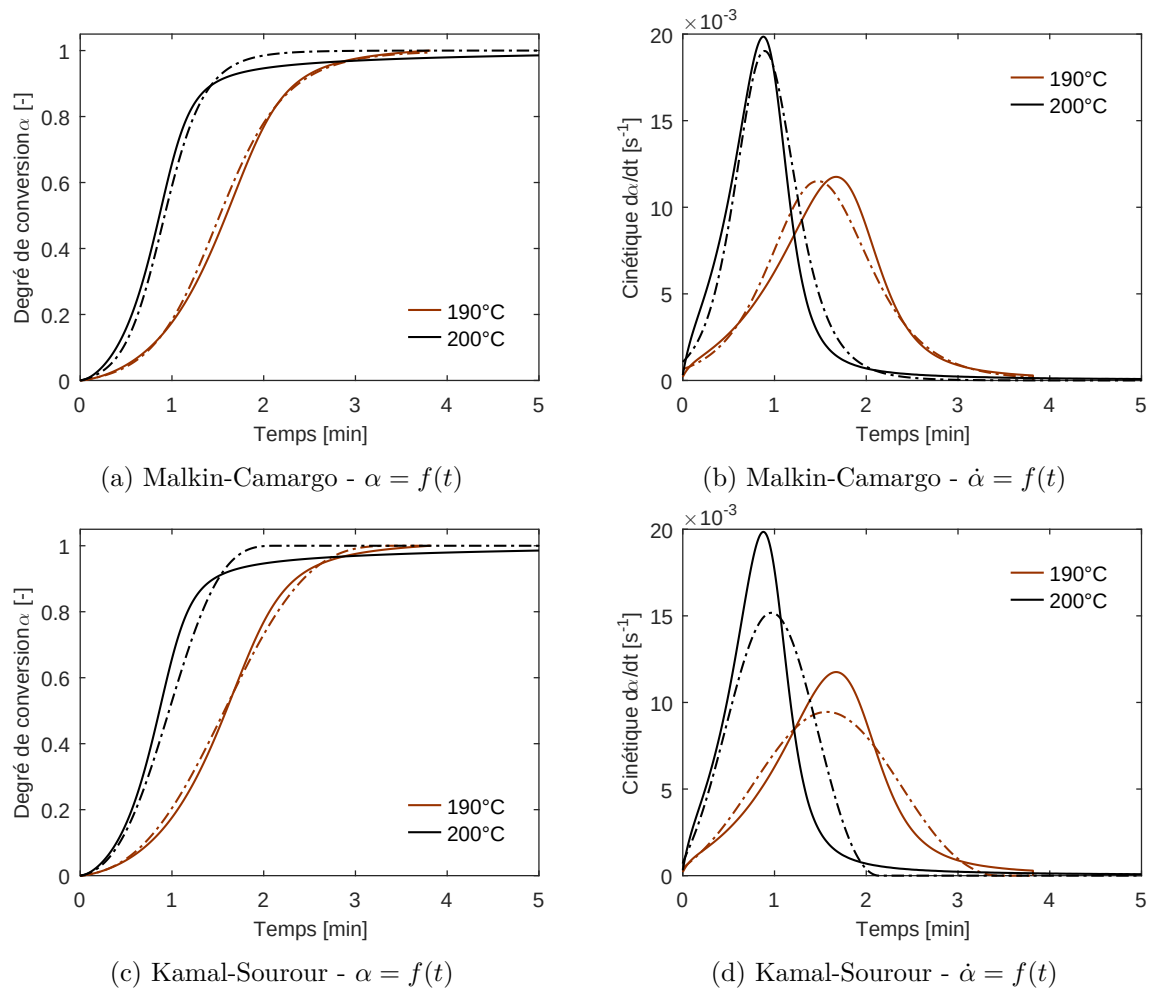


FIGURE B2.1 – Simulation de la polymérisation isotherme découplée à 190°C et 200°C avec le modèle de (a, b) Malkin-Camargo et (c, d) Kamal-Sourour. (—) *exp* et (---) *sim*

Les deux modèles présentent des valeurs de fonctions objectifs très faibles. La figure B2.1 montre qu'ils retranscrivent correctement les sigmoïdes α , malgré un léger écart entre les courbes expérimentales et simulées en fin de réaction à 200°C, écart qui n'est pas observé à 190°C. Le fait que la courbe de synthèse à 190°C ait été tronquée pour isoler la polymérisation du second pic liée à la cristallisation peut être la raison de cette différence à l'issue de l'identification.

B2.2.2 Choix du modèle de Malkin-Camargo

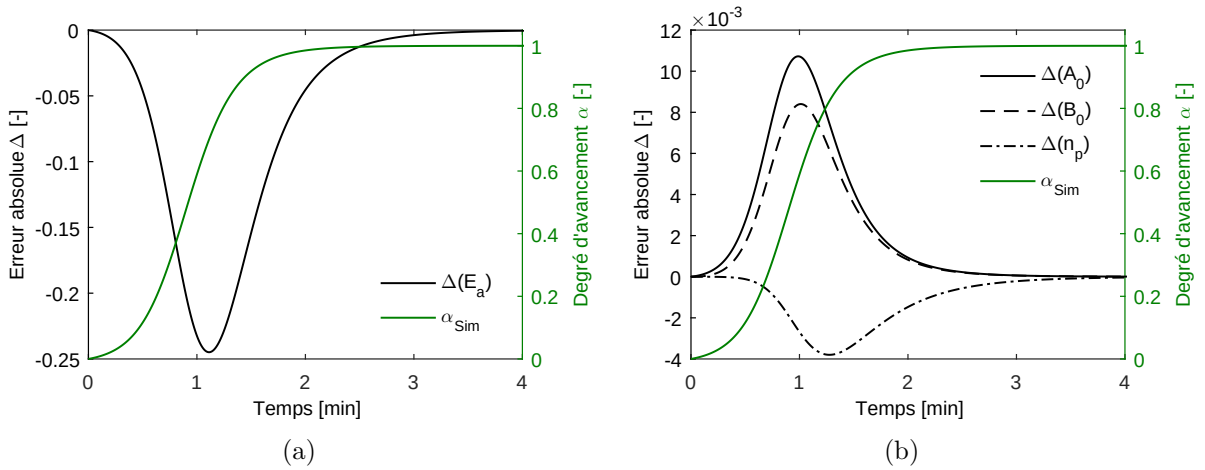
Sur la base des résultats obtenus dans la section B2.2.1, le modèle de Malkin-Camargo a été sélectionné pour cette étude car il retranscrit correctement α et $\dot{\alpha}$ avec seulement quatre paramètres, dont les valeurs sont regroupées dans le tableau B2.2. Ces paramètres identifiés sur les courbes où la polymérisation est découplée de la cristallisation ($T_{iso} = 190$ et 200°C) ne sont pas les paramètres finaux du modèle de polymérisation. Ils ont été à nouveau identifiés en même temps que les paramètres du couplage après intégration du modèle de cristallisation sur l'ensemble des conditions expérimentales (T_{iso} de 130 à 200°C) dans la section B2.4.4. Cette première optimisation a toutefois permis de réduire les bornes de ces paramètres et a ainsi facilité l'optimisation finale des paramètres du modèle global.

Une étude de la sensibilité de ces paramètres a été réalisée grâce à l'équation B2.3 et les résultats

TABLE B2.2 – Paramètres des modèles de Malkin-Camargo identifiés par optimisation sur les courbes de polymérisation à $T_{iso} = 190$ et 200°C

Paramètre	Unité	Valeur
A_0	$[\text{s}^{-1}]$	$1,34 \cdot 10^7$
E_a	$[\text{kJ/mol}]$	91,5
B_0	$[-]$	73,9
n_p	$[-]$	1,10

sont regroupés sur la figure B2.2 pour $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$. Les erreurs absolues Δ_{x_i} présentent toutes une allure de gaussienne avec des maximums aux alentours de la pente maximale de la sigmoïde α . L'amplitude A maximale des erreurs absolues montre que le paramètre E_a ($A = 2,45 \cdot 10^{-1}$) est le paramètre le plus influent du modèle (fig. B2.2a), dont la perturbation ε retarde globalement la polymérisation ($\Delta < 0$). A_0 et B_0 ($A = 1,07 \cdot 10^{-2}$ et $8,40 \cdot 10^{-3}$ respectivement) sont équivalents et n_p ($A = 3,80 \cdot 10^{-3}$) n'influence au final que peu les résultats. Ce comportement est en bon accord avec le sens physique des paramètres puisque E_a représente l'énergie à apporter au système pour que la réaction puisse s'amorcer et conditionne la vitesse à laquelle celle-ci se déroule (plus E_a est élevée et plus la vitesse est basse).

FIGURE B2.2 – Sensibilité aux paramètres du modèle de Malkin-Camargo à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$

B2.3 Modélisation de la cristallisation isotherme depuis l'état fondu

La deuxième étape de la modélisation de la synthèse isotherme du PA6 à partir de l' ε -CL a été d'identifier un modèle de cristallisation grâce aux cycles de cristallisation isotherme depuis l'état fondu (section A3.3.3.3). La figure A3.11 avait en effet montré une parfaite superposition des cinétiques relatives avec la cristallisation découplée de la polymérisation (cas à $T_{iso} = 180$ et 190°C). Cette stratégie de modéliser la cristallisation découplée par un modèle de cristallisation développé depuis l'état fondu avait déjà été adoptée par Malkin *et al.* [12, 24, 36, 37, 201] (section B1.2.3). Toutefois, comme cela a été présenté au chapitre A2, il s'agit d'une hypothèse forte dans la mesure où la polymérisation affecte fortement la cristallisation à basse température. Cette hypothèse de travail suppose donc que l'interaction avec l'avancement de la polymérisation n'intervient qu'au travers du modèle de couplage.

B2.3.1 Évaluation des modèles de cristallisation primaire

Deux combinaisons de modèles cinétiques ont été sélectionnées et évaluées parmi celles présentées dans la revue bibliographique de la section B1.2 :

- le modèle de Nakamura (eq. B1.20) avec le paramètre K_N thermodépendant suivant une loi d'Hoffman-Lauritzen (eq. B2.4), comportant ainsi au total trois paramètres : n , K_0 et K_g
- le modèle de Malkin (eq. B1.24) avec le paramètre K_M thermodépendant suivant une loi d'Hoffman-Lauritzen (eq. B2.4), comportant ainsi au total trois paramètres : C_0 , K_0 et K_g

La loi de thermodépendance d'Hoffman-Lauritzen considérée pour les constantes K_N et K_M est décrite en posant comme hypothèse que la germination est instantanée. Ainsi, les équations B1.17 et B1.21 permettent de considérer une relation de proportionnalité directe entre K_N et G (eq. B1.15). K_N s'écrit alors selon l'équation B2.4, où K_0 [s⁻ⁿ] est un facteur pré-exponentiel et K_G [K²] est une constante caractérisant le régime de croissance (section B1.2.1). La thermodépendance de K_M est définie de manière analogue.

$$K_N(T) = K_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_m^0 - T)f}\right) \quad (\text{B2.4})$$

L'optimisation des paramètres a été réalisée sur les sigmoïdes β obtenues en cristallisation depuis l'état fondu entre 180 et 190°C tous les 2°C (section A3.3.3.3) selon la méthode décrite dans la section B2.1.1. La figure B2.3 présente les résultats obtenus pour les deux combinaisons et le tableau B2.3 regroupe la valeur des fonctions objectifs.

Les deux modèles représentent globalement bien l'évolution du degré de cristallisation β avec toutefois des écarts non négligeables avec les données expérimentales. Le modèle de Nakamura diverge notamment en fin de transformation tandis que le modèle de Malkin diverge plutôt au début. Cela s'explique par la non considération de la cristallisation secondaire dans ces modèles, alors que son existence est suggérée par la bilinéarité des tracés d'Avrami présentés sur la figure A3.9b. Comme les identifications ont été réalisées sur l'intégralité des courbes (β de 10⁻⁴ à 1), les paramètres obtenus moyennent l'évolution de β .

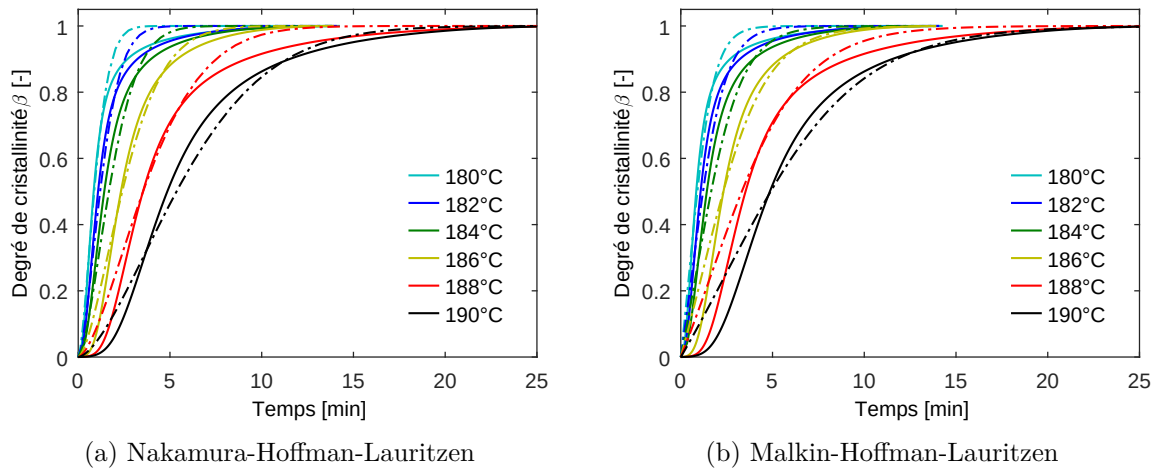


FIGURE B2.3 – Simulation de la cristallisation depuis l'état fondu. (—) β_{exp} et (- - -) β_{sim}

TABLE B2.3 – Valeur des fonctions objectifs après l'optimisation des modèles de cristallisation

Modèle cristallisation	Modèle K	f_{tot} [-]	f'_{tot} [-]
Nakamura	Hoffman-Lauritzen	$3,28.10^{-2}$	$7,82.10^{-2}$
Malkin	Hoffman-Lauritzen	$3,60.10^{-2}$	$1,14.10^{-1}$

B2.3.2 Évaluation des couplages de cristallisations primaire et secondaire

Afin de prendre en compte la cristallisation secondaire, la cinétique de cristallisation globale peut être décrite par deux modèles cinétiques couplés. Deux couplages ont été testés dans cette étude, avec à chaque fois deux modèles de Nakamura (eq. B1.20) comportant des paramètres $K_{N,i}$ thermodépendants suivant une relation d'Hoffman-Lauritzen (eq. B2.4) :

- le couplage proposé par Velisaris *et al.* (eq. B1.30)
- le couplage d'Hillier (eq. B1.32)

Pour chaque configuration, un total de sept paramètres ont été identifiés : les trois paramètres de la cristallisation primaire $K_{0,1}$, $K_{G,1}$ et n_1 , les trois paramètres de la cristallisation secondaire $K_{0,2}$, $K_{G,2}$ et n_2 et un coefficient de pondération w_1 . Comme la thermodépendance de w_1 n'est pas connue *a priori*, un paramètre $w_1 = f(T)$ a été identifié au cours de l'optimisation globale pour chaque température entre 180 et 190°C (tous les 2°C), soit six paramètres w_1 .

La figure B2.4 présente les résultats obtenus avec les deux couplages et le tableau B2.4 regroupe la valeur des fonctions objectifs. Les deux couplages permettent de mieux représenter le ralentissement de la cristallisation en fin de transformation, améliorant ainsi la valeur des fonctions objectifs par rapport à un modèle de Nakamura seul (tableau B2.3).

Cependant l'utilisation de ces couplages reste limitée par la définition du coefficient de pondération w_1 . Par exemple, le couplage d'Hillier donne aussi de très bons résultats avec des w_1 proche de zéro. Pour pallier cette limite, Lorenzo *et al.* [207] proposent de ne considérer la cristallisation que jusqu'à un certain taux de conversion afin d'identifier les paramètres du mécanisme primaire. Le couplage peut ensuite être appliqué sur l'ensemble de la courbe de transformation pour identifier les paramètres du mécanisme secondaire et le coefficient de pondération w_1 . De plus, Tardif *et al.* [138] ont proposé une méthode expérimentale par discrétisation pour déterminer w_1 via DSC flash. Grâce à des rampes extrêmement rapides ($\dot{T} = 2000^\circ\text{C/s}$), l'écart entre les enthalpies mesurées au pic de cristallisation isotherme ΔH_c et au pic de fusion ΔH_m peut être attribué à la cristallisation secondaire (pas de cristallisation froide possible à cette vitesse). Le coefficient w_1 est alors égal au ratio de ΔH_c sur ΔH_m , ce qui permet d'identifier l'évolution de w_1 en fonction de la température. Ces méthodes n'ont toutefois pas été appliquées dans cette étude.

TABLE B2.4 – Valeur des fonctions objectifs à l'issue de l'optimisation des modèles de couplage de la cristallisation

Couplage	f_{tot} [-]	f'_{tot} [-]
Velisaris	$1,36.10^{-2}$	$4,52.10^{-2}$
Hillier	$1,56.10^{-2}$	$4,26.10^{-2}$

B2.3.3 Choix du modèle de Nakamura-Hoffman-Lauritzen

Les sections B2.3.1 et B2.3.2 ont montré que les meilleures prédictions de la cristallisation isotherme depuis l'état fondu du PA6 sont obtenues avec les couplages de cristallisation primaire

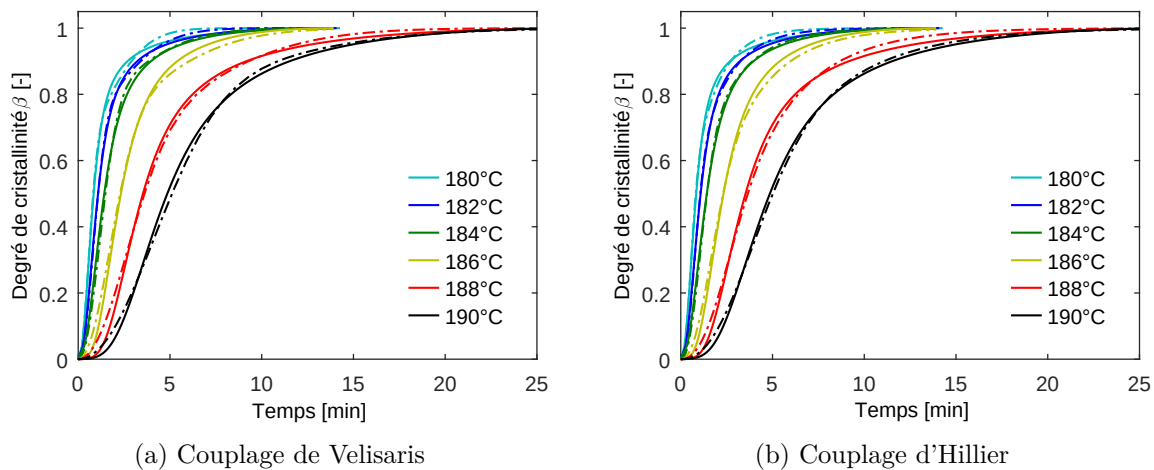


FIGURE B2.4 – Simulation de la cristallisation depuis l'état fondu avec couplage de deux modèles de Nakamura-Hoffman-Lauritzen. (—) β_{exp} et (-.-) β_{sim}

et secondaire. Il est toutefois important de souligner que l'identification a été réalisée sur des courbes de cristallisation depuis l'état fondu entre 180 et 190°C dans le but d'utiliser le modèle pour décrire la cristallisation se produisant lors des synthèses entre 130 et 200°C. L'hypothèse de concordance entre les deux mécanismes (état fondu et en synthèse) et la large extrapolation en température constituent des sources d'erreur supérieures à celle induite par l'absence de la cristallisation secondaire. Il a été décidé de limiter la complexité du modèle de cristallisation à un seul modèle de cristallisation. Le choix s'est porté sur le modèle de Nakamura avec une thermodépendance d'Hoffman-Lauritzen (section B2.3.1) car il présente des résultats équivalents à celui de Malkin, tout en ayant l'avantage d'être valide pour des conditions thermiques quelconques.

Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau B2.5. Il apparaît que n est relativement petit et ne concorde pas avec la géométrie sphérolitique observée classiquement pour le PA6 depuis l'état fondu (section A1.3.2.2). Cela découle probablement du choix d'utiliser un modèle de Nakamura unique pour représenter l'intégralité de la transformation, les paramètres obtenus correspondant à une moyenne des paramètres de cristallisations primaire et secondaire.

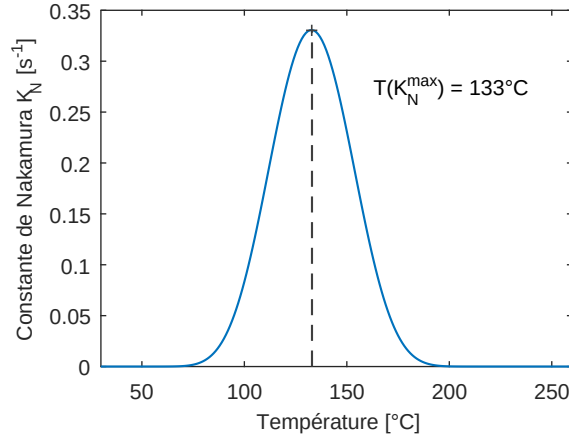
Les paramètres identifiés du modèle de cristallisation, contrairement aux paramètres du modèle de polymérisation identifiés dans la section B2.2.2, seront fixés pour la modélisation du couplage section B2.4, étant ainsi exclus de l'optimisation globale.

TABLE B2.5 – Paramètres du modèle de Nakamura-Hoffman-Lauritzen identifiés par optimisation sur les courbes de cristallisation depuis l'état fondu

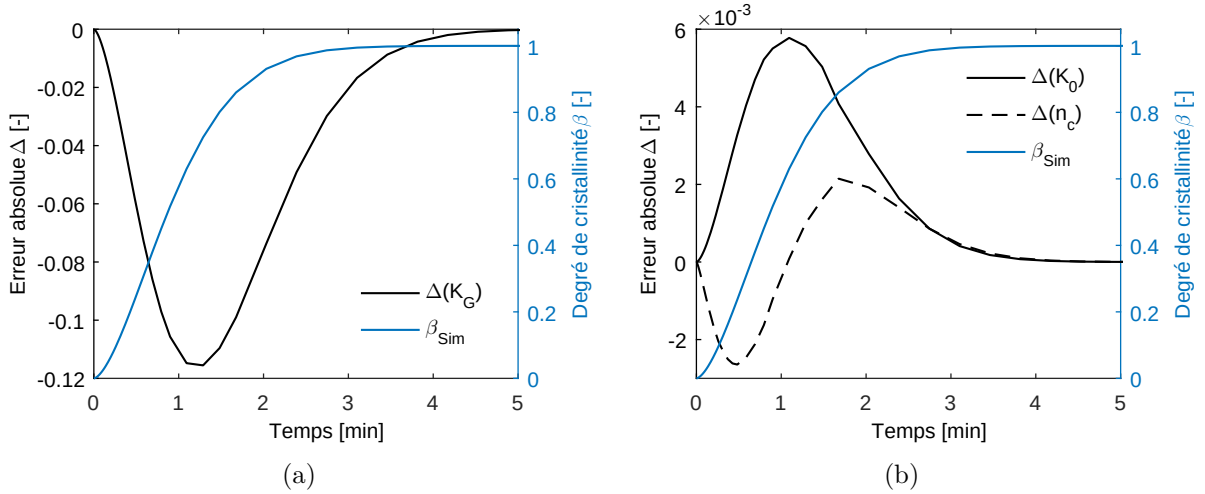
Paramètre	Unité	Valeur
K_0	$[s^{-n}]$	$7,59 \cdot 10^8$
K_g	$[K^2]$	$6,63 \cdot 10^5$
n	$[-]$	1,59

Le paramètre K_N est simulé sur la figure B2.5 en fonction de la température. Le maximum de la gaussienne est atteint à 133°C, ce qui concorde avec les vitesses de croissances observées sur le PA6 par Magill [158] et à l'évolution du demi-temps de cristallisation obtenue par DSC flash [131, 159] (section A1.4.2).

L'étude de la sensibilité aux paramètres à 180°C est présentée sur la figure B2.6. Le paramètre


 FIGURE B2.5 – Simulation du facteur cinétique K_N

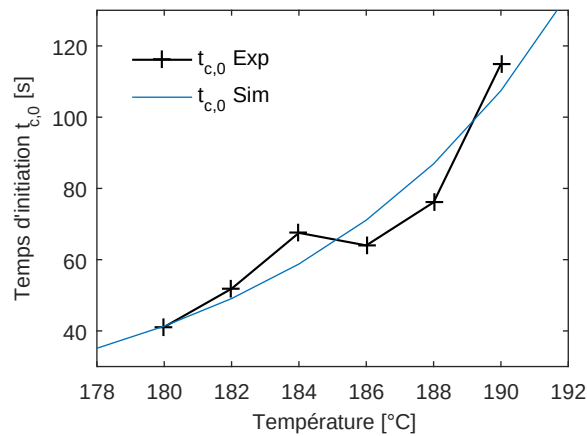
K_g ($A = 1,16 \cdot 10^{-1}$), qui régit la cinétique pour des températures proches de T_m^0 , apparaît comme le paramètre le plus influent du modèle de cristallisation (fig. B2.6a), dont la perturbation ε implique un retard global de la cristallisation ($\Delta < 0$). K_0 et n ($A = 5,78 \cdot 10^{-3}$ et $2,64 \cdot 10^{-3}$ respectivement) ont moins d'influence sur la cinétique de transformation. L'erreur absolue Δ de n prend la forme de sinusoïde puisque ce paramètre régit la pente maximale de la sigmoïde β .


 FIGURE B2.6 – Sensibilité aux paramètres du modèle de Nakamura à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$

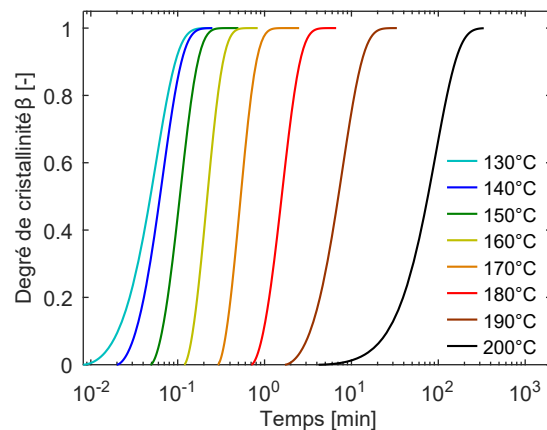
Expérimentalement, il a été constaté un temps d'induction de la cristallisation depuis l'état fondu $t_{c,0}$. Il a été choisi de modéliser sa thermodépendance par une loi d'Arrhénius liée à la température d'équilibre thermodynamique T_m^0 du cristal PA6 selon l'équation B2.5 (fig. B2.7). Une double thermodépendance à T_g et T_m^0 analogue à Hoffman-Lauritzen [208] a aussi été envisagée. Cependant, l'absence de données expérimentales aux basses températures a empêché une identification pertinente et le non-consensus de la littérature sur la forme de $t_{c,0}$ sont les raisons pour lesquels une thermodépendance simple à T_m^0 a été préférée.

$$t_{c,0}(T) = A_t \exp\left(\frac{E_t}{R(T_m^0 - T)}\right) \quad (\text{B2.5})$$

La figure B2.8 présente la simulation du modèle de cristallisation Nakamura-Hoffman-Lauritzen


 FIGURE B2.7 – Simulation du temps d'induction de la cristallisation $t_{c,0}$

identifié avec le temps d'induction $t_{c,0}$ sur la plage de température de synthèse isotherme, *i.e.* entre 130 et 200°C. À 130 et 140°C, K_N est maximal, d'où une cinétique très rapide de l'ordre d'une dizaine de secondes. *A contrario*, il faut plus de cinq heures pour compléter la cristallisation à 200°C.


 FIGURE B2.8 – Simulation du degré de cristallinité β incluant $t_{c,0}$ sur la plage de température de synthèse isotherme 130–200°C

B2.4 Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation

La troisième étape de la modélisation de la synthèse isotherme du PA6 à partir de l' ε -CL a consisté à coupler le modèle de polymérisation Malkin-Camargo, dont un premier jeu de paramètres a été défini sur les courbes de synthèses à T_{iso} 190 et 200°C (section B2.2.2), avec le modèle de cristallisation de Nakamura-Hoffman-Lauritzen, dont les paramètres ont été identifiés dans la section B2.3.3.

Pour cela, l'introduction d'un coefficient de pondération a tout d'abord été nécessaire afin de rendre compte de la contribution de la polymérisation et de la cristallisation sur le degré de

transformation γ . Le couplage de Malkin (eq. B1.35) a ensuite été évalué. Suite aux limites rencontrées avec celui-ci, une adaptation du couplage d'Hillier (eq. B1.32) pour la polymérisation/cristallisation a été proposée. L'affinage des résultats a nécessité l'ajout d'un facteur correctif pour notamment prendre en compte le comportement particulier de la cristallisation dans les premiers stades de polymérisation.

B2.4.1 Modélisation des enthalpies de polymérisation/cristallisation

L'optimisation des paramètres sur les courbes d'évolution de degré de transformation globale γ a nécessité la définition d'un coefficient de pondération w_p correspondant à la part liée au degré d'avancement de la polymérisation α dans la transformation totale γ (eq. B2.6). w_p est donc compris entre 0 et 1. De manière analogue, w_c est défini comme le coefficient de pondération représentant la part de cristallisation β dans la transformation totale γ , avec $w_p + w_c = 1$.

$$w_p(T) = \frac{\Delta H_p^\infty}{Q_{tot}(T)} = \frac{\Delta H_p^\infty}{\Delta H_p^\infty + \Delta H_c^\infty(T)} \quad (\text{B2.6})$$

Puisqu'il a été montré dans la section A3.1.1 que le taux de conversion X_p était globalement constant quelle que soit la température de synthèse ($\bar{X}_p^\infty = 94,2 \pm 1,4 \text{ wt.}\%$), une valeur constante d'enthalpie de polymérisation ΔH_p^∞ a été considérée dans la modélisation. La valeur de 116,4 J/g a été obtenue par le produit du taux de conversion moyen $\bar{X}_p^\infty$ avec l'enthalpie totale théorique de polymérisation $\Delta H_p^{100\%}$ définie dans la section A3.1.2. De par sa définition, w_p a donc une thermodépendance dictée par l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^∞ . La thermodépendance de ΔH_c^∞ présentée dans la section A3.2.1 a été décrite empiriquement par un polynôme du 2nd ordre selon l'équation B2.7 en fonction de la température T [K], dont la simulation est présentée sur la figure B2.9. ΔH_c^∞ est considérée nulle pour une température inférieure à 92,3°C et supérieure à 199,3°C (racine du polynôme). Expérimentalement, aucune cristallisation n'a en effet été observée durant la synthèse à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ (fig. A2.7a). Le plus grand écart est obtenu à 180°C où ΔH_c^∞ est sous-estimé par le modèle, ce qui implique un w_p surestimé.

$$\Delta H_c^\infty(T) = -0,0354T^2 + 29,651T - 6107,5 \quad (\text{B2.7})$$

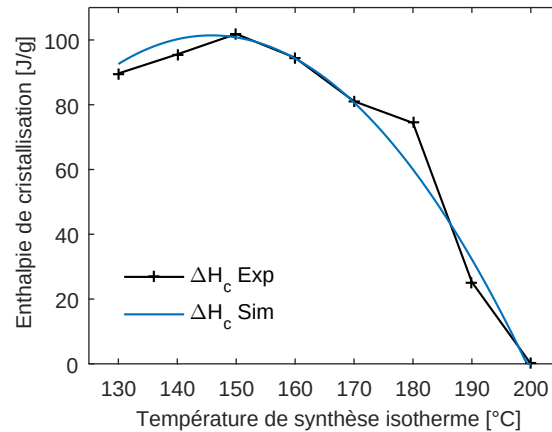


FIGURE B2.9 – Thermodépendance de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^∞

B2.4.2 Évaluation du couplage de Malkin

Le couplage de Malkin a été redéfini en fonction de X_p^∞ , γ et w_p . En effet, tel qu'il est défini dans la littérature, ce couplage suppose que la polymérisation est totale, soit X_p^∞ de 100%. Or il a été vu dans cette étude que X_p^∞ est égal à $94,2 \pm 1,4$ wt.% en moyenne. Le couplage a donc été corrigé en considérant ΔH_p^∞ (section B2.4.1) à la place de $\Delta H_p^{100\%}$. De plus, le degré de transformation globale γ , qui a été défini dans ces travaux selon l'équation A2.1, permet d'écrire l'équation B1.36 selon l'équation B2.8.

$$Q_{tot}(T) \frac{d\gamma}{dt} = \Delta H_p^\infty \frac{d\alpha}{dt} + \Delta H_c^\infty(T) \frac{d\beta}{dt} \alpha(t) \quad (B2.8)$$

L'introduction du coefficient de pondération w_p défini dans la section B2.4.1 permet d'écrire l'équation B2.8 sous forme adimensionnelle (eq. B2.9).

$$\frac{d\gamma}{dt} = w_p(T) \frac{d\alpha}{dt} + (1 - w_p(T)) \frac{d\beta}{dt} \alpha(t) \quad (B2.9)$$

L'intégration de l'équation B2.9 afin d'exprimer le degré de transformation global γ s'écrit selon l'équation B2.10. Le terme B a été défini comme représentant la cristallisation couplée et diffère donc du terme β qui retranscrit la cristallisation découplée.

$$\gamma(t) = w_p(T) \alpha(t) + (1 - w_p(T)) \underbrace{\int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(\theta) d\theta}_{B(t)} \quad (B2.10)$$

Enfin, l'introduction du temps d'induction de la cristallisation $t_{c,0}$ donne l'équation B2.11 qui distingue deux cas en fonction du signe de $\theta - t_{c,0}(T)$.

$$\gamma(t) = w_p(T) \alpha(t) + (1 - w_p(T)) \int_0^t \alpha(\theta) \begin{cases} \frac{d}{d\theta} \beta(\theta - t_{c,0}(T)) d\theta & \text{si } \theta - t_{c,0}(T) > 0 \\ 0 d\theta & \text{si } \theta - t_{c,0}(T) \leq 0 \end{cases} \quad (B2.11)$$

La figure B2.10 présente les courbes de synthèse simulées avec l'équation B2.11 pour l'ensemble des T_{iso} entre 130–200°C et la figure B2.11 détaille les cinétiques obtenues pour T_{iso} 140 et 170°C. Pour cette simulation, les paramètres de polymérisation identifiés sur les courbes découplées (section B2.2.2) ont été utilisés. Les valeurs des fonctions objectifs obtenus sont $f_{tot} = 1,33.10^{-2}$ et $f'_{tot} = 2,62.10^{-1}$.

À 200°C, le couplage n'a pas d'effet puisqu'il n'y a pas de cristallisation ($w_p = 1$) et il a été montré dans la section B2.2.2 que le modèle de Malkin-Camargo représentait correctement la polymérisation à cette température. À 190°C, le couplage permet de représenter le pic de cristallisation découplé avec une légère avance. En revanche, le couplage n'est pas pertinent à plus basse température, *i.e.* entre 130 et 180°C, car il inhibe la cristallisation à mesure que T_{iso} diminue (fig. B2.11) et conduit à un degré final de transformation γ inférieur à 1.

Ceci découle directement de la forme du terme B dans le couplage de Malkin (eq. B2.11) qui ne peut atteindre 1 que si les phénomènes sont parfaitement découplés, *i.e.* si la polymérisation est terminée ($\alpha = 1$) avant que la cristallisation ne démarre. Or l'extrapolation du modèle de

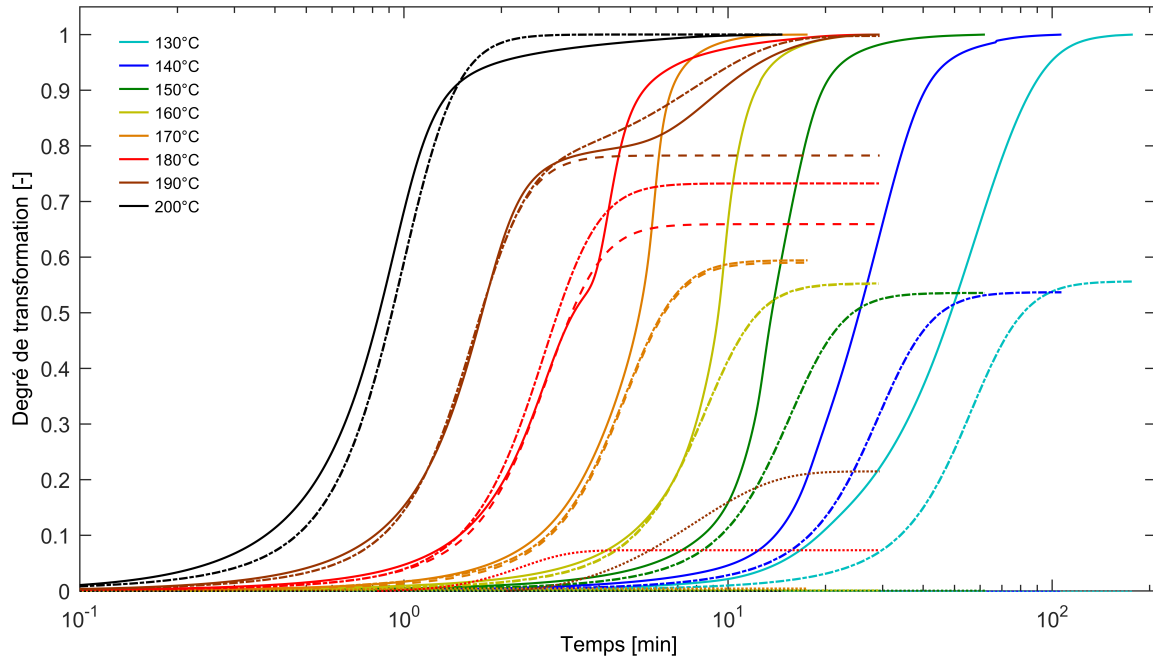
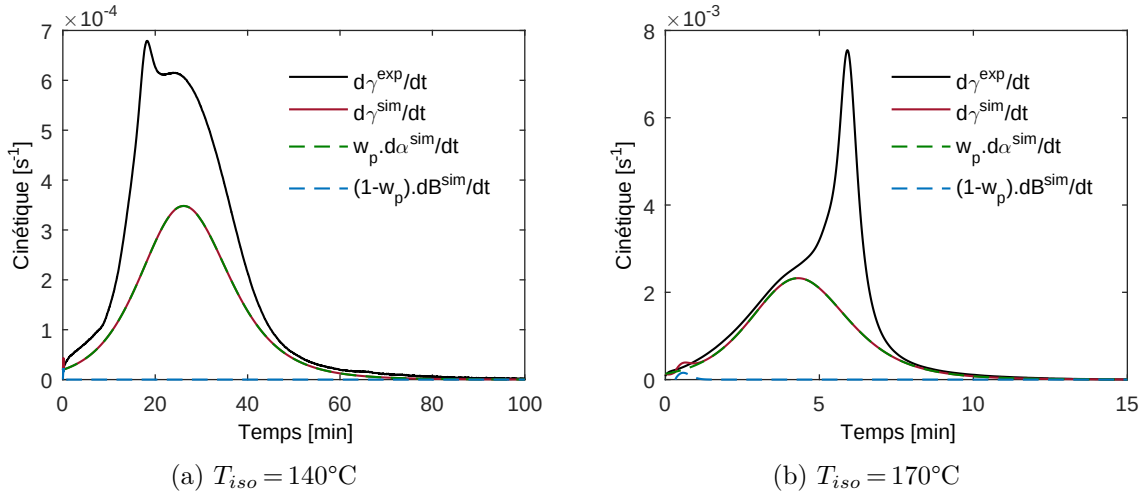


FIGURE B2.10 – Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage de Malkin entre 130–200°C.

(—) γ_{exp} , (---) γ_{sim} , (- -) $w_p \alpha_{sim}$ et ($\cdots$) $(1 - w_p) B_{sim}$

FIGURE B2.11 – Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage de Malkin

cristallisation notamment aux basses températures de synthèse entre 130 et 150°C conduit à des cinétiques très rapides (fig. B2.8) de l'ordre de la dizaine de secondes alors que la polymérisation s'effectue en une à deux heures. La multiplication des deux composantes du terme B est donc quasi nulle et conduit à une réaction de synthèse uniquement décrite par la cinétique de polymérisation.

Cette incohérence est liée à l'hypothèse d'une cristallisation globale initiée dès le début de la synthèse. Or, à basse température, cela revient à considérer que :

- la cristallisation débute alors même que les chaînes ne sont pas encore polymérisées
- les chaînes polymérisées après la fin de la cristallisation ne peuvent plus cristalliser, alors que les conditions thermiques sont favorables à une organisation cristalline.

B2.4.3 Adaptation de la formulation d'Hillier au couplage de la polymérisation et de la cristallisation

Pour pallier l'absence de sens physique engendrée par le couplage de Malkin, l'équation d'Hillier (eq. B1.32) a été adaptée au cas du couplage entre la polymérisation et la cristallisation du PA6 (eq. B2.12). Cette équation a été initialement proposée pour inclure une cristallisation secondaire dans la cinétique de cristallisation des polymères (section B1.2.4). La différence avec le couplage de Malkin (eq. B2.10) tient dans la dépendance en temps du terme de cristallisation découplée locale β . En effet, le terme B , qui représente la cristallisation couplée, correspond alors au degré de cristallisation au temps t d'un élément qui a été polymérisé au temps θ . Autrement dit, chaque nouvelle part polymérisée (nouvel incrément d' α) démarre sa cristallisation avec son propre temps d'initiation et sa propre cinétique.

Ainsi, le couplage d'Hillier retranscrit l'influence de la polymérisation sur la cristallisation en termes de disponibilité de segments de chaîne, ce qui correspond aux observations expérimentales du chapitre A2. Néanmoins, tout comme le couplage de Malkin, cette adaptation du couplage d'Hillier suppose que la cristallisation n'influence pas la polymérisation bien que cette possibilité ait été évoquée précédemment (sections A1.3.2.3 et A3.1.1).

$$\gamma(t) = w_p(T)\alpha(t) - (1 - w_p(T)) \underbrace{\int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta) d\theta}_{-B(t)} \quad (\text{B2.12})$$

Le temps d'induction de la cristallisation $t_{c,0}$ (eq. B2.5) injecté dans l'équation B2.12 donne l'équation B2.13.

$$\begin{aligned} \gamma(t) = w_p(T)\alpha(t) \\ - (1 - w_p(T)) \int_0^t \alpha(\theta) \begin{cases} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T)) d\theta & \text{si } t - \theta - t_{c,0}(T) > 0 \\ 0 d\theta & \text{si } t - \theta - t_{c,0}(T) \leq 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B2.13})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T)) = \\ - \exp \left(- \left(\int_0^{t - \theta - t_{c,0}(T)} K_N(T) d\tau \right)^n \right) n K_N(T) \left(\int_0^{t - \theta - t_{c,0}(T)} K_N(T) d\tau \right)^{n-1} \end{aligned} \quad (\text{B2.14})$$

L'identification des quatre paramètres du modèle de polymérisation Malkin-Camargo (eq. B1.7) a été réalisée sur les sigmoïdes γ (fig. A2.10) obtenues pour les synthèses isothermes entre 130 et 200°C (tous les 10°C) selon la méthode décrite dans la section B2.1.1. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure B2.12, où $f_{tot} = 3,44 \cdot 10^{-2}$ et $f'_{tot} = 8,35 \cdot 10^{-2}$. La figure B2.13 détaille les courbes cinétiques obtenues pour 140 et 170°C.

Contrairement au couplage de Malkin (section B2.4.2), la cristallisation est ici retranscrite pour l'ensemble des températures. À basse température, la cristallisation est limitée par la polymérisation et adopte alors sa cinétique, car chaque nouvel incrément cristallise quasi instantanément. Cela concorde avec l'interprétation des résultats cinétiques obtenus dans le chapitre A2.

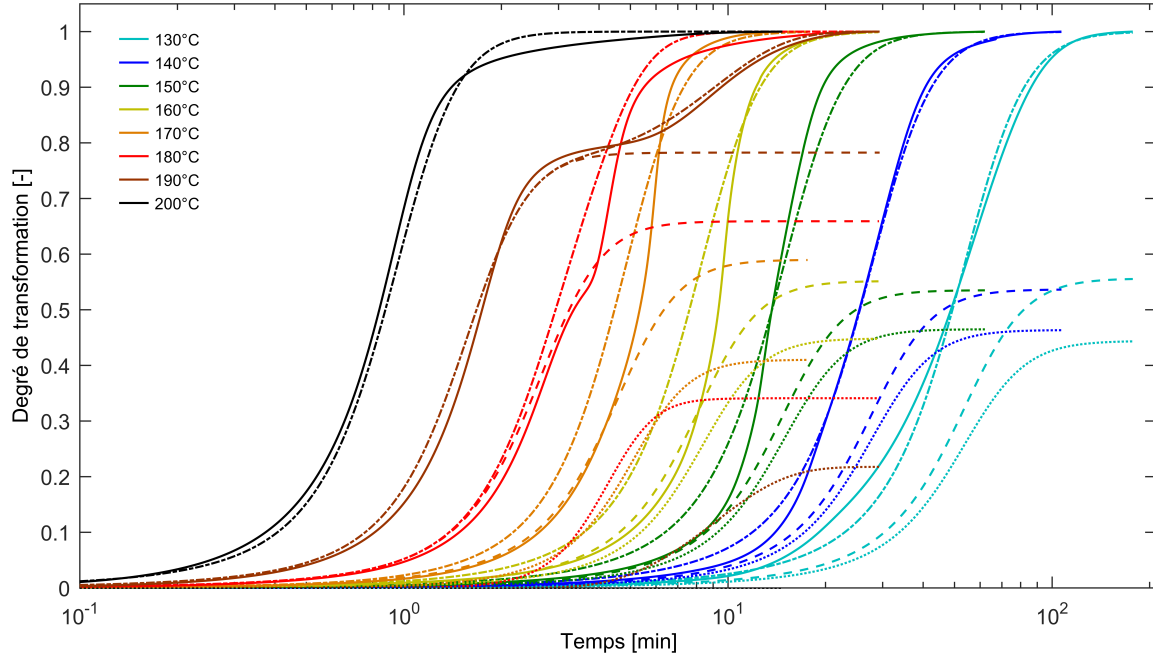


FIGURE B2.12 – Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage d'Hillier entre 130–200°C.
 (—) γ_{exp} , (---) γ_{sim} , (- -) $w_p \alpha_{sim}$ et ($\cdots$) $(1 - w_p) B_{sim}$

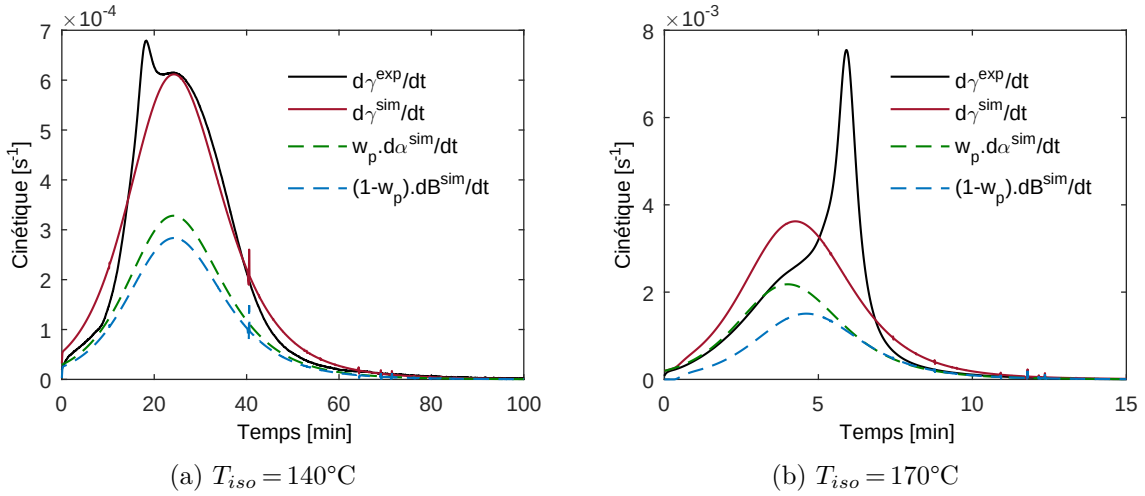


FIGURE B2.13 – Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage d'Hillier

Toutefois, puisque la cristallisation démarre dès le début de la polymérisation, le modèle ne permet pas de reproduire les pics de cristallisation dans les premiers stades de la polymérisation entre 130 et 140°C et les épaulements constatés entre 150 et 170°C. Comme évoqué dans la section bibliographique A1.3.2.3 et durant l'analyse des résultats expérimentaux du chapitre A2, ces pics sont dus à l'impossibilité d'amorcer la germination dans les premiers instants de la polymérisation. Ainsi à 140°C (fig. B2.13a), la germination semble démarrer à partir d'une dizaine de minutes et à 170°C (fig. B2.13b) après 4 minutes. Le temps d'initiation de la cristallisation $t_{c,0}$ défini dans la section B2.3.3 permet effectivement de prendre en compte l'influence de la température sur l'initiation de la cristallisation mais il ne suffit pas à rendre compte de l'effet

des masses molaires ou des concentrations atteintes.

Ainsi, si l'utilisation du couplage d'Hillier avec les modèles de polymérisation de Malkin-Camargo et de cristallisation de Nakamura-Hoffman-Lauritzen améliore la simulation de la synthèse du PA6 à partir de l' ε -CL en corrigeant l'absence de cristallisation à basse température obtenue avec le couplage de Malkin, tous les phénomènes physiques ne sont pas retranscrits. L'introduction d'un facteur correctif dans le terme de cristallisation a donc été proposée dans la section suivante.

B2.4.4 Ajout d'un facteur correctif

De manière empirique, un facteur correctif a été ajouté au couplage proposé dans la section B2.4.3 afin de corriger la cinétique particulière de la cristallisation observée aux premiers instants de la polymérisation à basse température, *i.e.* entre 130 et 170°C. Il s'inspire des facteurs de diffusion introduits dans les modèles de réticulation des thermodurcissables qui permettent de corriger la diminution de la cinétique de réticulation en fin de transformation, lorsque le réseau est densément réticulé. Le facteur correctif proposé ici s'écrit en fonction du degré d'avancement α et de la température T selon l'équation B2.15. De par sa formulation, f_d prend la forme d'une sigmoïde définie entre 0 et 1 et conditionnée par les paramètres C et D qui régissent respectivement la pente à mi-hauteur et la translation selon l'axe α .

$$f_d(\alpha, T) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(C(T)(\alpha - 1) + D(T))} \quad (\text{B2.15})$$

Ce facteur correctif f_d s'intègre dans l'intégrale du terme B du couplage (eq. B2.13) selon l'équation B2.16.

$$\gamma(t) = w_p(T)\alpha(t) - (1 - w_p(T)) \int_0^t f_d(\alpha(\theta), T) \alpha(\theta) \begin{cases} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T)) & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T) > 0 \\ 0 & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T) \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B2.16})$$

Une optimisation globale a été réalisée sur les sigmoïdes γ (fig. A2.10) des synthèses isothermes. Cette optimisation a permis d'affiner les quatre paramètres du modèle de polymérisation Malkin-Camargo (eq. B1.7) et comme la thermodépendance de C et D n'est pas connue *a priori*, d'identifier chacun des paramètres C et D pour chaque T_{iso} . Pour l'identification de ces derniers, des contraintes ont été imposées sur ces paramètres : D a été fixé supérieur à 6,9 afin d'imposer que $f_d(0,999, T) = 1$ et $C - D > 6,9$ pour obtenir $f_d(0,001, T) = 0$.

Les courbes simulées avec les paramètres optimisés sont présentées sur la figure B2.14. Elles correspondent à des valeurs de fonction objectif $f_{tot} = 1,87.10^{-2}$ et $f'_{tot} = 6,11.10^{-2}$, ce qui constitue une amélioration notable de la précision de la simulation. La figure B2.15 détaille les courbes cinétiques obtenues pour T_{iso} 140 et 170°C et l'annexe III regroupe les courbes de l'ensemble des synthèses isothermes. Les résultats obtenus montrent clairement l'apport du facteur correctif f_d : il permet de reproduire les phénomènes de cristallisation observés en début de polymérisation en retardant son apparition.

Les figures B2.16a et B2.16b présente l'évolution du facteur correctif f_d en fonction respectivement du temps et du degré de conversion α pour chaque température. Il en résulte que plus la température de synthèse est élevée, plus la sigmoïde f_d se déroule à de haut degré de conversion.

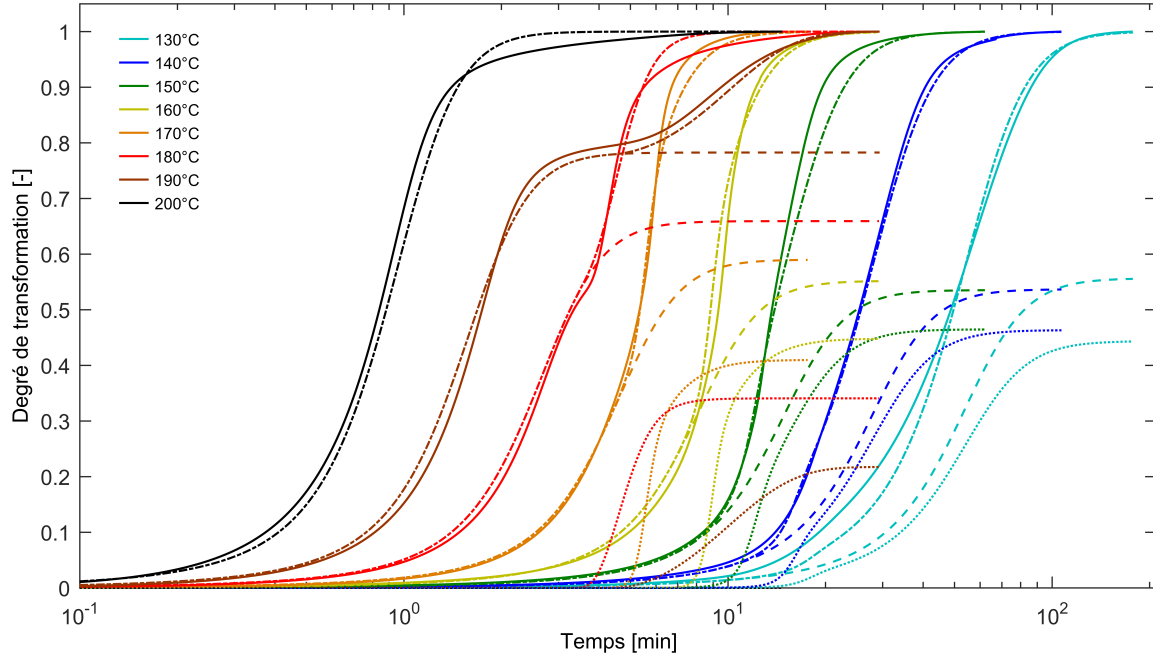


FIGURE B2.14 – Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d entre 130–200°C. (—) γ_{exp} , (---) γ_{sim} , (- -) $w_p \alpha_{sim}$ et ($\cdots$) $(1 - w_p) B_{sim}$

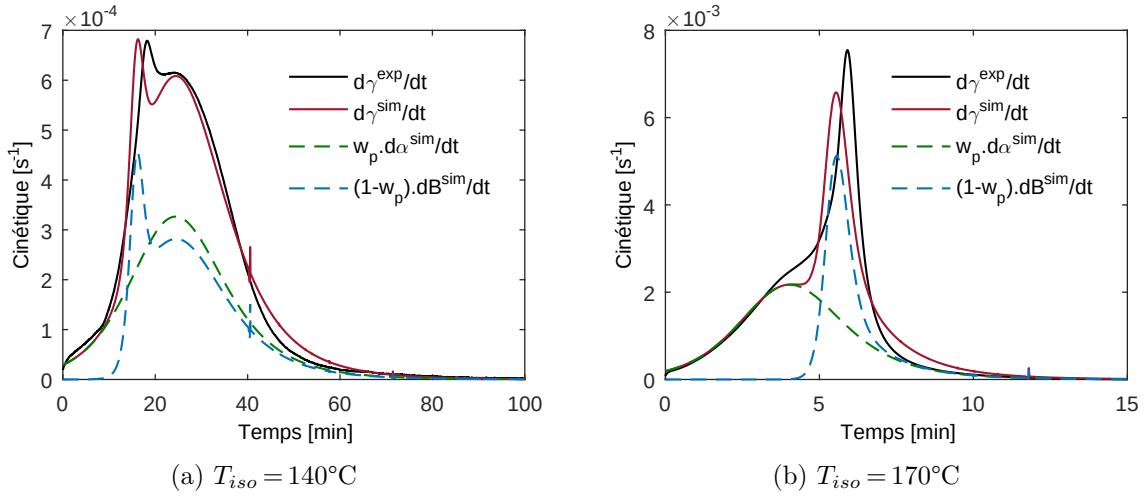
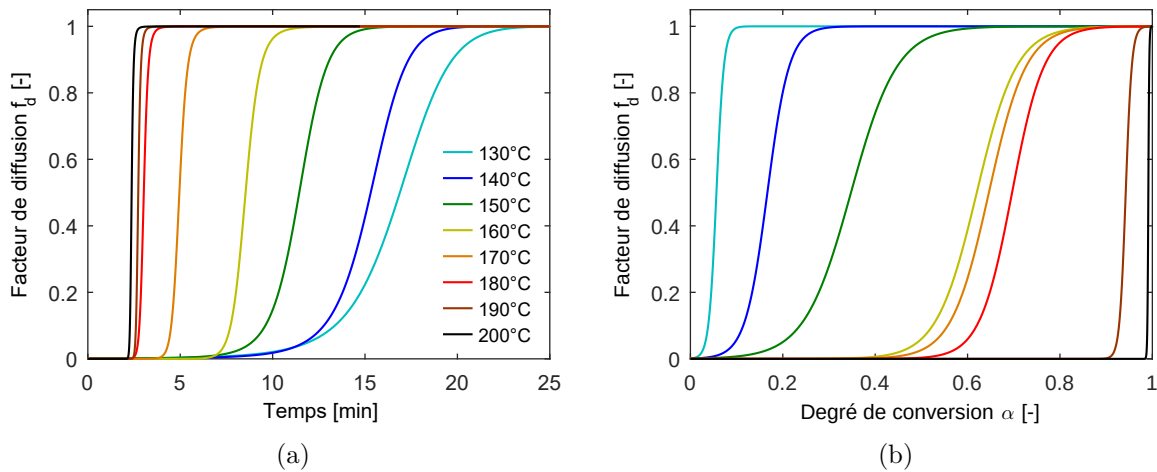
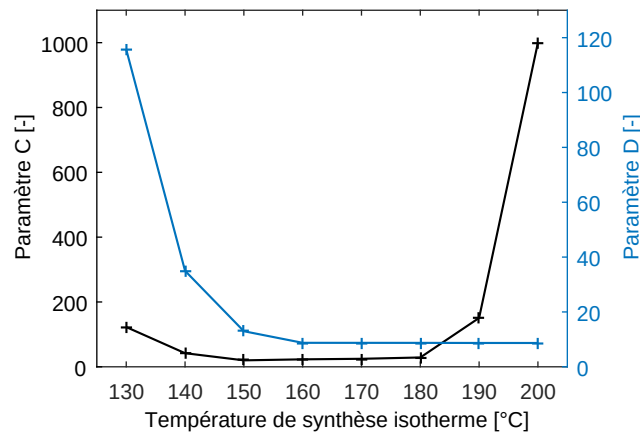


FIGURE B2.15 – Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d

Ceci concorde avec le fait que plus la température augmente, plus la taille de germe critique à atteindre est élevée et donc plus la masse molaire ou la concentration doivent être élevées (section A1.3.2.3). À haute température (T_{iso} entre 180°C et 190°C) f_d n'a en revanche que peu d'effet car le temps d'initiation de la cristallisation $t_{c,0}$ suffit à rendre compte de la cristallisation tardive observée (fig. B2.12), ce qui concorde avec les observations expérimentales du chapitre A3. À ces températures, la cristallisation est découplée de la polymérisation et sa cinétique est semblable à celle se déroulant depuis l'état fondu. À 200°C, la cristallisation ne se produit pas, f_d n'a donc pas d'effet à cette température.

FIGURE B2.16 – Facteur f_d en fonction (a) du temps et (b) du degré de conversion α

La figure B2.17 présente l'évolution des paramètres C et D en fonction de la température. Aucune fonction n'a été trouvée permettant de représenter correctement la thermodépendance des deux paramètres. Les valeurs nécessaires à la simulation de la synthèse à d'autres températures isothermes ou en conditions anisothermes ont donc été interpolées à partir des paramètres C et D identifiés aux différentes T_{iso} .

FIGURE B2.17 – Paramètres C et D du facteur correctif f_d en fonction de T_{iso}

Le tableau B2.6 regroupe les paramètres de polymérisation obtenus lors de l'optimisation globale avec le facteur correctif f_d . *In fine*, les valeurs optimisées ici sont proches de celles identifiées à partir des courbes de polymérisation découplée (tab. B2.2). L'énergie d'activation de la réaction E_a atteint plus de 90 kJ/mol, alors que les valeurs rapportées dans la littérature avec le catalyseur MgBrCL sont comprises entre 53 à 84 kJ/mol [20, 21, 88]. Toutefois, il doit être noté que les résultats de Davé *et al.* [20] et de Teuwen [21] ont été obtenus par modélisation de la montée en température du milieu en réacteur adiabatique (section A1.4.4.2) qui a pour limite de masquer la thermodépendance des phénomènes contrairement à l'étude en DSC présentée dans le chapitre A2. De même, les résultats de Merna *et al.* [88] correspondent à des copolymérisations avec le monomère ε -caprolactone (formant du polycaprolactone), ce qui peut expliquer les différentes énergies d'activation E_a obtenues. Cependant dans la littérature, la plupart des travaux de modélisation se sont focalisés sur le catalyseur NaCL (fig. A1.2a), qui présente une

énergie d'activation de réaction E_a comprise entre 62,8 à 104,3 kJ/mol [13, 15, 24, 33, 35, 38–40] obtenue à l'aide de synthèse en réacteur adiabatique, ce qui représente un large intervalle.

TABLE B2.6 – Paramètres du modèles de polymérisation de Malkin-Camargo identifiés par optimisation des courbes de synthèse avec le couplage d'Hillier, Nakamura-Hoffman-Lauritzen- $t_{c,0}$ et le facteur de correctif f_d sur $T_{iso} = 130\text{--}200^\circ\text{C}$

Paramètre	Unité	Valeur
A_0	$[\text{s}^{-1}]$	$1,86 \cdot 10^7$
E_a	$[\text{kJ/mol}]$	91,2
B_0	$[-]$	47,4
n_p	$[-]$	1,14

L'ordre de réaction n_p identifié est en revanche en bon accord avec la littérature pour le catalyseur MgBrCL [20, 21], pour lequel des valeurs comprises entre 0,93 et 1,2 ont été identifiées. Le facteur autocatalytique B_0 est lui supérieur à l'intervalle de 7 à 21 reporté par la littérature [20, 21]. Enfin le paramètre A_0 est difficilement comparable car sa valeur dépend directement de l'énergie d'activation E_a identifiée (loi d'Arrhénius).

L'étude de la sensibilité des six paramètres du couplage, *i.e.* A_0 , E_a , B_0 et n_p pour le modèle de polymérisation et C et D pour le facteur correctif, est présentée pour une synthèse isotherme à 140°C sur la figure B2.18. Comme déjà mentionné lors de la sélection du modèle de polymérisation (section B2.2.2), le paramètre E_a impacte fortement la cinétique de synthèse (fig. B2.18a). Puisque Δ est négatif pour E_a et n_p , la perturbation ε de ces paramètres retarde globalement toute la courbe de degré de transformation γ alors qu'elle l'avance pour A_0 et B_0 . Le paramètre C retarde le début de cristallisation alors que le paramètre D l'avance.

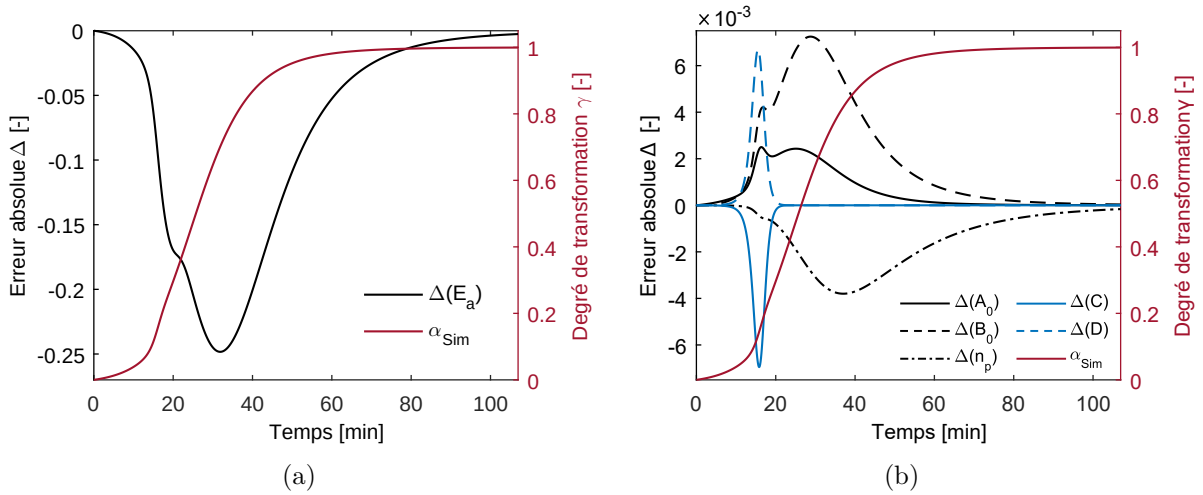


FIGURE B2.18 – Sensibilité aux paramètres du modèle de Malkin-Camargo et du facteur correctif à $T_{iso} = 140^\circ\text{C}$

In fine, ce facteur correctif empirique a permis de révéler la forme nécessaire pour corriger le couplage et prédire les différents phénomènes observés expérimentalement. Toutefois, la prise en compte de l'influence de la polymérisation sur la cristallisation aux premiers instants pourrait aussi être envisagée par l'utilisation de la dépendance des paramètres du modèle de cristallisation à la masse moléculaire du polymère, comme le rapporte la littérature [134, 167]. Ceci supposerait néanmoins une dépendance de ces paramètres de cristallisation au degré de polymérisation α , ce

qui aurait pour conséquence d'augmenter le niveau de non linéarité de l'équation de couplage. De plus, l'influence de la cristallisation sur la polymérisation n'a pas été considérée alors qu'elle affecte les taux de conversion X_p^∞ pour $T_{iso} < 170^\circ\text{C}$

B2.5 Continuité du modèle en conditions anisothermes

Les travaux de modélisation présentés dans les sections B2.2 à B2.4 ont tous été réalisés sur des cycles isothermes de synthèse ou de cristallisation depuis l'état fondu. Cette section vise donc à évaluer le modèle proposé dans le cas d'une dépendance temporelle de la température telle que $T = f(t)$. Le couplage polymérisation/cristallisation a donc été généralisé afin de simuler des synthèses anisothermes et les comparer avec les résultats DSC obtenus dans la section A2.2.2. Les paramètres des modèles utilisés ici sont ceux identifiés à l'aide des synthèses isothermes.

B2.5.1 Simulation du modèle de polymérisation en conditions anisothermes

Le modèle de Malkin-Camargo (eq. B1.7) se présente sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre et est donc directement utilisable en condition anisotherme. La simulation du modèle avec les paramètres présentés dans le tableau B2.6 a été réalisée pour les vitesses appliquées expérimentalement dans cette étude ($\dot{T}$ de 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10°C/min) avec comme température initiale 100°C, soit après la fusion du mélange réactif (fig. A2.1). La comparaison entre la simulation et les données expérimentales est présentée sur la figure B2.19. Il apparaît que la polymérisation démarre à plus basse température que ce qui est observé en DSC, mais que cet écart se réduit lorsque la vitesse augmente. Cela peut être la conséquence d'un temps d'initiation de la polymérisation qui a notamment été observé dans la littérature (section A1.2.3.3) mais qui n'a pas été identifié lors des synthèses isothermes.

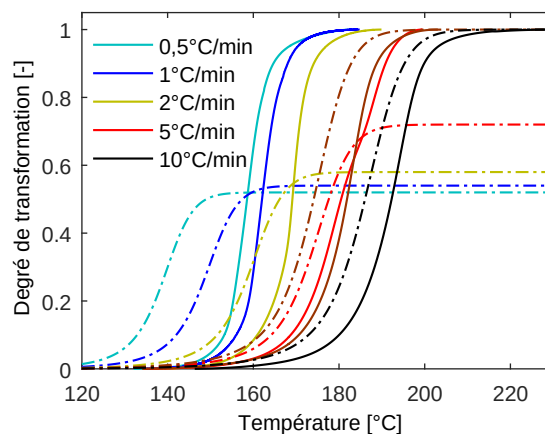


FIGURE B2.19 – Simulation du modèle de Malkin-Camargo pour les synthèses anisothermes.

(—) γ_{exp} , (-.-) $w_p \alpha_{sim}$

À noter que la simulation de la cristallisation seule en anisotherme n'a pas d'intérêt ici car lors des synthèses anisothermes, celle-ci est couplée à la polymérisation. Toutefois, le modèle de Nakamura est une généralisation du modèle d'Avrami pour une température quelconque (section B1.2.2), aucune modification n'a donc été apportée au modèle pour son utilisation en conditions anisothermes.

B2.5.2 Simulation du couplage en conditions anisothermes

Afin de dériver le couplage proposé dans la section B2.4.4 pour des conditions anisothermes, les paramètres du couplage ont été supposés indépendants de la vitesse de chauffe. Cela revient à apparenter une rampe de chauffe comme une succession de paliers isothermes. Cette hypothèse peut être considérée comme raisonnable dans l'intervalle d'étude (0,5 à 10°C/min). De plus, l'extrapolation à de plus hautes vitesses est seulement conditionnée par la polymérisation, étant donné que la cristallisation ne se produit déjà plus à 10°C/min.

Toutefois cette hypothèse ne peut être appliquée au coefficient de pondération w_p . En effet, la thermodépendance de w_p définie dans la section B2.4.1 perd de son sens si elle est utilisée dans le couplage (eq. B2.16) en condition anisotherme car dans le cas où la cristallisation (et donc la polymérisation) se termine à température suffisamment basse, la cristallisation couplée B , qui devrait alors rester constant avec l'augmentation de la température, adopterait la forme de w_p et tendrait vers 0.

Une solution pour pallier cette limite a été de redéfinir le coefficient de pondération w_p en fonction de la vitesse appliquée $\dot{T}$ grâce aux résultats expérimentaux des chapitres A2 et A3 selon l'équation B2.17.

$$w_p(\dot{T}) = \frac{\Delta H_p^\infty}{Q_{tot}(\dot{T})} = \frac{\Delta H_p^\infty}{\Delta H_p^\infty + \Delta H_c^\infty(\dot{T})} \quad (\text{B2.17})$$

Cette formulation de $w_p(\dot{T})$ permet alors d'écrire l'équation de couplage B2.16 selon l'équation B2.18

$$\begin{aligned} \gamma(t) = w_p(\dot{T})\alpha(t) \\ - (1 - w_p(\dot{T})) \int_0^t f_d(\alpha(\theta), T(\theta))\alpha(\theta) \begin{cases} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))) & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T(\theta)) > 0 \\ 0 & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T(\theta)) \leq 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B2.18})$$

Cependant, cette méthode implique une discontinuité entre les conditions isothermes et anisothermes qui n'est pas cohérente puisqu'en condition isotherme, *i.e.* pour une vitesse $\dot{T} = 0$, le coefficient de pondération w_p dépendant de T_{iso} . Afin de pallier cette incohérence, une seconde stratégie consiste à utiliser le couplage sous forme enthalpique (non adimensionalisée). Pour cela, il faut repartir de l'expression de la dérivée de degré de transformation γ (eq. A2.1) qui s'écrit selon l'équation B2.19, où Q_{tot} [J/g] représente la chaleur totale dégagée pendant la synthèse et ϕ [W/g] est le flux global de chaleur défini par l'équation B1.33.

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{1}{Q_{tot}} \phi(t) \quad (\text{B2.19})$$

Le couplage présenté selon l'équation B2.16 s'écrit alors selon l'équation B2.20.

$$\phi_p(t) = \Delta H_p^\infty \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (\text{B2.20a})$$

$$\phi_c(t) = -\Delta H_c^\infty(T(t)) \frac{d}{dt} \int_0^t f_d(\alpha(\theta), T(\theta)) \alpha(\theta) \begin{cases} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))) & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T(\theta)) > 0 \\ 0 & d\theta \text{ si } t - \theta - t_{c,0}(T(\theta)) \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B2.20b})$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))) = & \\ & - \exp \left(- \left(\int_0^{t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))} K_N(T(\tau)) d\tau \right)^n \right) n K_N(T(t - \theta - t_{c,0}(T(\theta)))) \\ & \left(\int_0^{t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))} K_N(T(\tau)) d\tau \right)^{n-1} \frac{d}{d\theta} (t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))) \end{aligned} \quad (\text{B2.21})$$

et :

$$\frac{d}{d\theta} (t - \theta - t_{c,0}(T(\theta))) = - \left(1 + A \exp \left(\frac{E_t}{R(T_m^0 - T(\theta))} \right) \left(\frac{E_t \frac{dT}{d\theta}}{R(T_m^0 - T(\theta))^2} \right) \right) \quad (\text{B2.22})$$

La figure B2.20 présente l'évolution de l'enthalpie libérée en fonction de la température et la figure B2.21 le flux de chaleur libéré pour une synthèse à $\dot{T} = 1^\circ\text{C}/\text{min}$. La synthèse globale (polymérisation et cristallisation) simulée se déroule à plus basse température que ce qui a été observé expérimentalement. Comme déjà mentionné dans la section B2.5.1, cela est dû à un démarrage prématuré de la polymérisation et pourrait être lié à l'existence d'un temps d'initiation masqué lors des synthèses isothermes. La cristallisation étant gouvernée par la polymérisation, ce décalage impacte donc également celle-ci lors de la simulation du couplage.

Les enthalpies calculées sont en revanche proches des valeurs expérimentales quelle que soit la vitesse appliquée. À $10^\circ\text{C}/\text{min}$, l'enthalpie donnée par la courbe de synthèse simulée est uniquement issu de la polymérisation, ce qui concorde avec les observations expérimentales.

À $5^\circ\text{C}/\text{min}$, la simulation prédit une cristallisation d'une cinquantaine de Joule par gramme, proche du résultat obtenu pour un des quatre échantillons (cas double), qui présentait une polymérisation précoce comparée aux trois autres échantillons synthétisés à cette vitesse (section A2.2.2). La prise en compte d'un temps d'initiation de la polymérisation aurait alors pour conséquence de diminuer, voire d'annuler l'enthalpie de cristallisation, donnant ainsi une enthalpie proche de celle déterminée sur les autres courbes à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ qui présentent uniquement un pic de polymérisation.

B2.6 Diagrammes Temps-Température-Transformation

Le travail de modélisation a permis d'éditer les diagrammes TTT isotherme et anisotherme présentés sur la figure B2.22. Ces diagrammes représentent les courbes d'iso-polymérisation (X_p

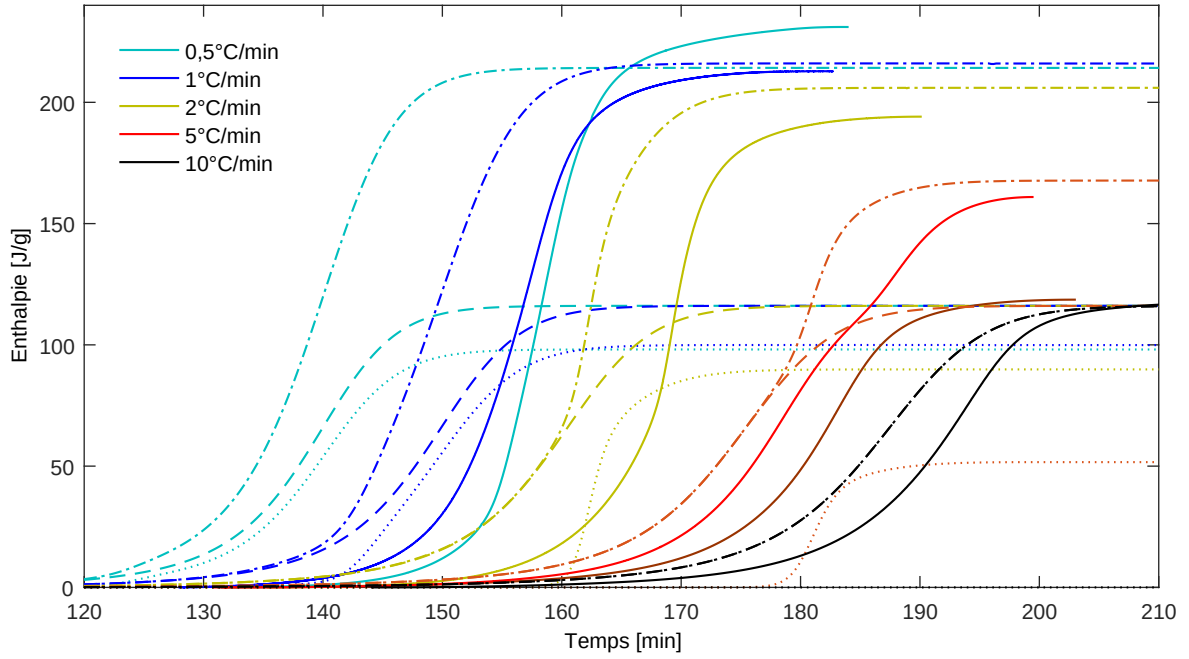


FIGURE B2.20 – Simulation du modèle de couplage pour les synthèses anisothermes en enthalpie.
 (—) Q_{tot}^{exp} , (- · -) Q_{tot}^{sim} , (- -) ΔH_p^{sim} et (···) ΔH_c^{sim}

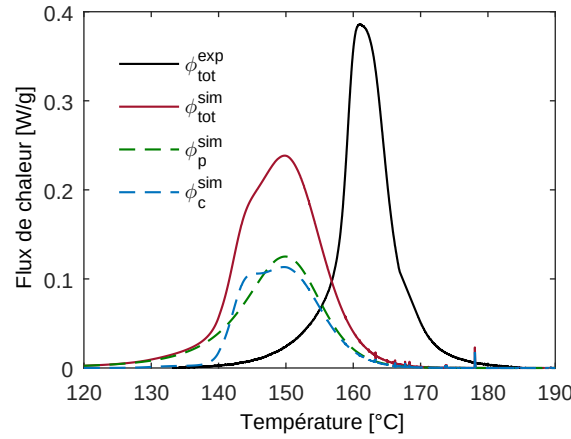


FIGURE B2.21 – Simulation du modèle de couplage pour les synthèses anisothermes en flux de chaleur pour $\dot{T} = 1^\circ\text{C}/\text{min}$

de 10 à 90% en vert) et d'iso-cristallinité (X_c de 10 à 40% en bleu), où les traits pleins (—) représentent les simulations réalisées dans l'intervalle des campagnes expérimentales et les traits pointillés (- · -) sont les résultats obtenus en dehors de ces bornes. Le diagramme TTT isotherme se lit horizontalement pour une température constante et le diagramme TTT anisotherme se lit le long d'une diagonale dont la pente correspond à la vitesse appliquée. Si les simulations isothermes présentent une bonne concordance avec les résultats DSC correspondants (section B2.4.4), les simulations de synthèses en anisotherme ont en revanche montré que le modèle anticipe la synthèse (section B2.5). Le diagramme TTT anisotherme sous-estime donc les temps d'apparition des phénomènes mais permet d'illustrer la relation de couplage en condition anisotherme.

La figure B2.22 fait apparaître distinctement le très fort couplage existant pour les plus faibles températures de synthèse (130-150°C) et les faibles vitesses ($\dot{T} < 2^\circ\text{C}/\text{min}$) entre les deux phénomènes, puisque la cristallisation est bridée par l'avancement de la polymérisation. A plus haute température ou vitesse, les deux phénomènes se séparent progressivement (accélération de la polymérisation, ralentissement de la cristallisation), jusqu'à atteindre une température limite de 195°C ou une vitesse limite de 6°C/min au-delà de laquelle les chaînes nouvellement formées ne cristallisent pas.

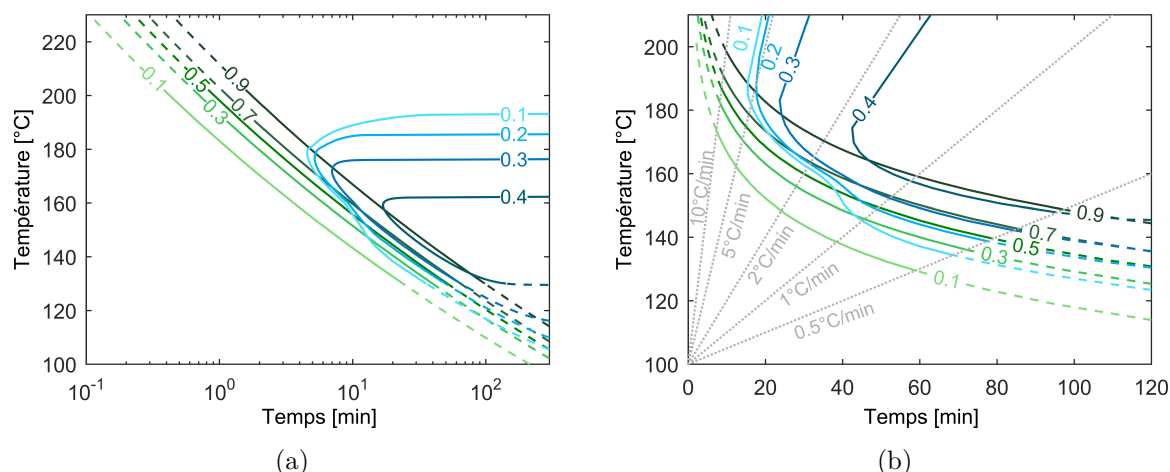


FIGURE B2.22 – Diagrammes TTT (a) isotherme et (b) anisotherme

B2.7 Conclusion

Un nouveau modèle de couplage de la polymérisation et de la cristallisation du PA6 lors de sa synthèse anionique depuis l' ϵ -CL a été proposé, basé sur la formulation d'Hillier initialement définie pour coupler la cristallisation primaire et secondaire des polymères. Contrairement au couplage de Malkin proposé dans la littérature qui considère que la cristallisation se produit en parallèle de la polymérisation, le modèle proposé considère que la phase polymérisée à chaque instant suit sa propre cinétique de cristallisation. Dans ce couplage, le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo et le modèle de cristallisation conventionnel de Nakamura ont été sélectionnés. Un facteur correctif dépendant du degré de conversion et de la température a également été ajouté afin de retranscrire le retard de la cristallisation aux premiers temps de la synthèse.

De par sa formulation et les hypothèses de travail, ce modèle a permis une identification par étape, ce qui réduit l'incertitude générée par une optimisation globale de tous les paramètres. La cristallisation a été identifiée sur la base de courbes de cristallisation depuis l'état fondu d'un matériau polymérisé. Les bornes des paramètres de polymérisation ont été réduites grâce aux courbes de synthèse à haute température, car les phénomènes se produisent de façon découplés. L'identification par optimisation sur l'ensemble des courbes de synthèse a alors été réalisée pour les paramètres de polymérisation et du facteur correctif. Une très bonne prédiction des cinétiques en condition isotherme a alors été obtenue.

Le couplage de la polymérisation et de la cristallisation a été généralisé par une forme enthalpique afin de simuler des synthèses anisothermes. La comparaison avec les résultats DSC a alors révélé la possible existence d'un temps d'initiation de la polymérisation non observé en synthèse isotherme et qu'il conviendrait d'investiguer.

Le travail de modélisation a alors permis d'éditer les diagrammes TTT isotherme et anisotherme, qui permettent une lecture graphique de l'effet respectivement de la température et de la vitesse de chauffe sur les taux de conversion et de cristallinité. En perspective de ces travaux, le facteur correctif pourrait être remplacé par des dépendances des paramètres de cristallisation aux masses moléculaires ou au degré de conversion α afin de rendre compte de la particularité de la germination aux premiers stades de la polymérisation. Enfin, la cinétique de fusion pourrait également être ajoutée afin d'étendre le domaine de validité du modèle.

Partie C

Vers une simulation globale du
procédé par voie liquide réactive

État de l'art de l'adaptation des procédés voie liquide

Sommaire

C1.1	Adaptation des procédés aux systèmes réactifs PA6	112
C1.1.1	Ajout d'une cuve et d'une tête de mélange	112
C1.1.2	Compatibilité des matériaux d'outillage	112
C1.1.3	Compatibilité du renfort fibreux	113
C1.2	Évolution rhéocinétique du système réactif PA6	116
C1.2.1	Caractérisation expérimentale de la rhéocinétique	116
C1.2.2	Évolution rhéocinétique du système réactif PA6	116
C1.2.3	Modèles rhéocinétiques	118
C1.3	Simulation globale du procédé voie liquide réactive	119
C1.3.1	Équation gouvernant le couplage thermocinétique	120
C1.3.2	Propriétés thermiques du composite avec le système réactif PA6	121
C1.4	Conclusion	126

Introduction

Ce troisième et dernier chapitre bibliographique complète les chapitres [A1](#) et [B1](#) en abordant les problématiques liées à l'utilisation du système réactif PA6 dans la mise en œuvre de pièces composites. La chimie du système réactif nécessite quelques adaptations, comme l'ajout d'une cuve et d'une tête de mélange ainsi que des matériaux compatibles (outillages, renfort fibreux). La description de ces spécificités constitue la première partie de ce chapitre.

L'évolution de la viscosité au cours de la synthèse est un paramètre clé pour les procédés par voie liquide. L'étude de la rhéocinétique est présentée dans le cas de la polymérisation anionique du PA6. Enfin, l'optimisation des conditions de mise en œuvre nécessite la simulation globale du procédé incluant l'écoulement du système réactif et le couplage thermocinétique. Ce dernier est davantage détaillé à la fin de ce chapitre.

C1.1 Adaptation des procédés aux systèmes réactifs PA6

L'utilisation d'un système réactif PA6 dans un procédé destiné à la mise en œuvre de composites therm durcissables par voie liquide nécessite quelques aménagements. L'utilisation de deux cuves et d'une tête de mélange en amont du moule est en effet nécessaire pour éviter une polymérisation prématurée du système réactif avant imprégnation. Les outillages en contact doivent également être conçus dans des matériaux compatibles avec la chimie impliquée. De même, les renforts fibreux doivent être sélectionnés avec soin car la nature des fibres et leur ensimage peuvent affecter la synthèse.

C1.1.1 Ajout d'une cuve et d'une tête de mélange

Le procédé de fabrication de composite PA6 par voie liquide réactive est schématisé sur la figure [C1.1](#). L'utilisation de résines therm durcissables n'impliquent en général qu'une seule cuve en amont de l'imprégnation car la réaction est initiée essentiellement par la température et non par le mélange des réactifs. Toutefois, certains therm durcissables [\[209\]](#) et le système réactif PA6 nécessitent de séparer les réactifs afin d'éviter la polymérisation prématurée du système.

Dans le cas du PA6 réactif, deux cuves sont utilisées : la première contient une partie du monomère ϵ -CL et le catalyseur et la seconde contient de l' ϵ -CL et l'activateur. Ainsi chaque mélange est considéré stable sur une longue période. De plus, ces cuves doivent être sous atmosphère inerte afin d'éliminer la présence d'humidité qui est nocive pour la réaction (section [A1.2.4](#)). Le dosage des deux cuves (généralement 1 : 1) est effectué par des pompes haute pression à débit variable. Une tête de mélange permet l'homogénéisation et l'injection du système réactif dans le moule grâce à un piston.

C1.1.2 Compatibilité des matériaux d'outillage

Les matériaux d'outillage en contact avec le système réactif PA6 doivent résister à des températures de procédé pouvant atteindre 220°C. Ils doivent aussi être chimiquement inertes par rapport au système réactif afin de ne pas induire de réaction parasite pendant la polymérisation comme par exemple des réactions de terminaison (section [A1.2](#)). Enfin, ils ne doivent pas se dissoudre au contact des bases fortes, classiquement utilisées comme catalyseur (section [A1.2.3.1](#)). L'aluminium est par exemple à proscrire au profit de l'acier inoxydable.

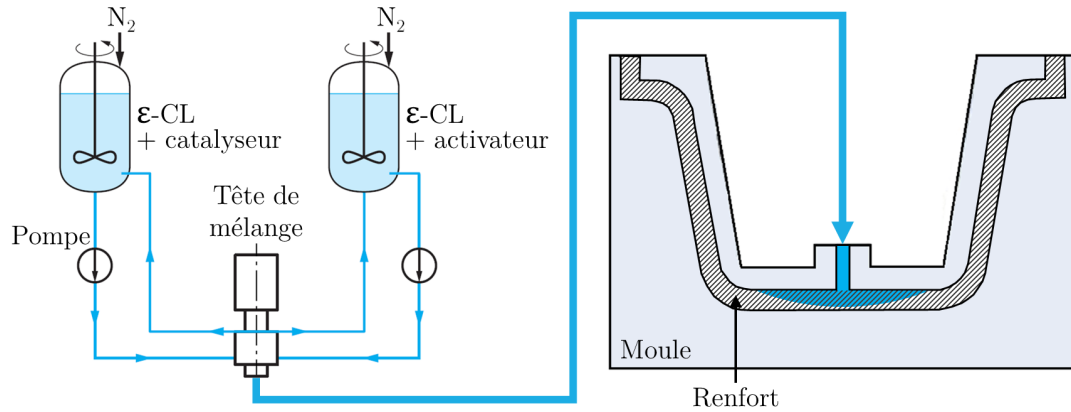


FIGURE C1.1 – Schéma du procédé de fabrication de composite PA6 réactif par voie liquide (adapté de [209, 210])

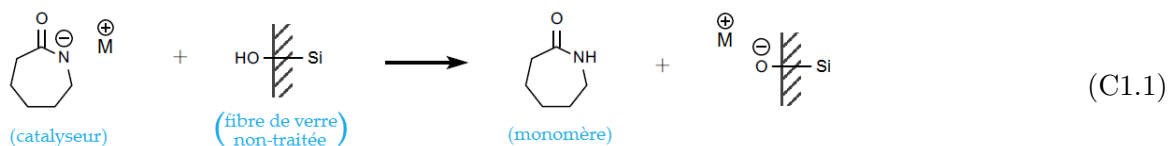
Van Rijswijk [91] a par exemple constaté que les tubes de transfert en polychlorure de vinyle (PVC) et les feutres de répartition de vide en polyéthylène (PE) inhibaient la polymérisation et que les bâches à vide en PA6 et en polyétherimide (PEI) se dissolvaient au contact du système réactif. L'utilisation de tubes en silicone, de bâches à vide en polyimide (PI) et de feutres de répartition de vide en polypropylène (PP) ont alors été privilégiés.

C1.1.3 Compatibilité du renfort fibreux

La littérature reporte la fabrication de composite à matrice PA6 obtenue par polymérisation anionique renforcée de fibres de verre [7, 91, 148, 149, 172], de carbone [65, 101, 172, 211], de Kevlar [212], de PA6 [11], de polyamide 6.6 (PA6.6) [9] et de fibres naturelles [178, 213].

Au cours d'une sollicitation mécanique d'un matériau composite, la charge est transférée de la matrice au renfort. Ce transfert, et par conséquent les propriétés mécaniques du composite, est intimement lié à l'adhésion fibre/matrice. Cependant, la présence des fibres peut affecter les mécanismes de polymérisation et de cristallisation du PA6, ce qui impacte les propriétés de la matrice, comme les taux de conversion X_p^∞ et de cristallinité X_c^∞ finaux, la température de fusion T_m et la température de transition vitreuse T_g , ainsi que l'adhésion fibre/matrice.

Dans le cas des fibres de verre, Rijswijk *et al.* [214, 215] ont montré que des fibres non traitées (sans ensimage) peuvent partiellement désactiver la polymérisation du fait de la présence de groupes hydroxyles (OH de la fonction silanol Si-OH) à la surface des fibres. En effet, ils favorisent les échanges d'hydrogène avec le catalyseur (section A1.2.3.1) comme décrit dans l'équation C1.1, ce qui réduit la quantité d'espèces réactives. La conséquence est un degré de conversion plus faible.

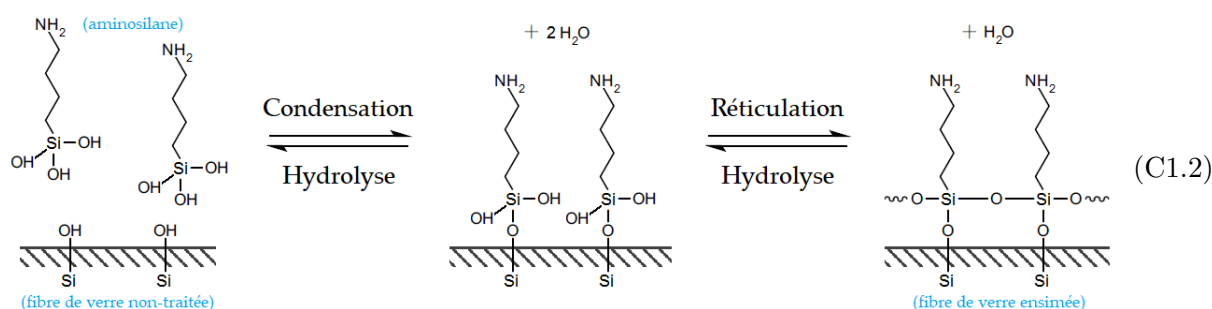


L'application d'un ensimage compatible avec la chimie du PA6 à la surface des fibres permet d'éviter cela. D'ordinaire l'ensimage se fait par enduction des fibres avec une émulsion de différents composants [216–218], parmi lesquels (classés dans l'ordre décroissant du pourcentage massique) :

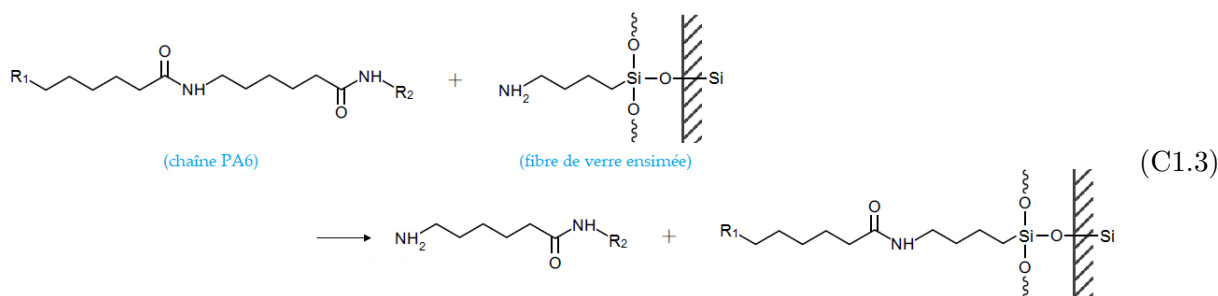
- des agents filmogènes collants, qui permettent la cohésion des filaments entre eux, donnent la raideur au fil, préservent de l'abrasion fibre/fibre et favorisent l'imprégnation ;
- des lubrifiants, qui aident à la répartition de l'ensimage, préservent de l'abrasion et favorisent l'imprégnation ;
- des agents de pontages (ou agent de couplage), qui créent des liaisons chimiques covalentes entre le verre et la matrice ;
- des agents antistatiques ;
- d'autres composants (émulsifiant, aides à la découpe, agent de mouillage, antioxydant, etc.).

Seuls les agents de pontages sont supposés interagir chimiquement avec la matrice. Pour les fibres de verres, ils sont habituellement de la famille des organosilanes qui se présentent sous la forme d'une molécule bifonctionnelle composée d'une chaîne carbonée de taille variable, portant à une extrémité une fonction triéthoxy ou triméthoxy silane et à l'autre une fonction R , telles qu'une amine primaire ou secondaire, un amide, un isocyanate, etc. La fonction silane permet le greffage par condensation de l'agent de pontage sur la fibre de verre selon l'équation C1.2 [214] et la fonction R joue le rôle de compatibilisant avec la matrice.

L'agent de pontage le plus couramment utilisé sur des fibres de verre avec une matrice PA6 est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) [219], présenté dans l'équation C1.2. Le groupe aminosilane améliore en effet l'interaction fibre/matrice [7, 91, 220] en créant des liaisons hydrogènes entre l'amine de l'agent de pontage et les groupes carbonyles des chaînes PA6. Le produit final montre alors de meilleures propriétés mécaniques.

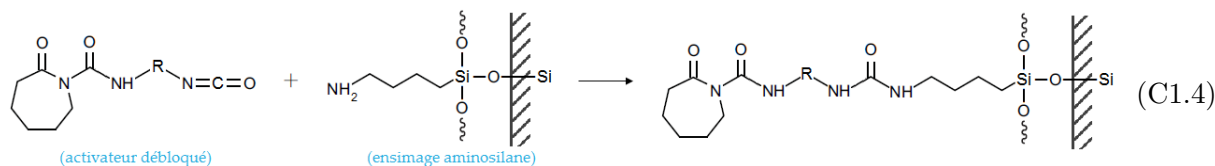


De plus, des liaisons covalentes peuvent se former entre les fibres et la matrice PA6 selon deux mécanismes différents : (i) réaction de transamidation et (ii) réaction avec un activateur débloquent. Le premier mécanisme est décrit selon l'équation C1.3 et se produit principalement à haute température. Bien qu'une liaison covalente supplémentaire soit formée avec la fibre, augmentant les propriétés de l'interface fibre/matrice, cette réaction provoque aussi une coupure de chaîne, ce qui peut diminuer les propriétés mécaniques de la matrice.



Le second mécanisme implique un activateur bifonctionnel débloquent, dont la formation est décrite selon l'équation A1.9. Cet activateur peut soit créer des ramifications dans les chaînes PA6 formées comme décrit par l'équation A1.10, soit réagir avec l'aminosilane APS à la surface des

fibres. En effet, il peut y avoir formation d'une liaison covalente entre le groupe isocyanate de l'activateur débloqué et la fonction amine de l'agent de pontage (eq. C1.4) [215]. Une chaîne PA6 peut alors se former depuis la surface d'une fibre de verre. Cette réaction a toutefois pour conséquence de réduire la concentration en activateur dans le milieu par la consommation d'un des centres actifs de l'activateur, ce qui réduit la cinétique de polymérisation.



De plus, la présence de groupes aminosilanes augmente l'hydrophilie des fibres [221], ce qui entraîne une reprise d'humidité néfaste pour la synthèse du PA6 (section A1.2.4). Les fibres doivent donc être séchées avant d'être utilisées.

Des fibres de verre avec des ensimages dits réactifs ont également été développées [7, 91]. L'activateur du système APA6 est alors greffé sur les fibres de verre, ce qui permet d'accélérer la polymérisation tout en favorisant l'adhésion fibres/matrice par la formation de liaisons covalentes. Ces ensimages permettent d'envisager l'utilisation d'une unité d'injection disposant d'une seule cuve contenant l' ϵ -CL et le catalyseur au lieu de deux (fig. C1.1) [7].

Au-delà de l'impact sur la polymérisation anionique du PA6, la présence de fibres modifie les mécanismes de cristallisation des polymères, car celles-ci agissent comme site de germination (section A1.3.2.2), ce qui accélère globalement la cinétique de cristallisation. De plus, des zones transcristallines peuvent être observées comme le montre la figure C1.2. Ces zones sont constituées de lamelles cristallines qui ont crû depuis la surface de manière anisotrope à cause de la densité de germination. Ce phénomène a été observé pour de nombreux thermoplastiques dans des procédés par fusion, dont le PA6 [148, 222].



FIGURE C1.2 – Sphérolites et zone transcristalline formés par un PP autour d'une fibre aramide [223]

Enfin, il faut aussi souligner que la présence des fibres modifie l'environnement thermique lors d'une mise en œuvre par voie liquide. En effet, les fibres ne sont pas réactives alors qu'elles représentent un certain volume (généralement de l'ordre de 50 vol.%) dans le matériau, et présentent une meilleure conductivité thermique que la matrice. L'exothermie générée par la synthèse du PA6 engendre donc une élévation de température plus faible lorsqu'elle se produit

au sein du renfort fibreux. Par ailleurs, les fibres sont généralement préchauffées ; comme elles ont une grande surface de contact avec le système réactif, celui-ci atteint plus rapidement la température de moule [214].

C1.2 Évolution rhéocinétique du système réactif PA6

L'évolution de la viscosité du système réactif est un paramètre clé pour les procédés par voie liquide, car elle conditionne le temps d'imprégnation disponible. Ce temps est défini lorsque le système présente une viscosité supérieure à 1 Pa.s [45], valeur limite au-delà de laquelle l'imprégnation du renfort fibreux ne se fait plus correctement (section A1.1.1).

C1.2.1 Caractérisation expérimentale de la rhéocinétique

Dans la littérature, la caractérisation rhéocinétique du système réactif PA6, la synthèse est étudiée *in situ* avec un rhéomètre de type couette [7, 140, 215] ou avec un rhéomètre à plateaux parallèles [6, 15, 172, 177]. Les différentes caractérisations ont alors été réalisées (i) en régime rotationnel continu ou (ii) en régime oscillatoire.

Le régime continu consiste à appliquer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (ou vitesse de déformation) constant par la rotation continue de la partie mobile du rhéomètre (cylindre ou plateau).

En régime oscillatoire, la sollicitation est un mouvement sinusoïdal de fréquence f à déformation γ constante. Ce mode permet de caractériser les propriétés viscoélastiques d'un polymère en découplant les composantes élastique G' (module de conservation) [Pa] et visqueuse G'' (module de perte) [Pa] de la viscosité complexe η^* [Pa.s] selon l'équation C1.5 où ω [rad/s] est la pulsation.

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - \mathbf{i} \frac{G'}{\omega} \quad (\text{C1.5})$$

Le facteur d'amortissement, ou facteur de perte, $\tan \delta$ correspond au déphasage entre la sollicitation en déformation et la réponse en contrainte du matériau et est défini selon l'équation C1.6.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{C1.6})$$

C1.2.2 Évolution rhéocinétique du système réactif PA6

Le système réactif, à l'état initial, est composé principalement de monomère ϵ -CL qui présente une viscosité inférieure à 10 mPa.s pour une température supérieure à sa température de fusion ($\approx 70^\circ\text{C}$), comme le montre la figure C1.3.

Puis, durant la synthèse du PA6, l'augmentation des masses moléculaires des chaînes de PA6, l'augmentation de la concentration en PA6 dans le milieu et la formation de zones cristallines engendrent une augmentation continue de la viscosité jusqu'à atteindre une valeur supérieure à 10^6 Pa.s [6, 7, 15, 172, 177, 215, 224], comme le montre la figure C1.4. Dans la gamme des températures de synthèse, le PA6 semi-cristallin est en effet à l'état caoutchoutique et présente un comportement solide viscoélastique. Le système réactif passe donc d'un comportement liquide à solide avec des contributions visqueuses et élastiques qui s'inversent au cours de la synthèse.

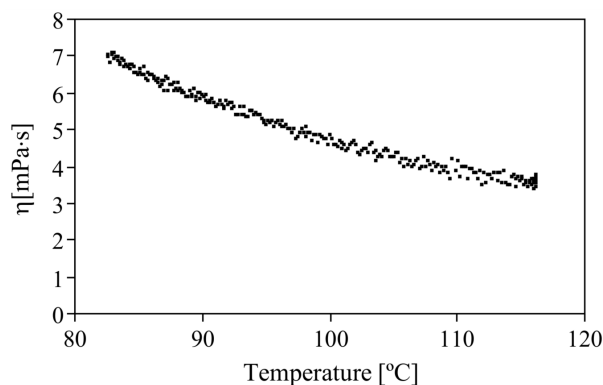


FIGURE C1.3 – Viscosité de l'ε-caprolactame en fonction de la température [10]

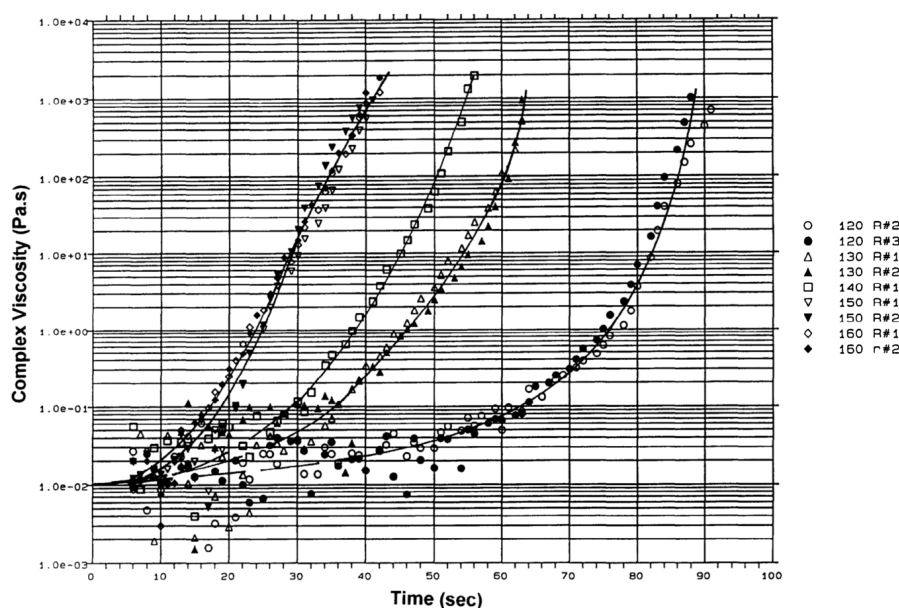


FIGURE C1.4 – Évolution de la viscosité d'un système réactif PA6 durant la synthèse à différentes températures isothermes [6]

La transition d'un comportement liquide à solide est communément appelée point de gel. Deux types de gel sont possibles [225, 226] : (i) un gel chimique dû à la formation de liaisons covalentes irréversibles et (ii) un gel physique dû à la formation de liaisons/interactions réversibles. Le premier est principalement rencontré dans le cas des résines thermodurcissables ou des élastomères réticulés et apparaît lorsqu'une macromolécule atteint une taille infinie, formant un réseau 3D. Pendant la polymérisation anionique du PA6, la formation de ce type de gel est toutefois peu probable puisque les chaînes formées sont de taille finie et principalement linéaires. Un gel physique est en revanche possible en raison des interactions entre les chaînes (liaisons faibles de type Van der Waals ou hydrogène, enchevêtrement) [20] et de la cristallisation des chaînes de PA6 [15, 172], qui implique la formation de liaisons hydrogènes. Le point de gel correspond alors à la constitution d'un réseau formé par des chaînes liées entre elles par des cristaux.

Quelle que soit son origine, la formation d'un gel a les mêmes conséquences en rhéologie [225]. Le point de gel peut en particulier être défini à l'intersection entre les composantes élastique G' et visqueuse G'' ($\tan \delta = 1$).

Par ailleurs, il est important de souligner qu'en régime rotationnel, la vitesse de déformation appliquée peut affecter les cinétiques de polymérisation et de cristallisation [140, 224, 225, 227]. Malkin *et al.* [140, 224, 228–230] ont en effet rapporté un ralentissement des cinétiques avec l'augmentation de la vitesse de déformation pour une certaine gamme de température de synthèse, comme le montre la figure C1.5. Ce comportement serait lié à une séparation de phase plus tardive entre le monomère et le polymère en formation (section A1.3.2.3), et aurait pour conséquence de rallonger le temps d'initiation de la cristallisation. Toutefois, ce décalage est moindre en régime oscillatoire puisque la sollicitation sinusoïdale implique de petites déformations en conditions de viscoélasticité linéaire.

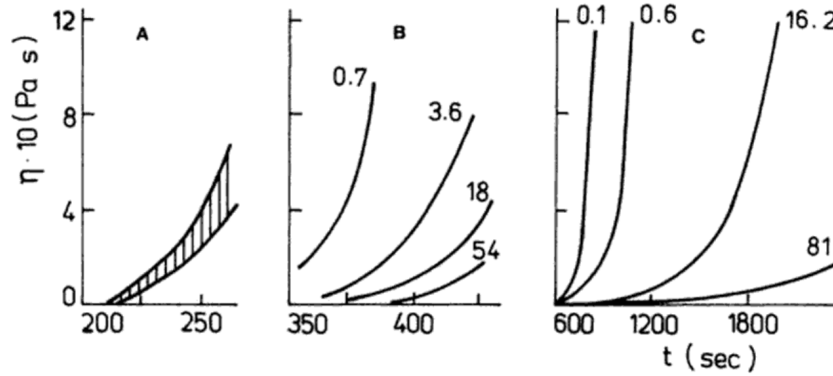


FIGURE C1.5 – Évolution de la viscosité du système réactif PA6 à différentes vitesses de déformation [s^{-1}] reportées sur les courbes et pour une température de synthèse de (a) 190°C, (b) 170°C et (c) 135°C [229]

C1.2.3 Modèles rhéocinétiques

La littérature propose différents modèles pour décrire le comportement rhéocinétique en fonction de la température, du taux de conversion X_p (ou du degré de conversion α) et du taux de cristallinité X_c (ou du degré de cristallisation β).

Malkin *et al.* [176, 224] proposent notamment de décrire la viscosité η [Pa.s] en début de polymérisation par l'équation C1.7 où C [Pa.s] est une constante de viscosité, a [-] est une constante relative à la masse moléculaire des chaînes et b [-] une constante relative à la concentration en polymère.

$$\eta(\alpha) = C \times \alpha(t, T)^{a+b} \quad (C1.7)$$

La dépendance au temps de la viscosité est déterminée par la nature de l'équation cinétique α décrite selon les modèles présentés dans la section B1.1.

Sibal *et al.* [15] ont également proposé l'équation C1.8, valable pour un degré de conversion inférieur à 70%, où k [-] est une constante, α [-] correspond au degré de conversion et η_0 [Pa.s] est la viscosité du ϵ -CL, dont la thermodépendance est décrite par une loi d'Arrhénius décrite (eq. C1.9). Ce modèle a été repris dans plusieurs travaux [6, 21, 173].

$$\eta(T, \alpha) = \eta_0(T) \exp(k\alpha(t, T)) \quad (C1.8)$$

$$\eta_0(T) = 2,7 \cdot 10^{-7} \exp \left(\frac{29,3 \cdot 10^3}{RT} \right) \quad (\text{C1.9})$$

Très récemment, Taki *et al.* [172] ont proposé une version modifiée (eq. C1.10) du modèle de Castro-Macosko [231, 232], développé initialement pour décrire la rhéocinétique des résines thermodurcissables en fonction de α_{gel} qui correspond au degré de conversion atteint au point de gel. Un terme a également été ajouté afin de rendre compte de l'impact de la cristallisation des chaînes de PA6 sur la viscosité. Dans l'équation C1.10, η_a [Pa.s] représente la viscosité de la phase amorphe et A_1 , B_1 , A_2 et B_2 [-] sont des paramètres d'ajustement. Ce modèle est donc valable pour un degré de conversion α inférieur à α_{gel} et suppose que le point de gel est uniquement lié à la polymérisation des chaînes.

$$\eta(T, \alpha, X_c) = \underbrace{\eta_0(T) \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{A_1 + B_1 \alpha}}_{\eta_a} \left(\frac{X_c^\infty - X_c}{X_c} \right)^{A_2 + B_2 X_c} \quad (\text{C1.10})$$

À noter toutefois que l'équation C1.10 semble ne pas avoir été correctement reportée dans la publication [172]. En effet, le modèle de Castro-Macosko se présente avec l'inverse de la fraction liée à la polymérisation, soit $\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}$ et la fraction liée à la cristallisation $\frac{X_c^\infty - X_c}{X_c}$ est infiniment grande pour un taux de cristallinité proche de zéro.

C1.3 Simulation globale du procédé voie liquide réactive

L'objectif de la simulation du procédé de mise en œuvre par voie liquide réactive est de faciliter l'optimisation des conditions de mise en œuvre afin de minimiser le temps de cycle (imprégnation et synthèse) tout en maximisant les propriétés finales de la pièce. Néanmoins, la polymérisation et la cristallisation étant des phénomènes exothermiques, d'autant plus couplés à une faible conductivité thermique de la matrice, la résolution de l'équation de la chaleur avec un terme source enthalpique est nécessaire pour réaliser l'optimisation du temps de cycle. La prédiction des champs thermiques induits par ces phénomènes exothermiques est par ailleurs critique car le dépassement de la température peut occasionner une dégradation de la matrice et les gradients thermiques déterminent les gradients de propriétés, tels que les taux de conversion et de cristallinité, le retrait, la porosité ou les contraintes résiduelles [21, 175, 233–236].

Pour optimiser le cycle de cuisson d'une pièce composite par voie liquide réactive, la simulation doit par ailleurs rendre compte de l'écoulement du système réactif dans le moule, en plus des échanges thermiques et du terme source liés aux phénomènes exothermiques. Ce type de problème couplé est donc le même que dans le cadre de la mise en œuvre de composites à matrice thermodurcissable. De nombreuses études de ce domaine portent sur la simulation de ces phénomènes couplés et constituent donc une base bibliographique utile pour l'application aux systèmes thermoplastiques réactifs [175, 237–243]. Ces études se distinguent entre elles par leur complexité :

- géométrie 1D (épaisseur), 2D ou 3D
- prédiction de la température, du degré de conversion, du comportement rhéocinétique, du retrait, de la porosité, des contraintes résiduelles, de la dégradation thermique
- prise en compte de l'influence des outils de chauffe, des propriétés thermiques de la matrice et des fibres, de la stratification (orientation des plis)

La simulation de la mise en œuvre du système réactif PA6 n'a été reportée que récemment dans la littérature [21, 173, 193, 244, 245]. Les travaux de Teuwen *et al.* [21, 244] se sont focalisés sur l'étude de l'élévation de la température dans l'épaisseur d'une pièce (géométrie 1D) en régime transitoire. Les simulations ont été effectuées sous COMSOL Multiphysics® et n'ont considéré que la contribution de la polymérisation.

Les travaux de Nagy *et al.* [193, 245] ont inclus l'écoulement de la résine au travers du renfort fibreux grâce à OpenFOAM®. Tout comme Teuwen *et al.*, ils ont considéré en première approche que la contribution de la cristallisation était négligeable. La figure C1.6 présente les résultats de la simulation 4 secondes après le début du remplissage d'une plaque présentant un point d'injection à gauche et une sortie à droite sur la largeur totale de la plaque. Des simulations similaires ont été obtenues par Meixian [173] grâce à ANSYS Fluent®.

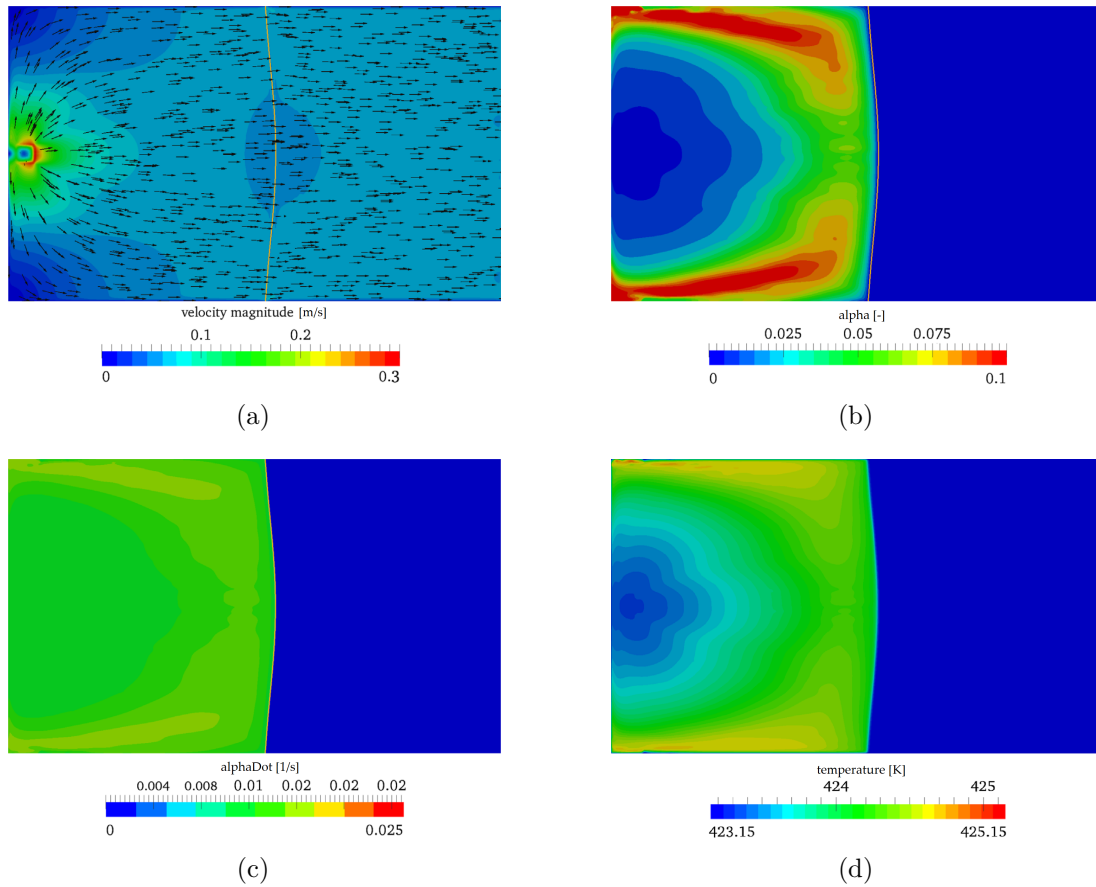


FIGURE C1.6 – Simulation du remplissage d'une plaque par le système réactif PA6 en termes de (a) vitesse, (b) degré de conversion α , (c) cinétique de polymérisation $\alpha\dot{}$ et (d) température [193]

C1.3.1 Équation gouvernant le couplage thermocinétique

Les échanges thermiques au sein du système réactif PA6 (sans fibre) sont décrits par l'équation de la chaleur C1.11 avec un terme source d'origine enthalpique. Dans l'équation C1.11, ρ^{mat} [kg/m³], C_p^{mat} [J.kg⁻¹.K⁻¹] et λ^{mat} [W.m⁻¹.K⁻¹] sont respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du système réactif PA6. Le flux de chaleur massique ϕ [W/g] dégagé par le système réactif PA6 est défini selon l'équation B1.33 comme la somme des flux de chaleur de la polymérisation et de la cristallisation.

$$\underbrace{\rho^{mat} C_p^{mat} \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div} \left(\lambda^{mat} \overrightarrow{\text{grad}} T \right)}_{\text{Conduction thermique}} = \underbrace{\rho^{mat} \phi}_{\text{Terme source}} \quad (\text{C1.11})$$

Afin de simuler les échanges thermiques dans une pièce composite lors de la mise en œuvre par voie liquide réactive, la présence des fibres dans le milieu doit être considérée. Pour cela, deux méthodes sont possibles :

- résoudre le problème à l'échelle micro ou méso en définissant les volumes de fibres et de matrice et les échanges thermiques à l'interface ;
- résoudre le problème à l'échelle macro avec une approche homogénéisée des échanges thermiques et des propriétés du composite.

La seconde option se traduit par l'équation thermocinétique C1.12, dans laquelle les exposants *comp* et *mat* font référence aux propriétés respectivement du composite et de la matrice et V_f [vol. %] désigne la fraction volumique de fibres dans le composite. La conduction thermique dépend donc des propriétés du composite tandis que le terme source ne résulte que de la contribution de la matrice, puisque les fibres ne sont pas réactives.

$$\rho^{comp} C_p^{comp} \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div} \left(\lambda^{comp} \overrightarrow{\text{grad}} T \right) = (1 - V_f) \rho^{mat} \phi \quad (\text{C1.12})$$

C1.3.2 Propriétés thermiques du composite avec le système réactif PA6

Trois propriétés intrinsèques du matériau sont mises en jeu dans le couplage thermocinétique (eq. C1.12) : la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique. Non seulement ces propriétés sont thermodépendantes, mais elles évoluent aussi en fonction du degré de conversion α [21] et du degré de cristallisation β [246], car le matériau évolue de l'état de monomère à celui de polymère semi-cristallin au cours de la synthèse. Par ailleurs, la pression affecte également ces propriétés mais cette influence spécifique n'a pas été abordée dans cette étude.

C1.3.2.1 Variation de la masse volumique ρ

Si la masse du système réactif PA6 peut être considérée constante au cours de la synthèse en l'absence d'évaporation des constituants, le volume du système, et par conséquent la masse volumique ρ^{mat} [kg/m³], est en revanche affecté par différents facteurs. Le volume dépend en particulier de trois paramètres : la température, le taux de conversion X_p et le taux de cristallinité X_c . La figure C1.7a présente l'évolution de la masse volumique du système réactif PA6 au cours de la synthèse en trois étapes : (i) dilatation thermique du ε -CL lors de la mise en température, (ii) la contraction chimique par polymérisation et physique par cristallisation et (iii) la contraction thermique au refroidissement du PA6 formé. La figure C1.7b détaille la thermodépendance de ρ^{PA6} en fonction du taux de cristallinité.

La littérature ne reporte pas de valeur du coefficient de dilatation pour l' ε -CL. En revanche, Teuwen [21] reporte comme thermodépendance pour $\rho^{\varepsilon-CL}$ [kg/m³] la relation empirique C1.13 avec T [K].

$$\rho^{\varepsilon-CL}(T) = 80,57 \left(0,254^{1 + \left(1 - \frac{T}{806}\right)^{0,286}} \right)^{-1} \quad (\text{C1.13})$$

Puisque la cristallisation implique la contraction physique du système, la masse volumique du PA6 ρ^{PA6} doit être exprimée en fonction du taux de cristallinité X_c . Cette dépendance peut être

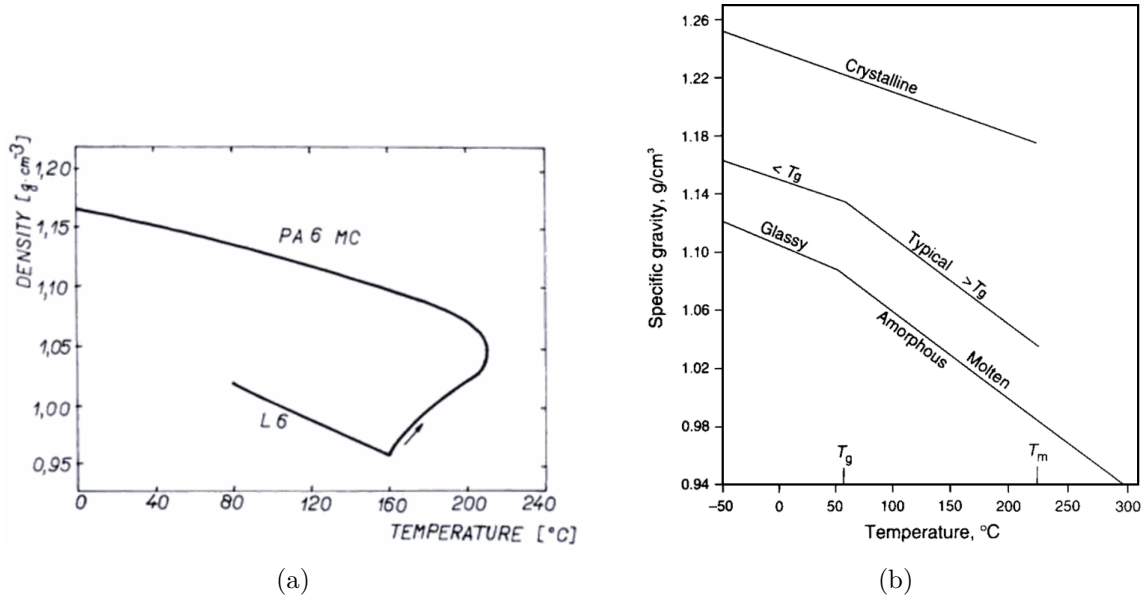


FIGURE C1.7 – Masses volumiques en fonction de la température du (a) système réactif PA6 [227] et (b) du PA6 totalement amorphe, semi-cristallin et totalement cristallin [106]

écrite au travers d'une loi des mélanges en fonction de X_c (eq. C1.14), en faisant intervenir la masse volumique du PA6 amorphe $\rho^{PA6,a}$ et la masse volumique du cristal de PA6 $\rho^{PA6,c}$ pour prédire l'évolution de la masse volumique au cours de la cristallisation du polymère [246, 247].

$$\rho^{PA6}(T) = (1 - X_c)\rho^{PA6,a}(T) + X_c\rho^{PA6,c}(T) \quad (C1.14)$$

De manière équivalente, cette loi des mélanges peut être exprimée en fonction du degré de cristallisation β (eq. C1.15) et de la masse volumique du PA6 semi-cristallin $\rho^{PA6,sc}$.

$$\rho^{PA6}(T) = (1 - \beta)\rho^{PA6,a}(T) + \beta\rho^{PA6,sc}(T) \quad (C1.15)$$

Afin d'être plus réaliste, la thermodépendance de la masse volumique du PA6 peut intégrer les coefficients de dilatation des phases amorphe $\delta^{PA6,a}$ et cristalline $\delta^{PA6,c}$. Au passage de la transition vitreuse (T_g autour de 50°C), le coefficient de dilatation de la phase amorphe $\delta^{PA6,a}$ présente un changement du fait de l'augmentation du volume libre, comme le montre la figure C1.7b. Les valeurs des coefficients de dilatation sont regroupées dans le tableau C1.1.

TABLE C1.1 – Coefficient de dilatation thermique du PA6

État	$\delta_G (T < T_g)$ [$\mu\text{m.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	$\delta_L (T > T_g)$ [$\mu\text{m.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
100% amorphe	310 [106, 248]	620 [106, 248]
semi-cristallin	Loi des mélanges en X_c	
100% cristallin	250 [106]	250 [106]

Ainsi, la thermodépendance de la masse volumique du PA6 amorphe s'écrit selon l'équation C1.16 [249], avec T [K] et $\rho_0^{PA6,a} = 1080 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique de la phase amorphe à température ambiante [106].

$$\rho^{PA6,a}(T) = \begin{cases} \rho_0^{PA6,a} - \delta_G^{PA6,a}(T - 298) & \text{si } T < T_g \\ \rho_0^{PA6,a} - \delta_G^{PA6,a}25 - \delta_L^{PA6,a}(T - 323) & \text{si } T_g < T < T_m \end{cases} \quad (C1.16)$$

La thermodépendance de la masse volumique du PA6 cristallin s'écrit selon l'équation C1.17 [249], avec T [K] et $\rho_0^{PA6,c} = 1\,230 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique de la phase cristalline à température ambiante.

$$\rho^{PA6,c}(T) = \rho_0^{PA6,c} - \delta^{PA6,c}(T - 298) \text{ si } T < T_m \quad (C1.17)$$

Enfin, la polymérisation implique une contraction chimique, ou retrait, qui a pour conséquence de diminuer le volume du système. Une loi des mélanges en fonction de X_p permet de retranscrire l'évolution de l'état monomère à polymère comme observé chez les thermodurcissables [238]. Elle s'écrit selon l'équation C1.18.

$$\rho^{mat}(T) = (1 - X_p)\rho^{\varepsilon-CL}(T) + X_p\rho^{PA6}(T) \quad (C1.18)$$

La masse volumique d'un matériau composite ρ^{comp} peut alors être calculée par une loi des mélanges selon l'équation C1.19, où V_f [vol.%] est la fraction volumique de fibres dans le composite telle que $V_f + V_{mat} = 1$ (porosités négligées) et ρ^f la masse volumique des fibres, généralement considérée constante en fonction de la température. Les fibres de carbone présentent un ρ^f entre 1 700 et 1 900 kg/m³ et les fibres de verre un ρ^f autour de 2 600 kg/m³.

$$\rho^{comp}(T) = V_f\rho^f + (1 - V_f)\rho^{mat}(T) \quad (C1.19)$$

C1.3.2.2 Variation de la chaleur spécifique C_p

La chaleur spécifique C_p [J.kg⁻¹.K⁻¹] d'un matériau représente la quantité d'énergie à fournir à un kilogramme de ce matériau pour augmenter sa température d'un Kelvin. Elle est généralement caractérisée par DSC. Tout comme la masse volumique, la chaleur spécifique du système réactif PA6 dépend de la température, du taux de conversion X_p et du taux de cristallinité X_c .

La chaleur spécifique de l' ε -CL $C_p^{\varepsilon-CL}$ présente une thermodépendance décrite par l'équation C1.20 [21], avec T [K] la température.

$$C_p^{\varepsilon-CL}(T) = 569,1 + 4,548T \quad (C1.20)$$

La figure C1.8 montre l'évolution de la chaleur spécifique molaire d'un polypropylène à différents taux de cristallinité. Au-dessus de T_m et en-dessous de T_g , le taux de cristallinité n'a pas d'effet sur la chaleur spécifique du polymère. Entre ces deux transitions, tout comme pour la masse volumique, une loi des mélanges en fonction de X_c entre les propriétés des phases amorphe et cristalline (eq. C1.21) ou en fonction de β entre les propriétés de la phase amorphe et du PA6 semi-cristallin (eq. C1.22) [246, 247] peut être utilisée pour définir la chaleur spécifique du matériau.

$$C_p^{PA6}(T) = (1 - X_c)C_p^{PA6,a}(T) + X_cC_p^{PA6,c}(T) \quad (C1.21)$$

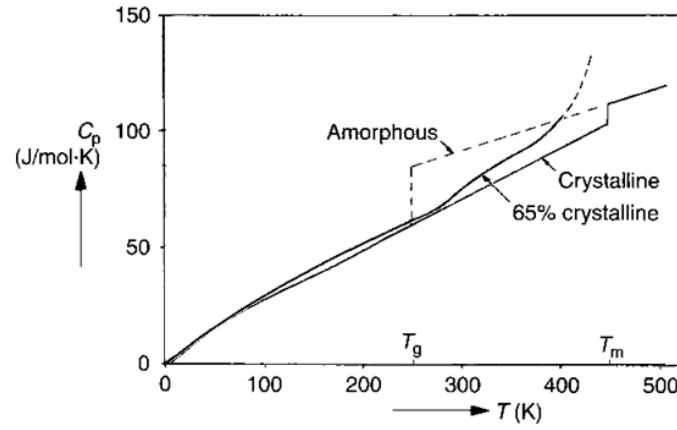


FIGURE C1.8 – Évolution en fonction de la température de la chaleur spécifique molaire d'un polypropylène (PP) totalement amorphe, semi-cristallin et totalement cristallin (adapté de [248])

$$C_p^{PA6}(T) = (1 - \beta)C_p^{PA6,a}(T) + \beta C_p^{PA6,sc}(T) \quad (C1.22)$$

Comme pour les masses volumiques, les thermodépendances de la chaleur spécifique des phases amorphe et cristalline du PA6 peuvent être prises en compte. Elles s'expriment respectivement selon les équations C1.23 et C1.24 [248].

$$C_p^{PA6,a}(T) = 1791,8 + 1,72T \quad (C1.23)$$

$$C_p^{PA6,c}(T) = 206,2 + 4,24T \quad (C1.24)$$

Afin de rendre compte de l'évolution de la chaleur spécifique du milieu réactionnel, une loi des mélanges fonction de X_p peut également être utilisée. Le taux de polymérisation permet de définir les contributions respectives du monomère et du polymère sur la chaleur spécifique selon l'équation C1.25 de façon analogue à ce qui est appliqué dans le cas des therm durcissables [238]. À noter que dans la littérature du PA6 réactif, la loi des mélanges utilisée est généralement en fonction de α (équation A1.30), ce qui revient à considérer une polymérisation totale (conversion de 100% du ϵ -CL).

$$C_p^{mat}(T) = (1 - X_p)C_p^{\epsilon-CL}(T) + X_p C_p^{PA6}(T) \quad (C1.25)$$

Enfin, dans le cas d'une approche homogénéisée, l'influence de la présence de fibres doit être considérée pour estimer la chaleur spécifique du matériau composite C_p^{comp} . Elle peut ainsi être calculée par une loi des mélanges selon l'équation C1.26, où V_f [vol.%] est la fraction volumique de fibres dans le composite et C_p^f la chaleur spécifique des fibres, généralement considérée constante dans la plage de température considérée. Pour les fibres de carbone, C_p^f se situe autour de $710\text{--}770 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et pour les fibres de verre C_p^f est autour de $810 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ici la porosité est considérée nulle, puisque la contribution de l'air à la chaleur spécifique du matériau est négligeable au vue de sa faible masse volumique.

$$C_p^{comp}(T) = \frac{1}{\rho^{comp}(T)} \left(V_f \rho^f C_p^f + (1 - V_f) \rho^{mat}(T) C_p^{mat}(T) \right) \quad (C1.26)$$

C1.3.2.3 Variation de la conductivité thermique λ

La conductivité thermique λ [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$] représente l'énergie qui se propage par conduction thermique par unités de surface et d'épaisseur du matériau, par unité de temps et pour un gradient de température d'un degré. Elle peut notamment être caractérisée à l'aide d'un système hot disc. Tout comme la masse volumique et la chaleur spécifique, la conductivité thermique du PA6 dépend de la température, de taux de conversion X_p et du taux de cristallinité X_c .

La conductivité thermique de l' ε -CL $\lambda^{\varepsilon\text{-CL}}$ présente une thermodépendance qui peut être décrite selon l'équation C1.27 [21], avec T [K] la température.

$$\lambda^{\varepsilon\text{-CL}}(T) = 0,235 - 2,096.10^{-4}T \quad (\text{C1.27})$$

La conductivité du PA6 augmente lorsque la température diminue et lorsque le taux de cristallinité X_c est plus élevé [250] car la masse volumique du matériau augmente.

Pour une température inférieure à la température de fusion, plusieurs lois existent dans la littérature pour estimer la conductivité d'un polymère semi-cristallin. Fulchiron *et al.* [246, 247] ont conclu qu'une loi des mélanges entre les propriétés de la phase amorphe et du PA6 semi-cristallin telle que décrite dans l'équation C1.28 est suffisante vu les écarts entre les valeurs de $\lambda^{PA6,a}$ et $\lambda^{PA6,sc}$. Au-delà de la température de fusion du PA6, la conductivité thermique λ^{PA6} est de $0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, comme le montre la figure C1.9.

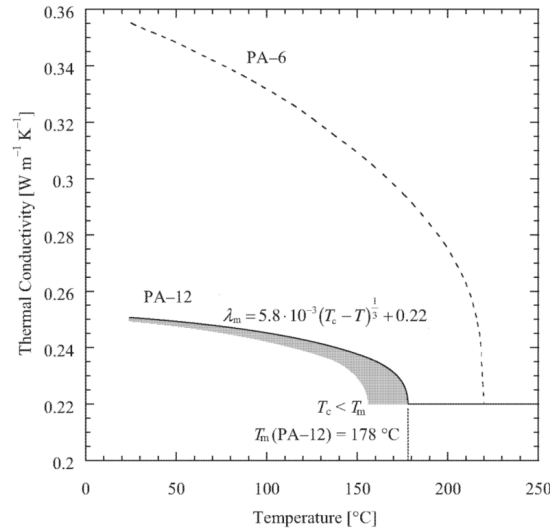


FIGURE C1.9 – Évolution en fonction de la température de la conductivité thermique du PA6 et du PA12 [249]

$$\lambda^{PA6} = (1 - \beta)\lambda^{PA6,a}(T) + \beta\lambda^{PA6,sc}(T) \quad (\text{C1.28})$$

Tout comme pour la masse volumique et la chaleur spécifique du système, une loi des mélanges fonction de X_p permet de retranscrire l'évolution de l'état de monomère à celui de polymère selon l'équation C1.29 [21].

$$\lambda^{mat}(T) = (1 - X_p)\lambda^{\varepsilon\text{-CL}}(T) + X_p\lambda^{PA6}(T) \quad (\text{C1.29})$$

La conductivité thermique d'un matériau composite dépend de la matrice, des fibres mais aussi de leur orientation. Les propriétés dans le sens longitudinal et transverse sont alors distinguées. Les fibres sont généralement considérées parallèles dans la matrice selon l'axe longitudinal, ce qui permet de représenter la conductivité thermique du composite par une loi des mélange (eq. C1.30). Dans le sens transverse, plusieurs loi sont disponibles dans la littérature dont notamment l'équation de Springer et Tsai (eq. C1.31). Dans ces équations, V_f [vol.%] représente la fraction volumique de fibres dans le composite et λ^f [W.m⁻¹.K⁻¹] la conductivité thermique des fibres.

$$\lambda^{comp,l} = V_f \lambda^f + (1 - V_f) \lambda^{mat} \quad (C1.30)$$

$$\lambda^{comp,t} = \lambda^{mat} \frac{(1 + V_f) \lambda^f + (1 - V_f) \lambda^{mat}}{(1 - V_f) \lambda^f + (1 + V_f) \lambda^{mat}} \quad (C1.31)$$

C1.4 Conclusion

Cette revue bibliographique a permis de soulever les problématiques de compatibilité chimique entre le système réactif PA6 et les matériaux en contact, dont le renfort fibreux. L'ensimage utilisé, et notamment l'agent de pontage qui interagit chimiquement avec la matrice doit favoriser les liaisons avec la matrice pour obtenir des bonnes propriétés à l'interface, sans impacter la polymérisation et la cristallisation dans la masse.

De plus, l'évolution des propriétés rhéologiques du système réactif est un paramètre clé qui contrôle le temps et la température d'imprégnation. Le système réactif passe d'un comportement liquide à solide par la formation d'un gel, conséquence de la polymérisation et de la cristallisation des chaînes de PA6.

Enfin, l'optimisation du procédé par voie liquide réactive nécessite la simulation couplée des phénomènes de transfert thermique et de l'écoulement du système réactif. Ces derniers sont retranscrits grâce au couplage thermocinétique avec un terme source lié aux phénomènes exothermiques de polymérisation et de cristallisation, ce qui permet de prédire l'élévation de la température dans l'épaisseur d'une pièce.

Ce chapitre bibliographique alimente le chapitre C2, qui porte sur la caractérisation de l'influence des fibres sur les cinétiques de polymérisation et de cristallisation et sur le comportement rhéocinétique de la matrice, ainsi que le chapitre C3 qui traite de la simulation thermique de la synthèse du PA6.

Influence des fibres sur la synthèse et étude rhéocinétique du système réactif

Sommaire

C2.1	Caractérisation de l'impact de la présence de fibres sur les cinétiques	128
C2.1.1	Fibres de verre et ensimages sélectionnés	128
C2.1.2	Protocole d'analyse des cinétiques en présence de fibres par DSC	128
C2.1.3	Comparaison des synthèses avec et sans fibres	129
C2.2	Étude rhéocinétique de la synthèse du PA6	131
C2.2.1	Protocoles de préparation des échantillons et d'analyse rhéologique . . .	132
C2.2.2	Étude expérimentale du comportement rhéocinétique de la synthèse isotherme du PA6	134
C2.2.3	Simulation du comportement rhéocinétique	137
C2.3	Conclusion	138

Introduction

Au vu des problématiques soulevées dans le chapitre C1, l'étude de la synthèse du système réactif PA6 pur réalisée dans les parties A et B a été complétée par des essais préliminaires destinés à évaluer le comportement du système réactif dans les conditions de mise en œuvre de composites par voie liquide réactive. Ainsi l'influence des fibres de verres sur les cinétiques de polymérisation et de cristallisation et sur les propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé a été caractérisée et constitue la première partie de ce chapitre.

Une étude préliminaire du comportement rhéocinétique du système réactif PA6 a ensuite été menée en réalisant la synthèse du système réactif *in situ* dans un rhéomètre. La pertinence et les limites des modèles rhéocinétiques de la littérature (section C1.2.3), ont également été évaluées en fonction des cinétiques de polymérisation et de cristallisation. Cette étude rhéocinétique fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

C2.1 Caractérisation de l'impact de la présence de fibres sur les cinétiques de polymérisation et de cristallisation

C2.1.1 Fibres de verre et ensimages sélectionnés

La synthèse du PA6 à partir de l' ϵ -CL a été caractérisée en présence de fibres de verre, qui ont été gracieusement fournis par ChomaratTM. Trois types de fibres de verre (FV0, FV1 et FV2) ont été testés dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau C2.1. Les fibres référencées FV0 ont été obtenues en pyrolysant les fibres FV1 à 550°C pendant 6h afin d'éliminer l'ensimage présent à la surface des fibres de verre sans les altérer. Les ensimages des fibres FV1 et FV2 sont respectivement du type organosilane et aminosilane (section C1.1.3), mais leur composition exacte n'a pas été fournie.

TABLE C2.1 – Fibres de verre et ensimages

Désignation	Référence	Ensimage	Quantité [wt.%]
FV0	Désensimage de FV1	Aucun	0
FV1	G-WEAVE 650T PA x 53,5 CM	Organosilane	0,55
FV2	G-WEAVE 600/2-2/B x 88 CM	Aminosilane	0,55

C2.1.2 Protocole d'analyse des cinétiques en présence de fibres par DSC

Afin de caractériser la synthèse du PA6 à partir de l' ϵ -CL en présence de fibres de verre par DSC (annexe I.1), des échantillons ont été préparés avec du mélange réactif (section A2.1.2) et des fibres de verre. Pour cela des fibres de verres ont été placées au fond d'une capsule DSC puis recouvertes de poudre de mélange réactif. La très faible viscosité de celui-ci après sa fusion (fig. C1.3) permet de considérer que les fibres ont été correctement imprégnées avant le début de la synthèse du PA6. Les masses du mélange réactif et des fibres ont permis de calculer le taux massique de fibres W_f [wt.%] de chaque échantillon. Les échantillons étudiés ont ainsi présenté un taux massique moyen de $49,8 \pm 4,2$ wt.%. Ce taux massique correspond à un taux volumique moyen de fibres V_f [vol.%] de $30,2 \pm 3,3$ vol.%, tel que calculé avec l'équation C2.1 en

considérant que la fibre de verre à une masse volumique ρ^f de 2 600 kg/m³ et que le PA6 a une masse volumique moyenne ρ^{PA6} de 1 130 kg/m³ à température ambiante.

$$W_f = \frac{V_f \rho^f}{V_f \rho^f + (1 - V_f) \rho^{PA6}} \quad (C2.1)$$

Comme pour les synthèses réalisées avec le mélange réactif sans fibres (section A2.2.1), les échantillons ont été scellés dans des capsules hermétiques en aluminium pour éviter l'évaporation des réactifs et sous atmosphère inerte (taux d'humidité relatif inférieur à 5%) pour limiter la reprise en humidité (section A1.2.4). Pour garantir la répétabilité des mesures, quatre échantillons ont été analysés pour chaque condition de synthèse.

Deux températures isothermes T_{iso} ont été appliquées :

- $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ car cette température représente une condition optimale pour la synthèse (partie A) ;
- $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ car le découplage des phénomènes de polymérisation et de cristallisation a été observé à partir de cette température (fig. A2.7b).

La caractérisation de la synthèse par DSC a été réalisée de façon identique à celle réalisée au chapitre A2 en l'absence de fibres. Les échantillons ont été chauffés à 300°C/min de 0°C à la température d'isotherme T_{iso} , maintenus à cette température jusqu'à ce que la synthèse soit complète puis refroidis à -10°C/min jusqu'à 0°C.

Une partie des échantillons a alors subi un cycle résiduel en DSC à 10°C/min afin de caractériser la phase cristalline formée pendant l'isotherme (enthalpie et température de fusion) ; l'autre partie a été caractérisée par ATG (annexe I.2) selon le protocole décrit dans la section A3.1.1 afin de mesurer le taux de conversion X_p^∞ .

C2.1.3 Comparaison des synthèses avec et sans fibres

Une courbe DSC représentative de la synthèse à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ et à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ en présence de chaque type de fibres est présentée sur la figure C2.1 et confrontée à la courbe de synthèse du système réactif obtenue en l'absence de fibres (section A2.2.3).

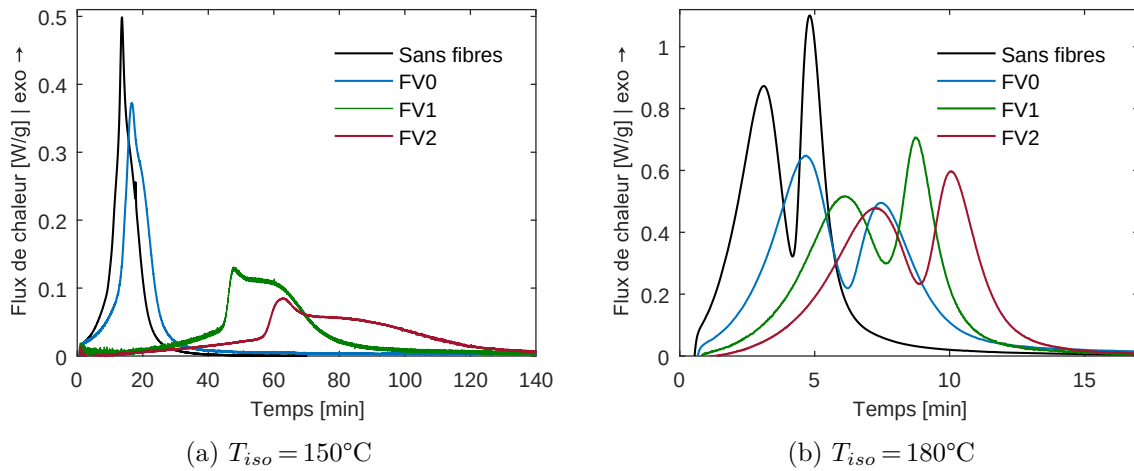


FIGURE C2.1 – Thermogrammes DSC des synthèses isothermes du PA6 en présence de fibres à différentes T_{iso}

La figure C2.1b montre qu'à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ l'allure des courbes DSC sont similaires quel que soit le mélange : toutes les courbes de synthèse présentent deux pics exothermiques distincts liés à la polymérisation et à la cristallisation. La présence de fibres se caractérise essentiellement par un décalage temporel de la réaction de synthèse. Les courbes DSC obtenues à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ (fig. C2.1a) présentent un seul pic exothermique en raison du fort couplage entre la polymérisation et la cristallisation. Des différences entre les configurations de mélange sont toutefois notables :

- la courbe en présence de FV0 est semblable à celle de la synthèse sans fibres à 150°C ;
- les courbes en présence de FV1 et FV2 ressemblent respectivement à l'allure des courbes de synthèse à 140°C et 130°C en l'absence de fibres (fig. A2.7d). Les pics apparaissant respectivement après 45 minutes et 55 minutes pourraient donc être liés à la cristallisation comme dans le cas du mélange réactif sans fibres.

La figure C2.2 montre l'évolution des temps de pics maximum. À noter que le temps de pic rapporté à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ n'a pas été spécifiquement attribué à la polymérisation ou à la cristallisation, tout comme lors de la synthèse du mélange réactif sans fibres à cette température (fig. A2.9).

Les cinétiques de synthèse des mélanges contenant des fibres semblent présenter une variabilité plus importante par rapport au mélange sans fibres. Cela peut provenir d'une hétérogénéité plus importante des échantillons, car la masse de mélange réactif présent dans la capsule est plus faible que dans le cas des mélanges sans fibres (environ 4 mg contre une dizaine de mg). De plus, le protocole expérimental n'a pas permis d'obtenir une fraction volumique de fibres V_f parfaitement identique pour l'ensemble des échantillons (section C2.1.2). Malgré cette variabilité, la figure C2.2 montre que la présence de fibres ralentit la cinétique globale de transformation, ralentissement d'autant plus marqué dans le cas des fibres ensimées (FV1 et FV2). À $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$, il apparaît que plus le ralentissement cinétique induit par la présence des fibres est important et plus l'allure des courbes DSC se rapproche de celles obtenues en l'absence de fibres à plus basse température.

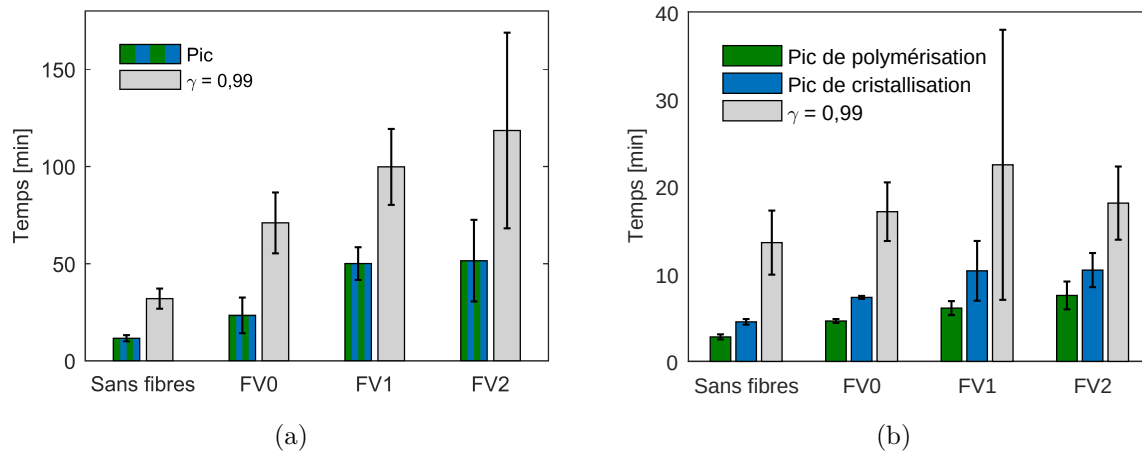


FIGURE C2.2 – Temps des pics identifiés sur les courbes DSC lors de la synthèse en présence des fibres de verre à T_{iso} de (a) 150°C et (b) 180°C

Le tableau C2.2 regroupe les résultats expérimentaux d'enthalpies (totale, de fusion, de cristallisation), de température de fusion et de degré de conversion obtenu en ATG. Malgré la plus grande variabilité obtenue à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ en présence de fibres, la chaleur totale dégagée Q_{tot} par les échantillons contenant des fibres est inférieure à celle obtenue en l'absence de fibres. Ces écarts ne semblent toutefois pas liés au degré de conversion X_p^∞ qui reste globalement stable en présence de fibres (bien que le mélange avec FV1 présente un X_p^∞ sensiblement plus faible à 150°C).

Le calcul de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^{sub} (eq. A3.2) semble en effet révéler que la baisse

de chaleur totale dégagée Q_{tot} durant la réaction résulterait d'une cristallisation perturbée en présence de fibres. La baisse du taux de cristallinité n'est pourtant pas confirmée par l'enthalpie de fusion ΔH_m déterminée *a posteriori* après refroidissement des échantillons par un cycle de chauffe. Celle-ci ainsi que la température de fusion sont en effet systématiquement supérieures à celles obtenus dans le cas des mélanges sans fibres (section A3.2.1).

Une des raisons de ce décalage entre l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^{sub} et l'enthalpie de fusion ΔH_m pourrait être liée à la présence de zones transcristallines à la surface des fibres qui seraient plus sensibles aux phénomènes de réorganisation structurale durant la chauffe (fusion/recristallisation). Cet écart peut néanmoins simplement découler d'erreurs expérimentales plus importantes en présence de fibres, comme par exemple lors de l'intégration du pic exothermique qui présente une amplitude faible sur un intervalle de temps long pour $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$. De même, la masse de PA6 analysée en ATG est deux à trois fois inférieure à celle des échantillons sans fibres, ce qui implique une incertitude plus importante lors de la détermination du taux de conversion X_p^∞ .

Les résultats obtenus permettent toutefois de dégager quelques conclusions quant à l'influence des fibres sur la synthèse du PA6. La présence de fibres non-ensimée (FV0) ralentit légèrement les cinétiques sans que le degré de conversion ne soit impacté. Or la littérature (section C1.1.3) a montré que l'absence d'ensimage pouvait diminuer la quantité d'espèces réactives, ce qui a pour conséquence de réduire la cinétique de polymérisation et le degré de conversion final. Ces résultats peuvent s'expliquer par les concentrations relativement élevées de catalyseur et d'activateur dans le mélange réactif (section A2.1.2.1). Ainsi même si une partie de ces espèces réactives s'associe avec les groupes hydroxyles présents en surface des fibres, ce qui implique une cinétique de polymérisation plus lente, la polymérisation de l' ε -CL est quasi totale.

Le peu de différence obtenu entre la phase cristalline formée en présence de fibres vierges (FV0) ou ensimées (FV1 et FV2) semble par ailleurs montrer que l'ensimage en lui-même n'impacte pas la cristallisation. Ceci est en bon accord avec la littérature C1.1.3 puisque la seule présence des fibres suffit à impacter le processus de cristallisation par la formation de centres de nucléation à la surface des fibres. L'ensimage semble donc uniquement ralentir la cinétique de polymérisation par son interaction chimique avec le mélange réactif.

L'ensemble des hypothèses évoquées par cette étude préliminaire reste néanmoins à confirmer par des études plus approfondies. Des observations par microscopie optique en transmission permettraient par exemple d'analyser la phase cristalline formée, et notamment la présence de zones transcristallines à la surface des fibres. Une étude des propriétés de l'interface serait de plus nécessaire pour comprendre l'impact de l'ensimage sur les liaisons formées avec la matrice. Enfin, des informations plus précises sur la composition de l'ensimage, et en particulier de l'agent de pontage, des fibres FV1 et FV2 permettraient une analyse des résultats à l'échelle moléculaire.

Concernant la modélisation de la synthèse du PA6 en présence de fibres, le modèle proposé dans le chapitre B2 pourrait retranscrire les cinétiques de polymérisation et de cristallisation observées puisque les courbes DSC de synthèses ont des allures similaires à celles obtenues sans fibres. Cela nécessiterait toutefois de réactualiser les paramètres cinétiques des modèles de polymérisation et de cristallisation. Une modification de ce dernier peut être envisagée afin de prendre en compte de la transcristallinité à la surface des fibres [251].

C2.2 Étude rhéocinétique de la synthèse du PA6

Le comportement rhéocinétique du système réactif PA6 a été étudié en réalisant des mesures de rhéologie en cisaillement de la synthèse en condition isotherme au sein d'une géométrie plan-plan.

Pour cela, un protocole expérimental a été mis en place afin de limiter la reprise en humidité des échantillons réactifs. Les mesures de viscosité ont été réalisées à des températures d'isothermes T_{iso} comprises entre 170 et 200°C en régime rotationnel et oscillatoire. Un point de gel a été observé à différents stades de la synthèse selon la température appliquée. Une évaluation succincte des modèles rhéocinétiques de la littérature a ensuite été menée afin de mesurer leur capacité à retranscrire l'évolution de la viscosité du système réactif PA6 au cours de la synthèse.

C2.2.1 Protocoles de préparation des échantillons et d'analyse rhéologique

Afin de caractériser le comportement rhéocinétique du PA6, des échantillons de mélange réactif (section A2.1.2) ont été préparés en atmosphère inerte (taux d'humidité relatif inférieur à 5%). Pour cela, le mélange a été fondu juste au-dessus de sa température de fusion puis rapidement versé sur un plateau inox, afin d'obtenir une plaque de mélange réactif d'épaisseur inférieure à 2 mm. En refroidissant, la cristallisation du monomère a alors entraîné la solidification du mélange sous la forme d'une plaque. Le rhéomètre utilisé dans cette étude étant équipé d'une géométrie plan/plan de 35 mm de diamètre (annexe I.4), des échantillons circulaires du même diamètre ont alors été prélevés dans cette plaque et stockés sous atmosphère inerte jusqu'à leur utilisation.

Lors de la réalisation des essais, les échantillons solides ont été placés sur le plateau inférieur du rhéomètre préalablement chauffé à 90°C. La mise en contact avec le plateau supérieur a alors été réalisée dès que le mélange réactif se présentait à l'état liquide jusqu'à d'obtenir un entrefer de 1 mm. Une fois l'entrefer atteint, la température de consigne a été immédiatement programmée à T_{iso} avec une rampe de chauffe maximale.

Afin de limiter la reprise en humidité des échantillons durant les essais, l'enceinte thermique du rhéomètre a été inertée à l'argon. Il est toutefois à noter que les échantillons ont été exposés à l'air ambiant durant l'étape de mise en place dans la géométrie du rhéomètre puisque l'ouverture du four est nécessaire.

L'évolution de la viscosité a été caractérisée dans un premier temps en régime rotationnel continu puis en régime oscillatoire lorsque la viscosité du système réactif devenait suffisamment importante (section C1.2.1). Ce choix de condition expérimental a été imposé par le rhéomètre utilisé (annexe I.4), car il ne dispose pas d'une sensibilité suffisante pour permettre la mesure de viscosité en régime oscillatoire au-dessous de 1 Pa.s mais permet de mesurer des viscosités allant jusqu'à 10^{-2} Pa.s en régime rotationnel.

Au début de la synthèse, la viscosité du système réactif étant très faible, elle a donc été suivie en régime continu avec une vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ de 10 s^{-1} puis en régime dynamique oscillatoire à une fréquence de 1 Hz avec une déformation γ de 1%. Toutefois, les courbes de viscosité mesurées en mode rotationnel durant le début de la polymérisation sont marquées par l'absence régulière de points de mesures et un signal bruité car la viscosité du mélange réactif était inférieure à la limite de sensibilité de l'appareil.

Le basculement de mode rotationnel au mode oscillatoire a été réalisé dès que la viscosité atteignait 1 Pa.s. Comme évoqué dans la section C1.2.2, le régime rotationnel peut en effet ralentir les cinétiques de polymérisation et de cristallisation, plus particulièrement semble-t-il pour des températures de synthèse inférieures à 190°C. L'essai réalisé à 150°C et présenté sur la figure C2.3 confirme effectivement que le régime rotationnel ralentit voire inhibe partiellement la polymérisation/cristallisation du PA6, alors que le régime oscillatoire semble ne pas influencer la réaction du fait de la faible déformation appliquée. Cet effet du mode rotationnel est observable sur la figure C2.3 par le soudain changement de comportement rhéocinétique lors du basculement

d'un mode à l'autre : la viscosité η atteint un palier stable à environ 50 Pa.s après 25 minutes en mode rotationnel et monte rapidement en 4 à 5 minutes jusqu'à 10^5 Pa.s dès le démarrage du mode oscillatoire. L'essai est alors interrompu par la perte du contact entre l'échantillon et le plateau supérieur (décrochement). C'est donc pour limiter l'influence du régime rotationnel sur la synthèse du PA6 qu'il a été choisi de basculer en mode oscillatoire à partir de $\eta = 1$ Pa.s, c'est-à-dire dès que la viscosité était suffisamment élevée pour permettre le suivi par ce mode.

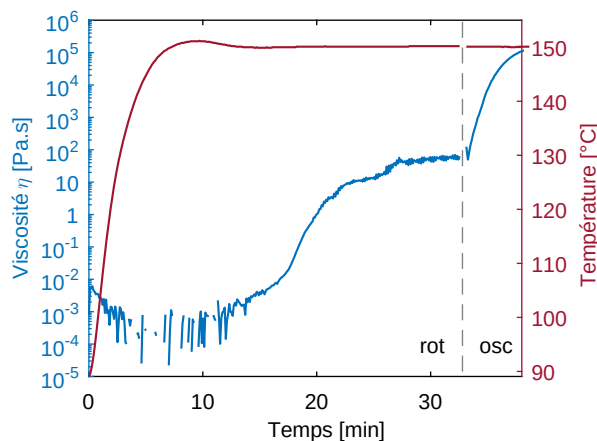


FIGURE C2.3 – Viscosité en cisaillement durant la synthèse du mélange réactif à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ marquée par une transition brutale entre les mesures en mode rotationnel et oscillatoire

Une autre limite expérimentale a été rencontrée liée à l'évaporation des constituants du mélange réactif à partir de 100°C (fig. A2.2). Lors des synthèses en DSC, ce phénomène a été évité grâce à l'utilisation de capsules hermétiques (section A2.2.1). En revanche, au sein du rhéomètre l'échantillon est placé dans un environnement ouvert. Une partie peut donc être perdue pendant un essai de rhéologie lorsque la cinétique de synthèse est trop faible et que l'augmentation des masses molaires dans le mélange est trop lente. Comme le montre la photo C2.4, cette perte peut représenter une part non négligeable de l'échantillon, ce qui a été le cas lors de synthèses à basse température ou en condition anisotherme. Ce phénomène d'évaporation n'a ainsi pu être limité qu'en appliquant des conditions engendrant des cinétiques de synthèse rapide. Seules des synthèses isothermes avec une température T_{iso} supérieure à 170°C ont donc été analysées.



FIGURE C2.4 – Échantillon de rhéologie partiellement évaporé en fin de synthèse à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$

Enfin, la vitesse de chauffe du rhéomètre étant limitée, la température T_{iso} maximale étudiée a été de 200°C , puisque la polymérisation y est déjà très rapide et commence avant que le palier

isotherme ne soit atteint. Ainsi, trois températures isothermes T_{iso} ont été analysées : 170°C, 190°C et 200°C. Pour assurer la répétabilité des essais, au minimum trois échantillons ont été synthétisés pour chaque température T_{iso} .

C2.2.2 Étude expérimentale du comportement rhéocinétique de la synthèse isotherme du PA6

La figure C2.5 présente l'évolution de la viscosité du système réactif PA6 lors d'une synthèse à T_{iso} 180°C. Les courbes de trois échantillons sont regroupées sur la C2.5, parmi lesquels un a été synthétisé en régime oscillatoire dès le début de l'essai et n'a donc pas subi le régime rotationnel (ligne -.-). Celui-ci présente un palier stable à 0,5 Pa.s pendant plus de 11 minutes jusqu'à ce que la viscosité atteinte soit suffisamment élevée pour être détectée en régime oscillatoire par le rhéomètre.

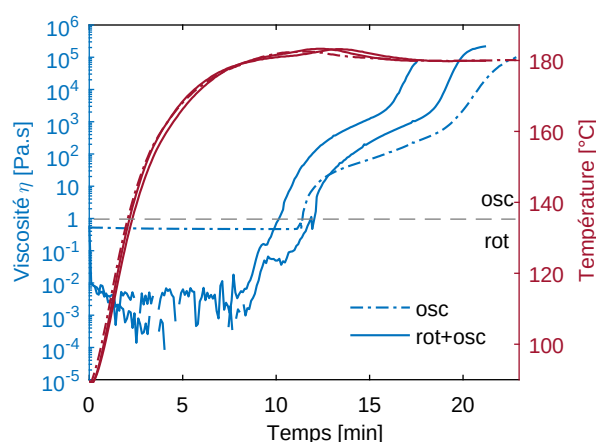


FIGURE C2.5 – Évolution de la viscosité à $T_{iso} = 180^{\circ}\text{C}$ pour trois échantillons

Il apparaît que le cycle thermique appliqué est reproductible, ce qui valide le protocole de mise en place de l'échantillon sur des plateaux préchauffés (section C2.2.1) et permet la comparaison directe des résultats.

Concernant l'évolution de la viscosité, une certaine variabilité des temps d'apparition des phénomènes est observée sur la figure C2.5. Cela ne semble toutefois pas résulter de l'utilisation du régime rotationnel puisqu'il y a peu d'écart avec l'échantillon n'ayant subi que le régime oscillatoire. Cela est probablement dû au fait que la transition à 1 Pa.s d'un régime d'analyse à l'autre s'est produite suffisamment tôt au cours de la synthèse et a permis d'éviter que l'étape rotationnelle ait eu un effet sur la cinétique comme dans le cas présenté sur la figure C2.3.

La figure C2.6a regroupe une courbe représentative du comportement rhéocinétique mesurée pour chaque température T_{iso} et la figure C2.6b présente l'évolution de la viscosité mesurée lors du refroidissement qui a suivi le palier à 200°C. Il apparaît que les cycles thermiques présentent une phase de chauffe rapide d'environ 8 minutes avant d'atteindre la température de consigne T_{iso} . Un léger dépassement de cette température est par ailleurs observable en raison de l'exothermie de polymérisation et de cristallisation dans le volume de matériau : à $T_{iso} = 170^{\circ}\text{C}$, la température maximale atteinte est de 170,8°C, à $T_{iso} = 180^{\circ}\text{C}$ elle est de 183,2°C et à $T_{iso} = 200^{\circ}\text{C}$ elle est de 201,5°C.

L'ensemble des comportements rhéocinétiques est caractérisé dans un premier temps par une diminution de la viscosité du système réactif relatif à la thermodépendance de la viscosité du

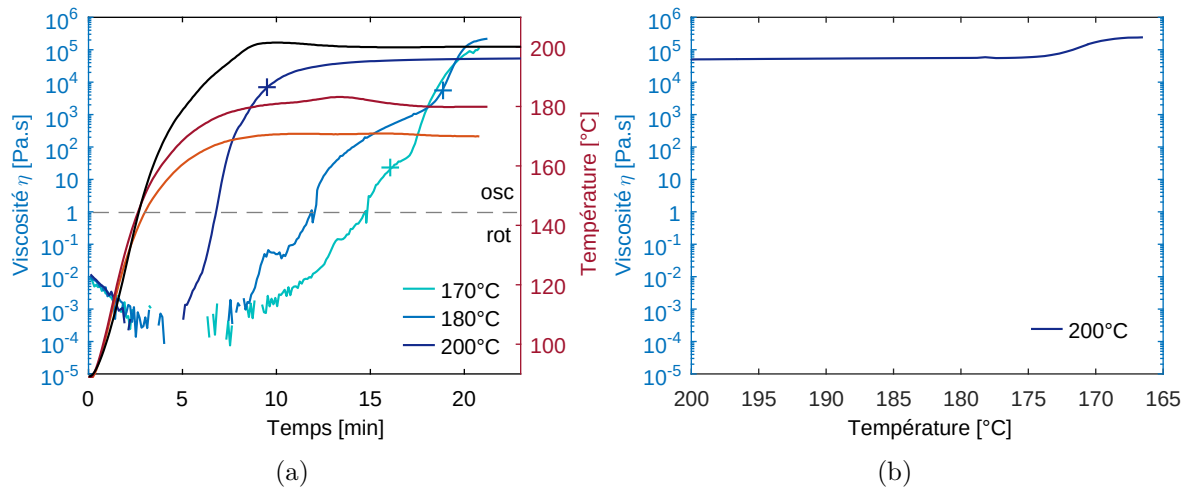


FIGURE C2.6 – Évolution de la viscosité à différentes T_{iso} (a) lors du palier isotherme et (b) lors du refroidissement après le palier à 200°C. Point de gel marqué par le symbole +

mélange (fig. C1.3). La viscosité minimale est atteinte à la fin de la phase de chauffe, ce qui indique que la polymérisation n'a pas encore significativement démarré à ce stade. Cette étape est toutefois d'autant plus courte que la température de consigne est élevée puisque la polymérisation s'initie plus rapidement.

À 200°C, la viscosité augmente et atteint rapidement un palier autour de $5 \cdot 10^4$ Pa.s. Comme l'échantillon n'a pas décroché à cette température, un refroidissement a été appliqué à la suite du palier isotherme (fig. C2.6b). La viscosité présente une augmentation jusqu'à $2,5 \cdot 10^5$ Pa.s à partir de 175°C. Cette augmentation est la conséquence d'une cristallisation se produisant au refroidissement comme cela avait été observé en DSC (fig. A2.8a). La cristallisation ne se produit donc pas durant le palier isotherme et l'augmentation de la viscosité est uniquement due à la polymérisation à cette température de synthèse.

À 180°C, l'augmentation de la viscosité semble se décomposer en deux étapes. Pendant la première, entre 9 et 15 minutes, la viscosité atteint entre 100 et 1000 Pa.s. Un ralentissement est alors observé puis la viscosité augmente à nouveau jusqu'à atteindre plus de $2 \cdot 10^5$ Pa.s à l'interruption de l'essai. Cette évolution en deux étapes est la conséquence du découplage entre la polymérisation et la cristallisation, comme observé lors des synthèses en DSC (fig. A2.7b). Toutefois, il a été constaté qu'à 200°C, la polymérisation seule permettait d'atteindre jusqu'à environ $5 \cdot 10^4$ Pa.s. Le ralentissement observé autour de 15 minutes ne correspond donc pas à la fin de la polymérisation du PA6 puisque la viscosité atteinte est bien plus faible, d'autant plus qu'à 180°C une viscosité supérieure à celle mesurée à 200°C devrait être obtenue.

Le comportement rhéocinétique mesuré à 170°C exhibe une allure similaire à celui obtenu à 180°C mais présente un palier plus court entre les deux phases d'augmentation. Ceci concorde avec le fait que le couplage entre la polymérisation et la cristallisation est plus marqué à cette température (fig. A2.7c). De plus, les courbes de viscosité obtenues à 170°C et 180°C atteignent leur valeur maximale en même temps, ce qui concorde avec les temps de synthèses observés en DSC (fig. A2.9).

Toutefois, la comparaison avec les cinétiques observées en DSC (section A2.2.3) montre que les comportements rhéocinétiques sont globalement plus lents quelle que soit T_{iso} . Ces écarts peuvent notamment provenir des différences de conditions de synthèse. En effet, le volume de système réactif synthétisé dans le rhéomètre (théoriquement 962 mm^3 pour un plateau de 35 mm

de diamètre et un entrefer de 1 mm) est nettement plus important qu'en DSC (une dizaine de mm^3), ce qui implique une inertie thermique plus importante. De plus, la synthèse se déroule sous conditions dynamiques ce qui peut influencer les cinétiques de polymérisation et de cristallisation (section C1.2.2). Enfin l'environnement non-hermétique du rhéomètre ne permet pas de limiter l'évaporation du monomère. Même si la restriction aux plus hautes températures de synthèse a permis de préserver l'intégrité de l'échantillon (contrairement à la photo C2.4), des porosités sont malgré tout observées dans les échantillons en fin d'essai comme le montre la photo C2.7, ce qui peut être le signe de réactions parasites durant la synthèse. Le cercle rouge sur la photo délimite la zone réelle d'analyse, puisque la collerette du plateau inférieur (annexe I.4) a été remplie par l'excédent de mélange réactif de l'échantillon.



FIGURE C2.7 – Échantillon poreux en fin de synthèse à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ en rhéomètre.
Limite d'analyse représentée par le cercle rouge

L'évolution des modules de cisaillement élastique G' et visqueux G'' est présentée sur la figure C2.8 pour les trois T_{iso} . Ces modules étant uniquement accessibles en mode dynamique oscillatoire, le début des essais a été tronqué. Il apparaît qu'en début d'analyse G'' est supérieur à G' , ce qui retranscrit un comportement viscoélastique marqué par le comportement visqueux du système. Avec l'avancement de la polymérisation et de la cristallisation, le module élastique G' augmente jusqu'à croiser et dépasser le module visqueux G'' . Cette intersection ($\tan \delta = 1$), qui a été définie dans la littérature (section C1.2.2) comme étant le point de gel du polymère, marque la transition entre un comportement liquide à un comportement solide. Cette transition se produit :

- à $T_{iso} = 170^\circ\text{C}$ (fig. C2.8a) peu avant le palier entre les deux phases d'augmentation de la viscosité vers une vingtaine de Pa.s ;
- à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ (fig. C2.8b) au début de la seconde phase d'augmentation de la viscosité autour de 4.10^3 Pa.s ;
- à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ (fig. C2.8c) lorsque la synthèse est presque complète à une viscosité de $7,5.10^3$ Pa.s.

Ce point de gel a aussi été reporté sur la figure C2.6a (marqueur +). À 200°C , où il a été supposé que l'échantillon ne cristallisait pas, l'existence de ce point de gel permet de définir un taux de polymérisation au point de gel $X_{p,gel}$. Celui-ci pourrait résulter de l'augmentation importante de la masse molaire des chaînes synthétisées et de l'interaction forte entre les chaînes dans les conditions de sollicitation. À 170 et 180°C , le point de gel intervient en revanche pour des viscosités plus faibles, ce qui indique que la cristallisation impacte l'apparition du point de gel. Dans le cas de la synthèse du PA6, le point de gel résulterait alors d'un couple de degré de polymérisation et de degré de cristallisation $(X_p, X_c)_{gel}$.

Une investigation plus poussée de ces phénomènes est toutefois nécessaire pour confirmer ces hypothèses, notamment grâce à des synthèses en conditions isothermes à plus basse température et

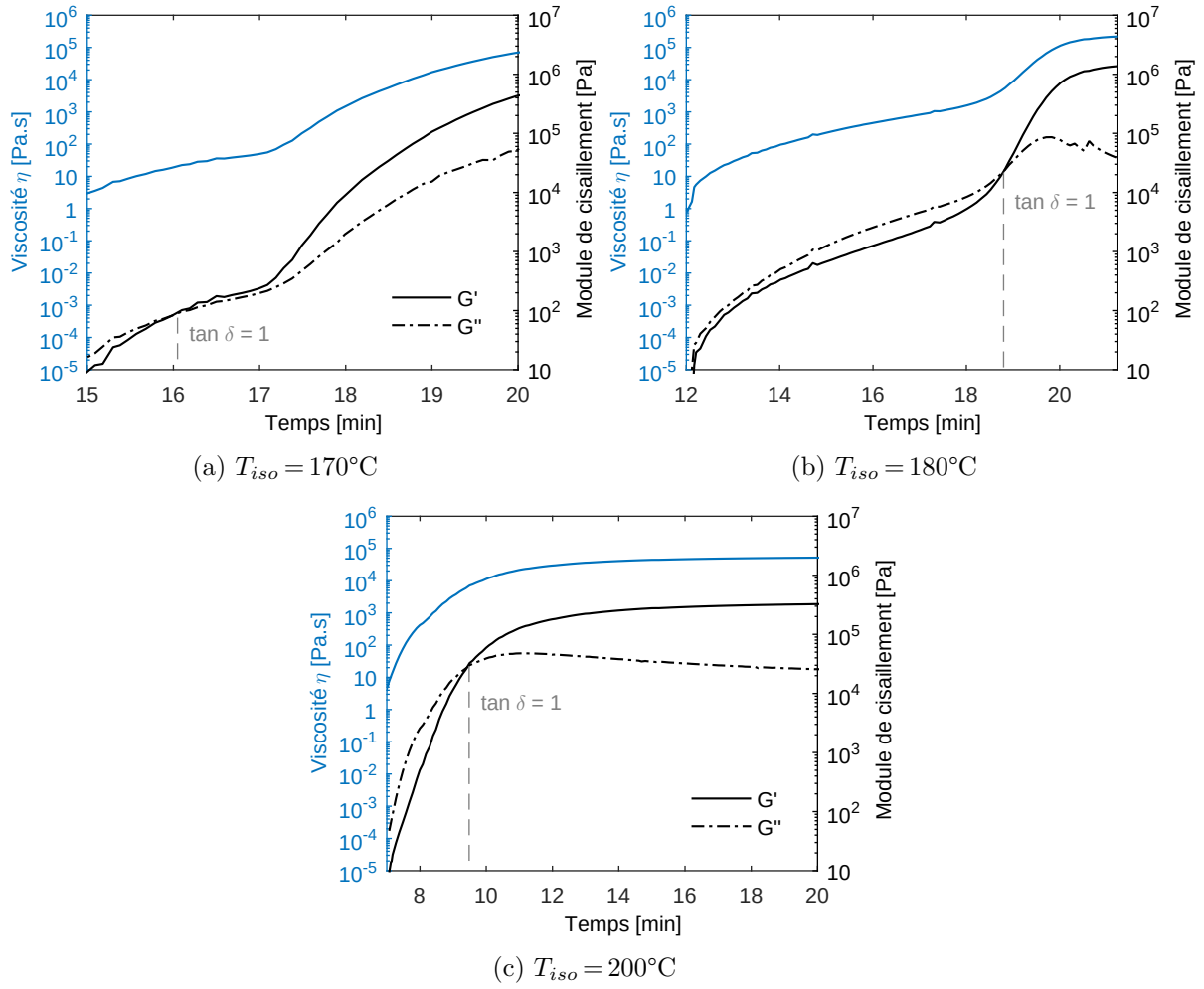


FIGURE C2.8 – Évolution des modules de cisaillement G' et G'' du système réactif au cours de la synthèse à différentes T_{iso}

en conditions anisothermes. La cristallisation est en effet d'autant plus couplée à la polymérisation que la synthèse se produit à basse température. La recherche du point de gel par l'intermédiaire des modules élastiques et visqueux pourrait alors être un outil pour comprendre le rôle de chacun de ces phénomènes sur la viscosité du système.

Pour cela, le protocole expérimental doit tout d'abord être amélioré afin de limiter l'évaporation du mélange réactif, en utilisant par exemple un système de mesure hermétique. Une alternative pourrait être de pré-polymériser l'échantillon à l'extérieur du rhéomètre avant de l'analyser ou d'utiliser un mélange plus concentré en catalyseur et activateur afin d'initier la réaction plus rapidement à basse température. Enfin, l'influence des déformations sur les mécanismes de polymérisation et de cristallisation doit être étudiée pour une meilleure compréhension.

C2.2.3 Simulation du comportement rhéocinétique

La simulation de l'infusion d'une préforme fibreuse passe notamment par un modèle rhéocinétique. Bien qu'une telle simulation n'ait pu être réalisée dans le cadre de ces travaux, une simulation de l'évolution de la viscosité a été réalisée à partir du modèle développé par Sibal *et al.* [15] (eqs. C1.8 et C1.9) pour le PA6 réactif. Pour cela, le modèle cinétique proposé dans le chapitre B2

a été utilisé pour calculer l'évolution des taux de polymérisation et de cristallisation au cours des cycles thermiques appliqués durant les essais rhéologiques. L'évolution du degré de conversion α ainsi simulée a alors été utilisée pour calculer l'évolution de la viscosité avec le modèle de Sibal (eq. C1.8). Comme ce dernier suppose que la cristallisation n'affecte pas la viscosité, celui-ci a ensuite été modifié selon l'équation C2.2 afin d'inclure l'influence de la cristallisation tel que cela a été constaté expérimentalement (section C2.2.2). Dans l'équation C2.2 β désigne le degré de cristallisation, qui correspond pour le modèle présenté dans le chapitre B2 au terme de cristallisation couplée B défini dans l'équation B2.12.

$$\eta(T, \alpha, \beta) = \eta_0(T) \exp(k_\alpha \alpha(T)) \exp(k_\beta \beta(T)) \quad (\text{C2.2})$$

La figure C2.9 présente les résultats de simulation des degrés de transformation (α , B , γ) et de l'évolution de la viscosité déterminée avec les équations C1.8 et C2.2 pour chaque T_{iso} . À noter que pour $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ seul le modèle de Sibal fonction de α a été appliqué puisque le PA6 synthétisé ne cristallise pas à cette température.

Comme cela a déjà été constaté, la simulation de la synthèse conduit à des cinétiques plus rapides que celles constatées au cours des mesures rhéologiques. Ces simulations préliminaires montrent toutefois l'importance de la prise en compte de la cristallisation dans l'évolution de la viscosité. En effet, le modèle modifié de Sibal (eq. C2.2) permet de retranscrire le point d'inflexion entre la polymérisation et la cristallisation, même si celui-ci n'est pas autant marqué que ce qui est observé expérimentalement à cause de la simulation des cinétiques de polymérisation et de cristallisation. De plus, la proposition de Taki *et al.* [172] basée sur le modèle de Castro-Macosko [231, 232] est une piste intéressante à creuser mais nécessite tout d'abord une meilleure compréhension et caractérisation du point de gel observé lors de la synthèse anionique du PA6. Ce modèle suppose en effet que le point de gel dépend uniquement de l'avancement de la polymérisation alors que la littérature (section C1.2.2) et les résultats rhéocinétiques (section C2.2.2) ont montré une possible contribution de la cristallisation.

C2.3 Conclusion

La caractérisation de la synthèse *in situ* de l' ε -CL en PA6 en présence de fibres de verre par DSC a permis l'observation du ralentissement cinétique de la polymérisation et de la cristallisation comparé aux synthèses réalisées sans fibres présentées dans le chapitre A2.

La présence de l'ensimage à la surface des fibres ralentit la cinétique de polymérisation sans impact sur le degré de conversion. Ce constat a notamment été expliqué par les concentrations relativement élevées en catalyseur et en activateur contenues dans le mélange réactif. La cristallisation est perturbée par la présence même des fibres, augmentant le taux de cristallinité X_c et la température de fusion du PA6. En revanche l'ensimage en lui-même ne semble pas modifier la cristallisation.

Des investigations plus poussées doivent être menées afin de mieux comprendre l'influence des fibres et de leurs ensimages sur les mécanismes de polymérisation et de cristallisation du PA6. Les propriétés de l'interface fibre/matrice doivent notamment être caractérisées et la morphologie des cristaux formés observée par microscopie. Enfin, la composition exacte de l'ensimage permettrait une analyse plus fine à l'échelle moléculaire. La modélisation de la synthèse du PA6 en présence de fibres pourrait être réalisée grâce au modèle proposé dans le chapitre B2. Les paramètres des modèles de polymérisation et de cristallisation doivent toutefois être actualisés. La prise en compte de la transcristallinité est également une perspective d'amélioration du modèle de synthèse du PA6 en présence de fibres.

L'étude de la rhéocinétique a révélé le comportement particulier du système réactif PA6. La polymérisation et la cristallisation induisent chacun une augmentation de la viscosité. Des écarts cinétiques ont été observés entre les synthèses réalisées en DSC et au sein du rhéomètre. Les différences de conditions de synthèse en sont probablement la cause principale. De plus, un point de gel a été observé à différents stades de la synthèse selon la température appliquée. L'hypothèse d'un couple $(X_p, X_c)_{gel}$ traduisant l'impact de la longueur de chaîne et de l'organisation cristalline sur le comportement rhéologique du PA6 a été avancée.

Des synthèses à d'autres conditions, *i.e.* à des températures isothermes T_{iso} inférieures à 170°C et des rampes anisothermes sont toutefois nécessaires pour affiner la compréhension de l'impact de la polymérisation et de la cristallisation sur la viscosité. La modélisation de l'évolution de la viscosité nécessite la prise en compte de la cristallisation. Un modèle modifié basé sur le modèle de Sibal a été proposé comme première approche. Toutefois, les écarts cinétiques observés entre les résultats en DSC et en rhéologie limitent à l'heure actuelle le développement d'une modélisation aboutie.

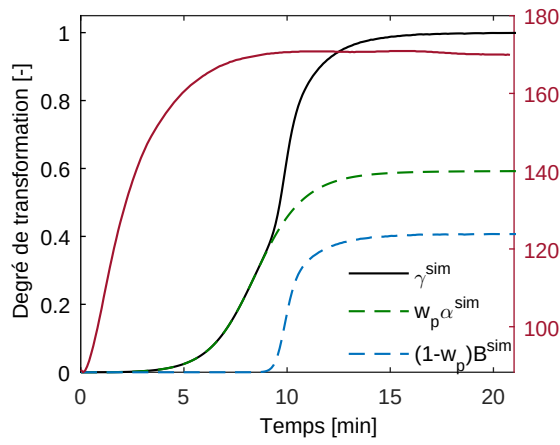
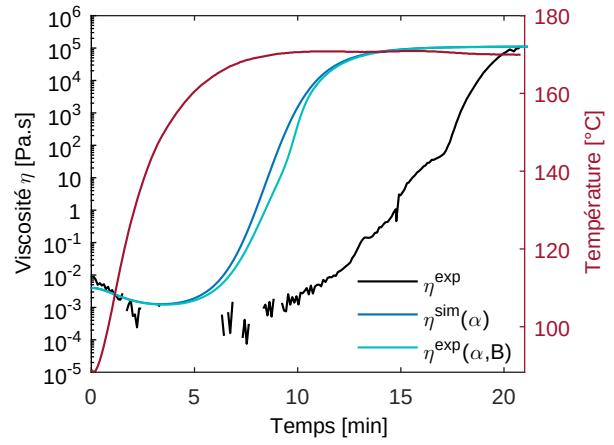
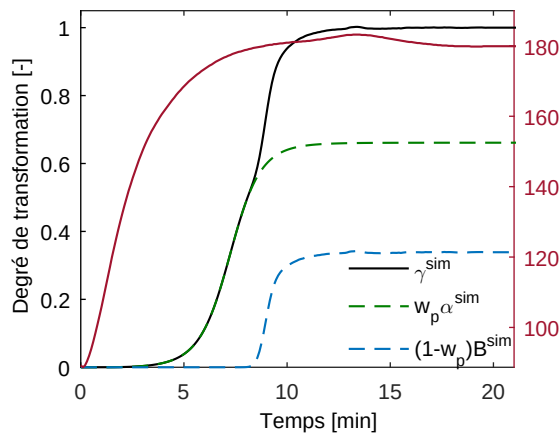
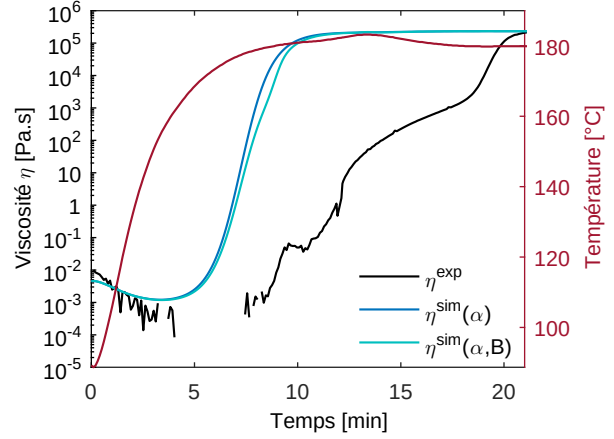
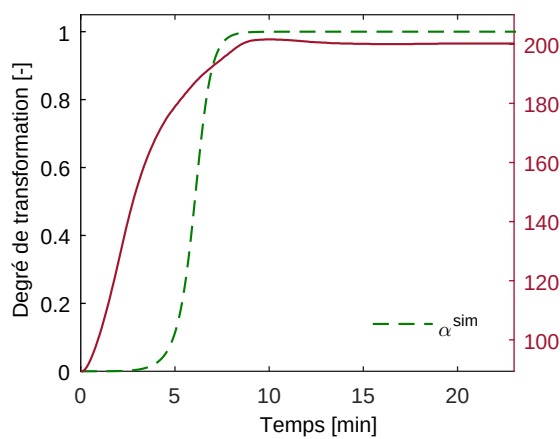
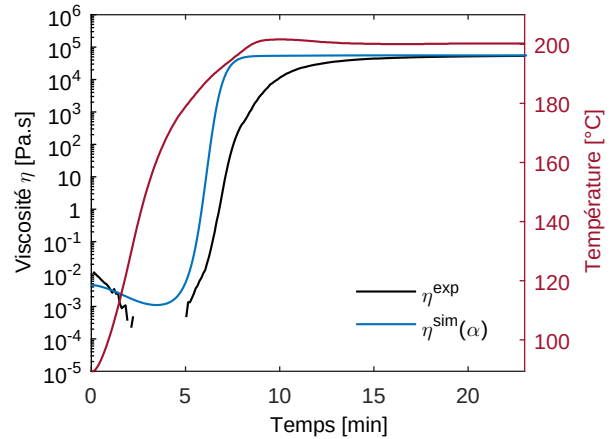

 (a) $T_{iso} = 170^{\circ}\text{C}$ - Degré de transformation

 (b) $T_{iso} = 170^{\circ}\text{C}$ - Viscosité

 (c) $T_{iso} = 180^{\circ}\text{C}$ - Degré de transformation

 (d) $T_{iso} = 180^{\circ}\text{C}$ - Viscosité

 (e) $T_{iso} = 200^{\circ}\text{C}$ - Degré de transformation

 (f) $T_{iso} = 200^{\circ}\text{C}$ - Viscosité

 FIGURE C2.9 – Simulation des degrés de transformation (a, c, e) et de la viscosité (b, d, f) en fonction de T_{iso}

TABLE C2.2 – Enthalpies, températures caractéristiques et degrés de conversion des synthèses en présence de fibres de verre

Condition de synthèse T_{iso} [°C]	Type de fibres	Chaleur totale Q_{tot} [J/g]	Taux de conversion X_p^∞ [wt. %]	Température de fusion T_m [°C]	Enthalpie de fusion ΔH_m [J/g]	Enthalpie de cristallisation ΔH_c^{sub} [J/g]
150°C	Sans fibres	$219,8 \pm 3,3$	$94,3 \pm 1,2$	220,2	100,6	$103,3 \pm 5,3$
	FV0	$205,3 \pm 11,8$	$96,2 \pm 0,6$	$221,2 \pm 0,4$	$104,5 \pm 0,4$	$86,5 \pm 12,5$
	FV1	$192,9 \pm 14,7$	94,0	$222,9 \pm 0,5$	$105,8 \pm 1,4$	$76,8 \pm 15,3$
	FV2	$209,1 \pm 13,9$	92,8	222,5	106,8	$94,4 \pm 14,5$
180°C	Sans fibres	$194,7 \pm 6,3$	$96,7 \pm 0,1$	215,6	72,8	$75,2 \pm 7,6$
	FV0	$185,3 \pm 2,4$	$96,6 \pm 0,3$	$216 \pm 0,3$	$80,9 \pm 0,5$	$66,0 \pm 4,8$
	FV1	$151,8 \pm 2,2$	96,0	217,5	78,5	$63,2 \pm 4,7$
	FV2	$182,1 \pm 4,1$	96,5	216,3	82,8	$62,9 \pm 5,8$

Simulation thermocinétique de la synthèse du PA6

Sommaire

C3.1	Couplage thermocinétique	144
C3.1.1	Définition du problème et hypothèses de travail	144
C3.1.2	Implémentation du couplage thermocinétique dans COMSOL®	145
C3.1.3	Implémentation du couplage thermocinétique dans MATLAB®	146
C3.2	Simulation numérique de la polymérisation	146
C3.3	Simulation numérique du couplage des phénomènes	148
C3.4	Conclusion	149

Introduction

Grâce à la modélisation de la synthèse du PA6 pur présentée dans la partie B et basée sur la caractérisation expérimentale de la partie A, une simulation du couplage thermocinétique est proposée dans ce chapitre en condition statique dans l'épaisseur d'une pièce. Deux logiciels ont été utilisés pour cela : COMSOL Multiphysics® et MATLAB®. L'implémentation de l'équation de la chaleur présentée dans le chapitre C1 est décrite dans un premier temps, et notamment l'expression du terme source dépendant des cinétiques de polymérisation et de cristallisation. L'impact de l'exothermie sur la distribution de la température, du degré de conversion α et du degré de cristallisation β est alors simulé et détaillé dans la seconde partie de ce chapitre.

C3.1 Couplage thermocinétique

C3.1.1 Définition du problème et hypothèses de travail

Les simulations proposées dans ce chapitre se sont focalisées sur l'étape de synthèse en condition statique (sans écoulement) afin d'obtenir la distribution de la température et des degrés de conversion α et de cristallinité β dans l'épaisseur d'une pièce (géométrie 1D). Elles sont donc basées sur la résolution de l'équation de la chaleur avec un terme source enthalpique relatif aux cinétiques de polymérisation et de cristallisation comme décrit dans la section C1.3.1.

Plusieurs hypothèses ont été faites afin de simplifier le problème tel que le montre la figure C3.1. Tout d'abord, les parties inférieure et supérieure du moule ont été considérées infiniment grandes, identiques et à température constante T_{moule} (fig. C3.1a), afin de réduire la configuration géométrique au maximum grâce aux plans de symétrie. Les phénomènes radiatifs et de convection entre la surface du moule et la pièce, et les phénomènes convectifs au sein de la pièce ont d'autre part été négligés au profit des transferts par conduction. Dans ces conditions, la géométrie du problème a pu être réduite à une configuration 1D sur la demi-épaisseur de la pièce en considérant une condition limite adiabatique à cœur (fig. C3.1b). L'épaisseur e a été considérée égale à 10 mm et constante au cours de la synthèse. Les variations de volume (retrait, dilatation) de la matrice au cours de la synthèse ont donc été négligées.

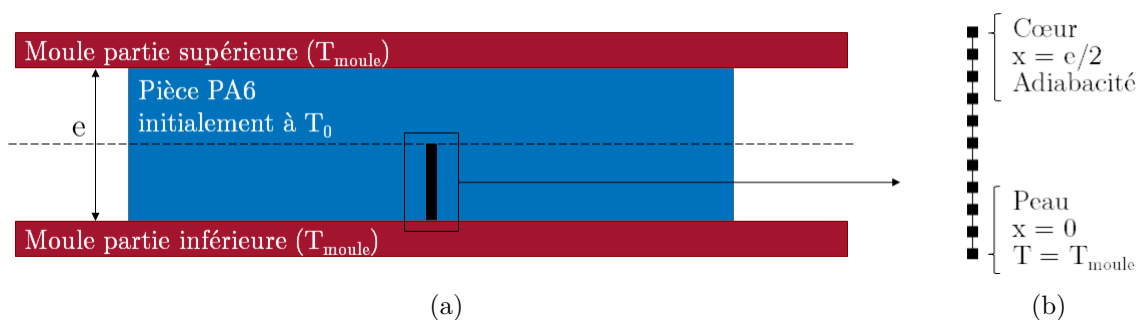


FIGURE C3.1 – Schéma de la géométrie de simulation

Les fibres n'ont pas été représentées et le matériau a été considéré comme étant uniquement constitué du système réactif homogène. Cette configuration correspond à la situation la plus critique pour une épaisseur donnée puisque la présence des fibres a pour effet de diminuer le volume de résine (et donc l'impact des phénomènes exothermiques) et d'augmenter la conductivité thermique d'un stratifié. De plus, il a été montré dans la section C2.1 que les fibres avaient un

impact sur les cinétiques de polymérisation et de cristallisation, qui n'a pas été pris en compte lors de la modélisation des phénomènes traitée dans le chapitre B2.

Enfin, les propriétés thermiques du système réactif PA6 ont été considérées constantes et fixées comme suit :

- $\rho = 1\,040 \text{ kg/m}^3$
- $C_p = 2\,500 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $\lambda = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ainsi les hypothèses posées permettent de réduire le problème à une configuration 1D (coordonnée x) et de simplifier l'équation C1.11 de la thermocinétique en l'absence de fibres par l'équation C3.1 dans laquelle ϕ_p est le flux de chaleur associé à la polymérisation (eq. B2.20a) et ϕ_c est le flux de chaleur associé à la cristallisation (eq. B2.20b).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho(\phi_p(x,t) + \phi_c(x,t)) \quad (\text{C3.1})$$

La condition limite de Dirichlet au niveau de la peau ($x=0$) est retranscrite par l'équation C3.2.

$$T(0,t) = T_{moule} \quad (\text{C3.2})$$

Les conditions limites de Neumann sont décrites par l'équation C3.3 au niveau de la demi-épaisseur de la pièce ($x=e/2$).

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(e/2,t) = 0 \quad (\text{C3.3})$$

Enfin, la température initiale du matériau est définie par l'équation C3.4. T_0 a été fixée à 120°C pour l'ensemble des simulations présentées dans ce chapitre.

$$T(x,0) = T_0 \quad (\text{C3.4})$$

C3.1.2 Implémentation du couplage thermocinétique dans COMSOL®

COMSOL Multiphysics® 5.2a a été utilisé pour simuler la synthèse du PA6. Pour cela, une géométrie 1D a été créée de longueur $e/2$ (5 mm) avec un maillage de 101 nœuds distribués avec un pas régulier. La fonction « Transfert de chaleur dans des solides » a été utilisée pour définir les paramètres du problème thermique et en particulier la conduction au niveau de la peau ($x=0$) et l'exothermie générée par la synthèse. La température initiale a été fixée à $T_0 = 120^\circ\text{C}$ sur l'ensemble du domaine. Les conditions limites ont été implémentées grâce à une température constante T_{moule} au niveau de la peau et une isolation thermique à cœur ($x=e/2$). Enfin l'exothermie de la polymérisation a été générée grâce à une source de chaleur générale définie par l'équation B2.20a.

Seul le modèle de polymérisation a été implémenté au moyen de la fonction « EDO et EAD sur domaine ». L'EDO distribuée a été définie avec le modèle de polymérisation décrit par l'équation B1.7 et les valeurs initiales de α et $\dot{\alpha}$ ont été fixées à 0. Le couplage qui a été proposé dans le chapitre B2 n'a en effet pas pu être implémenté à cause de la dépendance en temps dans l'intégrale du terme de cristallisation couplée. Les outils présents dans COMSOL® ne permettent pas à ce jour d'implémenter de telles équations [252].

Enfin, le pas de temps Δt a été fixé à une seconde et la méthode de résolution utilisée est de type « Backward Differentiation Formula (BDF) ».

C3.1.3 Implémentation du couplage thermocinétique dans MATLAB®

Puisque le couplage entre la polymérisation et la cristallisation n'a pas pu être implémenté dans COMSOL®, un modèle thermocinétique a également été développé sous MATLAB® [252]. Pour cela, un modèle éléments finis a été utilisé. Le modèle de polymérisation et le couplage (eq. B2.20) ont été calculés respectivement grâce aux fonctions « ode45 » et « integral ». L'algorithme implémenté permet de calculer le terme source au temps $t + \Delta t$ à chaque nœud grâce au champ de température calculé au temps t . Celui-ci est alors actualisé au temps $t + \Delta t$, ce qui permet de calculer le terme source au temps $t + 2\Delta t$. Malheureusement, les temps de calcul obtenus avec le couplage polymérisation-cristallisation se sont avérés très longs et pour limiter cela un maillage de 11 nœuds et un pas de temps Δt de 10 secondes ont été choisis.

Une comparaison entre le couplage thermocinétique de COMSOL et celui de MATLAB a été effectuée en prenant en compte uniquement la polymérisation et avec comme configuration : $T_{moule} = 150^\circ\text{C}$, un pas de temps Δt d'1 seconde et un maillage contenant 101 nœuds. La figure C3.2 présente les résultats obtenus au centre ($x = e/2$), pour lequel les divergences sont maximales, avec en bleu la courbe référence obtenue sur COMSOL et en noir l'erreur absolue obtenue par soustraction des résultats de MATLAB avec ceux de COMSOL. La figure C3.2a montre un léger retard des résultats de MATLAB en termes de degré de conversion α et de température maximale T_{max} atteinte (15,95 min contre 15,79 min sur COMSOL) ainsi que des valeurs sensiblement inférieures ($162,41^\circ\text{C}$ contre $162,56^\circ\text{C}$). Toutefois, ces écarts restent négligeables et valident le modèle éléments finis et l'algorithme de résolution implémentés.

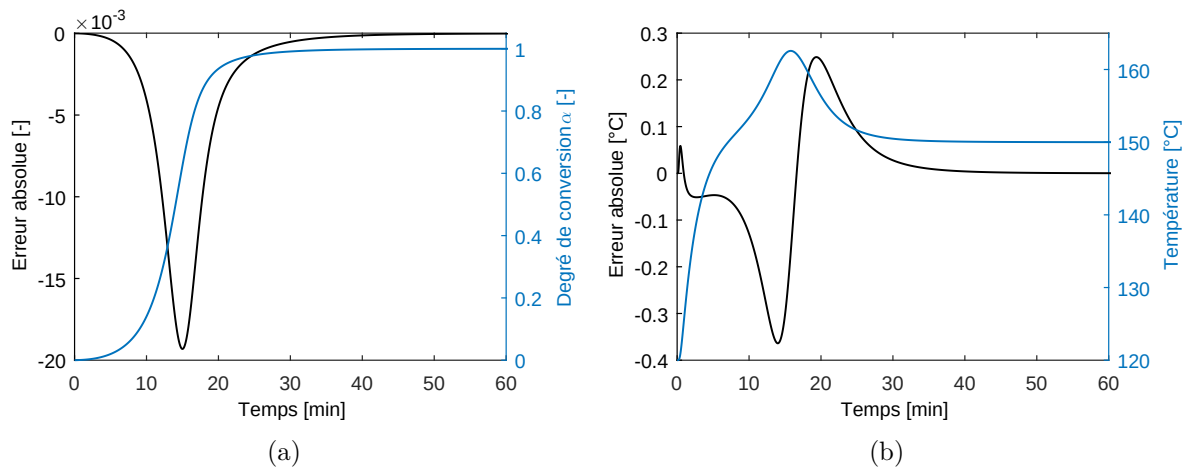


FIGURE C3.2 – Comparaison entre COMSOL et MATLAB pour la même configuration en fonction (a) du degré de conversion et (b) de la température

C3.2 Simulation numérique de la polymérisation

La simulation du couplage entre la thermique et la cinétique de polymérisation a été réalisée à l'aide de COMSOL® selon la méthode décrite dans la section C3.1.2. La figure C3.3 présente la distribution du degré de conversion α (fig. C3.3a) et de la température (fig. C3.3b) dans l'épaisseur d'une pièce de 10 mm en appliquant une température de moule T_{moule} de 145°C . Les courbes représentent des iso-temps dont l'échelle est décrite par la barre de couleur.

Il apparaît que les peaux démarrent en premier leur polymérisation. Le cœur de la pièce commence à polymériser plus tardivement car il atteint plus lentement la température de moule rapport aux

peaux. L'exothermie y est en revanche plus importante, ce qui explique que la polymérisation se termine d'abord au cœur de la pièce. La figure C3.3b montre de plus qu'avec une température de moule à 145°C, le cœur de la pièce atteint une température maximale T_{max} de 153,8°C, soit un ΔT de 8,8°C, lorsque seule l'exothermie générée par la polymérisation est considérée.

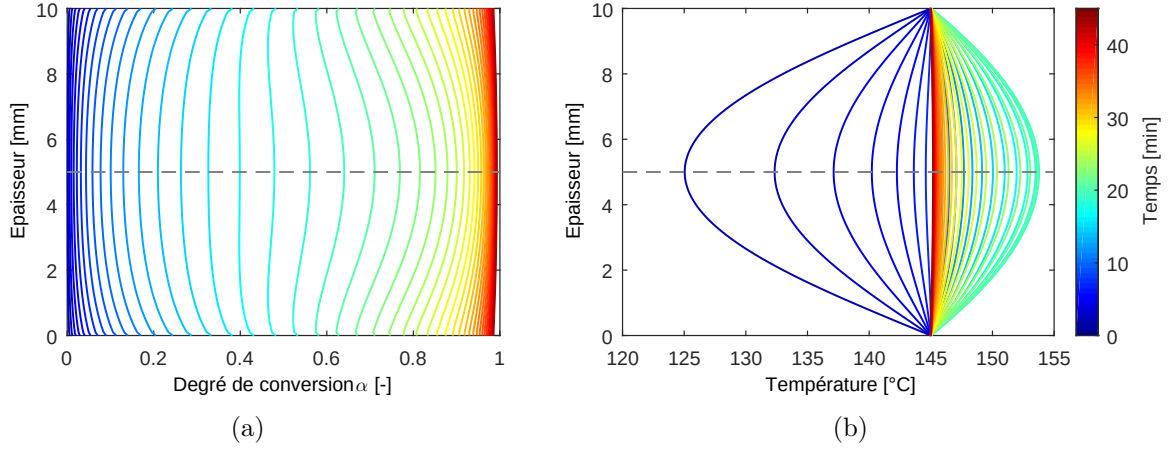


FIGURE C3.3 – Évolution dans l'épaisseur en fonction du temps (a) du degré de conversion α et (b) de la température

Différentes températures de moule ont été testées entre 140°C et 180°C et les résultats sont présentés en fonction du degré d'avancement α (fig. C3.4a) et de la température (fig. C3.4b) au centre de la pièce. Le tableau C3.1 regroupe la température maximale atteinte T_{max} , le temps au pic t_{pic} et le degré de conversion atteint à ce temps α_{pic} . Une température de moule plus élevée accélère évidemment la cinétique de polymérisation mais a aussi pour effet d'augmenter la température atteinte au cœur de la pièce. Enfin plus T_{moule} est élevée et plus T_{max} est atteint rapidement et correspond à un degré de conversion α avancé. La prise en compte de la contribution de la cristallisation dans le terme source devrait augmenter cette température maximale atteinte et fait l'objet de la section suivante.

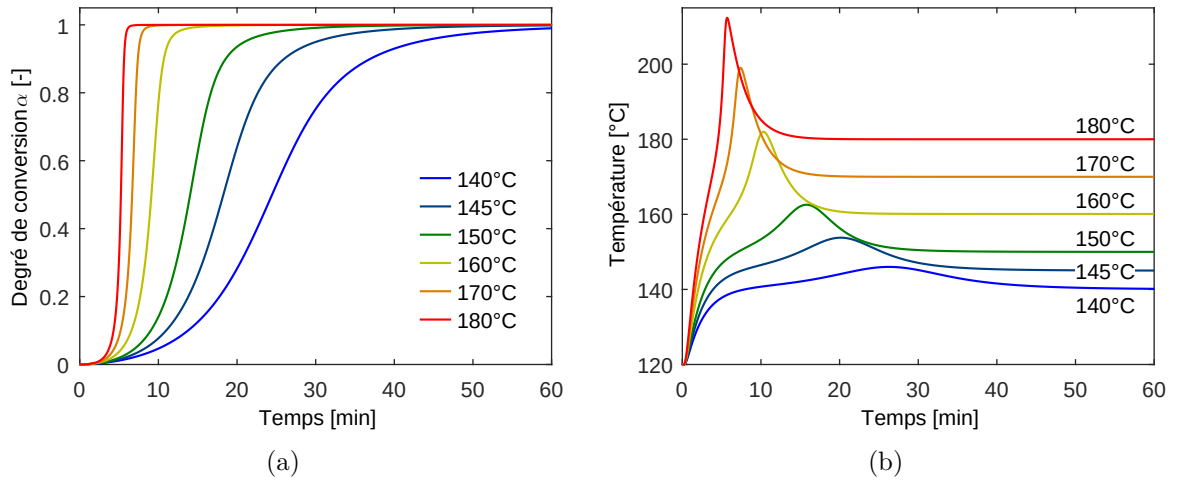


FIGURE C3.4 – Évolution en fonction de la température de moule T_{moule} à cœur (a) du degré de conversion α et (b) de la température

TABLE C3.1 – Pic exothermique maximal atteint au cœur d'une pièce et produit par la seule polymérisation

Température de moule T_{moule} [°C]	Température maximale à cœur T_{max} [°C]	Différence de température ΔT [°C]	Temps au pic t_{pic} [min]	Degré de conversion au pic α_{pic} [-]
140	146,0	6,0	26,3	0,59
145	153,8	8,8	20,2	0,65
150	162,6	12,6	15,8	0,72
160	182,0	22,0	10,3	0,84
170	199,0	29,0	7,4	0,90
180	212,4	32,4	5,7	0,93

C3.3 Simulation numérique du couplage des phénomènes

Le couplage thermocinétique incluant le terme source décrit par le couplage de la polymérisation et de la cristallisation proposé dans le chapitre B2 a été calculé à l'aide de MATLAB® selon la méthode décrite dans la section C3.1.3. La figure C3.5 présente la distribution du degré de conversion α (fig. C3.5a), du degré de cristallisation β (fig. C3.5b) et de la température (fig. C3.5c) pour une température de moule T_{moule} de 145°C. Le tableau C3.2 regroupe les résultats obtenus en termes de température maximale atteinte T_{max} , de temps pour l'atteindre t_{pic} et d'avancement de la synthèse à ce temps α_{pic} et β_{pic} . Pour comparaison, les résultats obtenus avec uniquement la polymérisation sont aussi reportés dans ce tableau.

TABLE C3.2 – Pic exothermique maximal atteint au cœur d'une pièce et produit par la polymérisation et la cristallisation

Configuration terme source ϕ	Température maximale à cœur T_{max} [°C]	Différence de température ΔT [°C]	Temps au pic t_{pic} [min]	Degré de conversion au pic α_{pic} [-]
ϕ_p	153,8	8,8	20,2	0,65
$\phi_p + \phi_c$	174,6	29,6	20,7	0,87

Il apparaît sur la figure C3.5a que le degré de conversion α évolue plus rapidement que lorsque seule la polymérisation est considérée (fig. C3.4a). Sur la figure C3.5b, le faible nombre de nœuds utilisé donne des courbures discontinues mais permet d'avoir une première approximation des gradients de propriétés dans l'épaisseur. Le cœur de la pièce présente en effet une cristallisation plus tardive que sur les peaux. Cependant une fois celle-ci enclenchée, elle s'effectue en environ 5 minutes contre une vingtaine pour les peaux.

En comparaison avec les résultats ne considérant que la polymérisation (section C3.2), le tableau C3.2 montre que l'ajout de l'énergie libérée par la cristallisation augmente nettement la température maximale atteinte. La simplification du problème en ne considérant que la polymérisation du PA6 [21, 173, 193, 244, 245] sous-estime donc fortement le terme source et son impact sur les gradients cinétiques.

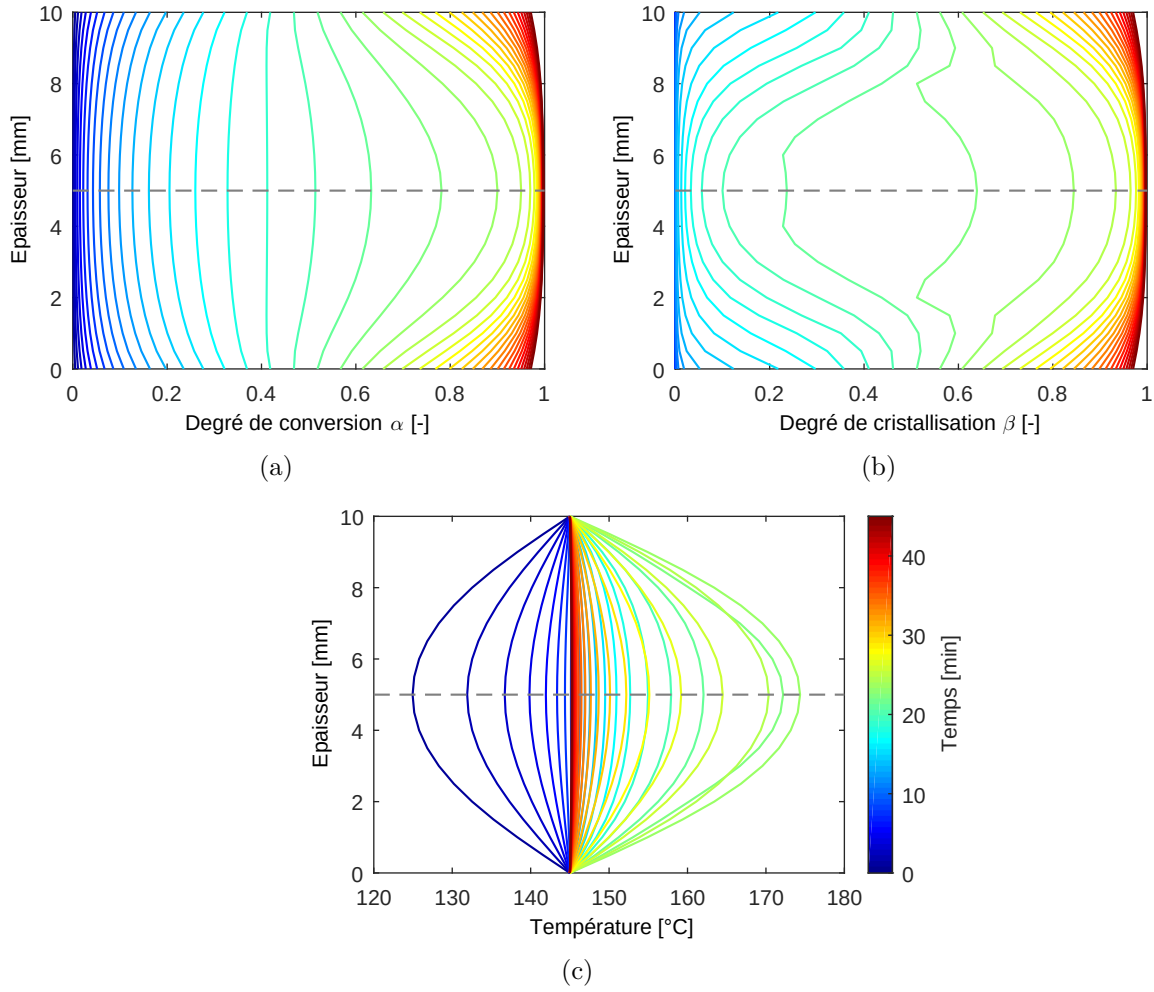


FIGURE C3.5 – Évolution dans l'épaisseur en fonction du temps (a) du degré de conversion α , (b) du degré de cristallisation β et (c) de la température

C3.4 Conclusion

La simulation du couplage thermocinétique en considérant l'exothermie générée par la polymérisation et la cristallisation a montré de grands écarts comparés à la simulation ne considérant que la polymérisation. Une élévation de près de 30°C est notamment attendue au cœur d'une pièce épaisse de 10 mm avec une température de moule de 145°C. De forts gradients ont été de plus observés entre les peaux et le cœur, ce qui confirme l'importance de la maîtrise thermique de la synthèse du PA6.

L'implémentation du couplage proposé dans le chapitre B2 s'est avérée délicate de par la formulation mathématique explicite de celui-ci. En effet, il n'a pas été possible de l'implémenter dans COMSOL® et des temps de calculs très longs ont été nécessaires avec MATLAB®.

Enfin, cette simulation du procédé par voie liquide réactive du PA6 peut être améliorée afin de pallier les hypothèses de travail posées dans ce chapitre, avec notamment :

- la prise en compte de l'écoulement du système réactif PA6 basé entre autres sur la modélisation de la rhéocinétique du chapitre C2
- l'amélioration des propriétés thermiques du système réactif PA6 (thermodépendance, dépendances aux taux de polymérisation et de cristallinité)

- la prise en compte des fibres d'un point de vue propriétés thermiques et de leur influence sur la cinétique de polymérisation/cristallisation observée dans le chapitre [C2](#)
- la modélisation de la fusion de la phase cristalline

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude de la synthèse du polyamide 6 (PA6) en vue de la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive. Le PA6 est obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de son monomère ϵ -caprolactame (ϵ -CL). La particularité de cette synthèse réside dans le couplage entre la polymérisation des chaînes et leur cristallisation, qui sont des phénomènes tous deux thermodépendants, exothermiques et régissant la viscosité du milieu réactif.

L'étude bibliographique a montré que depuis la découverte de la polymérisation anionique du PA6 dans les années 1940, de nombreuses études ont porté sur la compréhension des mécanismes mis en jeu et sur l'application de cette synthèse pour la fabrication de pièces polymères ou composites. La nature et la concentration des réactifs utilisés et la température sont les principaux paramètres gouvernant les cinétiques de la polymérisation et de la cristallisation. La maîtrise de ces cinétiques constitue une problématique majeure pour l'élaboration de composites basée sur la synthèse du PA6 car la thermodépendance inversée de la polymérisation et de la cristallisation induit un couplage fort entre les deux phénomènes. L'analyse de celles-ci a généralement été réalisée par une méthode inverse de mesure *in situ* de l'élévation de la température du milieu réactif lors de synthèse en réacteur adiabatique.

Cette méthode présente l'inconvénient de moyenner la cinétique des phénomènes, c'est pourquoi la DSC a été privilégiée dans cette étude. Elle a permis de mettre en évidence les contributions de polymérisation et de cristallisation sur une large gamme de températures isothermes et de vitesses de chauffe. Les essais ont nécessité la mise en place d'un protocole de manipulation (réalisation du mélange réactif et des échantillons réactifs pour DSC et rhéologie) sous atmosphère inerte car la polymérisation est sensible à l'humidité. L'analyse cinétique a été complétée par la caractérisation du PA6 synthétisé en DSC, ce qui a permis de mieux comprendre l'impact du couplage des phénomènes sur les propriétés physico-chimique du polymère.

Plusieurs cas de figure ont alors été rencontrés. Lorsque la synthèse du PA6 se déroule à une température supérieure à 190°C, la faible surfusion empêche la cristallisation, qui se produit alors au refroidissement. La synthèse ne dépend donc que de la cinétique de polymérisation qui est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cependant, des réactions parasites peuvent diminuer le taux de conversion du monomère. À cause de la thermodépendance opposée des deux phénomènes, la diminution de la température de synthèse ralentit la cinétique de polymérisation tout en favorisant la cristallisation. Ainsi, lorsque la synthèse est réalisée entre 180–190°C, les deux phénomènes apparaissent découplés à cause de la différence significative de cinétiques. La polymérisation intervient en premier puisque seules des chaînes polymérisées peuvent cristalliser à ces températures et la cinétique de cristallisation se révèle être comparable à celle obtenue en cristallisation depuis l'état fondu.

Pour des degrés de surfusion plus élevés, obtenus avec des températures inférieures à 180°C, la cinétique de cristallisation est maximale et entre en compétition avec une cinétique de

polymérisation lente. Toutefois, la cristallisation est tributaire de la disponibilité de chaînes de PA6 et plus la différence de cinétiques entre les deux phénomènes est importante et plus la cinétique globale de cristallisation adopte celle de la polymérisation. De plus, la cristallisation a présenté un retard aux premiers temps de la polymérisation, révélant l'impossibilité de la germination à s'amorcer en dessous d'une concentration ou d'une longueur de chaîne critique. Le très fort couplage entre la cristallisation et la polymérisation entre 130–140°C a pour conséquence de diminuer le taux de conversion car des espèces réactives sont potentiellement emprisonnées dans les cristaux. Entre 150–170°C, l'équilibre entre les cinétiques de polymérisation et de cristallisation a permis d'obtenir un taux de conversion maximal et une phase cristalline optimale, supérieure à ce qui peut être atteint lors d'une cristallisation depuis l'état fondu grâce notamment à la meilleure mobilité des chaînes.

La modélisation de la polymérisation et de la cristallisation passe par une équation de couplage combinant un modèle de polymérisation et un modèle de cristallisation. En premier lieu, l'application du modèle de polymérisation de Malkin-Camargo s'est avérée pertinente pour les synthèses à haute température pour lesquelles la cristallisation est totalement découplée ou inexistante. Il a été supposé que l'interaction de la cristallisation avec l'avancement de la polymérisation n'était retranscrite que par le modèle de couplage. Ainsi le modèle de cristallisation conventionnel de Nakamura avec une thermodépendance d'Hoffman-Lauritzen a été choisi et les paramètres ont été identifiés par optimisation à partir de cycles de cristallisation isotherme depuis l'état fondu.

Le développement d'un nouveau couplage entre la polymérisation et la cristallisation a été nécessaire puisque le seul couplage proposé dans la littérature du PA6 suppose que la phase polymérisée à chaque instant de la réaction contribue à la cristallisation globale, ce qui ne permet pas de rendre compte de la cristallisation lorsque la différence de cinétiques est importante. Ce nouveau modèle de couplage a été basé sur la formulation d'Hillier, initialement définie pour coupler la cristallisation primaire et secondaire des polymères. Il considère ainsi que la phase polymérisée à chaque instant suit sa propre cinétique de cristallisation. Le retard de la cristallisation aux premiers temps de la synthèse a été retranscrit par l'ajout d'un facteur correctif dépendant du degré de conversion et de la température. L'identification par optimisation sur l'ensemble des courbes de synthèse a alors été réalisée pour les paramètres de polymérisation et du facteur correctif. Une très bonne prédiction des cinétiques a alors été obtenue en conditions isothermes.

Le couplage de la polymérisation et de la cristallisation a été généralisé sous une forme enthalpique afin de simuler des synthèses anisothermes. La comparaison avec les résultats DSC des synthèses anisothermes a alors révélé la possible existence d'un temps d'initiation de la polymérisation, non observé lors des synthèses isothermes. Le travail de modélisation a alors servi à éditer les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) isotherme et anisotherme, qui permettent une lecture graphique de l'effet respectivement de la température et de la vitesse de chauffe sur les taux de conversion et de cristallinité.

En vue de la mise en œuvre de composites thermoplastiques, des études préliminaires de l'influence des fibres et du comportement rhéocinétique ainsi que la simulation du couplage thermocinétique ont été réalisées. La caractérisation de la synthèse *in situ* de l' ε -CL en PA6 en présence de fibres de verre par DSC a permis l'observation du ralentissement cinétique de la polymérisation et de la cristallisation comparé aux synthèses réalisées sans fibres, sans toutefois impacter le taux de conversion. Ce constat a notamment été expliqué par les concentrations relativement élevées en catalyseur et en activateur contenues dans le mélange réactif. La cristallisation est perturbée par la seule présence des fibres, augmentant le taux de cristallinité et la température de fusion du PA6, alors que l'ensimage en lui-même ne semble pas modifier la cristallisation.

L'étude rhéocinétique a révélé le comportement particulier du système réactif PA6. La polyméri-

sation et la cristallisation induisent chacun une augmentation de la viscosité. Des écarts cinétiques ont été observés entre les synthèses réalisées en DSC et au sein du rhéomètre. Les différences de conditions de synthèse en sont probablement la cause principale. De plus, un point de gel a été observé à différents stades de la synthèse selon la température appliquée. L'hypothèse d'un couple $(X_p, X_c)_{gel}$ traduisant l'impact de la longueur de chaîne et de l'organisation cristalline sur le comportement rhéologique du PA6 a été avancée. La modélisation de l'évolution de la viscosité nécessite donc la prise en compte des deux phénomènes de polymérisation et de cristallisation. Un modèle modifié basé sur le modèle de Sibal a été proposé comme première approche. Toutefois, les écarts cinétiques observés entre les résultats en DSC et en rhéologie ont limité le développement d'une modélisation aboutie.

Enfin, la simulation du couplage thermocinétique en considérant l'exothermie générée par la polymérisation et la cristallisation a prédit de forts gradients entre les peaux et le cœur d'une pièce. Cela confirme donc l'importance de la maîtrise thermique de la synthèse du PA6 en condition de fabrication d'une pièce.

Ces travaux de thèse ouvrent de nombreuses perspectives d'investigation pour une compréhension et une modélisation plus approfondies des mécanismes gouvernant la synthèse du PA6 et pour une optimisation globale des paramètres de procédé pour la fabrication de pièces composites par voie liquide.

Une étude de l'architecture (masses moléculaires, distribution, taux de ramification) des chaînes de PA6 synthétisé constituerait une source de données supplémentaires intéressante. L'impact des conditions de synthèse et du couplage entre la polymérisation et la cristallisation sur l'architecture des chaînes permettrait notamment de vérifier les hypothèses avancées pour expliquer les cinétiques et les propriétés physico-chimiques observées.

Des investigations plus poussées permettraient de mieux comprendre l'influence des fibres et de leurs ensimages sur les mécanismes de polymérisation et de cristallisation du PA6. Il serait notamment intéressant de caractériser les propriétés de l'interface fibre/matrice et la morphologie des cristaux formés. De plus, la composition exacte de l'ensimage permettrait une analyse plus fine des mécanismes à l'échelle moléculaire. La caractérisation de la synthèse en présence d'autres types de fibres et d'ensimages étayerait les résultats obtenus en présence de fibres de verre.

L'étude rhéocinétique pourrait être complétée par des synthèses isothermes à plus basse température afin d'analyser le point de gel lorsque la polymérisation et la cristallisation sont plus fortement couplées. Cela nécessiterait une modification du protocole expérimental défini dans ces travaux car l'évaporation importante du mélange réactif peut perturber l'intégrité de l'échantillon au cours des essais. Un mélange davantage concentré, des échantillons prépolymérisés ou l'utilisation d'une enceinte hermétique constituent des pistes possibles d'amélioration.

Plusieurs perspectives sont aussi à creuser du côté de la modélisation des phénomènes. Le couplage proposé dans ces travaux implique notamment un facteur correctif qui pourrait être remplacé par des dépendances des paramètres de cristallisation aux masses moléculaires ou au degré de conversion α afin de rendre compte de la particularité de la germination aux premiers stades de la polymérisation. La modélisation du temps d'initiation de la polymérisation suggéré pour expliquer les écarts obtenus entre la prédiction et les résultats DSC des synthèses anisothermes améliorerait la prédiction des cinétiques. La prise en compte de l'influence de la présence des fibres sur les cinétiques nécessiterait une actualisation des paramètres identifiés à partir de synthèse du mélange réactif pur. De plus, la prise en compte de la transcristallinité permettrait d'améliorer le modèle de cristallisation utilisé dans le couplage.

La modélisation rhéocinétique reste à développer afin de rendre compte de la contribution de la polymérisation et de la cristallisation. L'approche de Taki *et al.* [172] basée sur le modèle

rhéocinétique des résines thermodurcissables de Castro-Macosko [231, 232] constitue une piste intéressante mais nécessite une meilleure compréhension du point de gel observé lors de la synthèse du PA6 car il a une origine plus complexe que celui des résines thermodurcissables.

La simulation globale du procédé par voie liquide du PA6 pourrait alors intégrer l'écoulement du système réactif dans un renfort fibreux grâce au modèle rhéocinétique identifié et à la prise en compte de l'influence des fibres sur les cinétiques de polymérisation et de cristallisation. La modélisation de la fusion de la phase cristalline permettrait d'étendre le domaine de validité du modèle, notamment dans le cas de forte exothermie pouvant se produire à cœur d'une pièce épaisse. Enfin, l'intégration des propriétés thermiques du système réactif et des fibres affinerait la simulation des échanges de chaleur. Cette simulation globale du procédé permettrait l'optimisation de la température et du temps de cycle tout en maximisant les propriétés finales de la pièce composite.

Annexes

Techniques d'analyse

I.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

La DSC est une analyse mesurant l'énergie nécessaire afin d'établir une différence de température quasi nulle entre une référence inerte et un échantillon, tous les deux soumis au même profil thermique. Les transitions sont alors détectées et quantifiées en mesurant l'énergie absorbée ou libérée pendant le passage d'un état à un autre.

La DSC utilisée dans ces travaux est un appareil Perkin-Elmer 8500 à compensation de puissance. Elle se compose de deux fours, un contenant une référence inerte (capsule vide) et l'autre l'échantillon (fig. I.1a), indépendants et calibrés de façon à ce que la température soit identique. La puissance fournie à chaque four permet de compenser la moindre évolution du flux de chaleur dégagé par l'échantillon. L'écart de puissance entre les deux fours est donc directement proportionnel à ce flux.

Elle se différencie des DSC à flux de chaleur où un seul four contient la référence et l'échantillon (fig. I.1b). C'est alors la différence de température entre les deux qui est mesurée et convertie en flux de chaleur.

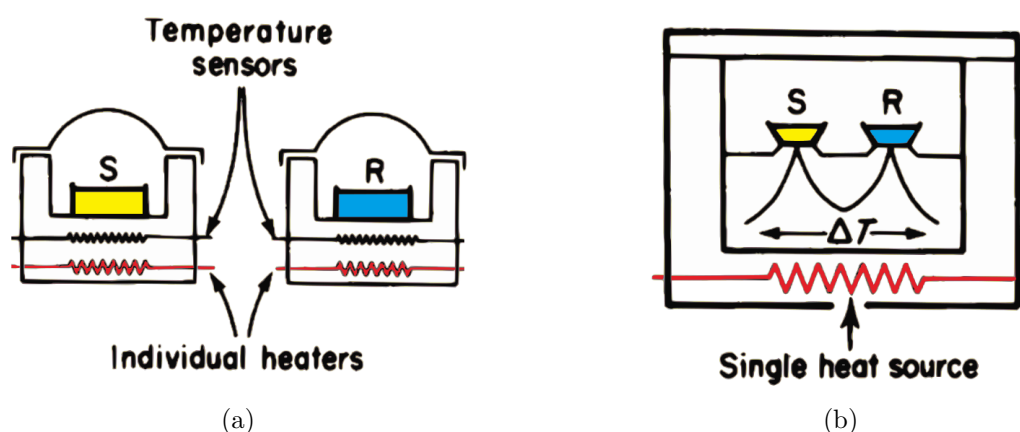


FIGURE I.1 – Schéma d'une DSC (a) à compensation de puissance et (b) à flux de chaleur

Une calibration de la température est réalisée en analysant le pic de fusion d'un échantillon d'indium lors d'une rampe de chauffe à la vitesse d'analyse. De plus, un blanc a été réalisé à chaque analyse afin d'améliorer la linéarité de la ligne de base. Ce blanc consiste à appliquer le même cycle thermique que celui de l'analyse avec comme échantillon le même type de capsule à vide. Il est ensuite soustrait au signal brut obtenu en analyse.

I.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Une ATG est composée d'une balance de précision et d'un système de chauffe sous gaz inerte comme présentée sur la figure I.2. Elle mesure ainsi la perte de masse liée à l'évaporation des divers produits et à la dégradation du matériau au cours d'une sollicitation thermique.

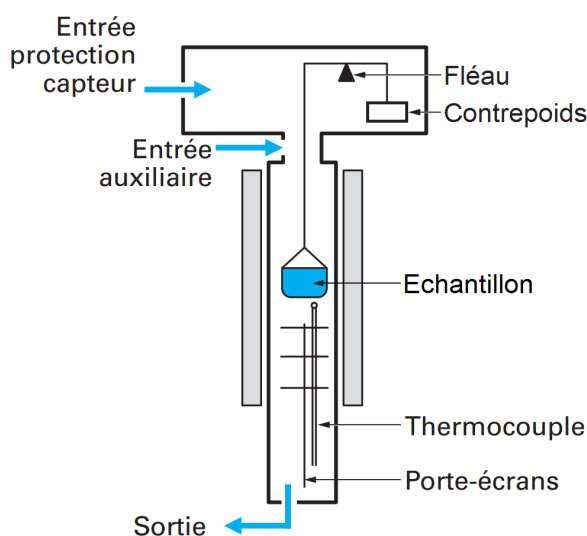


FIGURE I.2 – Schéma d'une ATG [253]

L'ATG utilisée dans ces travaux est un appareil Setaram TGA-DSC 111, balayé à l'argon. Il a la particularité d'être couplé à une analyse DSC, ce qui permet l'observation des phénomènes endo- et exothermiques lors d'une rampe de chauffe. Toutefois, comme la quantification des résultats DSC est sensible à la masse d'échantillon impliquée dans une transformation et que la masse de l'échantillon varie au cours de l'essai ATG, les enthalpies impliquées dans les transformations n'ont pas été calculées. Les creusets utilisés contenant les échantillons sont en aluminium et à usage unique.

I.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles (Wide-Angle X-ray Scattering, WAXS) permet la caractérisation de la cristallinité, de la composition des phases, de la taille, de la qualité et de l'orientation des cristaux d'un polymère semi-cristallin grâce au spectre de diffraction obtenu. L'échantillon est scanné dans un goniomètre de rayons à grand angle comme le montre la figure I.3a et l'intensité diffractée par les plans cristallins est tracé en fonction de l'angle 2θ . Le diffractogramme d'un polymère semi-cristallin présente un halo attribué à la phase amorphe et des pics de phases cristallines comme montré sur la figure I.3b.

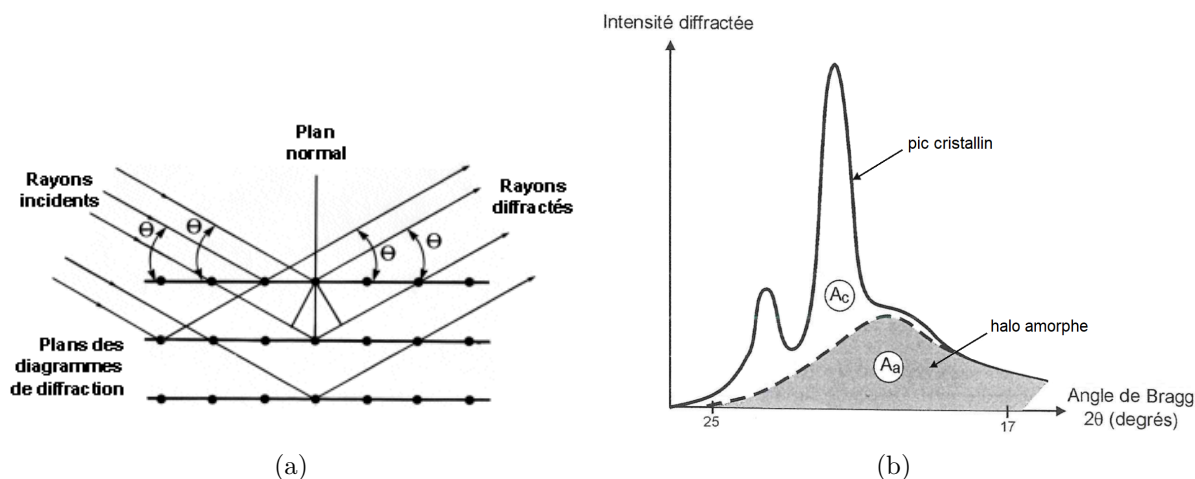


FIGURE I.3 – Analyse DRX : (a) principe de diffraction et (b) diffractogramme obtenu avec un polymère semi-cristallin

Le diffractomètre utilisé dans ces travaux est un appareil Philipps Panatical X'Pert PRO Diffractometer, configuré avec une radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) réfléchi. Les données ont été enregistrées pour un angle de diffusion de 2θ compris entre 5° et 35° avec un incrément de $0,05^\circ$.

Les figures I.4a et I.4b présentent les résultats obtenus en WAXS pour le catalyseur C1 et pour l'activateur C20 en lien avec la section A2.1.1.4. Tout comme pour l' ϵ -CL, les diffractogrammes présentent de nombreux pics différents de ceux du PA6 (fig. A1.12), ce qui permet de différencier leurs cristaux de ceux de polymères dans le cas d'échantillons synthétisés (fig. A3.2).

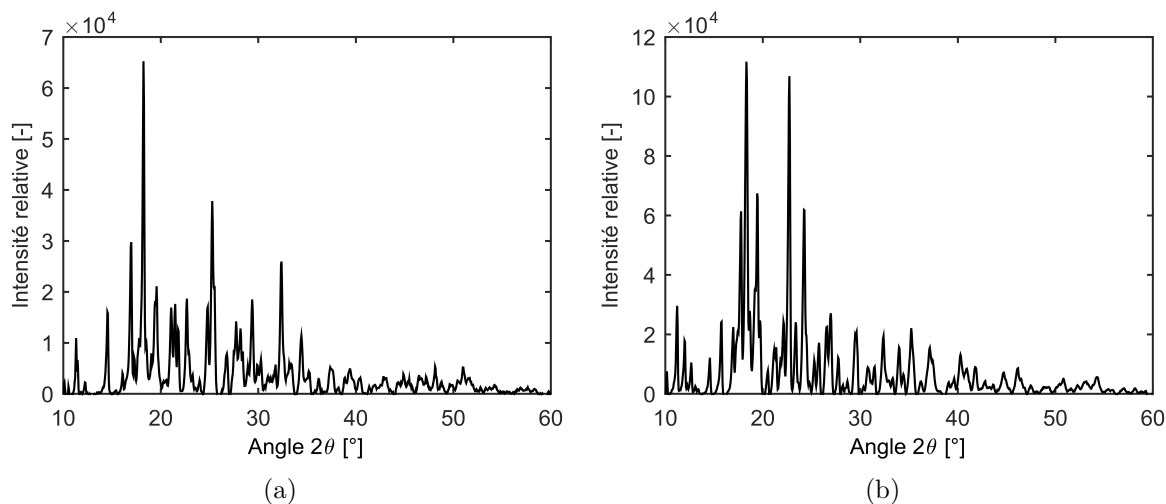


FIGURE I.4 – Diffractogrammes (a) du catalyseur C1 (MgBrCL) et (b) de l'activateur C20 (HDCL)

I.4 Rhéomètre plan/plan

Le rhéomètre utilisé dans ces travaux (section C2.2) est un appareil Haake Mars Rheometer II équipé d'une enceinte thermique pilotée par air pulsé. Pour ces travaux, l'alimentation en air a été changée par une alimentation en argon afin d'inertiser l'environnement de mesure. Le rhéomètre

a été employé avec des plateaux plan/plan (figure I.5) de 35 mm en aluminium, ce qui permet de mesurer des viscosités η situées entre 10^{-2} et 10^3 Pa.s en régime rotationnel et entre 1 et 10^6 Pa.s en régime oscillatoire. Les plateaux sont à usage unique et l'entrefer (distance entre les plateaux) a été fixé à 1 mm. Les plateaux inférieurs utilisés possèdent une collerette permettant de récupérer l'excédent de matériau et d'éviter la pollution du rhéomètre.

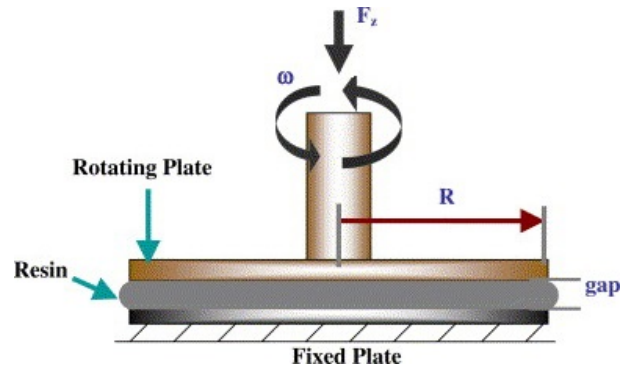


FIGURE I.5 – Schéma d'un rhéomètre plan/plan [254]

Echantillons extraits des capsules DSC

Les échantillons sortis de leur capsules DSC après synthèse pour les analyses WAXS et ATG du chapitre A3 sont présentées sur la photo II.1a pour les échantillons synthétisés en isotherme (classés par ordre croissant de T_{iso}) et la photo II.1a pour les échantillons synthétisés en anisotherme (classés par ordre croissant de $\dot{T}$).

Il apparaît qu'à haute température d'isotherme T_{iso} et pour toutes les synthèses anisothermes, les échantillons sont semi-transparents. Plus la température d'isotherme T_{iso} est basse et plus l'échantillon tend à s'opacifier. Cela est en bon accord avec les taux de cristallinité X_c (tableau A3.3). À noter que l'ensemble des échantillons anisothermes a cristallisé au refroidissement à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ qui a suivi la rampe de chauffe.

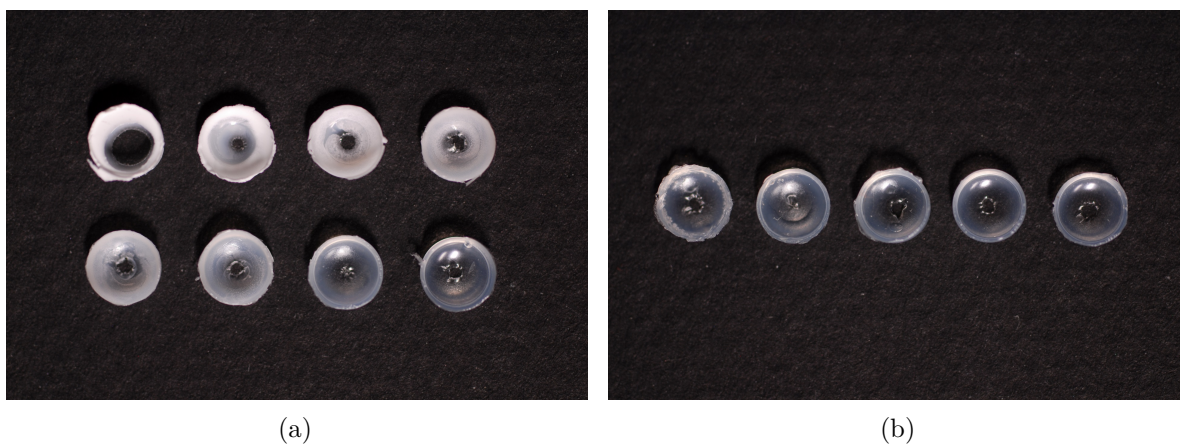
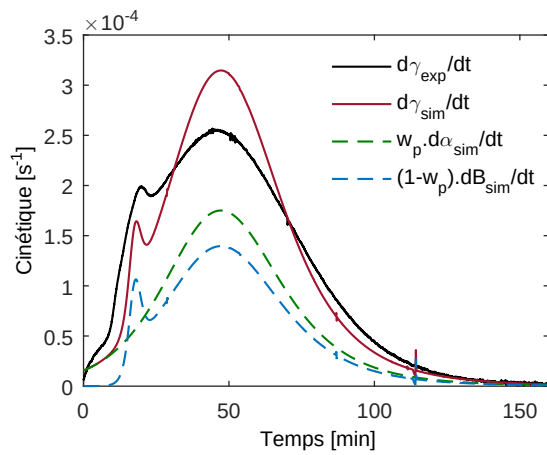
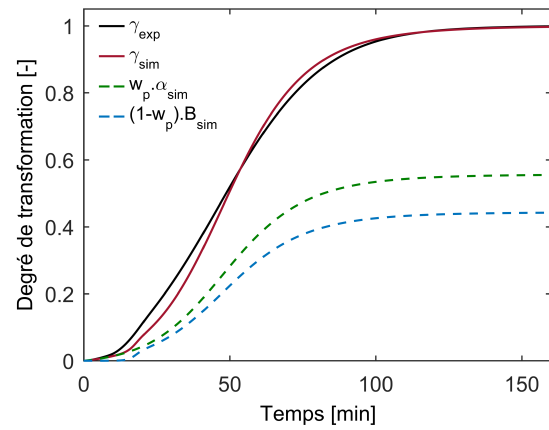


FIGURE II.1 – Échantillons PA6 extraits de leur capsule DSC après synthèse (a) isotherme et (b) anisotherme

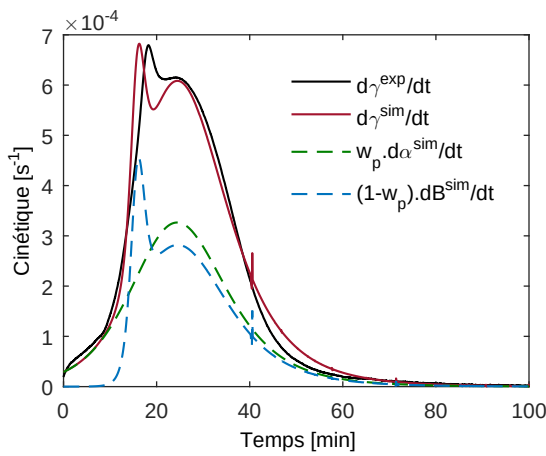
Modélisation des synthèses isothermes



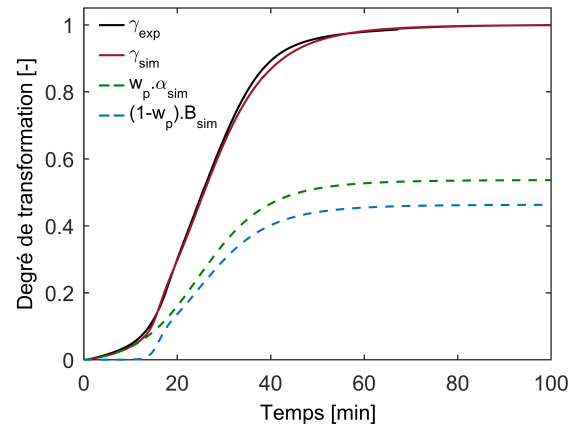
(a) $T_{iso} = 130^{\circ}\text{C}$ - Cinétique



(b) $T_{iso} = 130^{\circ}\text{C}$ - Degré de transformation



(c) $T_{iso} = 140^{\circ}\text{C}$ - Cinétique



(d) $T_{iso} = 140^{\circ}\text{C}$ - Degré de transformation

FIGURE III.1 – Simulation des cinétiques (a, c) et des degrés de transformation (b, d) du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 130$ (a, b) et 140°C (c, d)

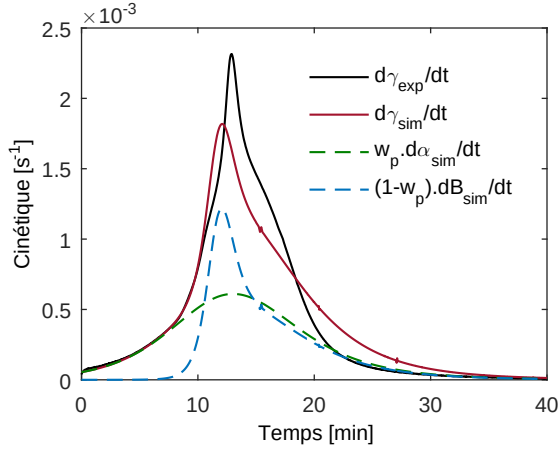
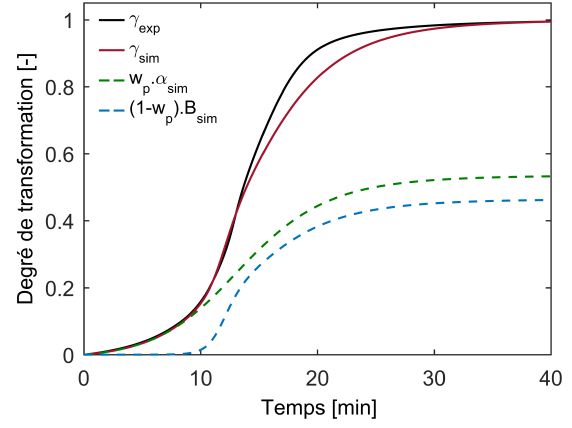
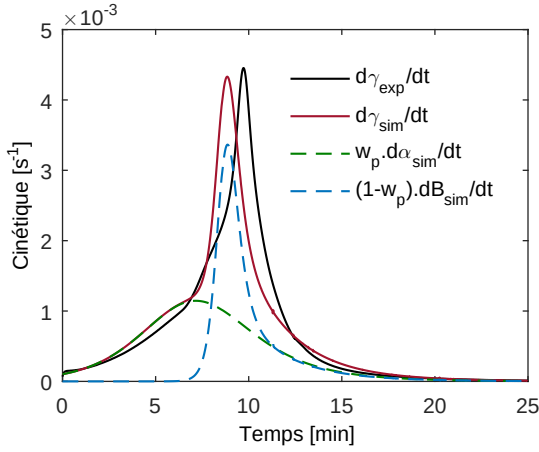
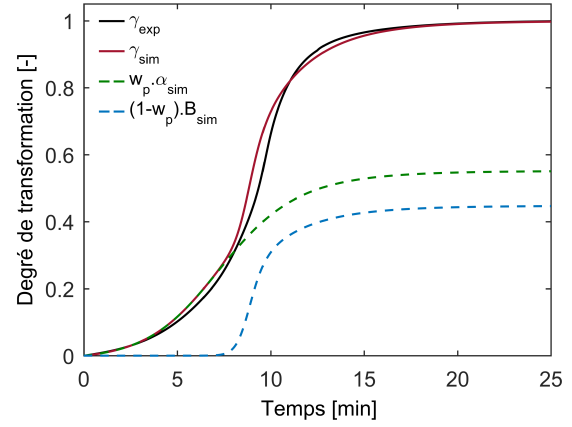
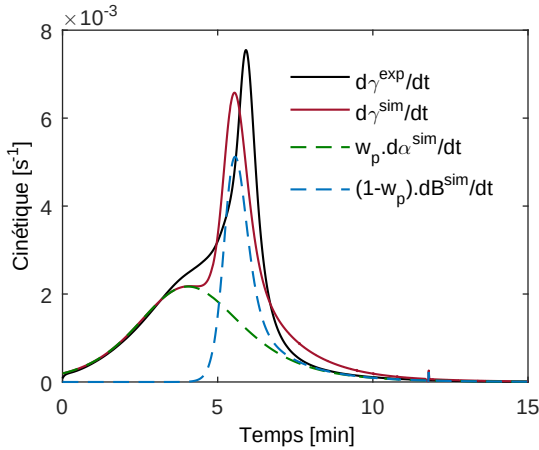
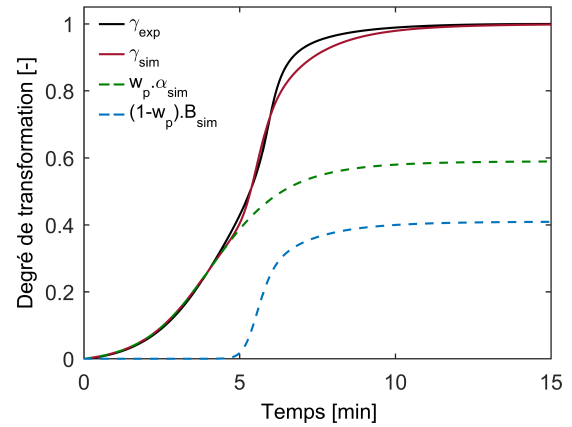
(a) $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ - Cinétique(b) $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ - Degré de transformation(c) $T_{iso} = 160^\circ\text{C}$ - Cinétique(d) $T_{iso} = 160^\circ\text{C}$ - Degré de transformation(e) $T_{iso} = 170^\circ\text{C}$ - Cinétique(f) $T_{iso} = 170^\circ\text{C}$ - Degré de transformation

FIGURE III.2 – Simulation des cinétiques (a, c, e) et des degrés de transformation (b, d, f) du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 150$ (a, b), 160 (c, d) et 170°C (e, f)

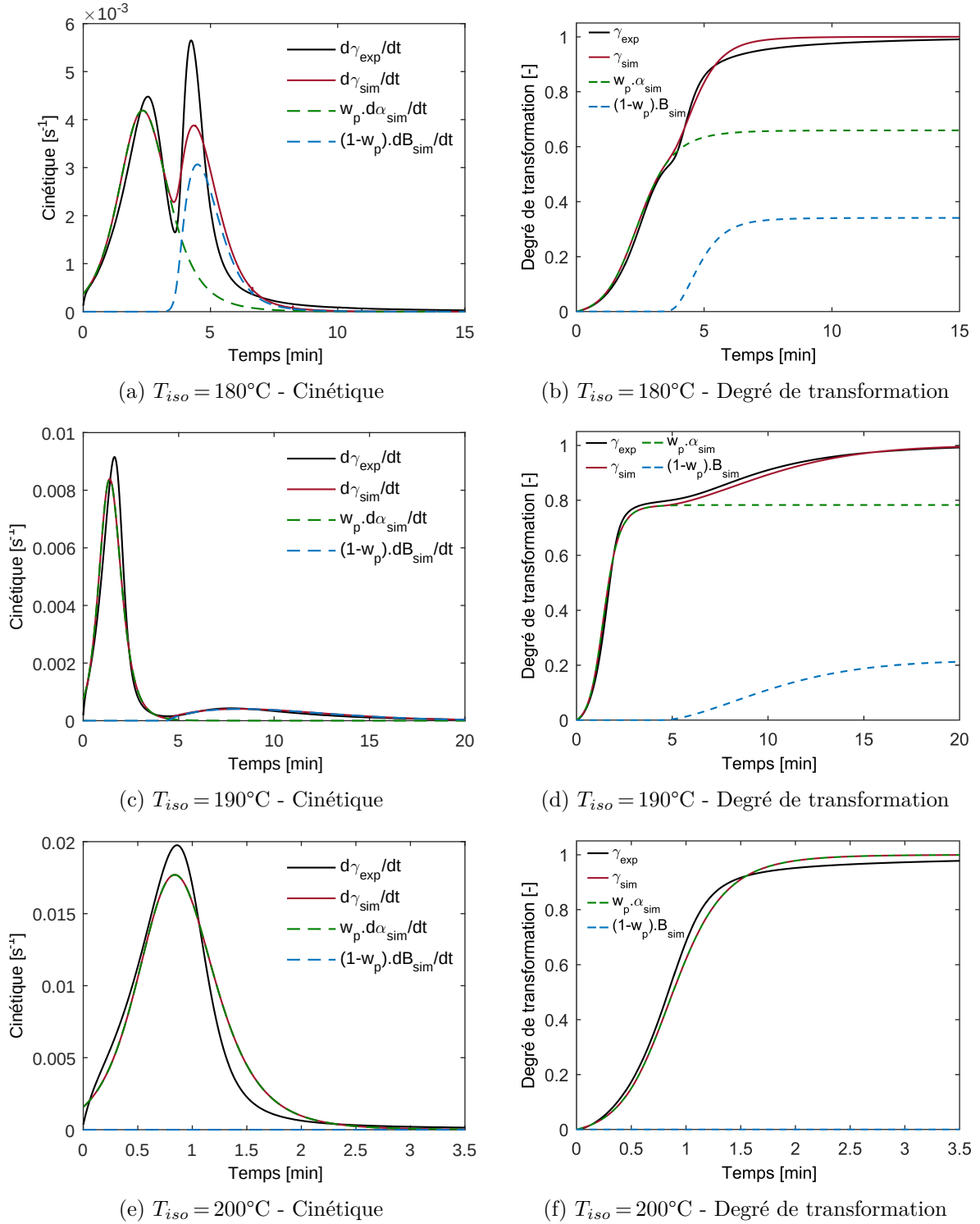


FIGURE III.3 – Simulation des cinétiques (a, c, e) et des degrés de transformation (b, d, f) du PA6 avec le couplage d’Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 180$ (a, b), 190 (c, d) et 200°C (e, f)

Table des figures

1	Viscosité et température de mise en œuvre des résines thermodurcissables, des systèmes réactifs thermoplastiques et des polymères thermoplastiques [5]	1
A1.1	Structures chimiques (a) du monomère ε -caprolactame et (b) du polymère polyamide 6	11
A1.2	Structure chimique du (a) caprolactame de sodium (NaCL) et du (b) caprolactame de bromure de magnésium (MgBrCL)	16
A1.3	Structure chimique du (a) N-acétylcaprolactame (N-ACL) et du (b) hexaméthylène-1,6-dicarmoylcaprolactame (HDCL)	17
A1.4	Évolution du taux de conversion pour quatre couples activateur (0,6 mol.%)– catalyseur (0,6 mol.%) obtenue dans les mêmes conditions de synthèse [91]	17
A1.5	Évolution du taux de conversion en fonction de la concentration en activateur (HDCL) et en catalyseur (MgBrCL) obtenue dans les mêmes conditions de synthèse [91] . .	18
A1.6	Courbe d'ATG d'un PA6 synthétisé par polymérisation anionique [7]	20
A1.7	Degré de polymérisation viscosimétrique $\overline{DP}_v$ en fonction du taux de conversion X_p pour différents activateurs et différentes température de synthèse [108]	22
A1.8	Évolution de la masse moléculaire $\overline{M}_w$ en fonction de la température de synthèse isotherme [94]	22
A1.9	Notion de masse critique M_c dans le comportement enchevêtré des polymères . . .	23
A1.10	Chaîne polymère piégée dans un tube contraint par les enchevêtrements [114] . . .	23
A1.11	Formation et composition d'un sphérolite de PA6 (adapté de [115–118])	24
A1.12	Spectre WAXD typique du PA6 [106]	25
A1.13	Croissance cristalline par dépôt de germes (a) définition, (b) régime I, (c) régime II, (d) régime III [136]	26
A1.14	Germes primaires lors d'une polymérisation accompagnée de cristallisation (a) germe intermoléculaire type micelle frangée et (b) germe intramoléculaire type repliement [99]	27
A1.15	Mécanismes de cristallisation pendant la synthèse du PA6 (a, b) cristallisation par repliement de chaînes et (c, d) cristallisation interlamellaire [95]	28
A1.16	Effet autocatalytique de la cristallisation [91]	28
A1.17	Évolution de taux de cristallinité final X_c^∞ (a) en fonction de la température de synthèse du PA6 [37] et (b) du polyéthylène (PE) en fonction de la masse moléculaire [157]	29

A1.18	Évolution du taux de conversion en fonction du temps à différentes températures avec un même système réactif [94]	30
A1.19	Évolution de la vitesse de croissance G du PA6 en fonction de la température [158]	31
A1.20	Effet autocatalytique de l'exothermie [91]	31
A1.21	Évolution de la cinétique (a) de nucléation I et (b) de croissance cristalline G en fonction de la température et de la masse moléculaire M du polyéthylène succinate (PESu) [134]	32
A1.22	Cinétique de cristallisation globale du polyéthylène (PE) en fonction de la masse moléculaire en poids M_w pour différentes températures de cristallisation [168]	33
A1.23	Évolution du taux de conversion par mesure <i>ex situ</i> [169]	33
A1.24	Élévation de la température lors de la polymérisation anionique du PA6 en réacteur adiabatique [170]	34
A1.25	Thermogrammes DSC (a) de la synthèse anisotherme et du refroidissement consécutif, (b) du cycle de chauffe résiduel [26]	35
A1.26	Optimisation des conditions de polymérisation en fonction de (a) la concentration en catalyseur, (b) la concentration en activateur, (c) la température initiale [26]	37
A1.27	Diagramme TTT isotherme du PA12 [42]	37
A2.1	Thermogrammes DSC des produits purs obtenues à 10°C/min	41
A2.2	Courbes ATG des produits purs obtenues à 5°C/min	42
A2.3	Diffractionogramme du monomère ϵ -caprolactame	42
A2.4	Thermogrammes DSC des synthèses anisothermes du PA6 (a) fusion du mélange réactif et (b) synthèse du PA6	44
A2.5	Température des maximums des pics DSC obtenus en rampe anisotherme	45
A2.6	Évolution du degré de transformation global en synthèse anisotherme	46
A2.7	Thermogrammes DSC des synthèses isothermes du PA6 (a) à 200°C, (b) à 180-190°C, (c) à 150-160-170°C et (d) à 130-140°C	47
A2.8	Thermogrammes DSC à la suite des synthèses isothermes du PA6 (a) étape de refroidissement et (b) étape de chauffage	48
A2.9	Temps des pics de DSC en synthèse isotherme	49
A2.10	Évolution du degré de transformation globale en synthèse isotherme	50
A3.1	Courbe de dégradation d'un échantillon synthétisé à 2°C/min	55
A3.2	Diffractionogrammes WAXS des échantillons synthétisés en conditions isothermes entre 130 et 180°C	58
A3.3	Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline du PA6 synthétisé (a) en cycle anisotherme et (b) en cycle isotherme	60
A3.4	Degré de cristallisation lors d'un refroidissement à -10°C/min depuis l'état fondu pour le PA6 synthétisé en conditions (a) anisothermes et (b) isothermes	62

A3.5	Distribution massique des épaisseurs de lamelles de la phase cristalline obtenue après recristallisation depuis l'état fondu à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour des échantillons synthétisés en cycle (a) anisotherme et (b) isotherme	62
A3.6	Thermogrammes DSC de cristallisation à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu d'un échantillon synthétisé à 150°C en DSC à plusieurs stades de la campagne de cristallisation	63
A3.7	Thermogrammes DSC de cristallisation anisotherme depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement $\dot{T}$	64
A3.8	Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline obtenue après cristallisation anisotherme depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement	64
A3.9	Cristallisation isotherme entre $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$ depuis l'état fondu d'un échantillon synthétisé à 150°C en DSC (a) thermogrammes DSC et (b) tracés d'Avrami	65
A3.10	Distribution massique d'épaisseur de lamelles de la phase cristalline obtenue après cristallisation isotherme depuis l'état fondu	65
A3.11	Superposition de la cristallisation depuis l'état fondu sur le pic de cristallisation obtenu durant la synthèse à la même température T_{iso} (a) 180°C et (b) 190°C	66
B1.1	Données expérimentales ($\circ$) et simulées ($—$) de l'évolution de la température (1, 3) et de X_c (2, 4) au centre (1, 2) et aux bords (3,4) d'une plaque PA6 trempée à 160°C [37]	78
B1.2	Couplage de Velisaris (eq. B1.30) avec (1) la cristallisation primaire ($w_1\beta_1X_c^{\infty}$), (2) la cristallisation secondaire ($w_2\beta_2X_c^{\infty}$) et (3) la cristallisation globale (βX_c^{∞}) [205]	79
B1.3	Couplage d'Hillier (eq. B1.32) avec (A) la cristallisation secondaire ($\beta - w_1\beta_1$) (B) la cristallisation primaire ($w_1\beta_1$) et (C) la cristallisation globale (β) [206]	80
B1.4	Données expérimentales ($\circ$) et simulées ($—$) de l'évolution de la température (1, 3) et de X_c (2, 4) au centre (1, 2) et aux bords (3,4) d'une plaque de système réactif avec une température de surface de (a) 140°C et (b) 150°C [145]	81
B2.1	Simulation de la polymérisation isotherme découplée à 190°C et 200°C avec le modèle de (a, b) Malkin-Camargo et (c, d) Kamal-Sourour. ($—$) exp et ($- \cdot -$) sim	86
B2.2	Sensibilité aux paramètres du modèle de Malkin-Camargo à $T_{iso} = 200^{\circ}\text{C}$	87
B2.3	Simulation de la cristallisation depuis l'état fondu. ($—$) β_{exp} et ($- \cdot -$) β_{sim}	88
B2.4	Simulation de la cristallisation depuis l'état fondu avec couplage de deux modèles de Nakamura-Hoffman-Lauritzen. ($—$) β_{exp} et ($- \cdot -$) β_{sim}	90
B2.5	Simulation du facteur cinétique K_N	91
B2.6	Sensibilité aux paramètres du modèle de Nakamura à $T_{iso} = 180^{\circ}\text{C}$	91
B2.7	Simulation du temps d'induction de la cristallisation $t_{c,0}$	92
B2.8	Simulation du degré de cristallinité β incluant $t_{c,0}$ sur la plage de température de synthèse isotherme $130\text{--}200^{\circ}\text{C}$	92
B2.9	Thermodépendance de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c^{∞}	93
B2.10	Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage de Malkin entre $130\text{--}200^{\circ}\text{C}$. ($—$) γ_{exp} , ($- \cdot -$) γ_{sim} , ($- -$) $w_p\alpha_{sim}$ et ($\cdots$) $(1 - w_p)B_{sim}$	95

B2.11	Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage de Malkin	95
B2.12	Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage d'Hillier entre 130–200°C. (—) γ_{exp} , (---) γ_{sim} , (- -) $w_p\alpha_{sim}$ et (···) $(1 - w_p)B_{sim}$	97
B2.13	Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage d'Hillier	97
B2.14	Simulation de la synthèse du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d entre 130–200°C. (—) γ_{exp} , (---) γ_{sim} , (- -) $w_p\alpha_{sim}$ et (···) $(1 - w_p)B_{sim}$	99
B2.15	Simulation des cinétiques de synthèse $\dot{\gamma}$, de polymérisation $\dot{\alpha}$ et de cristallisation $\dot{B}$ du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d	99
B2.16	Facteur f_d en fonction (a) du temps et (b) du degré de conversion α	100
B2.17	Paramètres C et D du facteur correctif f_d en fonction de T_{iso}	100
B2.18	Sensibilité aux paramètres du modèle de Malkin-Camargo et du facteur correctif à $T_{iso} = 140^\circ\text{C}$	101
B2.19	Simulation du modèle de Malkin-Camargo pour les synthèses anisothermes. (—) γ_{exp} , (---) $w_p\alpha_{sim}$	102
B2.20	Simulation du modèle de couplage pour les synthèses anisothermes en enthalpie. (—) Q_{tot}^{exp} , (---) Q_{tot}^{sim} , (- -) ΔH_p^{sim} et (···) ΔH_c^{sim}	105
B2.21	Simulation du modèle de couplage pour les synthèses anisothermes en flux de chaleur pour $\dot{T} = 1^\circ\text{C}/\text{min}$	105
B2.22	Diagrammes TTT (a) isotherme et (b) anisotherme	106
C1.1	Schéma du procédé de fabrication de composite PA6 réactif par voie liquide (adapté de [209, 210])	113
C1.2	Sphérolites et zone transcristalline formés par un PP autour d'une fibre aramide [223]	115
C1.3	Viscosité de l' ε -caprolactame en fonction de la température [10]	117
C1.4	Évolution de la viscosité d'un système réactif PA6 durant la synthèse à différentes températures isothermes [6]	117
C1.5	Évolution de la viscosité du système réactif PA6 à différentes vitesses de déformation [s^{-1}] reportées sur les courbes et pour une température de synthèse de (a) 190°C, (b) 170°C et (c) 135°C [229]	118
C1.6	Simulation du remplissage d'une plaque par le système réactif PA6 en termes de (a) vitesse, (b) degré de conversion α , (c) cinétique de polymérisation $\dot{\alpha}$ et (d) température [193]	120
C1.7	Masses volumiques en fonction de la température du (a) système réactif PA6 [227] et (b) du PA6 totalement amorphe, semi-cristallin et totalement cristallin [106]	122
C1.8	Évolution en fonction de la température de la chaleur spécifique molaire d'un polypropylène (PP) totalement amorphe, semi-cristallin et totalement cristallin (adapté de [248])	124
C1.9	Évolution en fonction de la température de la conductivité thermique du PA6 et du PA12 [249]	125

C2.1	Thermogrammes DSC des synthèses isothermes du PA6 en présence de fibres à différentes T_{iso}	129
C2.2	Temps des pics identifiés sur les courbes DSC lors de la synthèse en présence des fibres de verre à T_{iso} de (a) 150°C et (b) 180°C	130
C2.3	Viscosité en cisaillement durant la synthèse du mélange réactif à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$ marquée par une transition brutale entre les mesures en mode rotationnel et oscillatoire	133
C2.4	Échantillon de rhéologie partiellement évaporé en fin de synthèse à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$. .	133
C2.5	Évolution de la viscosité à $T_{iso} = 180^\circ\text{C}$ pour trois échantillons	134
C2.6	Évolution de la viscosité à différentes T_{iso} (a) lors du palier isotherme et (b) lors du refroidissement après le palier à 200°C. Point de gel marqué par le symbole + . . .	135
C2.7	Échantillon poreux en fin de synthèse à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ en rhéomètre. Limite d'analyse représentée par le cercle rouge	136
C2.8	Évolution des modules de cisaillement G' et G'' du système réactif au cours de la synthèse à différentes T_{iso}	137
C2.9	Simulation des degrés de transformation (a, c, e) et de la viscosité (b, d, f) en fonction de T_{iso}	140
C3.1	Schéma de la géométrie de simulation	144
C3.2	Comparaison entre COMSOL et MATLAB pour la même configuration en fonction (a) du degré de conversion et (b) de la température	146
C3.3	Évolution dans l'épaisseur en fonction du temps (a) du degré de conversion α et (b) de la température	147
C3.4	Évolution en fonction de la température de moule T_{moule} à cœur (a) du degré de conversion α et (b) de la température	147
C3.5	Évolution dans l'épaisseur en fonction du temps (a) du degré de conversion α , (b) du degré de cristallisation β et (c) de la température	149
I.1	Schéma d'une DSC (a) à compensation de puissance et (b) à flux de chaleur	157
I.2	Schéma d'une ATG [253]	158
I.3	Analyse DRX : (a) principe de diffraction et (b) diffractogramme obtenu avec un polymère semi-cristallin	159
I.4	Diffractogrammes (a) du catalyseur C1 (MgBrCL) et (b) de l'activateur C20 (HDCL)	159
I.5	Schéma d'un rhéomètre plan/plan [254]	160
II.1	Échantillons PA6 extraits de leur capsule DSC après synthèse (a) isotherme et (b) anisotherme	161
III.1	Simulation des cinétiques (a, c) et des degrés de transformation (b, d) du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 130$ (a, b) et 140°C (c, d)	163
III.2	Simulation des cinétiques (a, c, e) et des degrés de transformation (b, d, f) du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 150$ (a, b), 160 (c, d) et 170°C (e, f)	164

III.3	Simulation des cinétiques (a, c, e) et des degrés de transformation (b, d, f) du PA6 avec le couplage d'Hillier et le facteur f_d (eq. B2.16) pour $T_{iso} = 180$ (a, b), 190 (c, d) et 200°C (e, f)	165
-------	---	-----

Liste des tableaux

A2.1	Enthalpies et températures de fusion des réactifs	41
A2.2	Chaleurs totales obtenues en synthèse anisotherme	46
A2.3	Chaleurs totales dégagées pendant les synthèses isothermes	50
A3.1	Degré de conversion du monomère en fonction des conditions de synthèse anisotherme et isotherme	56
A3.2	Degré de conversion du monomère en synthèse anisotherme et isotherme	57
A3.3	Enthalpies, températures caractéristiques et taux de conversion des synthèses anisothermes et isothermes	68
B1.1	Valeurs de l'exposant d'Avrami n [99]	76
B2.1	Valeur des fonctions objectifs après l'optimisation des modèles de polymérisation .	85
B2.2	Paramètres des modèles de Malkin-Camargo identifiés par optimisation sur les courbes de polymérisation à $T_{iso} = 190$ et 200°C	87
B2.3	Valeur des fonctions objectifs après l'optimisation des modèles de cristallisation . .	89
B2.4	Valeur des fonctions objectifs à l'issue de l'optimisation des modèles de couplage de la cristallisation	89
B2.5	Paramètres du modèle de Nakamura-Hoffman-Lauritzen identifiés par optimisation sur les courbes de cristallisation depuis l'état fondu	90
B2.6	Paramètres du modèles de polymérisation de Malkin-Camargo identifiés par optimisation des courbes de synthèse avec le couplage d'Hillier, Nakamura-Hoffman-Lauritzen- $t_{c,0}$ et le facteur de correctif f_d sur $T_{iso} = 130\text{--}200^{\circ}\text{C}$	101
C1.1	Coefficient de dilatation thermique du PA6	122
C2.1	Fibres de verre et ensimages	128
C2.2	Enthalpies, températures caractéristiques et degrés de conversion des synthèses en présence de fibres de verre	141
C3.1	Pic exothermique maximal atteint au cœur d'une pièce et produit par la seule polymérisation	148
C3.2	Pic exothermique maximal atteint au cœur d'une pièce et produit par la polymérisation et la cristallisation	148

Bibliographie

- [1] U. K. Vaidya and K. K. Chawla. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites. *International Materials Reviews*, 53(4) :185–218, 2008.
- [2] S. V. Lomov. *Non-crimp fabric composites : manufacturing, properties and applications*. Elsevier, 2011.
- [3] E. Bessard. *Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés*. Thèse, 2012.
- [4] R. Brooks. *Forming technology for thermoplastic composites*. Elsevier, 2014.
- [5] K. van Rijswijk and H. E. N. Bersee. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38 :666 – 681, 2007.
- [6] R. S. Davé, R. L. Kruse, K. Udiipi, and D. E. Williams. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization : 3. Rheology. *Polymer*, 38(4) :949 – 954, 1997.
- [7] G. Van Den Broek D’Obrenan. *The adaptation of the RTM (Resin Transfer Molding) process to manufacture thermoplastic-based composites*. Thèse, INSA de Lyon, 2011.
- [8] L. Zingraff, V. Michaud, P. E. Bourban, and J.-A. E. Månson. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36(12) :1675 – 1686, 2005.
- [9] Y. Gong, A. Liu, and G. Yang. Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of ε -caprolactam. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(8) :1006 – 1011, 2010.
- [10] K. van Rijswijk, H. E. N. Bersee, W. F. Jager, and S. J. Picken. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites : choice of activator and initiator. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(6) :949 – 956, 2006.
- [11] N. Dencheva, Z. Denchev, A. S. Pouzada, A. S. Sampaio, and A. M. Rocha. Structure-properties relationship in single polymer composites based on polyamide-6 prepared by in-mold anionic polymerization. *Journal of Materials Science*, 48(20) :7260–7273, 2013.
- [12] S. A. Bolgov, V. P. Begishev, A. Ya. Malkin, and V. G. Frolov. Role of the functionality of activators during isothermal crystallization accompanying the activated anionic polymerization of ε -caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.*, 23(6) :1485 – 1492, 1981.
- [13] K. J. Kim, D. S. Hong, and A. R. Tripathy. Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of ε -caprolactam in the presence of various activators. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(6) :1195–1207, 1997.
- [14] J. Verrey, M. D. Wakeman, V. Michaud, and J.-A. E. Månson. Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(1) :9 – 22, 2006.

- [15] P. W. Sibal, R. E. Camargo, and C. W. Macosko. Designing nylon-6 polymerization systems for RIM. *Polymer Process Engineering*, 1(2) :147–169, 1984.
- [16] O Wichterle, J. Sebenda, and J. Kralicek. The anionic polymerization of caprolactam. *Advances in Polymer Science*, 2/4 :578–595, 1961.
- [17] T. M. Frunze, R. B. Shleifman, E. M. Belavtseva, Ya. V. Genin, T. V. Volkova, V. A. Kotel'nikov, L. G. Radchenko, S. P. Davtyan, V. V. Kurashev, and D. Ya. Tsvankin. Kinetic studies of structure formation during anionic adiabatic polymerization of ε -caprolactam. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 18(7) :1523–1532, 1980.
- [18] G. C. Alfonso, G. Bonta, S. Russo, and A. Traverso. Adiabatic polymerization of ε -caprolactam in presence of lithium chloride, 1. Thermodynamic and kinetic aspects. *Die Makromolekulare Chemie*, 182(3) :929–939, 1981.
- [19] S. Russo, A. Imperato, A. Mariani, and F. Parodi. The fast activation of ε -caprolactam polymerization in quasi-adiabatic conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196(10) :3297–3303, 1995.
- [20] R. S. Davé, K. Udiipi, R. L. Kruse, and L. R. Stebbins. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization : 2. Kinetics. *Polymer*, 38(4) :939 – 947, 1997.
- [21] J. J. E. Teuwen. *Thermoplastic composite wind turbine blades - Kinetics and processability*. Thèse, Technische Universiteit Delft, 2011.
- [22] A. Rigo, G. Fabbri, and G. Talamini. Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 13(8) :469–477, 1975.
- [23] J. Karger-Kocsis and L. Kiss. DSC studies on the activated anionic polymerization of ε -caprolactam in the presence of crown compounds. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 69(1) :67–71, 1981.
- [24] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, and S. A. Bolgov. The exothermal effects of superimposed processes of activated anionic polymerization of ε -caprolactam and crystallization of the polymer formed. *Polymer*, 23(3) :385 – 390, 1982.
- [25] D. L. Wilfong, C. A. Pommerening, and Z. G. Gardlund. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6. *Polymer*, 33(18) :3884 – 3888, 1992.
- [26] K. Khodabakhshi. *Anionic Polymerisation of caprolactam : an approach to optimising the polymerisation conditions to be used in a jetting process*. Thèse, Loughborough University, 2011.
- [27] P. Wittmer and H. Gerrens. Über die anionische schnellpolymerisation von caprolactam. *Makromolekulare Chemie*, 89 :27, 1965.
- [28] E. Sittler and J. Sebenda. Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XXXII. The kinetics of polymerization activated by N,N,N',N'-tetraacetylhexamethylenediamine. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 33 :270–277, 1968.
- [29] R. Z. Greenley, J. C. Stauffer, and J. E. Kurz. The kinetic equation for the initiated anionic polymerization of ε -caprolactam. *Macromolecules*, 2(6) :561–567, 1969.
- [30] H. K. Reimschuessel. *Ring-Opening Polymerization*, chapter 7. Kinetics of Hydrolytic Polymerization, pages 303–326. Marcel Dekker, 1969.
- [31] D. J. Lin, J. M. Ottino, and E. L. Thomas. A kinetic study of the activated anionic polymerization of ε -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 25(18) :1155–1163, Dec 1985.
- [32] R. A. Cimini and D. C. Sundberg. A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of ε -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 26(8) :560–568, 1986.

- [33] A. Ya. Malkin, V. G. Frolov, A. N. Ivanova, and Z. S. Andrianova. The nonisothermal anionic polymerization of caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.*, 21(3) :691 – 700, 1979.
- [34] A. Ya. Malkin, V. G. Frolov, A. N. Ivanova, Z. S. Andrianova, and L. A. Alekseichenko. The kinetics of anionic polymerization of caprolactam in the presence of carbamylcaprolactams. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1980.
- [35] A. Ya. Malkin, S. L. Ivanova, V. G. Frolov, A. N. Ivanova, and Z. S. Andrianova. Kinetics of anionic polymerization of lactams. (Solution of non-isothermal kinetic problems by the inverse method). *Polymer*, 23(12) :1791 – 1800, 1982.
- [36] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and S. A. Bolgov. General treatment of polymer crystallization kinetics - Part 1. A new macrokinetic equation and its experimental verification. *Polymer Engineering & Science*, 24(18) :1396–1401, 1984.
- [37] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and Z. S. Andrianova. General treatment of polymer crystallization kinetics - Part 2. The kinetics of nonisothermal crystallization. *Polymer Engineering & Science*, 24(18) :1402–1408, 1984.
- [38] R. E. Camargo, V. M. Gonzalez, C. W. Macosko, and M. Tirrell. Bulk polymerization kinetics by the adiabatic reactor method. *Rubber Chemistry and Technology*, 56(4) :774–783, 1983.
- [39] K. J. Kim, Y. Y. Kim, B. S. Yoon, and K. J. Yoon. Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators. *Journal of Applied Polymer Science*, 57(11) :1347–1358, 1995.
- [40] K. H. Lee and S. C. Kim. Reaction-induced crystallization kinetics during the anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 28(1) :13–19, 1988.
- [41] H. Parton and I. Verpoest. In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polymer Composites*, 26(1) :60–65, 2005.
- [42] A. Luisier, P. E. Bourban, and J.-A. E. Månson. Time–Temperature–Transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(4) :963–972, 2001.
- [43] P. O. Mairtin, P. McDonnell, M. T. Connor, R. Eder, and C. M. O Bradaigh. Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(7) :915 – 923, 2001.
- [44] M. Greaney and C. M. O Bradaigh. Development of a polyamide copolymer Resin Transfer Molding system for thermoplastic composites. In *Proceedings of FPCM-7*, University of Delaware, Newark, USA, 2004.
- [45] K. Potter. *Resin Transfer Moulding*. Chapman & Hall, London ; New York, 1997.
- [46] C.-C. M. Ma and C.-H. Chen. Pultruded fiber reinforced thermoplastic poly(methyl methacrylate) composites. Part I. Correlation of processing parameters for optimizing the process. *Polymer Engineering & Science*, 31(15) :1086–1093, 1991.
- [47] C.-C. M. Ma and C.-H. Chen. Pultruded fiber reinforced thermoplastic poly(methyl methacrylate) composites. Part II : Mechanical and thermal properties. *Polymer Engineering & Science*, 31(15) :1094–1100, 1991.
- [48] N. Saha, C. Datta, and A.N. Banerjee. Tensile behavior of unidirectional polyethylene fibers PMMA and glass fibers—PMMA composite laminates. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(10) :1489–1493, 2000.
- [49] S. Segerström and I.E. Ruyter. Mechanical and physical properties of carbon–graphite fiber-reinforced polymers intended for implant suprastructures. *Dental Materials*, 23(9) :1150 – 1156, 2007.

- [50] M. Hautamäki, V. V. Meretoja, R. H. Mattila, A. J. Aho, and P. K. Vallittu. Osteoblast response to polymethyl methacrylate bioactive glass composite. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 21(5) :1685–1692, 2010.
- [51] D. J. Brunelle, J. E. Bradt, J. Serth-Guzzo, T. Takekoshi, T. L. Evans, E. J. Pearce, and P. R. Wilson. Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization : preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers. *Macromolecules*, 31(15) :4782–4790, 1998.
- [52] Z. A. Mohd Ishak, Y. W. Leong, M. Steeg, and J. Karger-Kocsis. Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites. *Composites Science and Technology*, 67(3) :390 – 398, 2007.
- [53] J. Baets, A. Godara, J. Devaux, and I. Verpoest. Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3) :346 – 352, 2010. Special Issue : MoDeSt 2008.
- [54] A. Luisier, P. E. Bourban, and J.-A. E. Månson. In-situ polymerisation of polyamide 12 for thermoplastic composites. In *International Conference on Composite Materials 12th*, 1999.
- [55] M. D. Wakeman, L. Zingraff, P. E. Bourban, J.-A. E. Månson, and P. Blanchard. Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites - a comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system. *Composites Science and Technology*, 66(1) :19–35, 2006.
- [56] P. Rosso, K. Friedrich, A. Wollny, and R. Mülhaupt. A novel polyamide 12 polymerization system and its use for a LCM-process to produce CFRP. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 18(1) :77–90, 2005.
- [57] J. Rached, S. Hoppe, D. Meimaroglou, C. Fonteix, and F. Pla. Modeling and simulation of activated anionic polymerization of lauryllactam in the presence of a macroactivator. *Chemical Engineering Science*, 118(0) :20 – 31, 2014.
- [58] R. S. Davé, K. Udiipi, R. L. Kruse, and L. R. Stebbins. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization : 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer*, 38(4) :927 – 938, 1997.
- [59] M. I. Kohan. *Nylon plastics handbook*. Hanser, 1995.
- [60] R. M. Joyce and D. M. Ritter. Process for making polymeric materials, 1941. US Patent 2,251,519.
- [61] F. N. Liberti and B. Wunderlich. Melting of polycaprolactam. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 6(5) :833–848, 1968.
- [62] L. Ricco, S. Russo, G. Orefice, and F. Riva. Anionic poly(ϵ -caprolactam) : relationships among conditions of synthesis, chain regularity, reticular order, and polymorphism. *Macromolecules*, 32(23) :7726–7731, 1999.
- [63] T. J. Bessell, D. Hull, and J. B. Shortall. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *Journal of Materials Science*, 1975.
- [64] P. Dubois, O. Coulembier, and J.-M. Raquez. *Handbook of Ring-opening Polymerization*. Wiley, 2009.
- [65] M. H. Litt and A. W. Brinkmann. Nylon 6/graphite fiber composites by in situ polymerization. *Journal of Elastomers and Plastics*, 5 :153–160, 1973.
- [66] R. Puffr and V. Kubanek. *Lactam-based polyamides. Volume I. Polymerization structure*. CRC Press, 1991.
- [67] R. Mateva and N. Dencheva. On the behavior of organophosphorus lactam derivatives during anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 30(7) :1449–1462, 1992.

- [68] K. Ueda, M. Nakai, M. Hosoda, and K. Tai. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ε -caprolactam. Mechanism and kinetics. *Polymer Journal*, 29(7) :568–573, 1997.
- [69] J.-L. Yeh, J.-F. Kuo, and C.-Y. Chen. Adiabatic anionic polymerization of caprolactam in the presence of N-acylated caprolactam macroactivator : Kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(10) :1671–1681, 1993.
- [70] H. K. Reimschuessel. Nylon 6. Chemistry and mechanisms. *Journal of Polymer Science : Macromolecular Reviews*, 12(1) :65–139, 1977.
- [71] P. Bernat, O. Hladka, M. Fismanova, J. Roda, and J. Brozek. Polymerization of lactams. 98 : Influence of water on the non-activated polymerization of ε -caprolactam. *European Polymer Journal*, 44(1) :32 – 41, 2008.
- [72] G. Champetier and H. Sekiguchi. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Journal of Polymer Science*, 48(150) :309–319, 1960.
- [73] J. Havlice, J. Brozek, M. Sachova, V. Novakova, and J. Roda. Polymerization of lactams. 92 : Non-activated anionic polymerization of ε -caprolactam initiated with the sodium salt of ε -caprolactam. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(5) :1200–1207, 1999.
- [74] R. Jérôme and J. Tong. Recent developments in anionic polymerization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(6) :573 – 578, 1998.
- [75] S. Penczek, M. Cypczyk, A. Duda, P. Kubisa, and S. Slomkowski. Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, 32(2) :247 – 282, 2007.
- [76] S. M. Skuratov, N. S. Yenikolopyan, A. K. Bonetskaya, and V. V. Voyevodskii. The mechanism of polymerization of lactams. *Polymer Science U.S.S.R.*, 4(3) :543 – 552, 1963.
- [77] E. Sittler and J. Sebenda. Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XXI. Dissociation of alkali metal salts of 6-caprolactam in the polymerization of 6-caprolactam. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 1967.
- [78] G. B. Gechele and G. Stea. Heterogeneous polymerization of ε -caprolactam. *European Polymer Journal*, 1(2) :91 – 102, 1965.
- [79] E. H. Mottus, R. M. Hedrick, and J. M. Butler. Initiated polymerization of caprolactam : molecular weight control. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 9 :390–397, 1968.
- [80] R. Puffr and J. Sebenda. Anionic polymerization of ε -caprolactam - XLIV. Polymerization in the presence of complex-forming metal cations. *European Polymer Journal*, 8(9) :1037 – 1044, 1972.
- [81] J. Sebenda. Lactams. In C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, editors, *Non-Radical Polymerisation*, volume 15 of *Comprehensive Chemical Kinetics*, chapter 6, pages 379 – 471. Elsevier, 1976.
- [82] J. Stehlíček and J. Sebenda. Anionic polymerization of ε -caprolactam - LVIII. The relative rates of elementary reactions in the activated anionic polymerization of ε -caprolactam in tetrahydrofuran. *European Polymer Journal*, 22(1) :5 – 11, 1986.
- [83] S. Russo and E. Casazza. Ring-opening polymerization of cyclic amides (lactams). In K Matyjaszewski and M. Moeller, editors, *Polymer science : A comprehensive reference*, volume 4, chapter 14, pages 331–396. Elsevier, 2012.
- [84] Z. W. Wicks. Blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings*, 3 :73–99, 1975.
- [85] R. Mateva, O. Delev, and E. Kaschieva. Structure of poly(ε -caprolactam) obtained in anionic bulk polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(13) :2333–2343, 1995.

- [86] R. S. Davé and A. C. Loos. *Processing of composites*. Carl Hanser Verlag, 2000.
- [87] J. Šebenda. Anionic ring-opening polymerization : Lactams. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, pages 511 – 530. Pergamon, Amsterdam, 1989.
- [88] J. Merna, D. Chromcova, J. Brozek, and J. Roda. Polymerization of lactams : 97. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam activated by esters. *European Polymer Journal*, 42(7) :1569 – 1580, 2006.
- [89] G. Rusu, K. Ueda, E. Rusu, and M. Rusu. Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization. *Polymer*, 42(13) :5669 – 5678, 2001.
- [90] S. Russo, E. Biagini, and G. Bonta. Novel synthetic approaches to poly(ϵ -caprolactam)-based materials. *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia*, 48-49(1) :31–46, 1991.
- [91] K. van Rijswijk. *Thermoplastic composite wind turbine blades - Vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composites*. Thèse, Technische Universiteit Delft, 2007.
- [92] G. C. Alfonso, C. Chiappori, S. Razore, and S. Russo. *Reaction Injection Molding*, volume 270, chapter 11. Activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam for RIM process, pages 163–179. ACS Symposium Series, 1985.
- [93] T. Bessell and J. B. Shortal. The effect of polymerization variables on the induction time and morphology of polycaprolactam. *European Polymer Journal*, 8 :991–998, 1972.
- [94] K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Journal*, 28(5) :446–451, 1996.
- [95] T. Komoto, M. Iguchi, H. Kanetsuna, and T. Kawai. Formation of spherulites during polymerization of lactams. *Die Makromolekulare Chemie*, 135(1) :145–164, 1970.
- [96] R. S. Kubiak. Taking RIM beyond urethanes. *Plastics Engineering*, 36(3) :55–61, 1980.
- [97] K. Ueda, M. Hosoda, T. Matsuda, and K. Tai. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam. Formation of cyclic oligomers. *Polymer Journal*, 30(3) :186–191, 1998.
- [98] Z. Bukac, P. Cefelin, D. Doskocilová, and J. Šebenda. Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XVIII. Equilibrium between monomer and polymer. 29 :2615, 1964.
- [99] B. Wunderlich. *Macromolecular Physics - Crystal Nucleation Growth Annealing*, volume 2. Academic Press, 1976.
- [100] C.-L. Zhang, L.-F. Feng, and G.-H. Hu. Anionic polymerization of lactams : A comparative study on various methods of measuring the conversion of ϵ -caprolactam to polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3) :1972–1981, 2005.
- [101] S. Pillay, U. K. Vaidya, and G. M. Janowski. Liquid molding of carbon fabric-reinforced nylon matrix composite laminates. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 18(6) :509–527, 2005.
- [102] K. P. Pramoda, T. Liu, Z. Liu, C. He, and H.-J. Sue. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 81(1) :47 – 56, 2003.
- [103] F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Delobel, and M. Le Bras. Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*, 36(2) :273 – 284, 2000.
- [104] J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, and F. Liu. Effect of multi-walled carbon nanotubes on non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6. *European Polymer Journal*, 42(12) :3230 – 3235, 2006.

- [105] J. W. Cho, G. W. Lee, and B. C. Chun. Mechanical properties of nylon 6 fibers gel-spun from benzyl alcohol solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(5) :771–778, 1996.
- [106] S. M. Aharoni. *n-Nylons : Their Synthesis, Structure, and Properties*. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [107] J. Lesec. Masses molaires moyennes. *Editions Techniques de l'ingénieur*, (a3060), 1996.
- [108] J. Marelová, J. Roda, and J. Stehlicek. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of symmetrically substituted ureas. *European Polymer Journal*, 35(1) :145 – 155, 1999.
- [109] K. Hashimoto. Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications. *Progress in Polymer Science*, 25(10) :1411 – 1462, 2000.
- [110] P. R. Hornsby and J. F. Tung. Characterization of polyamide 6 made by reactive extrusion. II. Analysis of microstructure. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(7) :899–907, 1994.
- [111] G. B. Gechele and G. Stea. Molecular weight distribution in anionic polycaprolactam. *European Polymer Journal*, 1(3) :213 – 225, 1965.
- [112] S. Wu. Chain structure and entanglement. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 27(4) :723–741, 1989.
- [113] P. G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2) :572–579, 1971.
- [114] G. R. Strobl. *The physics of polymers*, volume 2. Springer, 2007.
- [115] A. Benard and S. G. Advani. *Advanced Polymeric Materials - Structure Property Relationships*. CRC Press, 2003.
- [116] J. D. Hoffman. *Treatise on Solid State Chemistry*. Springer, 1976.
- [117] A. Lustiger and R. L. Markham. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. *Polymer*, 24(12) :1647 – 1654, 1983.
- [118] T. D. Fornes and D. R. Paul. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 44(14) :3945 – 3961, 2003.
- [119] K.-H. Illers and H. Haberkorn. Schmelzverhalten, Struktur und Kristallinität von 6-Polyamid. *Die Makromolekulare Chemie*, 142(1) :31–67, 1971.
- [120] D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith. The crystal structure of polycaproamide : Nylon 6. *Journal of Polymer Science*, 17(84) :159–177, 1955.
- [121] H. Li, Y. Wu, H. Sato, L. Kong, C. Zhang, K. Huang, D. Tao, J. Chen, X. Liu, Y. Zhao, Y. Xu, J. Wu, and Y. Ozaki. A new facile method for preparation of nylon-6 with high crystallinity and special morphology. *Macromolecules*, 42(4) :1175–1179, 2009.
- [122] K.-H. Illers. Polymorphie, Kristallinität und Schmelzwärme von Poly(ϵ -caprolactam). *Die Makromolekulare Chemie*, 179 :497–507, 1978.
- [123] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, and Y. Chatani. Crystal structure of the γ -form of nylon 6. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 3(1) :317–326, 1965.
- [124] V. Brucato, S. Piccarolo, and V. La Carrubba. An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions. The influence of high cooling rates. *Chemical Engineering Science*, 57(19) :4129 – 4143, 2002.
- [125] D. Cavallo, L. Gardella, G. C. Alfonso, G. Portale, L. Balzano, and R. Androsch. Effect of cooling rate on the crystal/mesophase polymorphism of polyamide 6. *Colloid and Polymer Science*, 289(9) :1073–1079, 2011.
- [126] M. Kyotani and S. Mitsuhashi. Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from the melt. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 10(8) :1497–1508, 1972.

- [127] M. Kyotani. Studies on crystalline forms of nylon 6. III. Crystallization from the glassy state. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 11(4) :509–525, 1975.
- [128] I. Kolesov and R. Androsch. The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6. *Polymer*, 53(21) :4770 – 4777, 2012.
- [129] A. Fichera, V. Malta, C. Marega, and R. Zannetti. Temperature dependence of the polymorphous phases of nylon 6. *Die Makromolekulare Chemie*, 189(7) :1561–1567, 1988.
- [130] R. Androsch, M. Stolp, and H.-J. Radusch. Crystallization of amorphous polyamides from the glassy state. *Acta Polymerica*, 47(2-3) :99–104, 1996.
- [131] I. Kolesov, D. Mileva, R. Androsch, and C. Schick. Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. *Polymer*, 52(22) :5156 – 5165, 2011.
- [132] V. Brucato, G. Crippa, S. Piccarolo, and G. Titomanlio. Crystallization of polymer melts under fast cooling. I. Nucleated polyamide 6. *Polymer Engineering & Science*, 31(19) :1411–1416, 1991.
- [133] S. Ahmadi, J. Morshedien, S. A. Hashemi, P. Carreau, and W. Leelapornpisit. Novel anionic polymerization of ϵ -caprolactam toward polyamide 6 containing nanofibrils. *Iranian Polymer Journal*, 16(3) :229–240, 2010.
- [134] N. Okui, S. Umemoto, R. Kawano, and A. Mamun. *Temperature and Molecular Weight Dependencies of Polymer Crystallization*, pages 391–425. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [135] C. Luo and J.-U. Sommer. Disentanglement of linear polymer chains toward unentangled crystals. *ACS Macro Letters*, 2(1) :31–34, 2013.
- [136] J. M. Haudin and B. Monasse. *Cristallisation des polymères*, volume 10, pages 229–284. 1996.
- [137] J. Tomka, J. Sebenda, and O. Wichterle. On the structure and properties of polyamides. XXVIII. Crystallization of polycaprolactam without a thermal history. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 1967.
- [138] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, and C. Schick. Experimental study of crystallization of polyetheretherketone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. *Polymer Testing*, 36 :10 – 19, 2014.
- [139] O. Wichterle, J. Sebenda, and J. Tomka. Adiabatic crystallization of amorphous polycaprolactame. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 1962.
- [140] A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin, and A. E. Chalykh. The effect of deformation on the phase separation in the polycapramide-caprolactam system. *Polymer*, 22(10) :1373 – 1376, 1981.
- [141] V. V. Korshak, T. M. Frunze, S. P. Davtyan, V. V. Kurashev, T. V. Volkova, V. A. Kot'elnikov, and R. B. Shleifman. Kinetics of activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam under non-isothermal conditions. *Polymer Science U.S.S.R.*, 21(9) :2161 – 2169, 1979.
- [142] S. P. Davtyan, P. V. Zhirkov, and S. A. Vol'fson. Problems of non-isothermal character in polymerisation processes. *Russian Chemical Reviews*, 53(2) :150, 1984.
- [143] J. D. Hoffman. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds : Bulk polymers. *Polymer Engineering & Science*, 4(4) :315–362, 1964.
- [144] P. H. Lindenmeyer. Imperfections in polymer crystals. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 231(1) :593–605, 1969.
- [145] A. Ya. Malkin and V. P. Begishev. *Reactive processing of polymers*. ChemTec Publishing, 1999.

-
- [146] L. Mandelkern. *Crystallization of polymers. Volume 2. Kinetics and Mechanisms*. Cambridge University Press, 2004.
- [147] R. Mateva, P. Petrov, S. Rousseva, R. Dimitrov, and G. Zolova. On the structure of poly- ϵ -caprolactams, obtained with bifunctional N-carbamyl derivatives of lactams. *European Polymer Journal*, 36(4) :813 – 821, 2000.
- [148] H. Cartledge and C. Baillie. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon/glass composite. Part. I. The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases. *Journal of Materials Science*, 34(20) :5099–5111, 1999.
- [149] C. Yan, H. Li, X. Zhang, Y. Zhu, X. Fan, and L. Yu. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites. *Materials & Design*, 46(0) :688 – 695, 2013.
- [150] B. Wunderlich. *Macromolecular Physics - Crystal Structure, morphology, defects*, volume 1. Academic Press, 1973.
- [151] J. Karger-Kocsis and L. Kiss. Attempts of separation of the polymerisation and crystallization processes by means of DSC thermograms of activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 180(6) :1593–1597, 1979.
- [152] L. M. W. K. Gunaratne and R. A. Shanks. Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. *European Polymer Journal*, 41(12) :2980 – 2988, 2005.
- [153] J. Grenet and B. Legendre. Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-TM). *Editions Techniques de l'ingénieur*, (p1206), 2011.
- [154] Y. P. Khanna and W. P. Kuhn. Measurement of crystalline index in nylons by DSC : Complexities and recommendations. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 35(14) :2219–2231, 1997.
- [155] S. Gogolewski, M. Gasiorrek, K. Czerniawska, and A. J. Pennings. Annealing of melt-crystallized nylon 6. *Colloid and Polymer Science*, 260(9) :859–863, 1982.
- [156] B. G. Risch, G. L. Wilkes, and J. M. Warakowski. Crystallization kinetics and morphological features of star-branched nylon-6 : effect of branch-point functionality. *Polymer*, 34(11) :2330 – 2343, 1993.
- [157] J. D. Hoffman and R. L. Miller. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment. *Polymer*, 38(13) :3151 – 3212, 1997.
- [158] J. H. Magill. Crystallization kinetics study of nylon 6. *Polymer*, 3(0) :655 – 664, 1962.
- [159] C. Schick and V. Mathot. *Fast Scanning Calorimetry*. Springer International Publishing, first edition, 2016.
- [160] O. Wichterle, J. Tomka, and J. Sebenda. Alkalische Polymerisation des 6-Caprolactams XII. Über die Polymerisation von 6-Caprolactam und die Kristallisation des gebildeten Polymeren unter adiabatischen Bedingungen. *Collect. Czech. Chem. Commun*, 29(3) :610–624, 1964.
- [161] J. H. Magill. Crystallization of poly-(tetramethyl-p-silphenylene)-siloxane polymers. *Journal of Applied Physics*, 35(11) :3249–3259, 1964.
- [162] J. H. Magill. Crystallization of poly(tetramethyl-p-silphenylene)-siloxane (TMPS) polymers. Part II. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 5(1) :89–99, 1967.
- [163] F. Van Antwerpen and D. W. Van Krevelen. Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 10(12) :2423–2435, 1972.

- [164] M. Gahleitner, K. Bernreitner, W. Neissl, C. Paulik, and E. Ratajski. Influence of molecular structure on crystallization behaviour and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Testing*, 14(2) :173 – 187, 1995.
- [165] C. Duplay, B. Monasse, J.-M. Haudin, and J.-L. Costa. Shear-induced crystallization of polypropylene : Influence of molecular weight. *Journal of Materials Science*, 35(24) :6093–6103, 2000.
- [166] S. Umemoto and N. Okui. Power law and scaling for molecular weight dependence of crystal growth rate in polymeric materials. *Polymer*, 46(20) :8790 – 8795, 2005.
- [167] B. Crist and J. M. Schultz. Polymer spherulites : A critical review. *Progress in Polymer Science*, 56 :1 – 63, 2016.
- [168] J. G. Fatou, C. Marco, and L. Mandelkern. The crystallization kinetics of low-molecular-weight polyethylene fractions. *Polymer*, 31(5) :890 – 898, 1990.
- [169] R. Mateva and P. Petrov. On the activating anionic polymerization of ε -caprolactam in bulk caused by bis carbamyl derivatives. *European Polymer Journal*, 35(2) :325 – 333, 1999.
- [170] J. J. E. Teuwen, A. A. van Geenen, and H. E. N. Bersee. Novel reaction kinetic model for anionic polyamide-6. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(2) :163–173, 2013.
- [171] K. Khodabakhshi, M. Gilbert, S. Fathi, and P. Dickens. Anionic polymerisation of caprolactam at the small-scale via DSC investigations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1) :383–391, 2014.
- [172] K. Taki, N. Shoji, M. Kobayashi, and H. Ito. A kinetic model of viscosity development for in situ ring-opening anionic polymerization of ε -caprolactam. *Microsystem Technologies*, 23(5) :1161–1169, 2017.
- [173] L. Meixian. *Modeling of CFRTP composites manufacturing process with in situ polymerization*. Thèse, 2017.
- [174] J. B. Enns and J. K. Gillham. Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(8) :2567–2591, 1983.
- [175] C. Paris. *Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable*. Thèse, Université de Toulouse, 2011.
- [176] A. Ya. Malkin. Rheology in polymerization processes. *Polymer Engineering & Science*, 20(15) :1035–1044, 1980.
- [177] N. Barhoumi, A. Maazouz, M. Jaziri, and R. Abdelhedi. Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization : Optimization of processing parameters. *eXPRESS Polymer Letters*, 7 :76–87, 2013.
- [178] Z. Kan, M.-B. Yang, W. Yang, Z.-Y. Liu, and B.-H. Xie. Investigation on the reactive processing of textile-ramie fiber reinforced anionic polyamide-6 composites. *Composites Science and Technology*, 110(0) :188 – 195, 2015.
- [179] D. P. Russell and P. W. R. Beaumont. Structure and properties of injection-moulded nylon-6. *Journal of Materials Science*, 15(1) :197–207, 1980.
- [180] N. S. Murthy, V. A. Kagan, and R. G. Bray. Effect of melt temperature and skin-core morphology on the mechanical performance of nylon 6. *Polymer Engineering & Science*, 42(5) :940–950, 2002.
- [181] N. Alberola, J. Y. Cavaille, and J. Perez. Mechanical spectrometry of α relaxations of high-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 28(4) :569–586, 1990.

- [182] O. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, B. Chernev, J. A. De Saja, and P. Zipper. Comparative study on the lamellar structure of polyethylene foams. *European Polymer Journal*, 41(3) :599 – 609, 2005.
- [183] J. Giboz, T. Copponnex, and P. Mélé. Microinjection molding of thermoplastic polymers : morphological comparison with conventional injection molding. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(2), 2009.
- [184] Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, and C. Schick. Method for calculation of the lamellar thickness distribution of not-reorganized linear polyethylene using fast scanning calorimetry in heating. *Macromolecules*, 48(24) :8831–8837, 2015.
- [185] H. Zhou and G. L. Wilkes. Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from DSC, SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer*, 38(23) :5735 – 5747, 1997.
- [186] B. Wunderlich. *Macromolecular Physics - Crystal Melting*, volume 3. Academic Press, 1980.
- [187] P. Cebe and S.-D. Hong. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer*, 27(8) :1183 – 1192, 1986.
- [188] B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, M. Du, M. Liu, and D. Jia. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 484(1) :48 – 56, 2009.
- [189] S. I. Hafsaoui. *Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2013.
- [190] M. R. Kamal and S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*, 13(1) :59–64, 1973.
- [191] S. Sourour and M. R. Kamal. Differential scanning calorimetry of epoxy cure : isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta*, 14(1-2) :41–59, 1976.
- [192] S. Russo, S. Maniscalco, P. Moretti, and L. Ricco. Fast-activated anionic polymerization of ε -caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions : Comparison of different kinetic models. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 51(20) :4474–4480, 2013.
- [193] J. Nagy, L. Reith, M. Fischlschweiger, and G. Steinbichler. Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of ε -caprolactam. *Chemical Engineering Science*, 111(0) :85 – 93, 2014.
- [194] J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen. Crystallization of bulk polymers with chain folding : theory of growth of lamellar spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1961.
- [195] M. Avrami. Kinetics of phase change. I. General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) :1103–1112, 1939.
- [196] M. Avrami. Kinetics of phase change. II. Transformation-Time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2) :212–224, 1940.
- [197] T. Ozawa. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3) :150 – 158, 1971.
- [198] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5) :1077–1091, 1972.
- [199] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(4) :1031–1041, 1973.

- [200] R. M. Patel and J. E. Spruiell. Crystallization kinetics during polymer processing - Analysis of available approaches for process modeling. *Polymer Engineering and Science*, 31(10) :730–738, 1991.
- [201] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, and I. A. Keapin. Macrokinetics of polymer crystallization. *Polymer*, 24(1) :81 – 84, 1983.
- [202] Z. Ding and J. E. Spruiell. An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 34(16) :2783–2804, 1996.
- [203] P. Supaphol and J. E. Spruiell. Nonisothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy. *Journal of Polymer Science-B-Polymer Physics Edition*, 36(4) :681–692, 1998.
- [204] C. N. Velisaris and J. C. Seferis. Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices. *Polymer Engineering & Science*, 26(22) :1574–1581, 1986.
- [205] P. Cebe. Application of the parallel Avrami model to crystallization of poly(etheretherketone). *Polymer Engineering & Science*, 28(18) :1192–1197, 1988.
- [206] I. H. Hillier. Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 3(9) :3067–3078, 1965.
- [207] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuerne, and A. J. Müller. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data : Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing*, 26 :222–231, 2007.
- [208] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, and B. Brulé. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer. *Polymer*, 111 :73 – 82, 2017.
- [209] S. Choumer and C. Nivert. Moulage des composites par procédés R-RIM et S-RIM. *Editions Techniques de l'ingénieur*, (am5250), 2002.
- [210] F. Berbain and A. Chevalier. Mise en oeuvre des composites - Méthodes et matériels. *Editions Techniques de l'ingénieur*, (a3720), 1997.
- [211] S. Pillay, U. K. Vaidya, and G. M. Janowski. Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates. *Composites Science and Technology*, 69(6) :839 – 846, 2009.
- [212] Y. L. Wang, Y. Z. Wan, B. M. He, Z. Q. Zhang, and K. Y. Han. Comparison of MC nylon-based composites reinforced with two different three-dimensionally braided fabrics. *Journal of Materials Science*, 39(4) :1491–1494, 2004.
- [213] B. P. Revol, M. Thomassey, F. Ruch, M. Bouquey, and M. Nardin. Single fibre model composite : Interfacial shear strength measurements between reactive polyamide-6 and cellulosic or glass fibres by microdroplet pullout test. *Composites Science and Technology*, 148 :9 – 19, 2017.
- [214] K. van Rijswijk, J. J. E. Teuwen, H. E. N. Bersee, and A. Beukers. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I. The vacuum infusion process. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(1) :1 – 10, 2009.
- [215] K. van Rijswijk, A. A. van Geenen, and H. E. N. Bersee. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II. Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(8) :1033 – 1043, 2009. Special Issue : 15th French National Conference on Composites - {JNC15}.
- [216] P. Zinck. *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro.* Thèse, 1999.

- [217] J. L. Thomason and L. J. Adzima. Sizing up the interphase : an insider's guide to the science of sizing. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(3) :313 – 321, 2001.
- [218] A. Berthereau and E. Dallies. Fibres de verre de renforcement. *Editions Techniques de l'ingénieur*, (am5132), 2008.
- [219] L. W. Jenneskens, H. E. C. Schuurs, D.-J. Simons, and L. Willems. Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites. *Composites*, 25(7) :504 – 511, 1994.
- [220] L. A. Goettler and W. J. Neff. Mechanical performance of various nylon 6 composites formed by in-situ polymerization of caprolactam. *Polymer C*, 7(5) :383–394, 1986.
- [221] U. Lechner and R. Kruedener. Polyamide reinforced with silanized glass fibers, 1991.
- [222] T. Bessell and J. B. Shortall. The crystallization and interfacial bond strength of nylon 6 at carbon and glass fibre surfaces. *Journal of Materials Science*, 10(12) :2035–2043, 1975.
- [223] J. L. Thomason and A. A. Van Rooyen. Transcrystallized interphase in thermoplastic composites. *Journal of Materials Science*, 27(4) :897–907, 1992.
- [224] A. Ya. Malkin, S. G. Kulochikhin, V. G. Frolov, and M. I. Demina. Rheokinetics of anionic polymerization of caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.*, 23(6) :1471 – 1479, 1981.
- [225] C. Schwittay, M. Mours, and H. H. Winter. Rheological expression of physical gelation in polymers. *Faraday Discuss.*, 101 :93–104, 1995.
- [226] Y. Osada, J. P. Gong, and Y. Tanaka. Polymer gels. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44(1) :87–112, 2004.
- [227] R. Puffr and V. Kubanek. *Lactam-based polyamides. Volume II. Modification, Technology, and Application*. CRC Press, 1991.
- [228] A. Ya. Malkin and S. G. Kulichikhin. *Rheokinetics of curing*, pages 217–257. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [229] A. Ya. Malkin and S. G. Kulichikhin. Chemical transformations and phase transitions in polymer rheology and technology. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 68(1) :301–322, 1993.
- [230] A. Ya. Malkin and S. G. Kulichikhin. *Rheokinetics : Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers*. Wiley, 2002.
- [231] J. M. Castro and C. W. Macosko. Kinetics and rheology of typical polyurethane Reaction Injection Molding systems. *Society of Plastics Engineers (Technical Papers)*, 1980.
- [232] J. M. Castro and C. W. Macosko. Studies of mold filling and curing in the Reaction Injection Molding process. *AIChE Journal*, 28(2) :250–260, 1982.
- [233] M.-H. Chang, C.-L. Chen, and W.-B. Young. Optimal design of the cure cycle for consolidation of thick composite laminates. *Polymer Composites*, 17(5) :743–750, 1996.
- [234] M. Li and C. L. Tucker. Optimal curing for thermoset matrix composites : Thermochemical and consolidation considerations. *Polymer Composites*, 23(5) :739–757, 2002.
- [235] D. J. Michaud, A. N. Beris, and P. S. Dhurjati. Thick-sectioned RTM composite manufacturing, Part II. Robust cure cycle optimization and control. *Journal of Composite Materials*, 36(10) :1201–1231, 2002.
- [236] E. Ruiz and F. Trochu. Multi-criteria thermal optimization in liquid composite molding to reduce processing stresses and cycle time. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(6) :913 – 924, 2006.
- [237] A. C. Loos and G. S. Springer. Curing of epoxy matrix composites. *Journal of Composite Materials*, 17(2) :135–169, 1983.

- [238] J. Mijovic and H. T. Wang. Modeling of processing of composites. Part II. Temperature distribution during cure. *SAMPE Journal*, 24(2) :42–55, 191, 3 1988.
- [239] S. Yi, H. H. Hilton, and M. F. Ahmad. A finite element approach for cure simulation of thermosetting matrix composites. *Computers & Structures*, 64(1) :383 – 388, 1997.
- [240] V. Antonucci, M. Giordano, S. I. Imparato, and L. Nicolais. Autoclave manufacturing of thick composites. *Polymer Composites*, 23(5) :902–910, 2002.
- [241] D. J. Michaud, A. N. Beris, and P. S. Dhurjati. Thick-sectioned RTM composite manufacturing, Part I. In situ cure model parameter identification and sensing. *Journal of Composite Materials*, 36(10) :1175–1200, 2002.
- [242] A. Shojaei, S. R. Ghaffarian, and S. M. H. Karimian. Three-dimensional process cycle simulation of composite parts manufactured by Resin Transfer Molding. *Composite Structures*, 65(3) :381 – 390, 2004.
- [243] R. Gantois. *Contribution à la modélisation de l'écoulement de résine dans les procédés de moulage des composites par voie liquide*. Thèse, Ecole des Mines d'Albi, 2012.
- [244] J. J. E. Teuwen, A. A. van Geenen, and H. E. N. Bersee. Temperature evolution during processing of thick-walled anionic polyamide 6 composites : Experiment and simulation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(7) :722–729, 2013.
- [245] J. Nagy, L. Reith, M. Fischlschweiger, and G. Steinbichler. Influence of fiber orientation and geometry variation on flow phenomena and reactive polymerization of ε -caprolactam. *Chemical Engineering Science*, 128 :1 – 10, 2015.
- [246] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Koscher. Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, (48) :5417–5430, 2005.
- [247] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier. Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene : dilatometric measurements and thermal gradient modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40(3-4) :297–314, 2001.
- [248] D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis. *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure ; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier Science, 2009.
- [249] U. I. Thomann. *Direct stamp forming of non-consolidated carbon/thermoplastic fibre commingled yarns*. Thèse, 2003.
- [250] R. Klein. *Material Properties of Plastics*, pages 3–69. Wiley, 2011.
- [251] N. Boyard, A. Durin, N. Billon, J.-L. Bailleul, and J.-M. Haudin. Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique. In *Proceedings of JNC20*, 2017.
- [252] K. D. Shinde. Numerical heat transfer simulation of the thermo-kinetics behaviour of the reactive thermoplastic resin for the composite manufacturing process. Technical report, 2017.
- [253] E. Wirth, F. Guitteny, and C. Mathonat. Thermogravimétrie. *Editions Techniques de l'ingénieur*, (p1260), 2014.
- [254] M. Haider, P. Hubert, and L. Lessard. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(3) :994 – 1009, 2007.

Étude et modélisation de la synthèse du polyamide 6 pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques par voie liquide réactive

L'utilisation de procédés de type voie liquide (RTM, LRI) pour l'élaboration de composites thermoplastiques est une des voies prometteuses pour pallier les limitations liées à la haute viscosité des polymères thermoplastiques. Pour cela, la matrice est obtenue par polymérisation *in situ* de son monomère de faible viscosité après l'imprégnation du renfort fibreux. Cette étude s'est focalisée sur le polyamide 6 (PA6) obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame. La particularité de cette synthèse réside dans le couplage entre la polymérisation des chaînes et leur cristallisation, qui sont des phénomènes tous deux thermodépendants, exothermiques et régissant la viscosité du milieu réactif.

La caractérisation cinétique par DSC de ce couplage a permis une meilleure compréhension de l'interaction des phénomènes, en révélant notamment une cinétique de cristallisation particulière à basse température. Cette base de données, complétée par l'étude des propriétés physico-chimiques du PA6 synthétisé, a permis d'alimenter la modélisation des phénomènes. Un nouveau couplage a ainsi été proposé pour rendre compte de la dépendance de la cristallisation à la cinétique de polymérisation et a permis d'éditer des diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) de la synthèse du PA6. En vue de la mise en œuvre de composites thermoplastiques, la simulation du couplage thermocinétique avec un terme source a été réalisée afin de mesurer l'impact de ces phénomènes exothermiques sur les gradients thermiques et cinétiques dans l'épaisseur d'une pièce. Les cinétiques ont de plus été étudiées en présence de fibres de verre et en rhéologie. La présence de fibres engendre un ralentissement de la cinétique de synthèse et le comportement rhéocinétique révèle l'existence d'un point de gel. Ces observations restent à considérer pour simuler l'écoulement du système réactif dans un renfort.

Mots clés : Système réactif thermoplastique, Couplage polymérisation/cristallisation, Modélisation cinétiques, Simulation thermocinétique

Study and modeling of polyamide 6 synthesis for liquid reactive processing of thermoplastic composites

Liquid type processes (RTM, LRI) for thermoplastic composites manufacturing is one of the most promising routes to overcome the limitations due to the high viscosity of thermoplastic polymers. In this process, the matrix is obtained via *in situ* polymerization of its low-viscosity monomer after impregnation of the fibrous reinforcement. This study focused on polyamide 6 (PA6) obtained by anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam. The distinctive aspect of this reaction resides in the coupling between chains polymerization and their crystallization, both thermo-dependent, exothermic and driving the viscosity of the reactive mixture.

The kinetic characterization of this coupling by DSC allowed for a better understanding of phenomena interaction, revealing notably a specific crystallization kinetic at low temperature. This database, complemented by a study of physicochemical properties of synthesized PA6, has been used to model the underlying phenomena. A new coupling equation has been proposed to take into account the crystallization dependence on the polymerization kinetic, allowing to edit Time-Temperature-Transformation (TTT) diagrams of the PA6 synthesis. Simulations of the thermokinetic coupling with a source term have been performed, highlighting the impact of these exothermic phenomena on thermal and kinetic gradient in the thickness of a part. To reproduce the conditions of the composite manufacturing process, kinetics have also been studied in the presence of glass fibers and in a rheometer. The presence of fibers leads to slower kinetics and the rheokinetic behavior revealed gelation. These observations have to be considered to simulate the reactive system flow in a reinforcement.

Keywords : Thermoplastic reactive system, Polymerization/crystallization coupling, Kinetics modeling, Thermokinetics simulation