

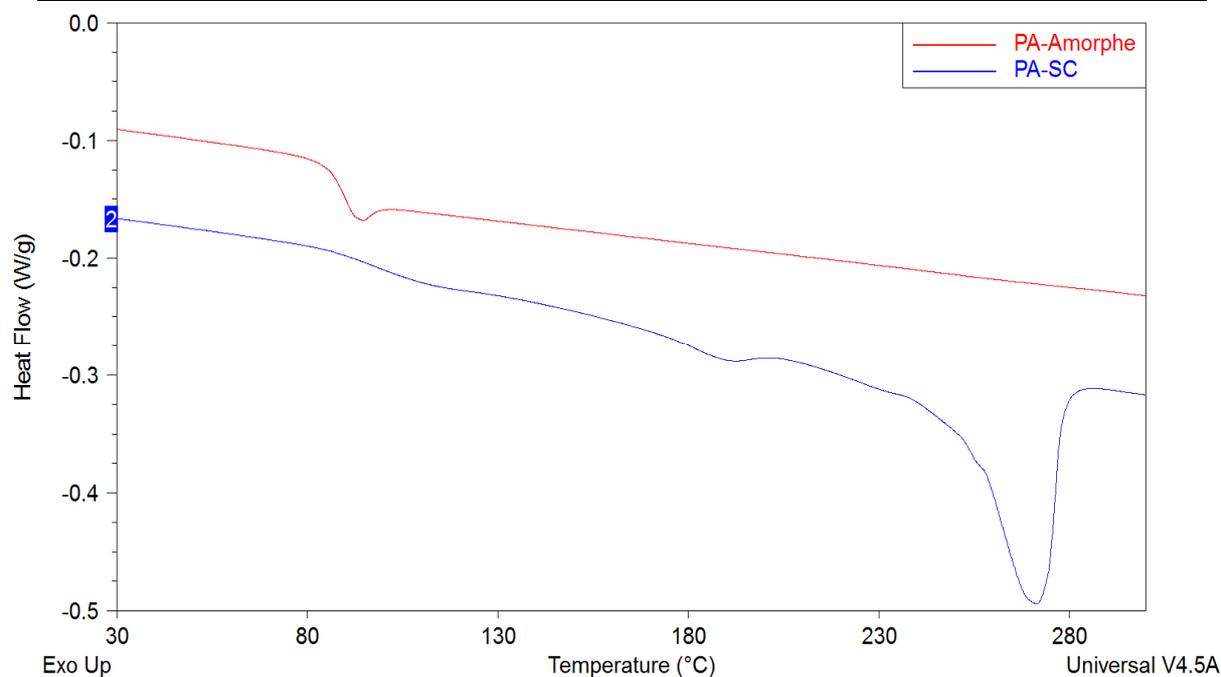
I) Principales caractéristiques des matériaux utilisés

1) Prépolymères polyamides

Les principales caractéristiques des prépolymères PA qui ont été choisis dans le cadre de cette étude sont présentées dans le Tableau 3. L'indice d'acide est déterminé par dosage chimique. La masse molaire en nombre est déterminée par RMN. Les températures de transitions vitreuses (T_g) et de fusion (T_f) ont été déterminées à leur tour par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Sur la Figure 18, les thermogrammes illustrent le comportement des deux prépolymères semi-cristallins et amorphes soumis à un chauffage en montée de température. Enfin, les indices d'aide ont été calculés par titration (cf. Annexe1)

Tableau 3: Principales caractéristiques des prépolymères utilisés (*PA-sc : Polyamide semi-cristallin terminé di-acide,** PA-am : polyamide amorphe terminé di-acide)

Produit	Mn (g/mol)	Indice d'acide ($\mu\text{eq/g}$)	η^* (à 1 rad/s) (Pa.s)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Bouts de chaines
PA-sc*	2701	960	2,5	100	275	Acide
PA-am**	2222	951	2	82	--	Acide

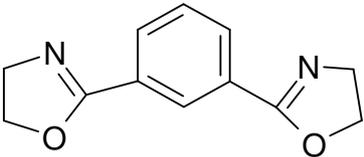


De par leur chimie principalement composée de cycles aromatiques intercalés de fonctions amide, les deux prépolymères présentent des chaînes macromoléculaires rigides. Ceci influence d'une manière notable leurs températures caractéristiques qui demeurent très élevées malgré leur faible masses molaires. A cet effet, les températures de transitions sont donc élevées d'où leur caractère thermostable. Une température de transition vitreuse vers 100 °C et une fusion à 275 °C sont notées pour le PA-sc. Au vu de sa faible masse et son caractère amorphe, le prépolymère PA-am présente une Tg vers 82 °C.

2) Allongeur de chaîne

L'allongeur de chaîne utilisé est le (1,3 Phénylène) Bis(2-Oxazoline dit PBO) dont la structure chimique est donnée dans le Tableau 4. C'est une forme meta en le comparant à d'autres dérivés de la PBO. Il s'agit d'un produit commercialisé par la société Evonik. Comme les 2 prépolymères, il se présente sous forme de poudre. La température de fusion a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). A titre d'illustration, la Figure 19 présente le thermogramme à la 2ème montée en température de l'allongeur de chaîne. Sa température de fusion présente un écart important par rapport à celle du prépolymère seul (Tf=275 °C). Des précautions particulières doivent être prises pour ne pas faire évaporer l'allongeur de chaîne avant la réaction chimique totale avec le prépolymère.

Tableau 4: Principales caractéristiques de l'allongeur de chaîne utilisé.

Formule chimique de la PBO	Mn (g/mol)	Tf (°C)
	216	150 °C

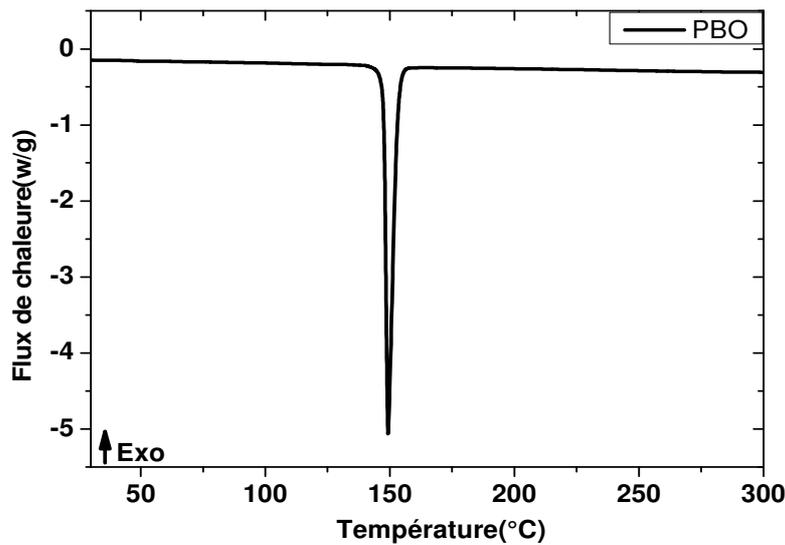


Figure 19: Thermogramme DSC de l'allongeur de chaîne PBO lors de la deuxième montée à 10°/min.

II) Préparation des formulations réactives

1) Préparation échelle laboratoire des formulations types

Le prépolymère (PA-sc ou PA-am) et l'allongeur de chaîne PBO se présente sous forme d'une poudre avec une granulométrie proche du micron. Afin de réaliser les formulations réactives, un mélangeur interne équipé d'un bain thermorégulé a été développé à l'échelle laboratoire et a été employé afin d'obtenir un mélange intime et homogène entre la (PBO) et le prépolymère PA (Figure 20). Cet équipement permet également de contrôler la température de la matière pour permettre un mouillage des poudres PA par la PBO fondue à 160 °C. Avant chaque mélange, les matériaux sont séchés sous vide dans une étuve pendant 24 heures à 80 °C afin d'éliminer toutes traces éventuelles d'humidité.

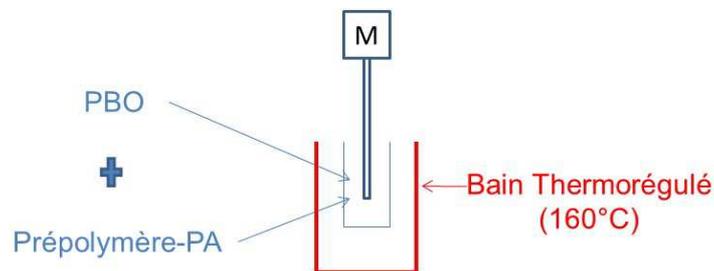


Figure 20: Mélangeur interne utilisé pour effectuer un mélange entre la PBO et le prépolymère.

Le rapport stœchiométrique (PBO/PA) utilisé dans ce travail est défini par l'équation suivante :

$$r = \frac{f_{PBO} * \frac{m_{PBO}}{M_{PBO}}}{f_{PA} * \frac{m_{PA}}{M_{PA}}} \quad (1)$$

Avec: f est la fonctionnalité de chaque réactif. Elle est de l'ordre 2 pour la PBO et le PA. m et M sont respectivement la masse pesée et la masse molaire de chaque réactif.

Dans le cadre de cette thèse, différents rapports stœchiométriques (PBO/PA) ont été utilisés allant de 1 à 2,2.

2) Micro-mélanges réactifs et suivi du couple.

Des micro-mélanges de 5 g ont été préparés moyennant une microbivis Thermo-Fisher (Figure 21 a). Il s'agit d'une micro-extrudeuse bi-vis horizontale pouvant contenir des vis co-rotative ou contra-rotative. Leur profil vis est conique avec un pas large et profond à la zone d'injection, étroit et peu profond en bout des vis. Le système réactif circule à l'intérieur via un canal, grâce auquel le temps de séjour donné à la réaction peut être maîtrisé. L'ensemble des mélanges a été réalisé sous atmosphère inerte en faisant arriver un courant d'azote au niveau de la zone d'injection (Figure 21 b).



(a)

Zone d'injection

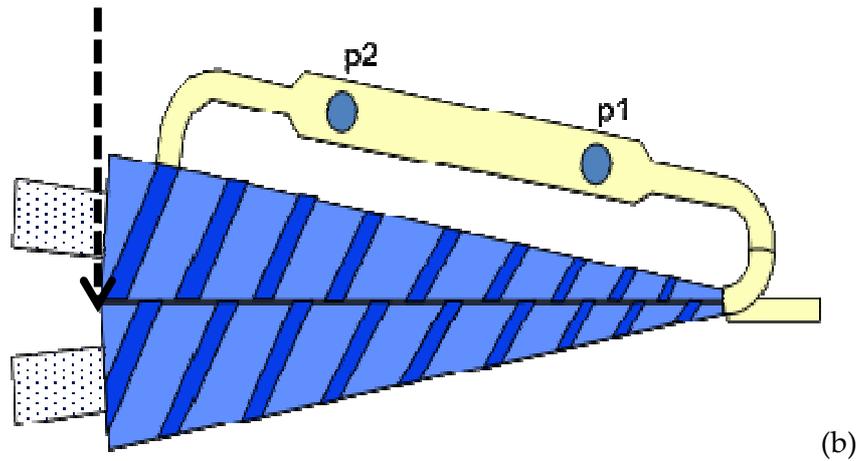


Figure 21: (a) Photographie de l'enceinte de mélange de l'extrudeuse thermo Haake minilab 2 (b) schéma de principe de la zone de mélange avec la phase de recirculation 'By-pass'. P1 et P2 indiquent respectivement les deux capteurs de pression dans cette zone.

Un protocole expérimental a été élaboré pour les systèmes réactifs dont la différence de température de fusion des constituants constitue en soi un frein à la réalisation de mélanges homogènes. Il s'agit d'introduire en second temps l'allongeur de chaîne dans la phase fondu du prépolymère PA. Le rajout de la PBO se fait verticalement en haut des vis à l'aide d'un piston muni d'un entonnoir. Les variables telles que la stœchiométrie, le temps de mélange, la température et la vitesse de rotation ont été minutieusement étudiées indépendamment. L'outil de transformation est purgé et nettoyé au préalable après chaque essai. Les mélanges sont réalisés dans un intervalle de température de [280-300 °C] pendant une durée variable de 1 à 20 minutes à une vitesse de rotation constante. Le Tableau 5 récapitule les principaux paramètres étudiés. Pour chaque formulation, le couple de mélange (en N.m) a été suivi en fonction du temps pour suivre et prédire la fin de la réaction.

Tableau 5: Conditions utilisées pour les mélanges réactifs PBO/PA par micro-extrudeuse

Vitesse de rotation	50 tr/min
Température de mélange	[280 °C-300 °C]
Temps de séjour	[1-20] min
Atmosphère inerte	flux d'azote

III) Techniques de caractérisations physico-chimiques et structurales

1) Calorimétrie Différentielle à Balayage (Dynamic Scanning Calorimetry, DSC)

Cette méthode permet d'observer les événements thermodynamiques ou transitions physiques qui surviennent au sein d'un échantillon soumis à un gradient de température (ou à une période isotherme pendant un temps donné). Le principe de techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé référence. Pour permettre de telles mesures, les appareils de DSC sont en général constitués de deux compartiments jumeaux. Cette méthode permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure en principe le gradient de puissance nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, ou en imposant une montée en température. Ainsi la différence de comportement, induite par les propriétés thermiques du polymère, permet de quantifier ses températures caractéristiques lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...). Il est également possible de déterminer le taux de cristallinité à partir du thermogramme obtenu.

Les analyses thermiques ont été réalisées avec le dispositif DSC (TA Q20) sur les différentes formulations réactives ou post-réaction. Une quantité de 5 à 10mg de polymère préalablement séché est introduite dans une capsule qui est ensuite placée parallèlement à la capsule de référence dans le four du calorimètre. Un flux d'azote est utilisé pendant l'analyse pour l'inertage. Le Tableau 6 récapitule le protocole d'étude en anisotherme des formulations PA de l'étude. On notera également que des études en isotherme de 260 °C à 300 °C ont été menées sur des capsules spéciales en vue de quantifier la cinétique apparente de la réaction d'allongement de chaîne.

Tableau 6: Programme utilisé pour réaliser les études en anisotherme des mélanges réactifs.

Etape n°	Programme de chauffe
1	Chauffage de 25 °C à 300 °C à 10 °C/min
2	Isotherme à 300 °C pendant 1minute
3	Refroidissement de 300 °C à -20 °C à 10 °C/min
4	Isotherme à 25 °C pendant 1minute
5	Chauffage de -20 °C à 300 °C à 10 °C/min
6	Isotherme à 300 °C pendant 1minute
7	Refroidissement de 300 °C à 25 °C à 10 °C/min

2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) mesure la perte de masse d'un échantillon (induite thermiquement) en fonction du flux de chaleur appliqué. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation. Le principe des mesures de thermogravimétrie est assez simple: la masse d'un échantillon chauffé (ou refroidi) dans un creuset est enregistrée en continue. En effet, on mesure à l'aide d'une microbalance l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps et/ou de la température. Cette perte de masse mesurée permet d'enregistrer des variations au milligramme près. Dans notre cas, le polymère est chauffé sous atmosphère inerte (azote) de la température ambiante jusqu'à 600 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

3) Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer des macromolécules présentes dans une solution en fonction de leur volume hydrodynamique, et donc de leur masse molaire. Cette technique est utilisée ici afin de contrôler l'évolution des distributions de masses molaires des matrices PA au cours ou post réaction. Les chaînes macromoléculaires sont séparées selon leurs tailles par élution sur la colonne de chromatographie. Plus la chaîne macromoléculaire sera courte plus elle sera retenue dans la colonne. Les fractions de polymères sont analysées en ligne par un ou plusieurs détecteurs. Les grandeurs mesurées par chaque détecteur permettent de déterminer les masses molaires moyennes[101].

Outre l'étude du prépolymère, les valeurs des masses molaires du PA ayant réagi avec la PBO à une température et un temps donnés ont été déterminées pour les différents rapports stoechiométriques. Afin d'étudier l'avancement de la réaction, les formulations réactives ont été réalisées au moyen de la micro-extrudeuse baxis en faisant varier le temps de mélange et en simulant par conséquent les différents temps de séjour dans le procédé de mise en forme. La vitesse de rotation de la vis a été fixée à 50 tr/min qui était validée au préalable. Les polyamides sont mis en solution dans un solvant type hexfluoroisopropanol (HFIP) à 25 °C pendant une heure. La concentration en PA est égale à 1 g/L. Après filtration, les analyses en CES ont permis de déterminer les masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w en équivalents PMMA dans le HFIP. Ainsi on peut accéder à l'indice de polymolécularité

avec $I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$.

4) Analyse par titration (dosage de fonctions acide)

La réaction d'allongement de chaîne du prépolymère PA avec la PBO est une polyaddition qui se traduit par la consommation des fonctions acides 'COOH' par les

fonctions oxazolines. La réaction fait diminuer le PH. A cet effet, une solution basique est ajoutée au fur et mesure du dosage pour le stabiliser. Il s'agit donc de faire un dosage acido-basique et d'enregistrer les valeurs du volume de la solution basique ajoutée. Cette opération se fait par un titreux automatique (Mettler Toledo). Plus de détails sont donnés dans l'annexe1.

IV) Propriétés rhéologiques et suivi Ex-situ des changements structuraux

1) Etude rhéocinétique

L'étude rhéologique des formulations PA/PBO et leurs constituants seuls en voie fondue a été réalisée en viscoélasticité linéaire et en régime dynamique. Le comportement rhéologique des polymères fournit des informations sur leurs propriétés structurales et sur leur aptitude à la mise en œuvre. L'ensemble des essais ont été réalisés avec le rhéomètre à contrainte imposée DHR2 (Discovery Hybrid Rheometer) de TA instruments (Figure 22). Deux types d'études ont été réalisés :

- ❖ étude rhéocinétique en suivant les paramètres viscoélastiques en isotherme (de 270 °C 310 °C) et une pulsation de fréquence donnée (1 rad/s).
- ❖ étude des propriétés viscoélastiques des PA formés en balayage de pulsation de fréquence à des températures fixes. Les essais ont été réalisés à une plage de température de [280 °C-300 °C] pour des pulsations de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s.

Les études ont été menées dans les domaines linéaires préalablement établis pour chaque expérience. Avant de préparer les échantillons, les systèmes réactifs et leurs constituants ont été étuvés sous vide 12 heures à 80 °C afin d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle. L'échantillon sous forme de poudre compressé est mis dans une coupelle spécialement réalisé et adapté à la faible viscosité des systèmes de départ (Figure 22). La géométrie utilisée est de type plan-plan avec un diamètre de plateaux de 25 mm et un entrefer de ~1mm. Un programme d'ajustement de la force axiale et d'auto-déformation a été mis en place pour pouvoir rester dans le domaine linéaire avec le changement structural de la matière.



Figure 22: Rhéomètre à contrainte imposée DHR-2 de TA instruments avec la coupelle adaptée et conçue pour notre système réactif.

2) Couplage rhéologie et spectroscopie infrarouge ultra-rapide par transformée de Fourier (Système Rheonaut)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'acquisition directe des bandes capable de contrôler et suivre en temps réel les réactions. Elle permet de suivre, individuellement les concentrations des groupes chimiques. La spectroscopie FTIR ou IRTF 'Fourier Transform Infrared Spectroscopy' couplée à la rhéologie permet de suivre en temps réel l'évolution rhéocinétique du système réactif. La combinaison simultanée de ces deux méthodes dans un seul instrument, plutôt que des analyses disjointes, permet de relier le comportement macroscopique donné par l'outil rhéologique aux changements structuraux se manifestant à l'échelle moléculaires et en particulier la vibration des liaisons et groupements fonctionnels. L'ensemble de ces études permettraient de corréler la viscosité mesurée aux taux d'avancement de la réaction d'allongement des chaînes. A cet effet, des formulations sous forme de poudres mélangées sont placées rapidement dans la cellule de mesure préalablement chauffée et inertée. La vitesse d'acquisition du spectromètre IRTF est extrêmement rapide pour sonder le début de la réaction aux temps courts qui demeurent difficile à évaluer que par l'étude rhéocinétique seule. Ce système dit « RHEONAUT » est un développement interne de la société Thermo-Fisher®. Cet outil permet de combiner un rhéomètre à contrainte imposée de type Thermo Scientific Haake MARS III, équipée d'une géométrie Cone-Plan à fenêtre transparente. Un spectrophotomètre IRTF de type Nicolet IS10 avec un système d'acquisition spéciale est adapté pour ce genre d'étude (Figure 23 a). Ce module est constitué d'une unité optique diamant mono-réflexion (Figure 23 b) intégrée à un chauffage par effet électrique permettant des études jusqu'à 400 °C. Les données infrarouge in-situ sont collectées en ATR (Attenuated Total Reflection). Le faisceau se propage dans le cristal jusqu'à l'interface cristal/échantillon où il subit une réflexion/absorption et ressort du cristal. Il est de nouveau focalisé par un jeu de miroirs et lentilles vers le détecteur.

Le détecteur utilisé est un MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) (Figure 23 c) permettant une vitesse d'acquisition très rapide. L'échantillon est maintenu en contact avec le cristal, sur lequel est exercée une force de 1 Pa. Pour pouvoir sonder la réactivité du système PA/Allongeur de chaîne aux temps courts, un nombre de 4 scans accumulés à chaque seconde a été choisi dans une zone d'étude par Infrarouge de (4000-400 cm^{-1}). Les spectres accumulés sont traités par le logiciel Omnic et référencés par rapport à la littérature pour être comparés aux constituants seuls. Le suivi rhéologique du système réactif PA/PBO en mode dynamique a été également effectué en concomitance avec cette étude IRTF.

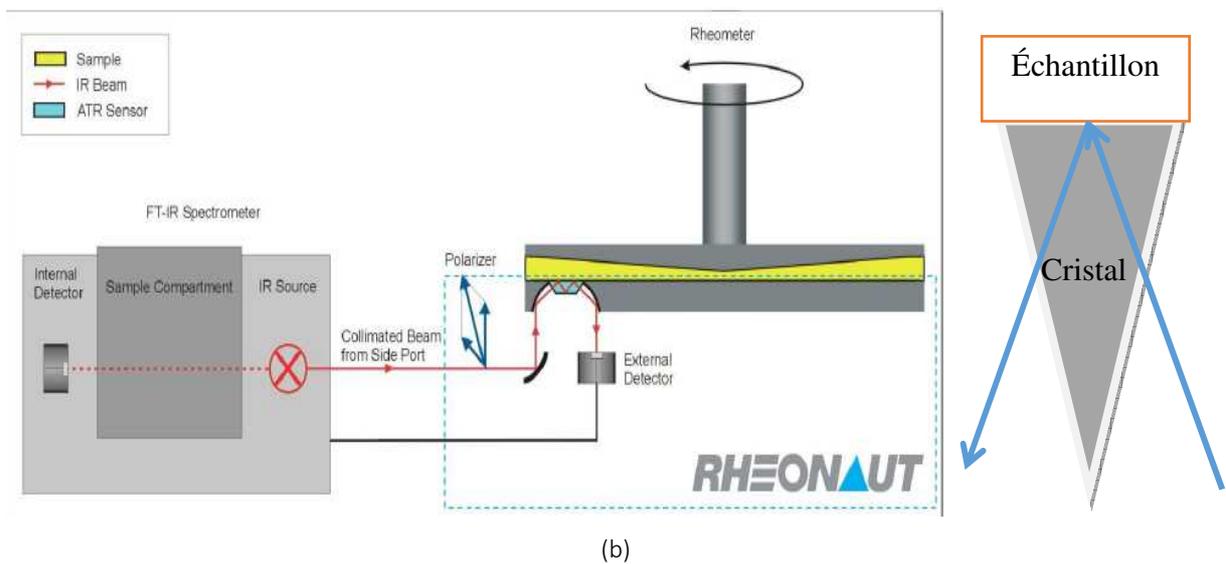
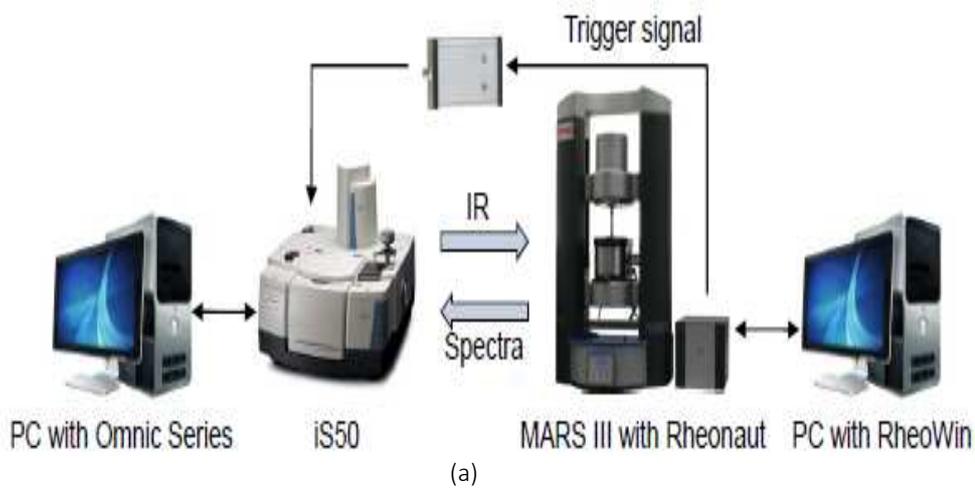


Figure 23: (a) Couplage rhéologie infrarouge Rheonaut (b) le système ATR monoréflexion (c) le détecteur MCT utilisé dans le cadre de cette étude.

3) Couplage rhéologie et diélectrométrie

La plateforme est constituée d'un système d'acquisition diélectrique couplé au rhéomètre à contrainte imposée DHR2. La Figure 24 présente le schéma de principe de ce couplage qui nécessite l'utilisation d'un générateur de fonction de type LCR-Meter Agilent E4980A. Des électrodes montés sur les deux géométries parallèles sont à leur tour isolés. La cellule de mesure peut être placée dans un four électrique thermorégulé. Ainsi, des essais multifréquences en diélectrométrie et en isotherme dans une plage de température [275-310 °C] sont réalisés de manière simultanée avec le suivi des grandeurs viscoélastiques en fonction du temps. Les résultats obtenus permettront de corrélérer le module de la viscosité dynamique complexe à la conductivité ionique.

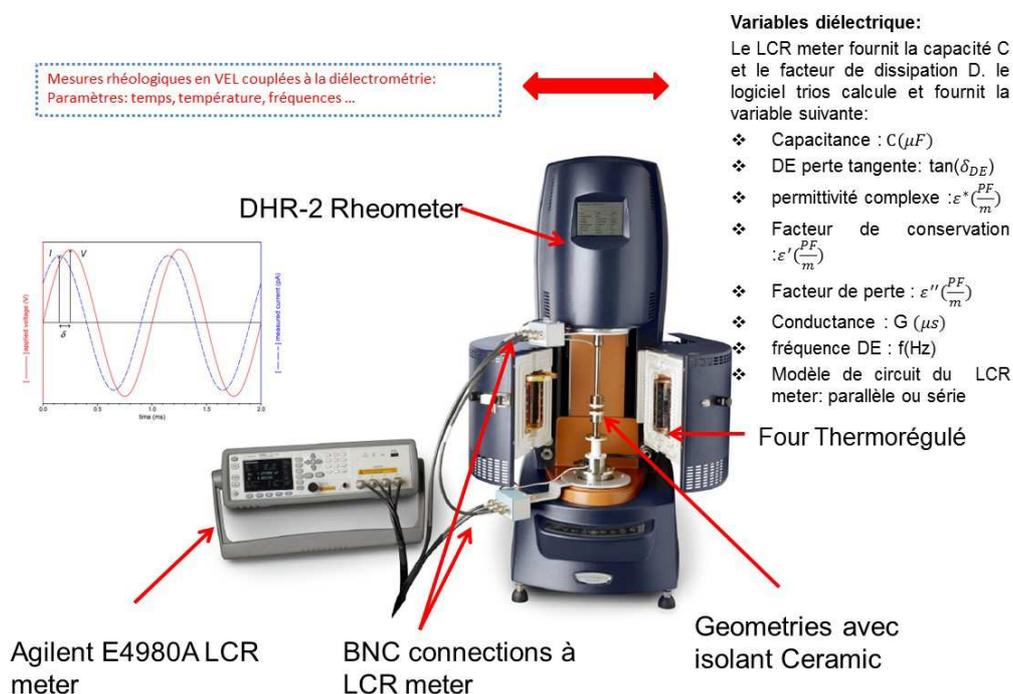


Figure 24: Plateforme d'études rhéologiques et diélectriques couplées.

V) Spectroscopie diélectrique

Depuis plusieurs années, la diélectrométrie apparaît et tend à se développer pour le contrôle des procédés réactifs. En effet, la spectroscopie diélectrique présente l'avantage d'être une technique non destructrice qui peut s'appliquer aussi bien aux liquides qu'aux solides.

1) Théorie

La spectroscopie diélectrique sur les polymères et composites est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations concernant la dynamique moléculaire ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces [102]–[104]. Aujourd'hui, l'utilisation de la diélectrométrie in-situ dans les procédés est en grand essor pour le contrôle

de procédés réactifs,[105]–[111]. Dans le cadre des études ex-situ (hors outillage) des procédés, l'analyse diélectrique consiste à étudier par la mesure de l'admittance. Par exemple, un échantillon placé entre deux électrodes est soumis à une tension alternative et de fréquences variables. Cet échantillon se polarise éventuellement et « conduit » les charges entre les électrodes. La polarisation diélectrique et les mouvements des porteurs ioniques sont responsables de la conduction du courant. Une mesure diélectrique consiste en l'application à travers un échantillon d'un courant alternatif dans une plage de fréquences extrêmement large et comprise entre 10^{-5} Hz et 10^{11} Hz. On mesure la réponse diélectrique de cet échantillon comme illustré dans la Figure 25.

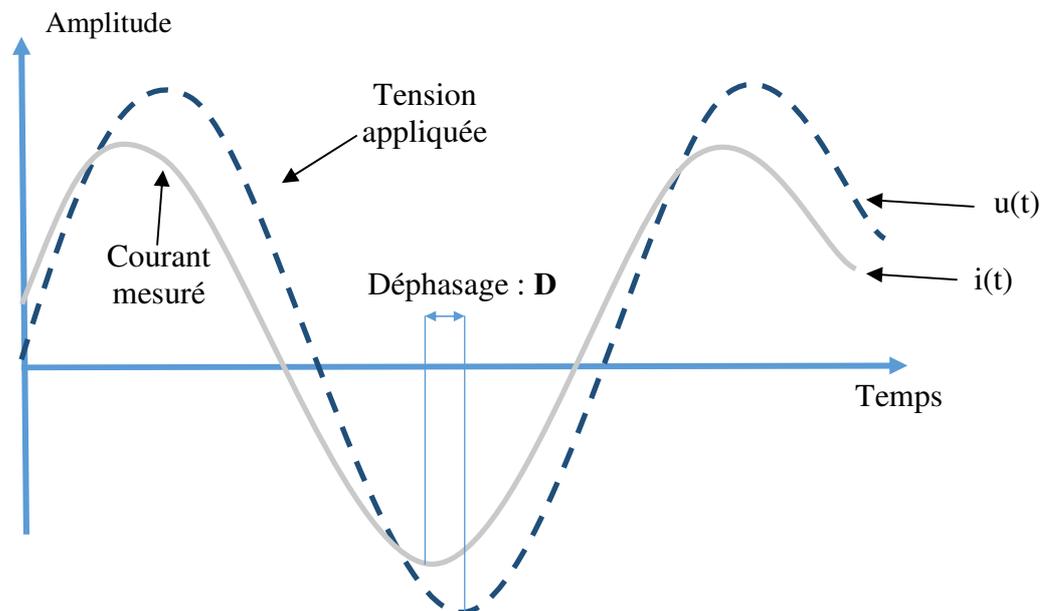


Figure 25: Schématisation du déphasage entre la tension appliquée et du courant mesuré lors d'une mesure diélectrique.

La réponse diélectrique de l'échantillon est gouvernée principalement par la migration ionique ainsi que par les mouvements dipolaires des segments et des chaînes macromoléculaires. Cette réponse présente un déphasage et souvent une atténuation du signal appliqué. Ce déphasage et cette atténuation sont fonctions à leur tour de la conduction ionique, des temps de relaxation des dipôles présents dans le milieu et donc de leur mobilité. Par conséquent, ils sont liés à la viscosité. Le courant de sortie $i(t)$ est atténué et déphasé par rapport à la tension d'entrée $u(t)$ et peut se décomposer selon des composantes capacitives et résistives. Les formes des dépendances $u(t)$ et $i(t)$ sont les sinusoïdes ayant une différence de phase.

$$\begin{aligned} u(t) &= V_0 \cos(\omega t) \\ i(t) &= I_0 \cos(\omega t + D) \end{aligned} \quad (2)$$

Avec $u(t)$: tension d'entrée ; $i(t)$: courant de sortie ; V_0 : amplitude du signal de la tension appliquée ; I_0 : amplitude du signal du courant de sortie ; ω : pulsation de la fréquence ; D : déphasage ; t : temps.

En effet, les réponses diélectriques des systèmes étudiés sont principalement causées par l'orientation dipolaire (Figure 26) et la migration d'ions. Avant qu'un champ électrique soit appliqué, les dipôles et les ions ont une orientation aléatoire. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les dipôles commencent à s'orienter et les ions commencent à conduire un courant électrique en se déplaçant vers l'électrode de polarité. .

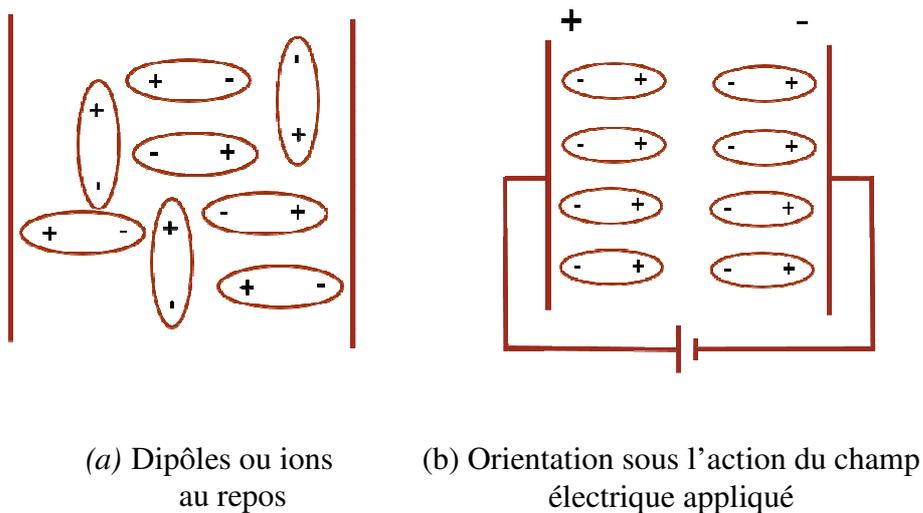


Figure 26: Polarisation des dipôles sous l'action d'un champ électrique. a) au repos, b) orientés.

Pour une mesure de capacité, deux modèles équivalents sont généralement privilégiés :

- ❖ Cp-D : ce modèle parallèle donne comme résultat la capacité et la tangente de l'angle de perte extraite. Il est idéal pour la mesure de la densité de capacité et du phénomène de relaxation. Cp-D est la mesure de la capacitance en parallèle.
- ❖ Cs-Rs : ce modèle série donne comme résultat la capacité et la résistance série extraite. Il est idéal pour la mesure de la densité de capacité et la valeur de la résistance en série avec la capacité. Cs-Rs est la mesure de la capacitance en série.

Dans notre cas, la capacitance dans un circuit en parallèle (C_p en Farad) représente la quantité de charge électrique stockée pour un potentiel électrique donné, tandis que le facteur de dissipation (D) représente l'angle complémentaire du déphasage entre la tension U et le courant de fuite I (Annexe 6). Sous une tension alternative de fréquence angulaire ω et à travers l'équation 3, on peut ainsi établir une relation directe entre la capacitance (C) et la permittivité, et par la suite entre la conductance (G) et le facteur de perte.

$$\begin{aligned}
C(\omega) &= \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \frac{S}{d} \\
G(\omega) &= \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \frac{S}{d}
\end{aligned}
\tag{3}$$

Avec S et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon, et ε_0 est la permittivité du vide. Ainsi, en fonction de la nature capacitive et conductrice du système étudié, la dépendance de la permittivité ε' et du facteur de pertes ε'' du matériau peut se présenter sous la forme de la permittivité complexe ε^* , comme décrit par l'équation 4:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)
\tag{4}$$

La constante diélectrique mesurée (ε^*) est une fonction complexe de la permittivité (ε') et d'un facteur de perte (ε'') qui est propre au système étudié. A partir de la permittivité relative complexe on définit l'angle de perte δ , tel que :

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = D
\tag{5}$$

La partie réelle ε' et la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe ε^* résultent toutes les deux de la somme d'une composante ionique et d'une composante dipolaire :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{dip} + \varepsilon'_{ion} = \varepsilon_u \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}
\tag{6}$$

Avec ε_s : permittivité électrique statique, ε_∞ : permittivité infinie, τ : le temps de relaxation dipolaire. Le facteur de perte diélectrique (ε'') est une mesure de l'énergie totale perdue dans un matériau diélectrique, qui est influencée à la fois par le mouvement dipolaire et la migration d'ions. Dans ce cadre, le facteur de perte diélectrique peut être exprimé comme suit [112]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{dip} + \varepsilon''_{ion} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}
\tag{7}$$

La permittivité rend compte de la polarisation du milieu alors que le facteur de perte (ou dissipation) renseigne quant à lui sur la conductivité (σ). En effet, quatre phénomènes principaux contribuent à la réponse diélectrique dans les macromolécules :

- ❖ les déplacements ioniques,
- ❖ la polarisation dipolaire,
- ❖ la polarisation d'électrode,
- ❖ la polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner-Sillars).

Nous expliquerons par la suite succinctement ces phénomènes.

2) Principales contributions à la réponse diélectrique d'un matériau polymère

(a) Déplacement ionique

Le déplacement ionique est fonction de la viscosité locale. En effet, plus celle-ci est élevée plus ce déplacement sera lent et donc la conduction est réduite. La loi de Stokes relie, pour les cas les plus simples, la mobilité de l'ion (σ) à la viscosité locale (η) (équation 8).

$$\sigma = \frac{Zq^2N}{6\pi\eta r} \quad (8)$$

Dans laquelle (σ) est la conductivité ionique, (Z) le nombre de charge, (r) le rayon de l'ion, (q) la charge élémentaire de l'ion et (N) la concentration en ion.

(b) Polarisation dipolaire

Ce phénomène peut être observé lorsqu'il y a, dans le milieu, une présence d'espèces chimiques ayant un moment dipolaire non nul. Ce moment dipolaire est accentué avec la présence de charges sur ces espèces. En effet, la polarisation de ces molécules est leur faculté à s'orienter suivant le champ électrique appliqué. Cette orientation n'est pas instantanée. Elle dépend de la taille des molécules, de la viscosité du milieu dans lequel elles évoluent et de la pulsation de fréquence du champ électrique alternatif appliqué sur ce milieu. Debye a établi une relation entre le temps de relaxation d'un dipôle et la viscosité locale du milieu :

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT} \quad (9)$$

avec (τ) est le temps de relaxation de Debye, (η) étant la viscosité, (r) est le rayon de la sphère représentant le dipôle, (k) est la constante de Boltzmann, (T) est la température.

(c) Polarisation d'électrodes

A proximité des électrodes, les charges mobiles n'ont pas toujours la possibilité de se décharger en raison de la barrière de potentiel constituée par l'interface milieu/électrode. Dans ce cas, elles s'accumulent et perturbent ainsi la réponse du matériau dans la zone proche de l'électrode. Ce phénomène apparaît surtout à basse fréquence et lorsque la conductance intrinsèque du matériau est faible.

(d) La polarisation interfaciale

A ces trois mécanismes de polarisation s'ajoute un quatrième dans le cas des diélectriques réels. Il s'agit de la polarisation interfaciale (ou polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars) qui est due aux impuretés avec une délocalisation des charges aux interfaces qui introduisent des discontinuités de la polarisation. Ce type de polarisation intervient quand un système hétérogène possède plusieurs phases de permittivités et conductivités différentes. Le matériau va ainsi voir apparaître des charges électriques à ses interfaces quand il est soumis à un champ électrique.

VI) Suivi In-situ (« Monitoring ») des changements structuraux lors de la mise en forme par une méthodologie spécifique in-situ (diélectrométrie, thermocouple, capteur de pression...)

L'objectif ultime de la présente étude est de pouvoir envisager le contrôle voire l'optimisation du procédé de mise en forme des composites à matrice PA-HT en corrélant les grandeurs physiques mesurées avec le temps on-line telles que la conductivité aux taux d'avancement de la réaction et la chemoviscosité. Le contrôle du degré d'avancement d'un système réactif est un paramètre critique de la mise en forme. Le but étant de garantir un degré optimum dans une pièce. Dans une optique d'optimisation de température et du temps de réaction en visant un degré d'avancement final, la détermination et la quantification des trois paramètres (taux de conversion, température, temps) sont des étapes clés. Les cycles de réaction doivent donc être élaborés précisément afin de garantir une mise en œuvre optimale et une réaction uniforme. Pour ce faire, nous nous sommes attelés dans un premier temps à la mise en place d'une métrologie adaptée à cette chimie complexe de la réaction PA/PBO sur un moule instrumenté spécialement conçu pour cette étude. Des capteurs de température, de pression ainsi qu'une instrumentation par diélectrométrie seront mis en place pour le suivi in situ de l'écoulement et de la réaction chimique lors de la mise en forme. Les informations données par ces capteurs vont être conforter aux résultats des modèles chimio-rhéologiques. Ils permettront également de vérifier leur validité par un contrôle in-situ du processus de polymérisation au cours du procédé avec ce type de matrice.

Le moule instrumenté que nous avons monté est représenté sur la Figure 27. Il est équipé de nourrices pour passage de fluide caloporteur également de cartouches chauffantes et sondes de températures. Le remplissage de ce moule est réalisé moyennant un procédé hybride spécialement conçu et développé dans le cadre de la thèse (voir plus de détails dans le chapitre 5). La thermique du moule a été choisie en vue d'assurer un chauffage et refroidissement homogènes pour un cycle de procédé court. Bien que l'étude rhéocinétique est le cœur de ces travaux, la thermique du moule a été validée en collaboration avec des collègues de l'INSA et les ingénieurs de chez SISE. En outre, un système de thermorégulateur fonctionnant en circuit fermé a été développé afin de répondre au cahier des charges (chauffage jusqu'à 300 °C/refroidissement vers 100 °C en 2 à 3 min).



- Epaisseur fixe : 3mm ou 6mm
=> détermination précise de fraction volumique de renfort
- Moule en acier : pas de défaut de planéité
=> mesure de porosité précise
- Moule thermo-régulé : thermocouples + eau
=> étude influence de la température sur la perméabilité



Figure 27: Conception et réalisation du moule à deux épaisseurs pour la mise en forme. Moule instrumenté et thermorégulé

Ce moule peut être également équipé d'une plaque transparente pour le suivi du front d'écoulement (Figure 27). Grâce à l'utilisation d'un système de caméra et des capteurs de pression, on peut être amené à observer le front d'écoulement et mesurer éventuellement les pertes de charge lors de l'injection et imprégnation. Quant au suivi in-situ/monitoring du procédé, plusieurs logements sont prévus pour les capteurs de pression-température, diélectriques. L'instrumentation rendra possible le suivi de la viscosité aux temps courts via les lois de type Stokes, reliant la viscosité et la conductivité ionique. Ceci d'autant plus que les systèmes étudiés présente une cinétique très rapide. Cette instrumentation nous permet principalement de suivre l'évolution de la conductivité ionique [105]–[111], [113]–[118], [100], [119], [120]. Celle-ci est fonction notamment de la mobilité ionique au sein du système, que l'on peut relier à la viscosité.

- Mise en place d'un protocole de suivi diélectrique in-situ en fonction de la fréquence et du temps

Dans cette partie, un montage expérimental a été mis en place pour le suivi des variations de permittivité et des pertes diélectriques dans le moule en fonction de la fréquence et du temps. Les capteurs diélectriques de type Varicon ont été placés dans l'outillage et raccordés au système LCR-Meter Agilent E4980A pour le suivi in-situ des différentes étapes du procédé (avant, durant et post-imprégnation). Une attention particulière a été donnée au suivi de l'étape de polymérisation ou consolidation dans le moule (Figure 28). Il s'agit d'une plateforme de mesure de capacité permettant d'assurer une acquisition rapide des signaux dans une gamme de fréquence correspond à celle d'une grande partie des applications. Cela permet de caractériser et de suivre in-situ l'impédance et ainsi le facteur de perte. Les principales caractéristiques du système LCR-Meter (Agilent E4980A) d'AGILENT utilisé sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7: Description de performances du LCR-Meter Agilent E4980A.

Gamme de fréquence	20 Hz – 20 MHz
Tension continue	+/- 40V +/- 40V
Gamme d'impédance	0.01Ω/ 10 ¹⁰ Ω

La mesure de la capacité est réalisée en appliquant une tension purement sinusoïdale de fréquence en mesurant simultanément le courant la traversant. Cette mesure de courant est effectuée grâce à un convertisseur courant/tension (amplificateur opérationnel). L'amplitude du courant est comparée à celle de la tension alternative. Cela permet d'obtenir le module de l'impédance du dispositif mesuré. Le déphasage entre la tension et le courant permet de calculer son argument. La méthode utilisée est développée dans l'annexe 2.

Par ailleurs, nous avons réalisé ces mesures sur des pièces composites possédant 6 plis de tissu. Nous avons alors utilisé des capteurs interdigitaux flexibles jetables. Ces capteurs sont situés entre le pli 3 et 4, afin d'être au cœur de la pièce à des distances stratégiques dans la plaque. Ils se retrouvent emprisonnés dans la pièce une fois la réaction finie.

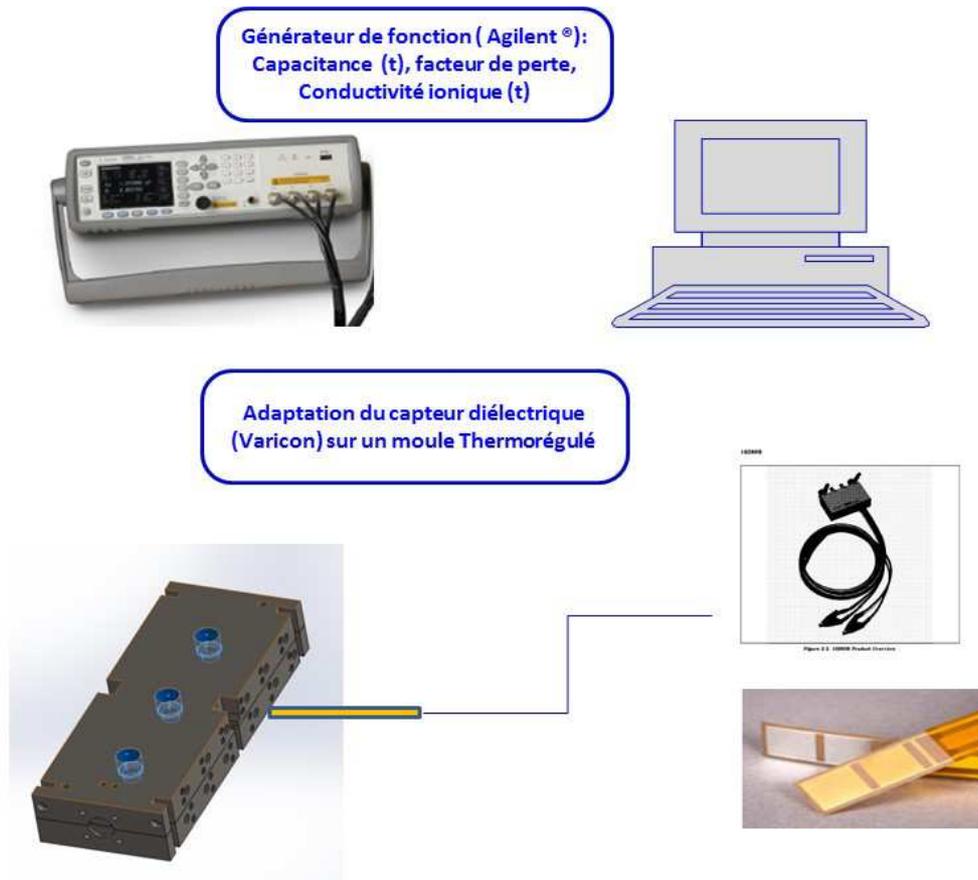


Figure 28: Plateforme de mesures en diélectrométrie, système d'acquisition et capteurs implantés dans le moule.

VII) Propriétés mécaniques, thermomécaniques et morphologiques

1) Flexion trois points

Le principe de la flexion trois points consiste à poser l'éprouvette sur deux appuis et lui appliquer une force à vitesse constante perpendiculairement à sa surface. Nous avons effectué toutes nos mesures sur un appareil 2/M commercialisé par la société MTS Instrument Inc et équipé d'un capteur de 10 kN. Les mesures de flexion 3 points furent réalisées sur des barreaux rectangulaires dont hauteur de 100mm, d'une largeur de 12mm et d'une épaisseur variant de 3,25 à 3,4 mm. A cet effet, nous avons suivi la norme ISO 178 :2001(F). Le nombre d'échantillons testé est supérieur à 6 pour pouvoir calculer un écart type représentatif. La vitesse de traverse est de 1 mm/min. La distance entre appuis était de 60 mm pour tous les échantillons.

2) Spectrométrie mécanique dynamique (DMA)

La caractérisation par spectrométrie mécanique dynamique permet de connaître le comportement des matériaux à l'état solide et la variation de leur propriété viscoélastique en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation. Le principe de l'analyse est de solliciter l'éprouvette par une contrainte ou déformation dynamique imposée de faible amplitude et d'enregistrer la réponse du matériau (pour rester dans le domaine linéaire).

Outre les propriétés thermomécaniques composites et leur matrice PA, plusieurs types de phénomènes peuvent être étudiés :

- ❖ les relaxations principales associées à la transition vitreuse,
- ❖ les relaxations secondaires associées à des mouvements moléculaires localisés.

Les études ont été réalisées sur une DMA Q800 (TA instruments). Les propriétés viscoélastiques sont déterminées en flexion 3 points (Figure 29) à une fréquence de 1Hz et une déformation de 0.1%. La rampe de température est appliquée à une vitesse de 3 °C/min, de 25 à 250 °C. Les échantillons rectangulaires ont été découpés dans des plaques issues de la mise en forme et ont été étuvés sous vide 12 heures à 80 °C.

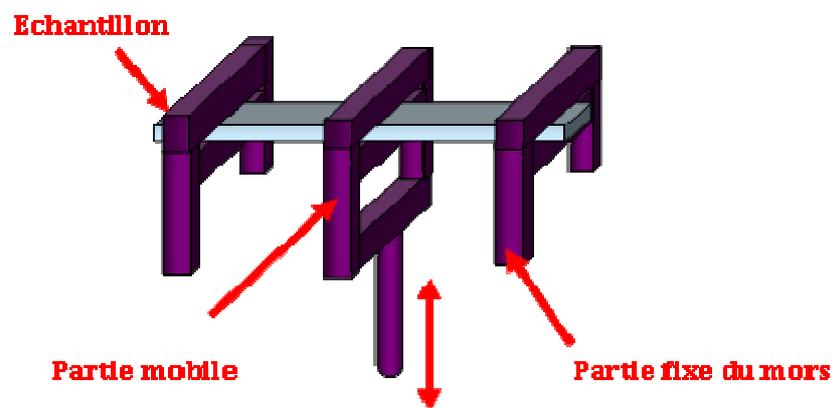


Figure 29: Principe de mesure en flexion trois points.

3) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les propriétés d'imprégnation des renforts et mouillabilité des fibres ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Avant analyse, les échantillons sont séchés à l'étuve à 80 °C pour une durée d'au minimum 12 h et métallisés par une couche d'or d'épaisseur inférieure à 5 nm. Les images ne nécessitant pas un grossissement important, un MEB compact (HITACHI Tabletop Microscope) a été utilisé. Cet appareil a une tension d'accélération allant jusqu'à 40 kV, les images étant généralement réalisées sous 20kV. Afin d'obtenir une observation représentative de l'état de surface et de l'imprégnation, un minimum de 5 images a été enregistré pour chaque condition analysée.