Principe de la méthode de titration

Principe de la méthode :

Ce dosage consiste à déterminer, par mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes, le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction d'oxydo-réduction entre le composé à doser et un réactif de titre connu.

Dans le cas du polyamide, la technique utilisée pour doser les fonctions terminales acides et amines est un dosage en retour. Cette méthode présente l'avantage de doser simultanément les groupements terminaux amides GTA (premier sauf de potentiel) et les groupements terminaux acides GTC (second saut).

- Le dispositif de dosage comprend :
 - Un terminal à écran tactile à contraste élevé
 - ✤ Un ordinateur qui pilote l'appareil
 - Un agitateur mécanique et une base d'agitation magnétique
 - Un titreur Metrhom 736 équipé d'une burette de 10ML
 - Un passeur d'échantillons Metrohm 730 pouvant contenir 15 échantillons
 - ✤ Une solvotrode LL
 - ✤ Une burette dosino 700 de 10mL

L'acquisition des données, le calcul des concentrations en groupements terminaux et l'enchaînement des opérations sont gérés à partir d'un ordinateur, grâce au logiciel Tine T2.3.

Le tireur Metrohm 736 travaille en mode incrémental, la coulée du titrant se faisant par petits incréments constants ou variables. Entre chaque incrément, la coulée est interrompue. Pendant un temps défini et la stabilisation du potentiel. Lorsque ces deux critères sont satisfaits, l'appareil enregistre la valeur du potentiel et l'incrément suivant est alors coulé. L'électrode est un modèle combiné pour tirages acide-base non aqueux, rempli de méthanol.

Préparation de l'échantillon :

Le dosage des groupements terminaux du polyamide se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on dissout un gramme de polymère séché dans 50mL d'un mélange composé de 77% de trifluoroéthanol et de 23% chloroforme. Ce mélange de solvants est inerte vis-à-vis de la solution titrante. Ensuite, 8mL d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBuOH) 0,05N contenant de l'acide acétique à 0.6g/L (réaction1) sont ajoutés à la solution de polymère pour ioniser les fonctions acides (réaction2).

La référence (solvant sans polyamide) est dosée par une solution d'acide chlorhydrique afin de déterminer la concentration de l'excès de TBuOH et d'acétate de tétrabutylammonium (réaction 3 et 4). Enfin, l'échantillon est lui-même dosé (réaction5)

Réaction1 : réaction de l'acide acétique avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium

$$N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}, OH^{-} + CH_{3}COOH \Leftrightarrow N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}, CH_{3}COO^{-} + H_{2}O$$
 (R1)

Réaction 2 : réaction de l'acétate de tétrabutylammonium sur le polymère dissouts

$$HOOC - [-(H_2C)_4 - CO - NH - (CH_2)_6 -] - NH_2 + N^+(C_4H_9)_4, CH_3COO^- \Leftrightarrow NH_2 - [-R_-]_n - COO^- (R2)$$

Réaction 3 et 4 : tirage de la référence.

Dosage de l'excès de TBuOH.

 $N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}, OH^{-} + H^{+}Cl^{-} \Leftrightarrow N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}Cl^{-} + H_{2}O(\mathbb{R}3)$

Dosage de l'acétate de tétrabutylammonium par différence.

 $N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}, CH_{3}COO^{-} + H^{+}Cl^{-} \Leftrightarrow N^{+}(C_{4}H_{9})_{4}, Cl^{-} + CH_{3}COOH$ (R4)

Réaction 5 : Titration de l'échantillon :

1er point d'inflexion du tirage : neutralisation des NH2 et de l'excès de TBuOH

2^{ème} point d'inflexion du tirage : dosage de COOH par différence et des carboxylates de tétrabutylammonium.

$$NH_2 - [-R -]_n - COO^- + H^+ Cl^- \Leftrightarrow H_3^+ N - [-R -]_n - COO^-, Cl^- (R5)$$

$$N^+(C_4H_9)_4, CH_3COO^- + H^+Cl^- \Leftrightarrow N^+(C_4H_9)_4, Cl^- + CH_3COOH$$

$$H_3^+N - [-R-]_n - COO^-, Cl^- + H^+Cl^- \Leftrightarrow H_3^+N - [-R-]_n - COOH, 2Cl^-$$

Interprétation des résultats :

Les résultats, exprimés en multi-équivalents de NH2 ou COOH par kilogramme de polymères (meq/kg), sont calculés par logiciel à partir des équations suivantes :

$$[COOH](\frac{meq}{Kg}) = (V4 + V1 - V3 - V2)*1000*\frac{N}{E}$$
$$[NH_2](\frac{meq}{Kg}) = (V4 - V2)*1000*\frac{N}{E}$$

Avec V1 : volume du titrant coulé au 1^{er} point équivalent de la référence en mL V2 : volume du titrant coulé au 2^{ème} point équivalent de la référence en mL V3 : volume du titrant coulé au 1^{er} point équivalent de la référence en mL V4 : volume du titrant coulé au 2^{ème} point équivalent de la référence en mL E : Masse de l'échantillon en grammes

N : Titre de la solution titrante en mol/L.

Annexe 2: Validation de l'approche d'étude chimio-rhéologique pour le suivi de la réaction par des méthodes couplées sur un système modèle à base de PA anionique : Rhéologie-diélectrométrie et IRTF.

Base de la publication dans composites Part A-2017 (cf-suite)

I) Suivi in-situ de polymérisation anionique avec ouverture de cycle à travers les spectroscopies diélectriques et IRTF couplées à la rhéologie

1) Introduction

Le développement du procédé TP-RTM (Thermoplastique Resin Transfer Molding) consiste à synthétiser in-situ, et à mettre en forme, des matrices polymères en une seule étape. Cette étude est consacrée aux caractérisations cinétiques et rhéologiques sur un système réactif de référence largement discuté dans la littérature. En effet, nous allons pouvoir valider la démarche expérimentale développée dans ce travail de thèse pour le polyamide de haute performance, sur une chimie largement discuté dans la littérature. Il s'agit de la polymérisation anionique avec ouverture de cycle (AROP) du *ɛ*-caprolactam pour produire le polyamide-6. Le principal objectif de ce travail est de développer une étude expérimentale permettant de contrôler et d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution de la structure du polyamide-6 de la structure composite. Différents couples catalyseurs/amorceur seront utilisés.

Nous avons utilisé des produits fournis Bruggemann Aldrich sans purification préalable lors des synthèses au laboratoire. Les principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 1.

	Noms produits	Structure chimique	Mw(g/mol)	Tf(°C)
Monomères	ε-caprolactam	O N N H	113	69
	sodium caprolactamat e: C10	N - +Na	135	60

Tableau 1: Principales caractéristiques des produits utilisés pour nos expériences.

Activateur	caprolactam magnesium bromide: C1	MgBr	119	69
Catalyseur	diisocyanate : C20P		394	60
	catalyst: TP- C1106	O=C=N-R-N=C=O	-	185

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été entrepris à travers le couplage rhéologie infrarouge et diélectrométrie, dans le but d'établir le comportement rhéocinetique du mélange. En effet, la cinétique de la réaction de polymérisation est suivie en fonction du temps à différentes températures et compositions des systèmes réactifs. Ainsi, le temps, la température et la composition représentent les paramètres clefs influençant le cycle de transformation. Cette étape nous a permis d'acquérir une certaine maitrise du protocole expérimental, et d'établir les conditions de mise en œuvre adéquates des formulations étudiées. La deuxième partie de ce chapitre s'intéressera au choix de la formulation et des conditions de mise en œuvre qui s'adaptent le mieux au procédé TP-RTM de polyamide 6. Pour ce faire, nous avons essayé de définir le domaine de processabilité grâce aux diagrammes TTT (Temps-température- transformations) et de comprendre le processus de formation réactive du PA6 à travers le contrôle de la avancement de la réaction.

2) Suivi in-situ de la polymérisation par rhéologie couplée à l'IRTF

Afin de trouver un comportement rhéologique adapté au procédé, une large gamme de formulations fut explorée. Les figures 1 et 2 représentent l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour une large gamme de formulations. Ces formulations sont présentées dans le tableau suivant. Ces courbes représentent la viscosité (en Pa.s) en fonction du temps (s) et nous illustrent des comportements différents selon les formulations introduites.

Tableau 2: Les formulations étudiées avec CL: caprolactame, C1: caprolactame bromure de magnésium, C10.): caprolactamate
de sodium; C20P: diisocyanate TP-C1106	

Formulation	Composition	Pourcentage massique
	100/3/3	96,74/2,43/0,83
CL/C10/C20P	100/4/4	95,7/3,2/1,1

CL/C1/C20P	100/3/3	96,4/2,75/0,83
CL/C1/TP-C1106	100/3/3	94,34/2,83/2,83
CL/C10/TP-C1106	100/3/3	94,25/2,87/2,87

Influence de la température de polymérisation et de la concentration et combinaison en catalyseur/activateur

L'influence de la température de polymérisation (variant dans des intervalles de 180 à 240 °C) a été étudiée pour deux compositions (CL/C10/C20 et CL/C1/C20). La Figure 1 représente l'évolution du module de viscosité dynamique complexe en fonction du temps. Les profils de viscosité indiquent que les modifications moléculaires dues aux effets de la réaction ont donné des variations significatives du comportement rhéologique. Dans des conditions isothermes, la viscosité augmente avec la progression de la réaction et atteint finalement une valeur de plateau. En effet, l'augmentation de viscosité est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la température de réaction augmente. En somme, les résultats montrent que l'augmentation de la température de polymérisation entraîne une élévation de la vitesse de réaction et par la même une réduction du temps d'induction. Ainsi, la température de polymérisation a une influence sur la cinétique de polymérisation. La Figure 1 montre que dans le cas du système CL/C1/C20 (100/4/4), à 230°C, la réaction de polymérisation atteint un taux de avancement de la réaction de 98% au bout de deux min; alors qu'à 190°C, pour la même formulation, la réaction met un peu plus de 19 min avant d'atteindre environ le même taux de avancement de la réaction. Ceci a été déjà confirmé par K.Van Rijswijk[14]-[16] et al qui ont montré que l'augmentation de la température de polymérisation conduit à un degré de polymérisation très élevé pour un temps de réaction très court. De plus, du point de vue cinétique, la polymérisation et la cristallisation du caprolactame dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement la température qui influence directement la vitesse de polymérisation, le taux d'avancement de la réaction, la masse moléculaire ainsi que le taux de cristallisation.



Figure 1: Evolution de la viscosité dynamique des systèmes réactifs CL-C10-C2OP//CL-C1-C20P) (100/3/3) en fonction du temps à 190°C et 230°C sous atmosphère inerte. La masse molaire et la avancement de la réaction finale sont également indiquées

Sur la **Figure 2**, nous avons présenté l'effet de la variation de la teneur massique en catalyseur/activateur sur la vitesse de réaction de polymérisation et notamment sur le temps d'induction, aux températures d'étude (190°C et 230°C). On remarque que la réaction est plus rapide à haute température: seulement 200sec étaient nécessaires pour augmenter la viscosité pour une formulation de CL-C10-C20P avec une composition 100-4-4. La diminution de la concentration du catalyseur / activateur à 100-3-3 a permis d'augmenter le temps critique de début de réaction, elle a atteint plus de 1000 s à une température de réaction de à 190 ° C. On peut conclure qu'à température constante, la réaction de polymérisation illustrée à travers l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de temps démarre beaucoup plus rapidement aux concentrations élevées de catalyseur et d'activateur.



Figure 2: Evolution de la viscosité dynamique le système réactif (CL-C10-C2OP/) à deux concentration (100/3/3 et 100/4/4) en fonction du temps à 190°C et 230°C sous atmosphère inerte. La masse molaire et la avancement de la réaction finale sont également indiquées

Sur la **Figure 3**, on observe que le couple activateur-catalyseur (C10+C20) donne lieu à un temps de polymérisation très élevé, alors que son homologue, le système (C20+C1) présente un temps debut de réaction plus faible. En effet, dans le cas du système réactif C10-C20, il apparait que la réaction de polymérisation ne démarre qu'après un temps de latence; ce qui correspond à une période d'induction qui convienne à une viscosité < 1(Pa.s). Cette réaction advient tardivement avec une vitesse de démarrage de polymérisation plus faible que celle du système C1-C20. Les présents résultats mettent également en évidence qu'un avancement de la réaction apparente et un poids moléculaire plus élevés ont été obtenus utilisant C20P comme catalyseur. Par la suite, comme le choix du système réactif est intimement lié au procédé, la formulation C1-C20 pourrait être plus convenable au TP-RTM réactif car il génère une période d'induction convenable pour un bon remplissage du moule avant le démarrage de la réaction.



Figure 3: Evolution de la viscosité dynamique le système réactif (CL-C10-C2OP//CL-C10-TP// CL-C1-C2OP//CL-C1-TP) en fonction du temps à 190°C sous atmosphère inerte.

4) Suivi de la cinétique de réaction

Les matériaux lors de la réaction sont caractérisés par spectrométrie Infra Rouge (FTIR) couplée à la rhéologie. La **Figure 4** présente un exemple du tracé tridimensionnel de l'évolution du spectre Infrarouge obtenu pour la région amide (1750 à 1450 cm-1) d'un PA6 obtenue par polymérisation anionique de l'ε-caprolactame. En comparant ce spectre avec celui obtenue au début de réaction, considéré comme étant de référence, on remarque bien l'apparition de bondes d'absorbance, caractéristiques du groupement amide vers 3300 cm-1 pour la liaison N-H et vers 1645 cm-1 pour la liaison C=O. en effet, L'air de pic entre (1740-1450 cm-1) a été utilisé pour l'analyse quantitative de l'avancement de la réaction. Cette liaison a été suivie indépendamment pendant la polymérisation pour suivre la cinétique de réaction. Les intensités d'absorbance ont été normalisées par les liaisons hydrogène à 2900 cm-1 pour le caprolactame pur et ont été utilisées comme référence. Le taux d'avancement de la réaction durant le temps a été déterminé à partir de l'évolution de la zone amide et calculé sur la base de l'équation 1.

$$\alpha = \frac{A(t_f) - A(t)}{A(t_f)}$$

Avec A(t) : l'absorbance au temps t ; A(tf) : l'absorbance au temps final



Figure 4: Spectre 3D FTIR enregistré à 230° C pour le système CL / C10 / C20P- 100/4/4 en 1800cm-1 / 1450cm-1.



Figure 5: exemple des résultats de l'avancement de la réaction en fonction du temps à 230 ° C pour CL / C10 / C20P (100-3-3) et (100-4-4), et une comparaison avec les résultats de avancement de la réaction obtenus à partir d'une spectroscopie FTIR et d'un pesage.

La **Figure 5** met en évidence que l'augmentation du taux de catalyseur/activateur dans le mélange implique une diminution du temps donné pour l'étape 1 (c'est-à-dire l'imprégnation). En effet, la réaction semble très rapide et le maximum atteint en moins de 500 s. Comme prévu, à une quantité plus élevée d'activateur/catalyseur, le système a démontré une augmentation antérieure de l'avancement de la réaction et une viscosité finale et une masse molaire plus élevées.

II) Suivi de la polymérisation par rhéologie couplée à la dielectrométrie

La cinétique de réaction de notre système a également été étudiée au moyen d'une analyse diélectrique, afin d'assurer un contrôle en temps réel des applications de fabrication de composite. Par conséquent, des polymérisations isothermes entre 190°C et 240°C de systèmes réactifs ont été examinées (**Figure 6**). Une étude en amont a été réalisée à différentes fréquences et il a été démontré qu'une fréquence plus élevée conduit à une relation directe entre le facteur de perte et la conductivité.

Les propriétés diélectriques du matériau peuvent être liées à la transformation du matériau:

 L'augmentation de la conductivité du caprolactame correspond à la fusion de l'échantillon et à la stabilisation de la température

- Au cours de la réaction, le réseau se constitue, il devient de plus en plus dense ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité, rendant de plus en plus difficile la mobilité des ions. Les valeurs de la conductivité ionique diminuent. La pente peut être reliée à la vitesse de la réaction. Plus la pente sera abrupte et plus la réaction sera rapide.
- Les sommets de ces pics sont décalés vers des temps d'autant plus courts que la température de l'isotherme est élevée (Figure 7). La fin de la réaction ou le ralentissement de la réaction causé par la consommation des réactifs se caractérise par une stabilisation de la conductivité ionique. Il faut noter que cette stabilisation intervient à des temps plus longs aux basses températures.



Figure 6: Evolution du module de viscosité dynamique à une fréquence de 1rad /s et de la conductivité ionique pour deux formulations étudiées (CL-C10-C2OP // CL-C1-C2OP) = 200 000 Hz;

Le moment auquel le changement de conductivité ionique se produit n'est pas en parfaite corrélation avec le temps pendant lequel on peut observer l'augmentation de la viscosité. En effet, lorsque les phénomènes réactionnels commencent, ils affectent directement les charges ioniques. En somme, la conductivité ionique est plus sensible au début de la réaction et nous donne des informations claires sur cette phase, comme on le voit sur la **Figure 6** où la conductivité ionique commence à diminuer avant l'augmentation de la viscosité complexe.

En second lieu, un procédé hybride a été développé avec des capteurs diélectriques spécifiques pour suivre in-situ les propriétés diélectriques pendant l'imprégnation sur les fibres continues. Donc, l'avancement de la réaction a été suivi et quantifiées en fonction des paramètres de production et de la nature du catalyseur/activateur. Cependant, Le procédé de TP-RTM est principalement contrôlé par l'évolution de la viscosité lors de la polymérisation. Ainsi, une période d'induction est nécessaire aux faibles viscosités pour permettre le remplissage du moule. En conséquence, un diagramme équivalent Temps-Température-Transformation a été proposé à partir de l'évolution de la conductivité des systèmes étudiés. La courbe d'évolution de la viscosité nous a permis d'établir un diagramme TTT en vue d'estimer et de comparer le domaine de procéssabilité des systèmes réactifs élaborés ; par la suite, cette courbe représente la limite du domaine du polyamide 6 par voie réactive telle qu'on peut l'observer. Donc, sur la base des courbes TTT des systèmes réactifs CL/C1/C20 (100/4/4), on peut s'attendre que l'opération de moulage puisse être bien menée à cette température avec un temps de cycle plus court. En effet, il a été possible de proposer une fenêtre de mise en œuvre par cycle TP-RTM (temps d'injection et une température de démoulage) pour un système optimisé.



Figure 7: Diagramme schématique temps-température-transformation (TTT) pour un système CL / C10 / C20P-100/4/4, montrant la fenêtre d'injection et d'imprégnation obtenue pour la mise en forme des composites.

III) Conclusions

L'effet des différentes concentrations et combinaisons activateur-catalyseur, ainsi que de la température de polymérisation a été étudié par le suivi de la réaction de polymérisation à travers l'évolution de la viscosité dynamique en fonction du temps. Par conséquent, les conditions de polymérisation (température, combinaison activateur / catalyseur et concentration) ont une influence significative sur la progression de la polymérisation et également sur les propriétés du matériau résultant. Il a été montré que :

L'utilisation du couplage rhéologie infra-rouge et diélectrométrie en tant que réacteur chimique permet de suivre la cinétique de la réaction de polymérisation de l'εcaprolactame. Ceci permet de choisir les paramètres de mise en œuvre les plus appropriés au procédé réactif

- Les mécanismes de réaction sont étroitement liés au choix de la combinaison activateur-catalyseur. La concentration en système catalytique et la température de polymérisation ont une grande influence sur la vitesse de réaction et les propriétés physiques du polymère.
- Le catalyseur C1 a été sélectionné comme étant le plus convenable par rapport à son homologue le C10, car il permet un temps d'induction approprié.
- Les courbes d'iso-viscosités nous ont permis de délimiter le domaine de process. En plus, cette étude nous a permis d'établir un protocole expérimental qu'on appliquera par la suite pour un système très réactif. Finalement, des pistes prometteuses ont été mis en avant dans cette étude pour le suivi in-situ de l'évolution chimique/physique de matrice PA6.

En somme, la cinétique de la polymérisation anionique de l' ε -caprolactame par ouverture de cycle a été étudiée par des mesures rhéologiques couplées à l'infrarouge et à la diectrométrie. En effet, l'utilisation de ces couplages nous fournis des méthodes très sensibles pour le suivi in situ des systèmes réactifs. Ainsi, on peut contrôler l'état d'avancement de la réaction et étudier in-situ un système évolutif. Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre les modifications physico-chimiques qui accompagnent la réaction de polymérisation du PA6. L'ensemble de ce travail est détaillé dans notre publication-Composites Part A (Cf.suite). Part A

Elsevier Editorial System(tm) for Composites

Manuscript Draft

Manuscript Number: JCOMA-17-853

Title: Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control

Article Type: Research Paper

Keywords: T-RTM, Anionic Polymerization, Chemorheology, thermoplastic based composites, Dielectrometry. In-situ/Online monitoring

Corresponding Author: Professor Khalid Lamnawar, Dr (professor)

Corresponding Author's Institution: INSA de Lyon-University of Lyon

First Author: Mohamed Dkier , Mr

Order of Authors: Mohamed Dkier , Mr; Khalid Lamnawar, Dr (professor); Abderrahim Maazouz, Full Professor

Abstract: The main objective of this work is dealing with an experimental investigation making it possible to monitor, as well as achieve a deeper understanding of the structural evolution of polyamide-6 as a thermoplastic-based composite matrix. Through this work, various formulations of PA with anionic polymerization from caprolactam were studied depending of different activator/catalyst pairs, its concentration and their combination. Chemorheological properties were first determined ex-situ by rheology coupled with FTIR and microdielectrometry. Secondly, a hybrid extrusion resin transfer molding machine (T-ERTM) with an instrumented mold was designed for the in-situ monitoring. Thereby, specific dielectric sensors were used to follow the different processing step for the manufacturing of complex and continuous glass fiber-reinforced parts. Indeed, a processing window was proposed for each PA6 system to ensure a good preform impregnation.A Time-Temperature-Transformation- equivalent diagram established from online measurements and related to reactive processing to give a better handle of PA6 based composite.

Suggested Reviewers: veronique Michaud Dr, Associate Professor, Laboratoire de mise en oeuvre de composites à haute performance, EPFL-Suisse veronique.michaud@epfl.ch Expert on RTM processing and anionic polymerization

Didier Delaunay DR Resaerch Director , University of Nantes Didier.Delaunay@univ-nantes.fr expert in RTM monotoring

Icas Manas Dr Thomas W. and Nancy P. Seitz Professor of Advanced Materials and Energy; Profess, CWRU- USA ixm@case.edu Expert in Rheology and chemorheology, composites hamid Kaddami hkaddami@yahoo.fr Composites, RTM



Cover letter

Dear Editor, It is a great pleasure to submit the manuscript entitled " **Chemorheological study and insitu monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control**" by Mohamed Dkier, Khalid LAMNAWAR and Abderrahim MAAZOUZ to Composite PART A. This is an attractive work covering the fields of composite based polymer science, chemistry, physics and rheology. Hence, we would like to publish these interesting results in your journal. We believe that it will be a great contribution to this journal and to its readers. The present study is dedicated to enlarge the composite processing manufacturing of thermoplastic based composites. Polyamide-6 from anionic ring-opening polymerization (AROP) of ε-caprolactam was chosen as a model matrix.

Through this work, various formulations of PA with anionic polymerization from caprolactam were studied depending of different activator/catalyst pairs, its concentration and their combination. In the present work, we attempted to define the optimal combination and concentration of activator and catalyst, as well as the polymerization temperature, with the objective to define the processing parameters, and draw TTT (Temperature, Time, and Transformation) diagrams from the in-situ measurements for reactive T-RTM. For this purpose, original routes will be presented for the ex and In-situ monitoring. A hybrid extrusion resin transfer molding machine (T-ERTM) with an instrumented mold was designed for the in-situ monitoring. Thereby, specific dielectric sensors were used to follow the different processing step for the manufacturing of complex and continuous glass fiber-reinforced parts. The present approach deals with a deep understanding of the effect of different type of activator and catalyst and their combination on the chemorheological properties. Finally, some promising routes based on the in-situ monitoring by dielectric measurements have been put forward in this work. A correlation between the obtained Ex-Situ investigations and the online monitoring was performed. A Time-Temperature-Transformation- equivalent diagram was established and related to reactive processing to give a better handle of this thermoplastic based composite.

We believe that the present paper will be a good contribution to this journal and to its readers. We thank you in advance to consider the manuscript for publication in Composite PART A.

Best regards!

Yours sincerely, The Authors

Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring

polymerization for RTM processing control

Mohamed Dkier^a, Khalid Lamnawar^{*a}, Abderrahim Maazouz^{*a,b}

^aUniversité de Lyon, CNRS, UMR 5223, INSA Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69621

Villeurbanne, France

^bHassan II Academy of Science and Technology, 10 100 Rabat, Morocco

Abstract

The main objective of this work is dealing with an experimental investigation making it possible to monitor, as well as achieve a deeper understanding of the structural evolution of polyamide-6 as a thermoplastic-based composite matrix. Polyamide-6 from anionic ring-opening polymerization (AROP) of *ε*-caprolactam was chosen as a model matrix. Through this work, various formulations of PA with anionic polymerization from caprolactam were studied depending of different activator/catalyst pairs, its concentration and their combination. Moreover, chemorheological properties were first determined ex-situ by rheology coupled with FTIR and microdielectrometry. The extent of reaction conversion was then obtained and modeled. The obtained PA6 matrix materials were fully characterized in terms of their viscosimetric properties and molar masses. Secondly, a hybrid extrusion resin transfer molding machine (T-ERTM) with an instrumented mold was designed for the in-situ monitoring. Thereby, specific dielectric sensors were used to follow the different processing step for the manufacturing of complex and continuous glass fiber-reinforced parts. Furthermore, the reaction kinetics in competition with the crystallization were probed and quantified depending on the processing parameters (mold temperature, times given for impregnation, time for demolding...). Calibration curves were obtained in which the ionic conductivity was correlated to the change of viscosity obtained previously from Ex-situ measurements. Indeed, a processing window was proposed for each PA6 system to ensure a good preform impregnation. Interestingly, the apparent conversion calculated from the online dielectric measurements corroborated the exsitu values obtained from chemorheological study. The viscosity and conversion evolution were then tracked in the mold. Based on the present findings and for the optimal formulation, a Time-Temperature-Transformationequivalent diagram established from online measurements and related to reactive processing to give a better handle of PA6 based composite.

Keywords: T-RTM, Anionic Polymerization, Chemorheology, thermoplastic based composites, Dielectrometry. In-situ/Online monitoring.

Introduction:

For the past few years, the regulations regarding CO2 emissions have obliged most industries to recycle and lightweight their products to decrease their CO2 impact. In order to respect these regulations, industrial research has shown a growing interest in composites, specifically thermoplastic-based ones. Indeed, a great effort and strong interest has been denoted from both the research and industrial communities when it comes to thermoplastic-based composites (TPCs) for different applications ranging for aerospace to automotive fields.

It is a daunting task to summarize the large amount of literature dedicated to this subject and then cite the laboratories all over the world working in this topic. One of the most famous research labs is "Delft University of Technology, Faculty of Aerospace Engineering, Design and Production of Composite Structures", in the Netherlands [1-6] which has focused on anionic PA-6 as a matrix reinforced with continuous glass fiber for the manufacture of wind turbines. "Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne" in Switzerland has investigated anionic PA-12 to produce composites reinforced with continuous carbon fabric for the automotive industry [7-8]. Many reactive processes have been studied and developed in order to be adapted to the manufacturing of thermoplastic-based composites such as pultrusion, infusion, RIM and RTM [9-17]. Indeed, RTM satisfies the large performance scale demanded by the developments in the automotive and aerospace industries [13-14]. This process requires a resin with a low viscosity, which can be injected in the mold with pre-placed dry fibers. Indeed, this is a low-cost technique rendering possible the production of a large and complex range of parts with an average rate up to 200 parts per day [18]. It was originally devoted to the production of thermoset-based composites [19-20]. However, thermoplastic resin transfer molding (T-RTM) is a promising technology that can be employed to mass-produce lighter composites, suitable for large-scale use in automotive applications. The obtained composite should be cheaper, safer and recyclable. Components made through T-RTM should be produced much quicker than thermosets due to the rapid and fast chemical reaction polymerization. Hitherto, this fast reaction is very to be controlled and modeled.

Researchers are currently very active in the development of novel reactive systems for even faster polymerization and an improved processing ability [1, 9-10]. Different types of in-situ polymerization techniques have been studied in the literature. Up to now, polymerization of poly-(methyl methacrylate), linear polyurethane, polystyrene, and polyamide 6 (PA6) have been explored [11-15]. A major difficulty in the processing thermoplastic composites is to achieve a cost-effective, high-quality impregnation of the fibers reinforcement by the matrix resin. Unlike thermoset resins, impregnation with thermoplastic resins is usually performed in the polymerized form, and difficulties with the impregnation arise from a high melt viscosity. A promising processing route for thermoplastic composites is to exploit the very low viscosities of the monomer to achieve good fiber impregnation prior to in-situ polymerization. The use of the monomer for given thermoplastic matrix together with an adequate activator and catalyst couple can be an elegant solution as it enables the lower viscosity of the mixture that is required before polymerization. Currently, the monitoring and modeling of each reaction during processing is a big challenge for scientists and industrial companies. Indeed, the use of the T-RTM process renders possible the synthesis of the thermoplastic PA6 matrix, with a high molecular weight, through anionic ring polymerization of caprolactam as the monomer.

Such anionic ring-opening polymerization (AROP) of ε -caprolactam to produce polyamide-6 has been investigated in chemical point of view [21-22]. To obtain PA-6 with good properties, the reaction needs the following 3 components: an activator, an initiator and the monomer. The choice of these components and their influence on the reaction has been documented by van Risjwijk et al [5]. It was shown that the reaction kinetics depended on the nature and composition of the reactive system. The time for the reaction to be completed varied between 2 and 30 min [6].

Anionic ring-opening polymerization is known to be very sensitive to humidity due to the elevated basicity of the catalyst. The work of Bernart et al. has dealt with the influence of water on the non-activated polymerization of caprolactam [23]. The influence of the polymerization conditions (catalyst/activator type, concentration and combination), method of preparation and temperature on the rate of polymerization has been reported in the literature [5-6, 24-25]. In fact, only optimized ratios of monomer, activator and catalyst would ensure a complete reaction and a low monomer residue [26]. Moreover, anionic polymerization of ε -caprolactam occurs at a

significantly faster rate (a few minutes) than hydrolytic polymerization, which takes about 12-24h. Therefore, decent mechanical properties and a fast polymerization process of PA6 can give rise to applications in reaction injection molding [14, 19, 21, 28], pultrusion [27, 29] and infusion under vacum[30].

It has been reported in the literature that polymerization and crystallization take place simultaneously, resulting in a highly crystalline PA6 [31-33]. Polymerization and crystallization are influenced by the chosen temperature. Their simultaneous occurrence during processing makes the polymerization temperature the most important processing parameter. Despite this kind of reaction being interesting from an academic point of view, the major problem limiting the development of reactive processing of caprolactam is the control of the viscosity and the conversion evolution [34]. Thus, one needs fundamental understanding of the ε -caprolactam reactivity in order to determine and control the change in viscosity during anionic polymerization up to impregnation. The process requirements were the following: (i) The initial viscosity of the reactants should be low to facilitate impregnation, (ii) the reactants should be stable during storage (iii) the reaction should proceed at a cost-effective rate and without by-products, and (iv) the final material should have a modulus and strength high enough to achieve good mechanical properties.

In the last decades, important progress has been made regarding the use of dielectric measurements for in-situ monitoring of processing polymers and composites. Various types of dielectric sensors are now available. Moreover, the main objective of this work is to perform in-situ and real-time monitoring of the reaction of caprolactam, and to provide an adequate understanding of the basic phenomena taking place during reactive T-RTM.

Despite the interesting research dedicated to thermoplastic-based composites (TPCs), very few papers have been devoted to the confrontation of in-situ and ex-situ reaction monitoring of anionic ring-opening polymerization (AROP) of ε -caprolactam to produce a polyamide-6 matrix with a good properties (a high molar mass ~30 000g/mol, a high degree of conversion >95% and a high degree of crystallinity ~30%),. For this system, no Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram was purposed in the literature from the In-situ monitoring. The focus of the present work has thus been to determine the appropriate processing window for injection, polymerization and demolding during the T-RTM cycle. To attain this objective, we attempt to investigate first the influence of the formulation (catalyst, activator type, its combination and concentration), the synthesis temperature on the chemorheological properties. A coupled instrument method for in-Situ monitoring of the reaction was used. The instrumented mold was developed with fast and adequate sensors as well as with dielectric spectroscopy to track the different steps of processing. Hence, hybrid process was then developed to minimize the high cost of the classical T-RTM process, which is the principal limitation of this technology. The viscosity and conversion versus time were then tracked in-situ during processing. Based on the obtained results, a processing window was proposed for the optimal formulation.

Experimental section:

Materials and sample preparation

The monomer used in this work was ε -caprolactam purchased from Brüggemann Chemical. It presented a low moisture content (<100ppm) and displayed a low viscosity (5 mPa.s at 100°C). The materials were stored at 50°C under vacuum to be kept dry without causing sublimation or recrystallization. Different types of activators and catalysts were used to obtain PA6 with a high conversion rate [22-26, 34]. In this study, both the activators and catalysts were supplied by Brüggemann Chemical. The chemical structure, molar mass and melting point of each material is presented in Table 1. A reaction mechanism for the anionic polymerization of caprolactam was proposed, and is one that has been generally accepted [22, 35, 41]. Thanks to this work, the chemical system that was chosen for the present study was based on a magnesium activator as it is less sensitive to water. The catalyst employed in our investigation was thus diisocyanate C20P or TP-C1106.

The reaction scheme is presented in Figure 1. As can be seen, it is a two-step mechanism. The first step involves the formation of the ε -caprolactam magnesium bromide by attack of a methyl anion on the amide proton of the ε -caprolactam. The second step is the polyamide-6 formation by propagation. A mixing unit was used to prepare

two liquid formulations at 80°C under a nitrogen atmosphere: a monomer and activator in a container and a monomer and catalyst in the other container. Various formulations were investigated, and Table 2 summarizes the different formulations studied. The monomer was charged to a reaction vessel and heated in an oil bath at 80°C under a nitrogen atmosphere: in the first vessel, the monomer/activator mixture was melted and in the second vessel, the catalyst was melted with the monomer. Both of them are under stirring. After degassing, the contents of the two were blended together and directly characterized or processed.

Reinforcement of composite parts: Five plies of unidirectional Glass Fabric (GF) was used in this work. The corresponding volume fraction of GF in the composite parts was determined by weighing specimens (5cm*5cm) before and after pyrolysis at 500°C during one hour. The volume fraction was then verified to be around 30%.

Ex-situ monitoring:

Chemorheology-Rheology coupled to FTIR

The kinetics of ring-opening polymerization have also been the focus of several studies using infrared spectroscopy, which consists in following the evolution of the absorbance of one or more reactive groups during the reaction. Fourier transform infrared spectroscopy was performed simultaneously with rheological measurements, using a Rheonaut system developed by Thermofisher.

Small amplitude oscillatory shear rheology coupled to Fourier transformed infrared spectroscopy was developed and performed to follow the polymerization process. The changes in viscoelastic properties with time and temperature were recorded at the same time as an absorbance/transmittance spectrum in the heated chamber geometry. To achieve this goal, FTIR-ATR spectroscopy was carried out on molten samples simultaneously with rheological tests using a Rheonaut ATR sampling module (Nicolet instruments) coupled to a thermo scientific HAAKE MARS 3 rheometer. Spectra were recorded at an average rate of 2 scans per second in the range 4000-700cm⁻¹ with a resolution of 4 cm-1, within a temperature range of 180°C to 240°C.

Rheology coupled to dielectrometry:

Dielectric measurements on polymers have undergone a renaissance during the last few years with the advance of tools allowing the coupling of dielectric measurements to rheological investigations as proposed by DRS "Dielectric Relaxation Spectroscopy", from TA instruments.

Dielectric relaxation spectroscopy (DRS) is extremely susceptible to small changes in material properties, such as the segmental motion, molecular relaxation, chemical reactions and dipole changes. Therefore, DRS can be a sensitive probe to detect local motions that involve chemical reactions, in terms of changes in ionic mobility. This technique is a good complement to rheological measurements by identifying the transitions from the electrical properties of the materials. The complex dielectric constant (eq. 1) of a material can be separated into its real and imaginary parts:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''(1)$$

The ratio $\varepsilon''/\varepsilon'$ is known as the dissipation or loss tangent, where ε' is the relative permittivity (real part) and ε'' is the relative loss factor (imaginary part). Both are related to ε_0 which is the permittivity of the free space (equal to 8.85 *10⁻¹² F/m)

$\tan(\delta) = \varepsilon'' \varepsilon'(2)$

Here, δ is the phase angle between the applied voltage and the current response, ϵ 'and ϵ '' are functions of the measurement frequency.

When a sample is subjected to an applied electric field, the dipoles in the material will orient in the direction of the electric field. The orientation process requires a characteristic time, called the dipole relaxation time and denoted by λ . The simplest model to describe the orientation mechanism was developed by Debye, and assumes

a single relaxation time λ for all molecules. The resultant Debye expression for the relative permittivity and loss factor are given by equations (3) and (4):

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{dip} + \varepsilon'_{ion} = \varepsilon_u + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)}{1 + (\omega\lambda_d)^2} (3)$$
$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{dip} + \varepsilon''_{ion} = \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)\omega\lambda_d}{1 + (\omega\lambda_d)^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} (4)$$

Here, \mathcal{E}_u is the unrelaxed permittivity, \mathcal{E}_r the relaxed permittivity, λ the dipolar relaxation time, and σ the ionic conductivity. The relative loss factor ε '', is the energy dissipated in this motion in the presence of an electric field. It consists of two contributions:

- (i) energy loss due to the orientation of molecular dipoles (dipolar relaxation),
- (ii) energy loss due to the conduction of ionic species.

In order to follow the chemical reaction, a preliminary study was performed to determine the independent frequency region of ϵ '', for which the dipolar relaxation did not participate in the measurements, leading to a direct relation between the loss factor and the ionic conductivity (eq. 5). This gives a direct relation between the loss factor and the equation:

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(5)$$

The ionic conductivity can be calculated from the loss factor and can be employed to follow the structural changes involved in the reaction of in-situ polymerization. Indeed, dielectric measurements were carried out using a dielectric instrument DEA from TA instruments with a parallel geometry. The sensors were calibrated before the experiment and any change in parameters. All the experiments were performed under nitrogen at fixed frequency values (20 Hz and 200 000 Hz). The space between the electrodes was maintained constant. The reactive system was introduced in the preheated geometry from the premixed system.

(In-situ/Online) monitoring of process

The employed machine corresponded to the specifications that were required for this study and which satisfied the constraints imposed by the selected chemistry. It was a bi-component machine composed of a twin-screw extruder connected to a mold. The screws were coupled to a heating device, which was connected to a regulator system. The mold was cooled by independent oil circulation. It was possible to vary the cooling rate as represented in Figures 2 and 3.

A special instrumented mold was developed for this study with temperature and pressure transducers. In-situ dielectric measurements were conducted using a spectrometer coupled to a Varicon sensor. A method for interfacing the instrument to the sample and the procedures used for data analysis was developed. For this, work data were collected between (20 Hz and 200 000 Hz) under equivalent conditions as for rheology coupled to dielectric measurements. The system was programmed to store successive sets of data, rendering possible the real-time examination of the reaction process for all the formulations.

Characterizations of PA6 matrix and it composites

Viscometric measurements:

The average molar mass (Mv) was determined from solution viscometry. The polymer was dissolved in formic acid at a concentration of 0.1, 0.25 and 0.5 g/dL at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. The molar mass (corresponding to PA6) was calculated according to the Mark Houwink equation [6, 35].

$$M_{\nu} = 2.81 \times 10^4 [\eta]^{1.35}(6)$$

Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal properties of samples were evaluated by DSC using a DSC Q20 (TA Instruments) in the temperature range of 25°C- 250°C, with a heating rate of 10 °C/min and a nitrogen purge. The melting temperature and enthalpies of fusion were measured during the first heating scan. Equation 7 was used to determine the degree of crystallinity (Xc).

$$X_c = \frac{\Delta H_c * 100}{\Delta H_{100}} (7)$$

Where ΔH_c was measured and ΔH_{100} is the melting enthalpy of completely crystalline PA6 [36, 37]:

 $\Delta H_{100} = 190 kJ / mol$.

Morphological properties

To investigate the morphology of the composite part, scanning electron microscopy (SEM) were carried out in an environmental HITACHI S-3500N using an applied tension of 10 kV. Before the SEM analysis, the specimens were quenched in liquid nitrogen and cryogenically ruptured to obtain sections.

Results and discussions:

Rheological investigation of the reaction:

Effect of the polymerization temperature:

The influence of the polymerization temperature (varied in intervals from 180 to 240 °C) was studied for two compositions. Figure 4 represents the evolution of the complex viscosity modulus as a function of time for various isothermal conditions.

The viscosity profiles indicated that the molecular modifications due to the reaction effects provided significant variations in the rheological behavior. Under isothermal conditions, the complex viscosity increased exponentially with the progression of the reaction. In fact, the complex viscosity increased due to the increment of the molecular weight through polymerization. Indeed, we clearly determined the effect of temperature on the induction time and viscosity profile of a (100/3/3) of CL-C10-C20P based formulations. The results highlight that increasing the temperature reduced the induction time. As a result of a low polymerization temperature (190°C), a slow increase in viscosity was observed, whereas the higher the temperature, the faster was the reaction. At this temperature, the Figure 4 depicts also that that caprolactam magnesium bromide (C1) seemed to activate the reaction faster than the sodium caprolactamate (C10) activator.

This temperature range was below the crystallization temperature which is around 180°C, and within this range, the lower the temperature, the faster was the crystallization. However, the amount of crystallinity seemed to be close for the CL/C1/C20P and CL/C10/C20P formulations at low temperature. Based on these different viscosity evolutions, the time it took to fill the mold varied. It was thus very important to control the polymerization temperature. Moreover, the initial viscosity of the mixing before the reaction was very low (around 100 mPa.s), and significantly below the injection limit for the RTM process, fixed at 1Pa.s to ensure a good impregnation of the dry preform. It is reported in the literature that anionic ring-opening polymerization depends on the concentration of the reactants and the temperature reaction. Van Rijswijk et al. have studied these parameters [3-4] and in their work the investigated polymerization temperature ranged from 140°C to 170°C, and the concentration was either 0.6 mol% or 1.2 mol% of activator/catalyst. At low temperature as well 140°C, they noticed that the polymerization and crystallization took place simultaneously, resulting in a low conversion rate and molecular weight.

The polymerization conditions (temperature, activator/catalyst combination and concentration) have a significant influence on the progression of the polymerization and also on the properties of the resultant material. The obtained samples were frozen at various polymerization conditions (rapidly cooled to room temperature) and characterized. The viscometric molecular weight Mv and final conversion of the reacted polymers is given for various polymerization temperatures and catalyst types. It can be seen that with increasing temperature, the Mv increased and reached a higher final conversion. Indeed using C20P as a catalyst led to a higher final Mv, accompanied with increased conversion rates and lower times of reaction. The dependence of the evolution of the molar mass on the activator catalyst type was also reported [4, 37]. Indeed, average viscometric molecular weights were only slightly influenced by the concentration of activator and catalyst.

Influence of the catalyst/activator combination:

The effect of the activator/catalyst combination on the complex viscosity of PA can be seen in Figure5. The combination (CL-C1-C20) led to complex formation, giving a rapid polymerization and a viscosity that increased exponentially with time compared with the (CL-C10-C20) formulation, for which no complex formed, and the viscosity only increased slowly. In the case of the TP activator in combination with C10, initially no complex formed, which explains the slower increase in viscosity. At lower reaction temperatures, the association with C20P as a catalyst led to a fast increase in viscosity even when C1 or C10 was the activator. The critical

time increase was about 1000 to 1500 s for the C1/C20P system, whereas it was about 3000 s for the C1/TP system.

The present results also highlight that higher apparent conversion and molecular weight were obtained with C20P as the catalyst. Finally, this work demonstrates that the time of reaction was faster when C20P was associated with C1 as the catalyst.

Influence of catalyst/activator concentration:

Figure 6 displays the comparison of the effect of the catalyst/activator concentration on two studied temperatures. For the sake of clarity, only the association of C10/C20P is given for the reaction temperatures 190°C and 230°C. One can conclude that the reaction was faster at high temperature: only 200 s were required to increase the viscosity for CL-C10-C20P with a 100-4-4 composition. The decrease of catalyst/activator concentration to 100-3-3 made it possible to increase the critical time of reaction to more than 300 s, however this time reached more than 1000 s at a lower reaction temperature of 190°C.

Indeed, a higher amount of activator led to an increased amount of initiation points for chain growth. Furthermore, more anions were set free and more complexes could form with a higher concentration of catalyst. The obtained results confirmed those in the literature. Lastly, the molar masses were found to be slightly influenced by the increase of catalyst/activator concentration.

Ex-situ reaction monitoring

Coupling Fourier transform infrared spectroscopy to rheology:

FTIR spectroscopy was coupled to rheology in order to associate the structural evolution to the rheological change. Indeed, the aim of this part is to correlate the chemo viscosity determined studied above to the extent of reaction. The influence of the catalyst/activator concentration as well as their combinations was investigated.

The peak area at $(1740-1450 \text{ cm}^{-1})$ was used for the quantitative analysis of the reaction rate. According to the literature the above-mentioned peak area was assigned to amide. Indeed, at 0 min (neat caprolactam), the band at 1560cm-1 characteristic of the C—N group was completely absent, then started appearing as the reaction progressed. In fact, the absorbance at 1560cm-1 corresponded to amide bonds in the produced PA. These bonds were monitored independently during the polymerization to follow the reaction kinetics. The absorption intensities were normalized by the hydrogen bonds at 2900 cm–1 for neat caprolactam and were used as a reference. Moreover, the internal thickness bands were used to correct for the effects associated with dimensional changes. Figure 7 shows a three-dimensional plot of the amide region (1750 -1450 cm⁻¹) as a function of time.

The extent of reaction with time was determined from the evolution of the amide area (peak area 1560cm-1). The normalized fractional conversion from the FTIR absorption data was calculated based on equation (8).

$$\alpha = \frac{A(t_f) - A(t)}{A(t_f)} (8)$$

In this equation, α is the fractional conversion, A(t) is the area of the peak during time, and A(tf) is the area of the peak at the end of the reaction. For each system, the area of the relevant band was measured taking into consideration slight variations in the baseline. It should be noted that the absorbance peak at 1560 cm-1, corresponding to the C–O bending for the caprolactam monomer, gradually shifted to a final value of 1572 cm-1 during polymerization. This minor shift was due to a change of the environment of the monomer upon polymerization. Figure 8 highlights that an increased amount of C10/C20P implies a decrease of the time given for stage 1 (i.e., impregnation). The reaction seemed to be very fast and the maximum was reached in less than 500 s. As expected, at a higher amount of activator/catalyst, the system demonstrated an earlier increase in conversions and a higher final viscosity and molar mass.

Rheology coupled to dielectric measurements:

The reaction process of our system was also investigated by means of dielectric analysis, at least to ensure a realtime control of the T-RTM composite manufacturing applications. The first step of the T-RTM cycle was to determine the resin viscosity governing the mold filling. The second refers to the polymerization phase and can be expressed by a relation between viscosity, conversion and ionic conductivity. Hence, isothermal polymerizations between 190°C and 240°C of reactive systems were examined (Figure 9). An upstream study was performed at different frequencies and it was demonstrated that a higher frequency led to a direct relation between the loss factor and the conductivity. Each isothermal experiment was performed twice and the data showed good reproducibility.

The values of conductivity due to migrating charges as a function of reaction time, with temperature as a parameter, were calculated from equation (7) and are presented in Figure 10.

- The dielectric properties of the material can be related to the materiel transformation:
 - (i) the increase of the caprolactam conductivity corresponds to the melting of the sample and a stabilization of the temperature
 - (ii) the decrease in ionic conductivity after the point of maximum provided from the start of reaction
 - (iii) the conductivity plateau correlated well with the end of reaction

The measurement of ionic conductivity during the initial stages of reaction depended on the existence of a frequency range in which the dielectric loss was insensitive to both the dipole relaxation and electrode polarization. Indeed, the contribution of the dipole relaxation to the dielectric loss factor became negligible at high frequency as can be seen in equation 7.

To confirm such results, it was deemed interesting to develop dielectric properties at different frequencies to clearly separate the dipolar relaxation from the ionic conduction. Figure 10 illustrates the evolution of the ionic conductivity with the reaction time at two frequencies.

Equation 7 should give the same values of conductivity at different frequencies when the dielectric loss factor is dominated by ionic conductivity. By plotting the equation for several frequencies, the effect of dipole relaxation can be easily recognized. Indeed the effect of dipole relaxation is frequency dependant.

The dielectric loss peak observed at the generated frequency of 20Hz was the consequence of an increase in the contribution of the dielectric relaxation time, which becomes important at low frequency and renders the conductivity contribution hard to separate from the dipolar relaxation contributions. It is therefore necessary to choose one frequency (200 000 Hz) in order to allow a comparison between the various samples, and to ensure a direct relation between the loss factor and the ionic conductivity.

The time at which the change in ionic conductivity occurs is not in perfect correlation with the time for which one can observe the increase in viscosity. In fact, when the reaction phenomena start, they directly affect the ionic charges, i.e., the ionic charges start to migrate. Indeed, the ionic conductivity is more sensitive at the start of the reaction and gives us clear information about this phase, as we see in Figure 11 where the ionic conductivity starts to decrease before the increase of the complex viscosity.

The key parameter for T-RTM is obviously the viscosity, which governs a large part of the process. As a consequence, the relationship between the ionic conductivity and the viscosity, primarily in the range of the processing window, constitutes one of the main points of this work. The principal objective of this part was to develop correlations between the dielectric parameters (conductivity) and the extent to which the reaction (viscosity) changes. A correlation between these parameters can be drawn, also considering ionic motion in viscous surroundings, Stokes' law is found to be able to relate the ionic conductivity to the viscosity (equation 9), according to the following equation:

$$\sigma = \frac{Zq^2N}{6\pi\eta r}(9)$$

In the particular case of reactive mixtures under reaction, some deviations from the law can be observed and has led to a modified Stokes-based equation, also named Walden's rule, which can be expressed as follows:

$$\sigma(T)\eta(T) = K^m(10)$$

For the processing, a calibration curve of log (η) Vs log (σ) was plotted and validated for certain formulations. A log-log plot of the viscosity vs. ionic conductivity for our isothermal polymerizations can be seen in Fig. 12. The results show that the relation does not depend on the temperature, which is consistent with Walden's rule. It should be also noted that Eloundou et al found that the Walden exponent was sometimes temperature dependent. It can be inferred that such behavior can be observed when the ionic transport is temperature dependant. Considering the obtained results, the exponent value K^m could be due to the fact that, as the reaction progresses, the decrease in ionic conductivity was in part caused by a viscosity increase hindering ion migration and also by a modified ionic transport mechanism (Hakmé et al [38]). When the ionic conductivity is directly related to the viscosity, the basic assumption is made that the concentration of ionic species does not vary during the reaction. If the ionic content in the medium changes, the analysis of the conductivity variation requires knowledge of both the concentration and mobility of each kind of charge carrier. Within the process window a simple dielectric model of chemoviscosity can be expected to empirically correlate the conductivity with the viscosity. The objective of this modeling investigation is not to determine a general expression of conductivity and viscosity dependence but rather to develop a correlation for the particular PA6 reactive system.

In the case of reactive PA6-TRTM, the process was controlled by the variation in viscosity during polymerization. Since the viscosity increased as the polymerization progressed, a specific amount of time at a low viscosity was required to spread the liquid in the mold. It was therefore important to predict this available induction time, as it depended on the reaction kinetics and thus on the temperature. An example of our results is shown in Figure 13.

The choice of minimum and optimum cycle times requires a high temperature representing the cycle that uses the lowest energy in order to obtain the PA6 part. Furthermore, based on the viscosity curves of the premix CL/C10/C20 (100/4/4), one could expect the molding operation to be successfully carried out at 230°C with a short cycle time. An alternative option would be to reduce the reaction rate by decreasing the activator and catalyst concentration. This, however, would be accompanied by a decrease in the final molecular weight and the degree of conversion.

In-situ/online monitoring of PA6 matrix's structural evaluation during processing

A reactive mixture in the form of a powder was fed to the extruder through a hopper. The material was then conveyed forward by the co-rotating twin screws and forced into a mold. The developed process can be likened to a T-RTM process, with the main difference between the two machines lying in the screw operation.

Next, after the injection, the polymerization occurred at a controlled temperature in the mold. Therefore, the cycle time could be controlled and reduced with the change in temperature profile and activator/catalyst combination and concentration as discussed before. The formulation used in this section was the one denoted (CL-C10-C20P/ 100-4-4) and the mold temperature was fixed at 230°C. As mentioned above, the effect of PA6 crystallization on the extent of reaction was neglected this higher temperature for the optimal formulation.

The apparent extent of reaction during time was determined from evolution of ionic conductivity data. It was calculated from equation (4) [38-40]:

$$\alpha = \frac{\log \sigma - \log \sigma_0}{\log \sigma_\infty - \log \sigma_0} (11)$$

Here, α : the apparent fractional conversion, σ_0 : conductivity in the initial state before reaction, σ : ionic conductivity during the reaction, $\sigma\infty$: ionic conductivity of the final material after complete reaction. Figure 14 portrays an example of results as a function of the reaction conversion, and this conversion was determined from

the integration of a series of FTIR spectra taken during the reaction in comparison with the conversion as established by in-situ dielectric measurements and molar mass measurement equations (11).

The experimental results obtained from the dielectric measurements corroborated those from the apparent normalized fraction conversion obtained by FTIR monitoring. Figure 14 displays the correspondence of the conversion obtained by FTIR and that obtained by dielectrometry. For this kind of caprolactam it was clearly demonstrated that before 200 second (i.e., stage 1), the conversion was close to zero and the viscosity modulus was lower than 1 Pa.s. In stage 2, the conversion increased drastically during the polymerization reaction. Interestingly, the viscosity increase showed two slopes and at 800 s, the reaction conversion reached its maximum, indicating the end of the reaction.

These results demonstrate once again that the beginning of the reaction was very fast for CL/C10/C20P formulations at high temperature and the conversion reached 80% after 4 min. Indeed, the experimental results given by in-situ dielectric measurement corroborated those obtained from the apparent normalized fraction conversion with FTIR monitoring. A final approximate conversion of 98% was found (i.e., 230°C), which was comparable with the results obtained in the literature. Indeed, the progress of the reaction can be separated into 3 parts as illustrated in Figure 6. Before 200 s (i.e., stage1), the conversion was close to zero and the viscosity modulus was lower than 1 Pa.s. In stage 2, the conversion increased drastically during the polymerization reaction. Beyond 650s, the extent of reaction reaches its maximum indicating the end of the reaction (stage 3).

Due to the importance of the matrix processability and final properties, time-temperature-transformation (TTT) diagrams were obtained from the in-situ dielectric measurements, as shown in Figure 15. The temperature, apparent conversion calculated from equation 11 was plotted for various isothermal reaction conditions. By raising the isothermal reaction temperature, the reaction proceeded earlier with a higher final conversion rate. A in-situ TTT diagram for CL/C10/C20P optimal formulation displaying the increase in conversion (Figure 14) and viscosity (Figure 6) will thus render it possible to optimize the processing conditions.

Characterization of the main composite parts

Morphological properties:

The formulation used in this section was the one denoted (CL-C10-C20P/ 100-4-4) and the mold temperature was fixed at 230°C. The major properties of the composites were explored in order to determine whether the parts had properties comparable to counterparts obtained commercially. The impregnation of the glass fabric was first investigated. SEM micrographs were taken in the two directions of the glass fabric and at 3 places on the composite parts (the two edges, and the middle) along the injection direction. Figure 16 shows a typical micrograph: no voids or bubbles were observed, and as we can see, a good impregnation of the fabric had occurred.

Thermal properties:

The major properties of the composites were explored in order to determine whether the parts had properties comparable to counterparts obtained commercially. Samples were taken at different places in the mold and were analyzed by DSC. The results showed that complete polymerizations occurred. A typical result for optimized formulation (CL/C10/C20P100/4/4) is summarized in Table 3 and as can be seen, the glass transition temperature, crystallization temperature and melting temperature were respectively 51°C, 170°C ,220°C.

The physicochemical properties of the PA-6 matrix were in agreement with those obtained in the lab-scale study. The melting temperature was only slightly impacted by the synthesis temperature and the formulation. An average melting temperature of the final PA-6 of 220°C was found, which corresponded to that of a commercial-grade PA-6 [36]. Indeed, at a low reaction temperature, the crystallization occurred too fast and monomers became trapped inside the crystals before they had a chance to polymerize, thereby reducing the final conversion in the PA6.

Conclusions:

The objective of this work was to develop an experimental investigation allowing monitoring and to achieve a deep understanding of the structural evolution of polyamide 6 as a thermoplastic-based composite matrix. A reactive polymerization of ε -caprolactam to produce polyamide-6 was investigated using a wide range of characterization techniques such DSC, molar mass measurements, FTIR and dielectric spectroscopies as well as rheology. Under optimal conditions, it was possible to produce a PA-6 with similar physico-chemical properties as a commercially available and commonly used grade of PA-6.

Through this work, various formulations of PA with anionic polymerization from caprolactam were studied. Furthermore, the evolution of the viscosity and apparent conversion was determined ex-situ by rheology coupled to FTIR and dielectric relaxation spectroscopies. The reaction conversion was hence obtained. We fully characterized the obtained materials, especially in terms of their viscometric properties and molar masses. Furthermore, the effect of different activator/catalyst concentrations and combinations, as well as of the polymerization temperature, was investigated, and it was found that their impact on the major physico-chemical properties was significant. An optimal formulation (CL/C10/C20P; 100/4/4) was selected for the processing study at 230°C which the effect of crystallization was shown to be less important.

Our research efforts were aimed at developing fundamental correlations between kinetic and rheological measurements, on the one hand, by using spectroscopic measurements to monitor processing parameters, and on the other hand, using dielectric measurements for in-situ monitoring of the processing. This is of considerable interest for developing and controlling the process. A Hybrid extrusion- Resin transfer molding machine (T-ERTM) with an instrumented mold was developed for this study to produce composite parts, and this machine satisfied the constraints imposed by the chemistry. An optimal formulation (CL/C10/C20P; 100/4/4) for the filling time of the mold and an optimal mold temperature were determined. These parameters could be adjusted as a function of the mold size if we remained within the temperature and formulation ranges.

Based on the obtained results, a higher temperature was found to facilitate the impregnation. 230°C seems to be a suitable temperature to favorite reaction development. At lower temperature (190°C for example), the crystallization could stop the reaction which led to a lower conversion after 650 s. The final properties could be controlled by the type and initial concentrations of the activator and catalyst, which influenced the molecular weight, and by the cooling rate, which influenced the crystallization (CL/C10/C20P; 100/4/4). Moreover, an instrumented mold with a hybrid process was developed with specific dielectric sensors in order to monitor the dielectric properties in-situ during the reaction and upon the impregnation of the continuous fibers. Hence, calibration curves were obtained in which the ionic conductivity was correlated to the change in viscosity.

Secondly, a hybrid extrusion resin transfer molding machine (T-ERTM) with an instrumented mold was designed for the in-situ monitoring. Since the reaction is very sensitive to the humidity, non homogeneous temperature, degradation with time when the tanks are used in the classical RTM, the continuous process seems

to be more suitable to overcome these drawbacks. It allows having a better control of temperature and transport of reactants. Thereby, specific dielectric sensors were used to follow the different processing step for the manufacturing of complex and continuous glass fiber-reinforced parts. The ionic conductivity was recorded online in the developed instrumented mold. The calculated extent of reaction was shown to be in agreement with that obtained ex-situ chemorheological coupled FTIR measurements. The viscosity and conversion evolutions were then tracked in the mold. Indeed, a processing window could be defined in order to have a better handle of the process. It seemed to be quite narrow, requiring a careful control of the processing parameters. Finally, an equivalent of a TTT (Time, Temperature, and Transformation)-diagram was established from online monitoring of the optimized studied systems.

Acknowledgments

Many thanks to Brüggemann Chemical Industry, for its material provide and support. The authors also express their appreciation to M. Bruch for the instructive discussions and assessment of this work.

Cette thèse est a © [M. Dkier], [201

References :

- [1] van Rijswijk K, Bersee HEN. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites -An overview. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38:666-81.
- [2] van Rijswijk K, Joncas S, Bersee HEN. Vacuum-Infused Thermoplastic composites for Offshore Wind turbine Blades. *Communication*.
- [3] van Rijswijk K, Joncas S, Bersee HEN, Bergsma OK, Beukers A. Sustainable Vacuum-Infused Thermoplastic Composites for MW-Size Wind Turbine Blades Preliminary Design and Manufacturing Issues. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2005;**127**:570-80.
- [4] van Rijswijk K, Lindstedt S, Vlasveld DPN, Bersee HEN, Beukers A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparitive study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*. 2006;25:873-87.
- [5] van Rijswijk K, Bersee HEN, Jager WF, Picken SJ. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;**37**:949-56.
- [6] van Rijswijk K, Bersee HEN, Beukers A, Picken SJ, van Geenen AA. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*. 2006;**25**:392-404.
- [7] Luisier A, Bourban PE, Manson JAE. In-Situ Polymerization of Polyamide 12 for Thermoplastic Composites. *ICCM 12*. France, Paris 1999.
- [8] Luisier A, Bourban PE, Månson JAE. Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003;**34**:583-95.
- [9] Cartier H, Hu G-H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends. *Polymer*. 2001;**42**:8807-16.
- [10] Ning X, Ishida H. RIM-pultrusion of nylon-6 and rubber-toughened nylon-6 composites. *Polymer Engineering & Science*. 1991;**31**:632-7.
- [11] Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM. Liquid Molding of Carbon Fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2005;**18**:509-27.
- [12] Williams C, Summerscales J, Grove S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1996;**27**:517-24.
- [13] Bourban PE, Bögli A, Bonjour F, Månson JAE. Integrated processing of thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*. 1998;**58**:633-7.
- [14] Berg LF, Elsner P, Henning F, Thoma B. Reactive injection moulding of polyamide-6 an innovative approach for the production of high performance composite parts. *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*. Banff (Canada) 2010.
- [15] Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM. Liquid Molding of Fabric Reinforced Thermoplastic Composites. *COMPOSITES 2006 Convention and Trade Show.*
- [16] Zingraff L, Bourban PE, Wakeman MD, Kohler M, Mason JAE. Reactive processing and forming of polyamide 12 thermoplastic composites 2002.

- [17] Zingraff L, Michaud V, Bourban PE, Månson JAE. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;**36**:1675-86.
- [18] Horst J, Spoormaker J. Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6. *Journal of Materials Science*. 1997;**32**:3641-51.
- [19] Boinot F, Gurliat A. Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM. *Techniques de l'Ingénieur Plastiques et composites*. 1991;**AM5**:A.3728.1 A.12.
- [20] Maazouz A, Texier C, Taha M, Alglave H. Chemo-rheological study of a dicyanate ester for the simulation of the resin-transfer molding process. *Composites Science and Technology*. 1998;**58**:627-32.
- [21] van Rijswijk K, Bersee HEN, Beukers A, Picken SJ, van Geenen AA. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*. 2006;25:392-404.
- [22] Ueda K, Nakai M, Hosoda M, Tai K. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ε-caprolactam. Mechanism and Kinetics. *Polymer Journal*. 1997;**29**:568-73.
- [23] Bernat P, Hladká O, Fismanová M, Roda J, Brozek J. Polymerization of lactams. 98: Influence of water on the non-activated polymerization of [epsilon]-caprolactam. *European Polymer Journal*. 2008;44:32-41.
- [24] Konomi T, Tani H. High-temperature polymerization of &epsis;-caprolactam by using as catalyst the Li, Na, or K salts derived from MAlEt4 or MOAlEt2.AlEt3 and monomer. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1969;7:2269-80.
- [25] Stea G, Gechele GB. Anionic polymerization of caprolactam. Influence of various initiators. *European Polymer Journal*. 1970;**6**:233-40.
- [26] Zhang C-L, Feng L-F, Hu G-H. 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*.101:1972-81.
- [27] Luisier A, Bourban PE, Månson JAE. Time-temperature-transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;**81**:963-72.
- [28] Berg LF, Elsner P, Henning F, Thoma B. Reactive injection moulding of polyamide-6 an innovative approach for the production of high performance composite parts. *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*. Banff (Canada) 2010.
- [29] Zingraff L, Michaud V, Bourban PE, Månson JAE. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;**36**:1675-86.
- [30] van Rijswijk K, Teuwen JJE, Bersee HEN, Beukers A. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40:1-10.
- [31] Bessell TJ, Hull D, Shortall JB. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *Journal of Materials Science*. 1975;10:1127-36.
- [32] Göschel U, Lutz W, Davidson NC. The influence of a polymeric nucleating additive on the crystallisation in glass fibre reinforced polyamide 6 composites. *Composites Science and Technology*. 2007;**67**:2606-15.

- [33] Cartledge HCY, Baillie CA. 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*. 1999;**34**:5099-111.
- [34] Zhang C-L, Feng L-F, Hu G-H. 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*.101:1972-81.
- [34] van Rijswijk K, Bersee HEN, Jager WF, Picken SJ. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;**37**:949-56.
- [35] Udipi K, Davé RS, Kruse RL, Stebbins LR. Polyamides from lactams via anionic ringopening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. Polymer.1997;38:927-38.
- [36] Klata E, Van de Velde K, Krucinska I. DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 yarns and composites. Polymer Testing. 2003;22:929-37.
- [37] Cartledge HCY, Baillie CA. 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. 1999;34:5099-111.
- [38] Hakmé C, Stevenson I, Maazouz A, Cassagnau P, Boiteux G, Seytre G. In situ monitoring of cyclic butylene terephtalate polymerization by dielectric sensing. Journal of Non-Crystalline Solids. 2007;353:4362-5.
- [39] Pichaud S, Duteurtre X, Fit A, Stephan F, Maazouz A, Pascault JP. Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. Polymer Internation. 1999, 48:1205-1218
- [40] Maazouz A, Dupuy J, SEYTRE G. Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: chemorheological and dielectric study for the resin transfer molding process (RTM). Polymer Engineering and science. 2000, 40-3
- [41] Saverio Russoa, Sabrina Maniscal, Laura Ricco. Some new perspectives of anionic polyamide 6 (APA 6) synthesis. Polym. Adv. Technol. 2015, 26 851–854

Figures:



Figure 1: Reaction scheme for the anionic polymerization of e-caprolactam into polyamide-6, using (C1) caprolactam magnesium bromide as the activator and diisocyanate C20P as the catalyst.



Figure 2: T-Extrusion-resin transfer molding (Hybrid T-ERTM process) developed in this work. Instrumented mold for process monitoring



Figure 3: (a) Injection of reactive PA6 through an instrumented mold. (b) Dielectric installation to track the reaction in the mold.



Figure 4: Evolution of the dynamic viscosity versus time for two formulations (CL-C10-C2OP//CL-C1-C2OP); Influence of the type of catalyst at two temperatures (190°C and 230°C). The molar mass and the final conversion are also indicated.



Figure 5: Evolution of the dynamic viscosity modulus versus time for different formulations (CL-C10-C2OP//CL-C10-TP// CL-C1-C2OP//CL-C1-TP); Influence of the type of activator/catalyst at 190°C. The molar mass (Mv) and the final conversion (x) are also indicated



Figure 6: Evolution of the dynamic viscosity modulus, molar mass and final conversion for a formulation (CL-C10-C2OP) at two concentrations (100-3-3 and 100-4-4); Effect of the nature of activator at 190°C. The molar mass (Mv) and the final conversion(x) are als



Figure 7: 3D FTIR spectrum recorded at 230°C for the system CL/C10/C20P- 100/4/4 in 1800cm-1/1450cm-1.



Figure 8: Example of the extent of reaction as a function of time at 230°C for CL/C10/C20P(100-3-3)and(100-4-4), and a comparison with conversion results obtained from FTIR spectroscopy and weighing.



Figure 9: Dynamic viscosity coupled to the dielectric behavior (loss factor and ionic conductivity) for a formulation (CL-C10-C2OP at 190°C and 230°C; frequency range of 200 000 Hz)



Figure 10: Dynamic viscosity coupled to ionic conductivity for a formulation (CL-C10-C2OP at 190°C); impact of frequency range (20Hz and 200 000 Hz)



Figure 11: Evolution of the dynamic viscosity modulus at the angular frequency of 1rad/s and of the ionic conductivity for two studied formulations (CL-C10-C2OP//CL-C1-C2OP) frequency=200 000 Hz; impact of the type of catalyst at two different temperatures (190°C



Figure 12: Determination of the prediction model of [ionic conductivity/ viscosity] correlation for the formulation CL-C10-C2OP at 190°C and 230°C.



Figure 13: Schematic time-temperature-transformation (TTT) isothermal reaction diagram for a CL/C10/C20P-100/4/4 system, showing the critical injection and impregnation area obtained from the viscosity evolution.



Figure 14: The extent of reaction as a function of time at 230°C for CL/C10/C20P(100-4-4): (a) comparison of conversion results obtained from FTIR spectroscopy and in-situ dielectric measurements; (b) extent of the reaction as a function of time at different temp



Figure 15: Schematic time-temperature-transformation (TTT) isothermal reaction diagram for a CL/C10/C20P obtained from in-situ monitoring for the 100/4/4 system, showing the critical injection and impregnation area obtained from in-situ dielectric measurements.



Figure 16: SEM micrographs of a composite part (a. front edge, b. middle and c. end edge of the part along the injection direction). 1- perpendicular to the glass fabric, 2- in the direction of the glass fabric.

Table:

Table 1: The materials used in this study (CL: caprolactam, C1: caprolactam magnesium bromide, C10: sodium caprolactamate; C20P: diisocyanate TP-C1106):

Reagent	Nomenclature	Chemical structure	Mw(g/mol)	Tm(°C)
Monomer	ε-caprolactam	O NH	113	69
Activator	sodium caprolactamate: C10	N - +Na	135	60
	caprolactam magnesium bromide: C1	MgBr	119	69
Catalyst	diisocyanate : C20P		394	60
	catalyst: TP- C1106	0=C==N-R-N==C=O	-	185

Table 2: The formulations studied, with CL: caprolactam, C1: caprolactam magnesium bromide, C10: sodium caprolactamate; C20P:diisocyanate TP-C1106:

Formulation	Composition	Molar ratio
CL/C10/C20P	100/3/3	96.74/2.43/0.83
	100/4/4	95.7/3.2/1.1
CL/C1/C20P	100/3/3	96.4/2.75/0.83
CL/C1/TP-C1106	100/3/3	94.34/2.83/2.83
CL/C10/TP-C1106	100/3/3	94.25/2.87/2.87

Table 3: The formulations studied, with CL: caprolactam, C10: caprolactam magnesium bromide, C20P: sodium caprolactamate.

Formulations	Temperature	Conversion	Crystallinity	Tg(°C)	Tf(°C)	Tc(°C)
	(°C)	(%)	(%)			
	190°C	98	34	49	218	169
CL/C10/C20P100/4/4						
	230°C	94	30	51	219	170

Annexe 4: Présentation des propriétés des renforts utilisés pour réaliser les pièces composites.

1) Détermination de la perméabilité des renforts 1 et 2 de l'étude.

La première approche de la notion de l'écoulement dans les milieux poreux a été réalisée par Darcy[1]. Ce dernier met en évidence la linéarité entre la vitesse et le gradient de pression appliqué au fluide traversant un milieu poreux exprimé dans l'équation 1.

$$Q = K \frac{A}{\mu} \frac{\Delta P}{L}$$
(1)

Q : est le débit volumique

K : est la conductivité hydraulique ou la perméabilité du milieu poreux

A : est la surface de la section étudiée

 ΔP : est la chute de pression hydraulique

 μ : est la viscosité dynamique du fluide

L : est la longueur de l'échantillon

La perméabilité du milieu, K, peut être définie comme «la résistance à l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux ». Ce paramètre est issu de la loi empirique de Darcy où elle constitue une relation importante dans le domaine du moulage composite pour décrire le remplissage du renfort. La mesure de la perméabilité du milieu fibreux a fait l'objet de plusieurs études [2]–[5].

Plusieurs hypothèses ont été considérées pour introduire la loi de Darcy[6]:

- Fluide newtonien et incompressible
- Ecoulement stationnaire et laminaire
- Milieu poreux indéformable
- Effets moléculaires et ioniques négligés
- Milieu poreux totalement saturé en fluide, effets de bords négligés

En revanche certaines de ces hypothèses ne sont pas toujours réalisables lors de la mise en œuvre de pièces en RTM. Cependant il existe dans la littérature des approches pour déterminer la perméabilité d'un milieu poreux. L'une d'entre elle est l'approche analytique. Ces modèles de prévision, ne prennent pas en compte toute la complexité géométrique de la majorité des renforts. Cependant, dans ce travaille, on présente une méthode analytique

permettant d'avoir un ordre de grandeur de la perméabilité d'un renfort fibreux. Une des approches les plus connues, et des plus simples est celle de Koponen. En effet, l'identification de la perméabilité nécessite la connaissance préalable de la porosité, définie comme le rapport du volume de vide sur le volume total occupé ((2).

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho Se}$$
 (2)

m : est la masse de l'échantillon (kg)

ho : est la masse volumique de la matière de l'échantillon (kg/m3)

S : est la surface de l'échantillon (m²)

e : est l'épaisseur de relaxation de l'échantillon (m)

Deux lois analytiques ont été utilisées. La première est la loi de Carman, développée pour les milieux isotropes granulaires ((3).

$$K = \frac{1}{50} \frac{\varepsilon^3}{\left(1 - \varepsilon\right)^2} R_s^2$$
(3)

La seconde loi est celle de Koponen, adaptée pour les milieux isotropes fibreux ((4).

$$K = \frac{1}{14(1-\varepsilon)^{3/2}(1+57(1-\varepsilon)^3)} R_f^2$$
(4)

Les deux constantes représentent le rayon du capillaire modèle décrivant le renfort. Ces derniers ont été identifié à l'aide d'un des résultats expérimentaux, celui du 1 pli, étant donné que la hauteur du moule est déterminable plus facilement et donc la porosité la plus juste également.

Rs (Carman) (m)	0,000205282
Rf (Koponen) (m)	0,000536312

Présentation des renforts et calcul de perméabilité

Pour la réalisation des composite à renforts continus, notre choix s'est arrêté sur deux types de renfort fibre de verre taffetas de nouvelle génération. Les deux renforts sont présentés ci-dessous. Leur épaisseur et leur masse surfacique ont été déterminés expérimentalement. La moyenne de trois échantillons a été effectuée pour chaque renfort

Il est ainsi possible de déterminer la porosité d'un renfort purement théorique avec la formule utilisant entre autres la masse surfacique et l'épaisseur. Ainsi par la suite la perméabilité est déterminée grâce à la correspondance avec les modèles analytiques. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1

Tableau 1: Calcul de porosité et perméabilité (modèle carmen et koponen)

Epaisseur moule	2,60E-04
Masse de l'échantillon (kg)	2,01E-03
Masse volumique de la matière de l'échantillon (kg/m3)	2600
Surface de l'échantillon (m²)	0,01
Porosité	7,03E-01
Perméabilité Modèle de carmen K(m ²)	3,33E-09
Perméabilité Modèle de Koponen K(m²)	3,33E-09

En utilisant la loi analytique de koponen, il est donc possible de remonter à la perméabilité des deux types de renfort (Tableau 2)

Tableau 2 : calcul perméabilité pour les deux renforts utilisés (modèle Koponen)

Taffetas 1 (630g/m²)	Perméabilité Modèle de Koponen K(m)	4,55E-08
Taffetas 2 (200g/m ²)	Perméabilité Modèle de Koponen K(m)	3,33E-09

Il est à remarquer que c'est bien la porosité qui joue sur la perméabilité. En revanche, les meilleurs résultats au niveau de l'imprégnation constaté dans le chapitre 5 trouvent leur origine dans le traitement effectué sur le renfort 1. En effet, le renfort 1 est ensimé, de façon à améliorer la mouillabilité et augmenter la cohésion entre la matrice et le renfort.

2) Proportion matrice/renforts

Lorsque l'on réalise un composite, on définit préalablement la fraction massique ou volumique de renfort ou de polymère. Pour le procédé de mise en forme, ce paramètre permet ensuite de calculer la masse et le nombre de plis de renforts à mettre dans le moule.

Les données d'entrée sont :

- Masse surfacique du renfort (kg/m²), $M_s = 0.2$ kg/m² ou 0.630kg/m² pour R1 et R2
- Masse volumique du renfort (kg/m³), $\rho_{fibre} = 2500 \text{ kg/m}^3$ (fibre de verre)
- Masse volumique de la matrice polymère (kg/m³), ρ_{mat} = 1100 kg/m³ pour le PPA
- Surface S (m²) et Volume V(m³) de la cavité du moule
- ✤ Fraction volumique ou fraction massique ϕ_m de FV souhaitée.

Le calcul du nombre de plis N_{plis} se fait soit à partir de la fraction volumique soit à partir de la fraction massique de renfort :

• Calcul à partir de la fraction volumique ϕ_{v} :

$$N_{plis} = \frac{\phi_v \rho_{fibre} V}{M_s S}$$
(5)

♦ Calcul à partir de la fraction massique ϕ_m :

$$N_{plis} = \frac{1}{M_s S} \frac{\phi_m \rho_{mat} V}{1 - \phi_m + \frac{\rho_{mat}}{\rho_{fibre}} \phi_m}$$
(6)

Les fonctions massiques des renforts de l'étude est fixé à 60% en masse pour les deux renforts.

Annexe 5: Présentation du matériel et de la démarche utilisée pour le suivi diélectrique in-situ.

Ce protocole a pour but d'expliquer l'installation et la mise en œuvre des mesures avec des capteurs diélèctriques. Ce protocole a été créé dans l'exercice de mesure de la Capacitance de matériau polymère en fonction de la viscosité. Les valeurs de références indiquées sont donc appliquées à ce type de mesure avec capteurs diélectriques.

Matériel utilisée :

- Capteurs diélectriques Varicon
- ✤ Appareil de mesure Agilent E4980A
- Pinces crocodile Keysight 16089D
- Logiciel Agilent Connection Expert
 - 1) Connexion Appareil de mesure/PC :

La connexion entre l'appareil de mesure Agilent E4980A et l'ordinateur ce fait par connexion USB et à l'aide du logiciel Agilent Connection Expert (E4980A).

File Edit View I/O Configur	ation Tools Help
🤔 Refresh All 🛛 🍘 Undo	📔 Properties 🛛 🔤 Interactive IO 🛛 🦉 Add Instrument 🎾 Add Interface 💩 Update Driv
Task Guide	X Instrument I/O on this PC
System tasks	Refresh All
Refresh all	E-S BRIAN-PC
🔤 Add an instrument	LAN (TCPIPO)
Add an interface	USB0
More Information	E4980A (USB0::0x0957::0x0909::MY46208625::0::INSTR)

Le branchement des pinces crocodile Keysight 16089D est effectué suivant le schéma suivant :



2) Calibration du système de mesure :

Avant tout branchement sur nos capteurs diélectrique, il est obligatoire de calibrer les pinces branchée sur l'appareil de mesure Agilent. Deux types de correction doivent être appliqués : OPEN and SHORT. Tout d'abord il faut renseigner la valeur de la longueur du capteur, à savoir 1m. Ensuite, renseigner les fonctions à mesurer. Ici nous prenons Cp-D pour la mesure de la capacitance.Il faut alors renseigner la fréquence de calibration, qui doit correspondre à la fréquence que l'on souhaite utiliser pour la mesure. A savoir que plus la fréquence est importante, plus la mesure est stable. Ici nous prenons 200 KHz. Enfin, nous passons aux corrections OPEN et SHORT :

OPEN : Il suffit de lancer la calibration avec les pinces crocodiles à vide. Vérifier tout de même qu'elles ne se touchent pas avant de lancer la mesure. Appuyer sur « Meas Open ».



SHORT : La calibration SHORT demande par contre une installation des pinces particulières.

On doit placer les pinces sur la barre en métal présente sur le socle des pinces dans l'ordre représenté sur le schéma suivant :



Lorsque les capteurs sont bien installés, lancer la mesure en appuyant sur « MEAS SHORT ».



3) Connexion avec les capteurs diélectrique :

La connexion des pinces crocodiles avec le capteur diélectrique se fait dans la configuration suivante : Les pinces Volt (Orange et Grise) sont placées sur l'intérieur et les autres sur l'extérieur (Rouge et Noir).



Que les capteurs rouges soit à droite et les capteurs noirs à gauche, la mesure sera la même. Seul l'ordre est important : Volt à l'intérieur, Masse à l'extérieur.

4) Mesure avec le capteur et vérification fonctionnement :

Le système d'acquisition informatique a été développé en interne et permet de recueillir l'ensemble des données des capteurs diélectriques. Pour lancer la mesure, un fichier Excel a été développé pour recueillir les résultats comme illustré sur la figure suivante :

Example_3	Read Measurer	nent Re	esults			
Connection interface	USB	<-	The connect	ion method selecte	d in the Control Panel	sheet is applied.
Content (Example_3_1)						
This application program reads	s measurement data along w	ith comparat	or decision da	ata in ASCII format.		
Ligne d'écriture	15					
Intervalle de mesure (s)	20 Mesurer					
Fin des mesures	2:29:33 PM		-			
Date de la prise d'échantillon	Result					
	End to set configuration.	Result B	Status	BIN No.	Seconde	
	7,06222E-11	0,0017152	0	0		
	7,06223E-11	0,001714	0	0		
	7,06221E-11	0,0017112	0	0		
	7,06224E-11	0,0017137	0	0		
	7,0622E-11	0,0017168	0	0		
	7,06216E-11	0.0017151	0	0		
	7,06216E-11	0,0017157	0	0		
	7,06216E-11	0,0017142	0	0		
	7,06215E-11	0,0017153	0	0		
	7,06213E-11	0,0017163	0	0		
	7,06212E-11	0,001715	0	0		
	7,06203E-11	0,0017143	0	0		

Cliquer sur mesurer et attendre la fin de la mesure.

Selon le type de configuration de capteur que l'on utilise, on doit obtenir les valeurs de capacitance suivantes :

Configuration capteurs Varicon	Capacitance (pF)
М	70
А	30
В	5



5) Calcul du facteur de pertes

Pour ce faire, on recueille grâce à un capteur diélectrique, deux valeurs : la capacitance (ou capacité) et le facteur de dissipation. Via des formules issues de la littérature, on peut aisément calculer la conductivité ionique du matériau, qui est le paramètre nous permettant de suivre l'évolution de la réaction. Dans note cas la capacitance dans un circuit en parallèle (Cp 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, comme indiqué sur la figure ci-dessous.



Figure 1: Représentation de l'angle de pertes (facteur de dissipation = tan δ *= D)*

Nous avons vu que la mesure diélectrique nous procurait Cp et D en fonction du temps. A partir de la valeur de Cp on commence par déterminer le facteur ε' , qui est la permittivité relative du matériau par rapport à celle du vide. Le rapport d/A est un paramètre géométrique intrinsèque au capteur utilisé, connu donc. Tandis que ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, connue elle aussi. Voici la formule exprimant la permittivité relative du matériau en fonction de Cp.

$$\varepsilon' = \frac{dC_p}{S\varepsilon_0}$$
(7)

Avec S et d sont la surface et l'épaisseur de l'échantillons respectivement, et ε_0 est la permittivité du vide. Après avoir obtenu ε ' en fonction du temps, on peut calculer le facteur de pertes grâce à l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan(\delta) = D$$
(8)

Annexe 6: Validation de la méthodologie de suivi de polymérisation sur d'autres systèmes réactifs (PA/Epoxy)

1) Conductivité ionique pour un système réactif (PA/Epoxy)

Les courbes expérimentales des variation du logarithme de la conductivité ionique en fonction du temps de réaction pour une polymérisation isotherme à 250 °C sont représentées sur la Figure 2. Compte tenu des remarques précédentes. L'extraction des courbes de conductivité ionique obtenues lors du suivi diélectrique des polymérisations pour des températures à 250°C sont présentées en Figure 2. L'examen des variations des valeurs de ($\epsilon'' \epsilon_0 \omega(t)$, grandeurs assimilées à la conductivité ionique, montre une chute importante au cours de la réaction de polymérisation. Relevons par ailleurs que l'extraction de la courbe de conductivité ionique a été possible pendant toute la réaction.



Figure 2: évolution de la conductivité ionique en fonction du temps à 280°C pour un rapport stæchiométrique de 1 à une fréquence de 20hz pour le système PA/epoxy.

L'examen de ces courbes montre que les mesures réalisées à une fréquence de 20hz permettent l'obtention de la conductivité ionique sur la globalité du temps de polymérisation.

L'augmentation de la viscosité du système entraine une diminution des mouvements browniens des molécules et chaines. En outre, quand on augmente la température de transition vitreuse Tg et les chaines commencent à être de plus en plus près les unes des autres jusqu'à ce qu'elles soient très emmêlées et enchevêtrés. Ainsi ces changements influencent de façon distincte les propriétés physico-chimiques du système. L'augmentation de la viscosité du système change aussi la diffusion et la mobilité des ions, ce qui modifie par conséquent la conductivité ionique. Ces phénomènes modifient les propriétés diélectrique du matériau et diminuent les valeurs du facteur pertes ε'' ainsi la conductivité ionique.

On peut distinguer trois zones :

- Zone I : en début de réaction, la viscosité du milieu réactionnel est peu élevée. La mobilité des entités ioniques n'est pas entravée par les forces de viscosité, c'est pourquoi les valeurs de conductivité sont relativement élevées. L'augmentation de conductivité observée est due à la mise en température du mélange qui devient plus fluide
- Zone II : au cours de la réaction, le réseau se constitue, il devient de plus en plus dense ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité, rendant de plus en plus difficile la mobilité des ions. Les valeurs de la conductivité ionique diminuent. La pente peut être reliée à la vitesse de la réaction. Plus la pente sera abrupte et plus la réaction sera rapide.
- Les sommets de ces pics sont décalés vers des temps d'autant plus courts que la température de l'isotherme est élevée (Figure 3). La fin de la réaction ou le ralentissement de la réaction causé par la consommation des réactifs se caractérise par une stabilisation de la conductivité ionique. Il faut noter que cette stabilisation intervient à des temps plus longs aux basses températures. Cela signifie que selon la température choisie pour suivre une réaction
- Cone III : elle correspond à la fin de réaction. La conductivité ionique reste constante.



(a)

Figure 3: évolution de la conductivité ionique en fonction du temps à différentes température pour un rapport stœchiométrique de 1 (a) basse température (b) haute température

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI080/these.pdf © [M. Dkier], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

La comparaison des caractérisations diélectriques des réactions isothermes à différentes température conduit à la superposition des courbes en fonction du temps de polymérisation présentées en (Figure 4). Compte tenu de l'absence d'effet de polarisation (stabilité thermique importante de l'allongeur de chaine : epoxy), le choix des courbes de conductivité ionique semble bien adapté pour décrire l'évolution de la polymérisation fonction du temps. L'ensemble de ces résultats confirme la validité des mesures des variations de la conductivité du système réactif jusqu'à la fin de la réaction de polymérisation, Nous avons pu voir sur la Figure 3 qu'au début de la réaction, nous assistions à une légère hausse de la conductivité ionique. Celle-ci est due à l'augmentation de la mobilité ionique durant la mise en température du mélange. Une fois la température stabilisée, la valeur de la conductivité chute suite au début de la réaction qui commence plus tardivement notamment à basse température [270-300°C].

Lorsque la réaction de polymérisation progresse avec l'augmentation de la température de l'isotherme, le maximum de la conductivité se déplace vers des temps de moins en moins élevés, l'interprétation d'un tel comportement trouve son origine dans les changements physico-chimiques qui en découlent, à savoir l'augmentation de la viscosité du milieu et par conséquence, la décroissance de la mobilité des ions. La température se stabilise en même temps que la conductivité ionique. Ces deux phénomènes sont liés et nous permettent donc d'avoir des renseignements sur le temps de remplissage ainsi que sur le temps de la réaction.

2) Conductivité ionique et degré d'avancement de la réaction

La similitude des courbes de résistivité et des courbes de conversion x en fonction du temps a conduit à introduire la nation d'indice de réaction $x\sigma$ pour analyser les résultats diélectriques en isothermes[7] :

Pour:
$$\alpha = \frac{\log \sigma - \log \sigma_0}{\log \sigma_\infty - \log \sigma_0}$$
(9)

Ou : σ_0 , σ , σ_{∞} sont respectivement la conductivités ioniques à l'état initial avant réaction, en cours de réaction et après réaction totale



Figure 4: évolution de la conductivité ionique et la viscosité dynamique en fonction du temps à 280°C pour un rapport stœchiométrique de 1 (b) conversion apparente en fonction du temps à différent température pour un rapport stoechiometrique de 1

On observe dans un premier temps une rapide augmentation de la conductivité ionique due l'introduction et fusion du mélange (Figure 4a) au niveau des capteurs, suivi d'une diminution de la conductivité assez rapidement notamment à haute température, accompagné d'une augmentation de viscosité liée essentiellement à la polymérisation. Les chutes de conductivité ionique sont attribuées à la réaction d'allongement de chaine entre le PA et l'Epoxy. Ils mettent en relief l'avancement de la réaction calculée à partir de l'équation. La conductivité se stabilise ensuite indiquant que la réaction est terminée.

Références :

[1] "DARCY.H Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Delmont Paris, 185."

[2] Q. T. Nguyen, "Analyse experimentale et numerique de la compaction des renforts fibreux," 2012.

[3] "ENDRUWEIT.A, MCGREGOR.B, LONG.AC, JOHNSON.MS Influence of the fabric architecture on the variations in experimentally determined in-plane permeability values Composites Science and Technology, September 2006, Vol.66(11-12), pp. 1778-1792."

[4] "LAINE.B Influence des déformations d'un renfort fibreux sur sa perméabilité : modélisations et expériences, thèse Laboratoire de Mécanique des Systèmes et des procédés PRISME 2008, 152 pages."

[5] "P.OUAGNE, J.BRÉARD Continuous transverse permeability of fibrous media Original Research Article Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, January 2010, Vol. 41(1), pp. 22-28."

[6] "BINETRUY.C Calcul et validation expérimentale de la perméabilité et prévision de l'imprégnation de tissus en moulage RTM, thèse de docteur à l'université des sciences et technologies de Lille, 1996, 192 pp.."

[7] "Day DR. Effects of stoichiometric mixing ratio on epoxy cure—a dielectric analysis. Polymer Engineering & Science. 1986;26:362-6."



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : DKIER

DATE de SOUTENANCE : 22/09/2017

Prénoms : Mohamed

TITRE : Etude rhéocinétique de polyamides HT / Application à la mise en forme de matériaux composites par des procédés réactifs

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI080

Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux

Spécialité : Matériaux Polymères

RESUME : Les travaux de cette thèse concernent l'étude et la modélisation rhéocinétique de systèmes chimiques réactifs à base de prépolymères PA haute température (PA-HT) pour la mise en forme de composites de hautes performances à base de matrice thermoplastique. Ils visent, plus particulièrement, le développement d'une métrologie adaptée pour le suivi de réactions très rapides sous hautes températures (supérieures à 275°C) et pouvant atteindre des degrés de conversions très élevés à des temps très courts. La viscosité du milieu atteint des valeurs supérieures à 10 Pa.s en moins d'une minute. L'intérêt d'une telle étude est double : i) l'optimisation du temps nécessaire pour injecter la matrice à l'intérieur du moule dans lequel est prédisposé un renfort fibreux. En effet, le contrôle du degré d'avancement d'un tel système thermoplastique est un paramètre critique de la mise en forme. Le but étant de garantir un degré optimum dans une pièce ; ii) une meilleure compréhension des relations structures-propriétés. Dans le cadre de ce travail, de nombreuses formulations prépolymère-allongeur de chaine ont été étudiées avec ou sans fibres de verre continues. Au vu de la forte réactivité du milieu, les moyens classiques de suivi de la réaction d'allongement ont montré leurs limites pour l'étude de ces systèmes complexes, notamment aux temps courts représentatifs de ceux pratiqués en tête d'injection et lors de l'imprégnation du renfort fibreux. A cet effet, des métrologies originales ont été développées consistant à coupler la rhéométrie, la spectroscopie infrarouge haute température et la diélectrométrie. Le but ultime étant de corréler la viscosité et l'évolution du taux de conversion dans le moule. Ensuite, une approche de modélisation rhéocinétique a été proposée pour pouvoir prédire in-situ l'évolution de la viscosité au cours du processus de la mise en forme et notamment aux temps courts. Cette chimie a ensuite été mise en situation dans un procédé de transfert instrumenté. Une fenêtre de mise en œuvre de composites PA-HT/FV a été obtenue. Enfin, les relations structure/ propriétés physiques, mécaniques et morphologiques des pièces composites obtenues ont été établies.

MOTS-CLÉS : Composites, PA haute température, Rhéocinétique,

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères-IMP

Direction de thèse : Abderrahim MAAZOUZ (Pr), khalid LAMNAWAR (MDC)

Président de jury :

Composition du jury :

MME NASSIET Valérie M. DELAUNAY Didier MME MICHAUD Véronique M. BOISSE Philippe M. GLOTIN Michel M. MAAZOUZ Abderrahim M. LAMNAWAR Khalid

Professeur des Universités Directeur de Recherche Professeure Associée Professeur des Universités Docteur Professeur des Universités Maître de Conférences ENIT Université de nantes EPFL INSA Lyon ARKEMA INSA Lyon INSA Lyon Rapporteure Rapporteur Examinatrice Examinateur Examinateur Directeur de thèse Co-encadrant