
Etude cinétique des systèmes réactifs PA-HT-allongeur de chaînes par les techniques usuelles de laboratoire

I) Etude de la réaction d'allongement des chaînes du prépolymère PA par la PBO.

1) Etude cinétique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les pré-mélanges ont été réalisés dans un réacteur suivant la méthode décrite au chapitre 2. Ces mélanges à différentes stoechiométries ont été effectués à 160 °C juste au pied de la fusion de la PBO sous agitation mécanique pour permettre un enrobage intime des poudres de prépolymères. Ces derniers sont à une température supérieure à leur température de transition vitreuse. Le mélangeage s'effectue avec un contrôle continu de la température et sous atmosphère inerte. Des prélèvements ont été réalisés directement et introduits dans des capsules plates de DSC spécialement prévues pour la présente étude.

(a) Etude en anisotherme

Des études par calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées en anisotherme dans le but d'établir la cinétique de réaction entre le prépolymère PA et l'allongeur de chaîne PBO. Nous avons choisi une rampe de 10 °C/min. La Figure 30 présente un exemple de résultats d'anisotherme sur des formulations PBO/PA-sc avec un rapport stoechiométrique de 1,3. Le premier passage permet de mettre en évidence trois transitions. La première, à 100 °C, est un saut de capacité calorifique associée à la transition vitreuse du prépolymère PA, suivi de deux pics endothermiques caractérisant respectivement la fusion de la PBO à 150 °C et celui de la phase PA (270 °C à 275 °C). Il est à noter que cette dernière est un peu plus élevée par rapport à celle du prépolymère seul. Cependant, lors du deuxième passage (courbe en rouge), nous observons un saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse à 115 °C qui est désormais une signature de la présence de chaînes de PA plus cohésives. Cette transition témoigne de la réaction d'allongement de chaîne. Ensuite, on observe un double pic endothermique caractérisant la fusion du PA formé. Lors du premier passage (Figure 30), on observe une différence de ligne de base. En effet, le pic exothermique de la réaction d'allongement de chaîne se chevauche avec le pic endothermique de la fusion de la partie cristalline du polyamide. On rencontre une difficulté à séparer l'exotherme lié à la réaction chimique et l'endotherme lié à la fusion de la phase cristalline du prépolymère vu que les deux phénomènes ont lieu dans la même plage de température. Il apparaît alors que la DSC est inopérante pour le suivi cinétique de la réaction d'allongement de chaîne entre le PA et la PBO. Après la réaction chimique, on observe la présence d'un double pic de fusion qui peut être expliqué par la présence de différentes tailles de cristaux. Cette hypothèse ne sera pas vérifiée durant ce travail puisque ce n'est pas le but de l'étude.

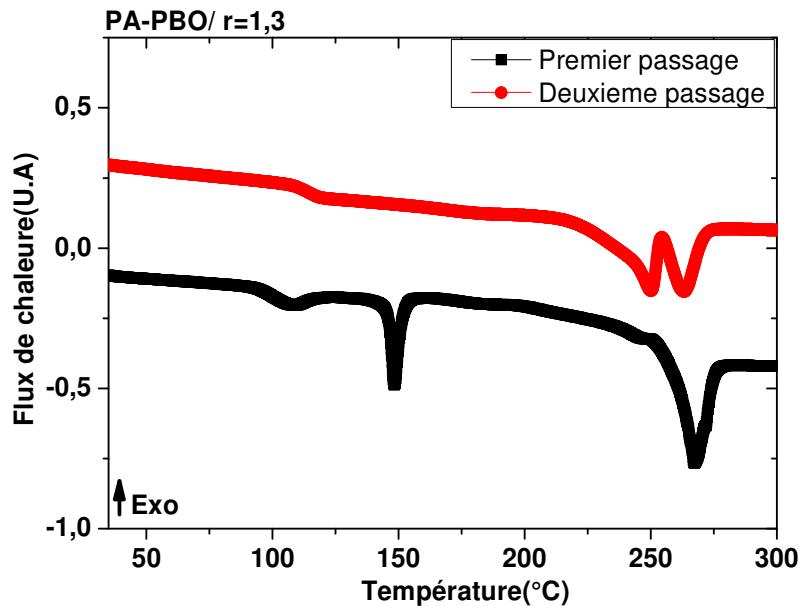


Figure 30: Thermogramme DSC d'un mélange pré-polymère PA-sc et de l'allongeur de chaîne PBO (courbe en noir pour le premier passage et en rouge pour le deuxième scan).

(b) Evolution de la Tg en fonction du temps de la réaction et à différentes températures

Des systèmes réactifs à base de PBO/PA ($r=1,3$) ont été soumis à des températures isothermes dans un intervalle [260-300 °C]. La température de transition vitreuse a été déterminée pour une température d'isotherme et à différents temps de réactions chimiques. Le Tableau 8 récapitule les Tg d'un échantillon réagi à 280 °C et à différents temps de réaction. La température de transition vitreuse augmente avec le temps. Ce phénomène montre que malgré que la réaction est très rapide, elle n'est pas complète aux temps courts (2 et 4 minutes). Par ailleurs, on observe que la Tg augmente sensiblement avec le temps de la réaction. Ce phénomène sera discuté ultérieurement en se basant soit sur l'avancement de la réaction, soit sur la génération d'un édifice moléculaire réduisant la mobilité moléculaire dans la zone de Tg.

Tableau 8: Tableau récapitulatif des valeurs de la transition vitreuse pour un rapport stœchiométrique de 1,3 pour des formulations PBO/PA-sc à 280 °C durant différents temps de réaction.

Tg, prépolymère Sc 100 °C	Temps de réaction (min)	2	4	6	10	20
	Tg (°C)	102	104	107	110	115

Par ailleurs, le Tableau 9 récapitule les Tg des matériaux obtenus après 2 minutes de réaction en isotherme pour des températures variables, allant de 260 à 300 °C (Figure 31). La température de transition vitreuse des matériaux ainsi formés augmente avec la température de l'isotherme. Il est important de noter que les Tg obtenues sont relativement importantes et

confirment à leur tour le potentiel important de ces formulations pour répondre au cahier des charges du projet.

Tableau 9: Tableau récapitulatif des valeurs de la transition vitreuse pour un rapport stœchiométrique de 1,3 pour des formulations PBO/PA-sc (de 260 à 280 °C) soumises à des isothermes de 2 min.

Tg, prépolymère Sc 100 °C	T-isotherme (°C)	260	270	280	290	300
	Tg (°C)	101	101	102	104	105

Ces résultats confirment l'importance de maîtriser la cinétique de réaction de ces systèmes et dénote la signature d'une forme réactive du milieu.

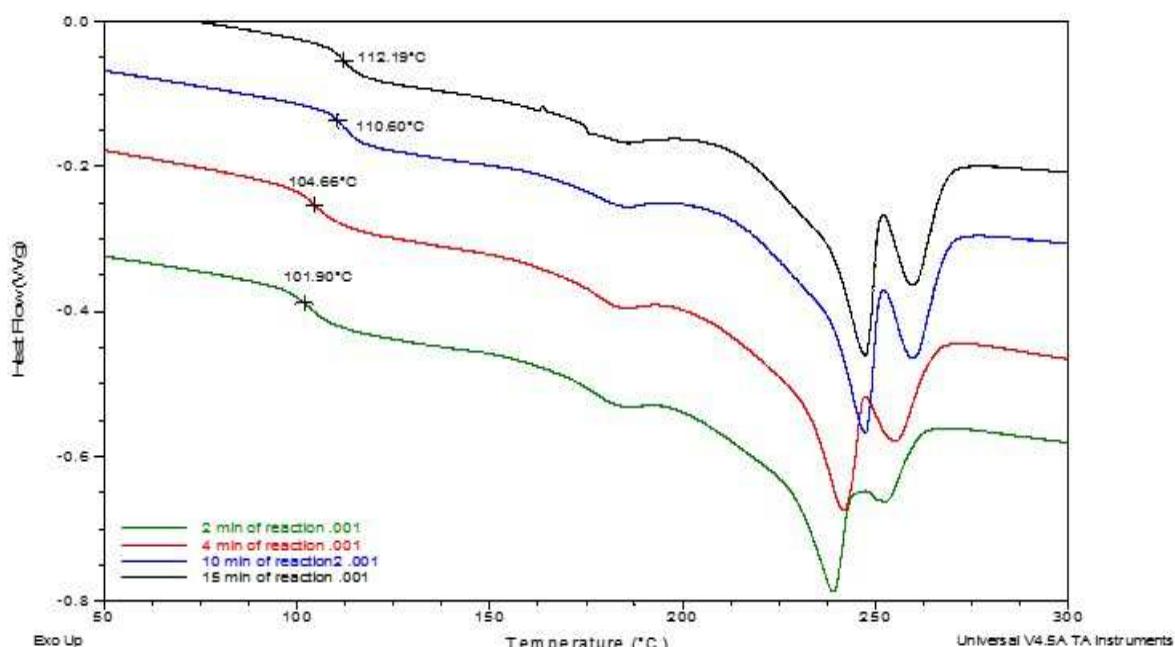


Figure 31: Exemple de comparaison des deuxièmes scans dynamiques en balayage de température sur un système, prépolymère PBO/PA à $r=1,3$ suite à différents temps de réaction à 280 °C.

2) Modélisation cinétique par calorimétrie en isotherme :

L'étude préliminaire en DSC du système réactif montre l'existence d'une réaction chimique rapide dont l'exotherme se chevauche avec l'endotherme de la fusion du PA-sc, rendant difficile l'exploitation des résultats pour l'étude cinétique. Pour pallier ce phénomène, nous avons choisi d'étudier la cinétique d'un système réactif à base de PBO mais cette fois avec le même PA amorphe. On peut ainsi avoir une plage de température de

l'étude allant de 200 °C à 300 °C. La température de transition vitreuse du PA amorphe est de l'ordre de 85 °C. Il pourrait s'agir alors d'un système modèle pour une étude cinétique.

Des études isothermes ont été réalisées sur les différentes formulations en utilisant des grandes capsules hermétiques. Le calcul de l'enthalpie, qui s'exprime en W/g, est régi par l'équation suivante :

$$H(t) = \int_{t_i}^t Q dt \quad (10)$$

Avec $H(t)$ est l'enthalpie, Q est la quantité de chaleur.

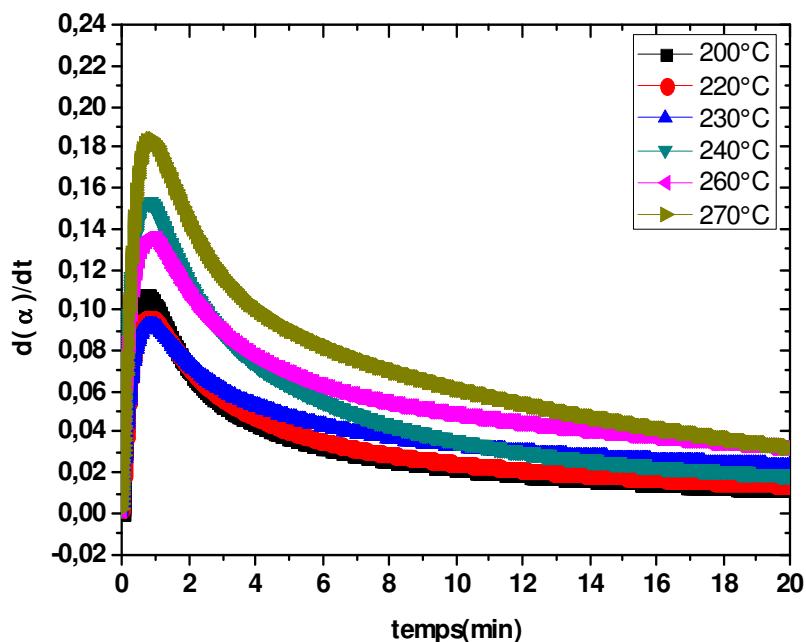
Dans le cas d'un système réactif, l'avancement de la réaction est mesuré en intégrant l'aire du pic exothermique. Le degré de réaction, qui varie entre 0 et 100%, généralement noté α , est obtenu à partir de l'équation 11 :

$$\alpha(t) = \frac{1}{H_{tot}} \int_{t_i}^t H(t) dt \quad (11)$$

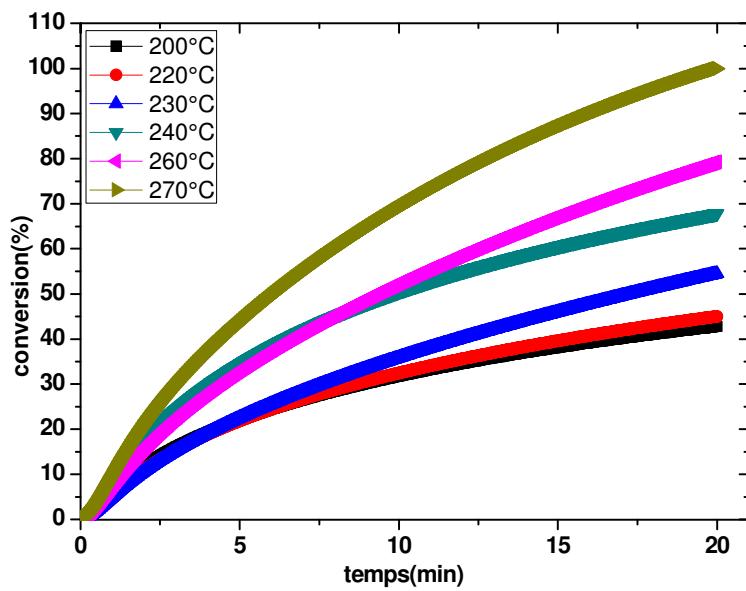
Avec H_{tot} est l'enthalpie total de la réaction.

La Figure 32(a) représente l'évolution de la vitesse de réaction (α) en fonction de la durée d'isotherme pour un système PA-am/PBO. Le maximum de vitesse n'apparaît que peu de temps après le début de l'essai. Ce qui met en évidence la cinétique rapide de la réaction. Celle-ci est d'autant plus rapide que la température est élevée. D'une manière générale, les vitesses de réaction présentent un maximum vers 1 min. Ainsi, les évolutions du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps sont reportées sur la Figure 32(b). Nous montrons ainsi que le maximum de vitesses de réaction sont obtenus à partir d'un degré d'avancement d'environ 10%. Cette valeur est à relier à la cinétique rapide de notre réaction. Les vitesses deviennent très faibles en raison de la diminution du nombre de fonctions libres et un contrôle de la réaction par la diffusion au vu de l'augmentation de la viscosité. Il s'agit alors d'une cinétique de polyaddition d'ordre 2 qui devient contrôlée par la diffusion.

La Figure 32(b) montre aussi que pour chaque isotherme la valeur de α se stabilise autour d'une valeur limite en fin d'essai. Cette valeur symbolise l'avancement de la réaction à une température donnée. Cette valeur augmente avec la température. Ce n'est qu'à partir de 270 °C qu'on atteint des taux d'avancement relativement important avoisinant 80%. Ainsi l'isotherme effectué à 270 °C provoque une réaction quasi-totale pour une durée expérimentale d'environ 20 minutes, alors qu'à ce moment-là, l'échantillon soumis à une température de 200 °C n'atteint que 40% de réaction environ.



(a)



(b)

Figure 32: (a) Exemple de l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps; (b) évolution du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps pour différentes températures d'isotherme et une formulation PBO/PA-am à un rapport stœchiométrique de 1,3.

➤ Modélisation cinétique de la réaction PA/PBO

En se basant sur les données isothermes obtenues par DSC, une première approche utilisant un algorithme spécifique d'identification et d'optimisation des paramètres a été mise en place en vue de sélectionner le modèle le mieux adapté pour notre système.

(a) Modèle d'ordre n

L'expression simple de ce modèle suppose que la réaction COOH/Oxazoline peut être représentée par une seule réaction. Autrement dit entre un groupement acide et un groupement oxazoline. De plus, aucune considération n'est faite sur l'aspect catalytique ou autocatalytique potentiel de la réaction. L'expression du modèle d'ordre n est présentée par l'équation 12 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (12)$$

n représente l'ordre de la réaction et k est la constante de réaction obéissant à une loi de type Arrhenius (équation 13):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

Ea et R représentent respectivement l'énergie d'activation (J/mol) de la réaction et la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), alors que K₀ est une constante dépendante de la fréquence de collision entre les groupements réactifs. Cependant, l'efficacité du modèle reste restreinte comme le décrit la Figure 33. En effet, à une température donnée, le modèle présente un maximum de vitesse pour un degré de réaction nul, avec une diminution pour des valeurs croissantes de α . Cela n'est pas vrai pour un système COOH/ Oxazoline. Ce n'est donc pas le modèle le plus approprié et ne reflète désormais pas une physique réaliste d'autant plus qu'on utilise un paramètre d'ajustement.

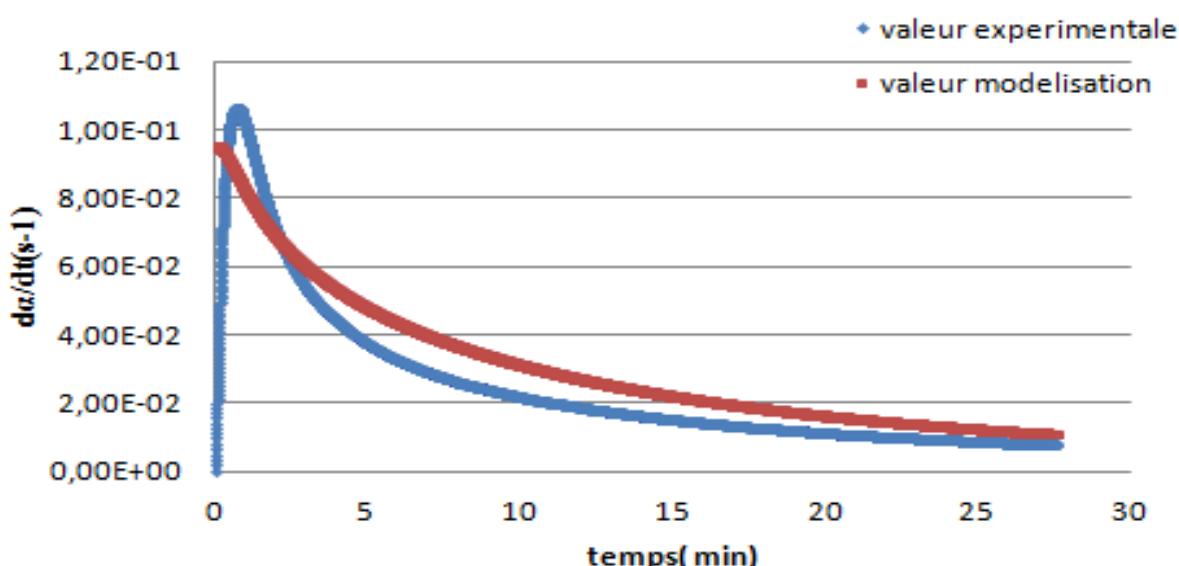


Figure 33: Confrontation expérimentation/modélisation d'ordre n de la cinétique isotherme de la réaction Acide/oxazoline dans le système PBO/PA-am à T= 240 °C, n=0,92.

(b) Modèle de Kamal Sourour

Parmi les modèles dit phénoménologiques, le plus courant est celui de Kamal et Sourour [121] (ou dit auto-catalytique) qui se base sur un modèle cinétique d'ordre n. Ces auteurs supposent donc un mécanisme basé sur des réactions catalysées et auto-catalysées, décrites dans l'équation 14 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (14)$$

avec n et m étant les ordres partiels de réaction. Les valeurs des constantes de réaction k1 et de k2 s'exprimant ainsi (équation 15) :

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

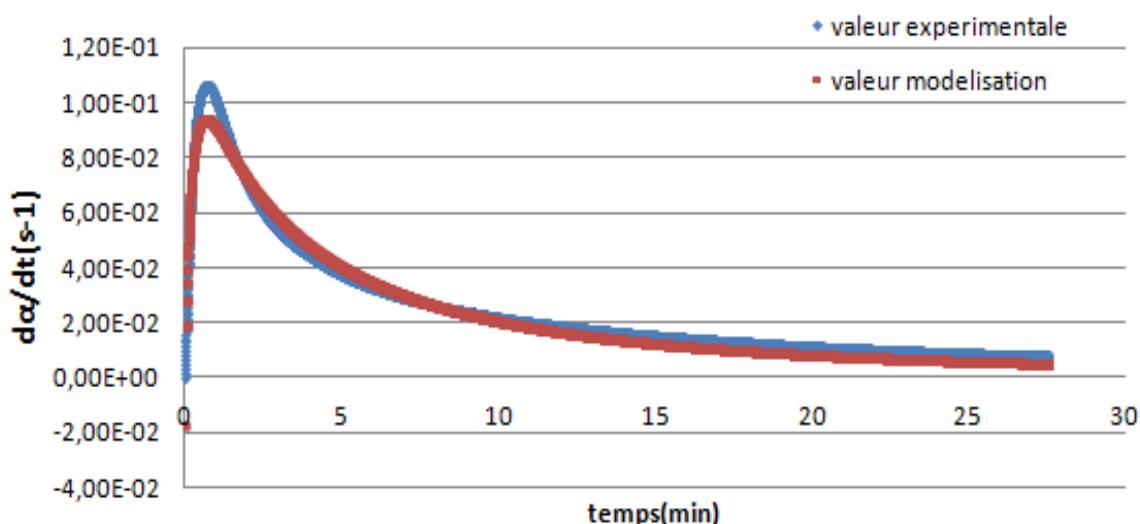


Figure 34: Confrontation expérimentation/modélisation par le modèle kamal et Sourour de la cinétique isotherme de la réaction Acide/oxazoline dans le système PA-am/PBO à T= 240 °C, n=1,24 ;m = 0,54.

L'allure des courbes de modélisation de la Figure 34 est satisfaisante en comparaison avec les données expérimentales. Le maximum de vitesse de réaction se situe idéalement à partir des degrés d'avancement proches de 10% et s'atténuent correctement pour les temps longs. Parmi les différents modèles cinétiques utilisés pour la modélisation de la polymérisation, le modèle de Kamal et Sourour présente les meilleurs résultats au vu qu'on utilise deux paramètres ajustables.

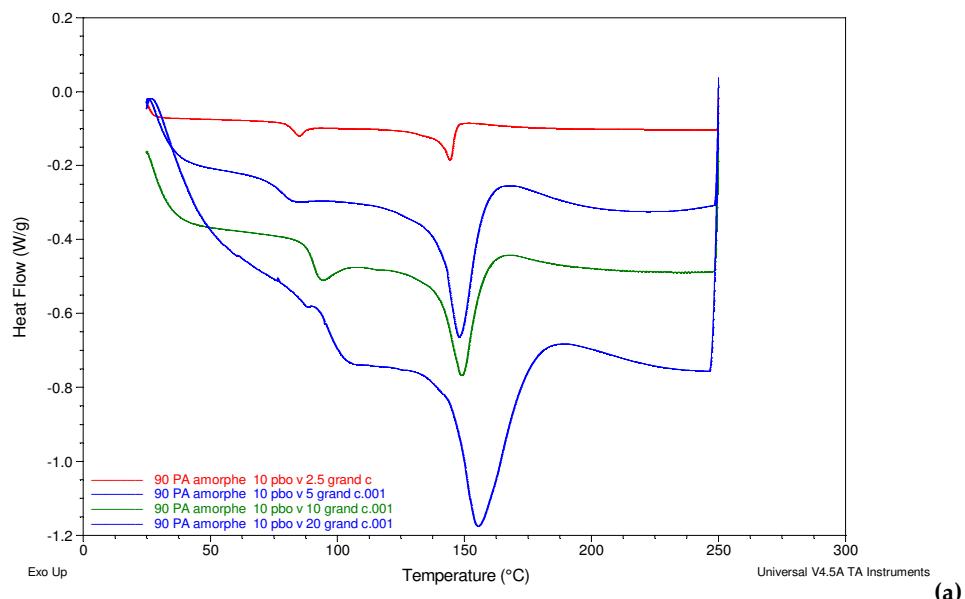
3) Caractérisations anisothermes

Des études par DSC ont été également réalisées à différentes vitesses en anisotherme et avec les mêmes capsules utilisées précédemment. Nous avons choisi des rampes s'étalant

de 2 à 20 °C/mn. Les différentes méthodes utilisées dans le cadre de nos travaux sont la méthode de Friedman, la méthode d’Ozawa, Flynn et Wall et la méthode de Kissinger (équation 16). Ces méthodes donnent les mêmes évolutions d’énergie d’activation [4]. Des écarts de valeur existent néanmoins, bien qu’ils ne soient pas très importants. La Figure 35(a) présente un exemple de résultats d’anisotherme sur des formulations PBO/PA-am à un rapport stœchiométrique 1,3 pour des vitesses de chauffe allant de 2,5 à 20°/min. En utilisant la méthode de Kissinger, nous avons obtenu une valeur d’énergie d’activation de la réaction de 81 kJ/mol. Ces résultats sont en accord avec le schéma réactionnel déjà proposé par chalamet et al [74], Alain Fradet et al, [76].

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tp^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right) - \frac{Ea}{R} \quad (16)$$

avec, Tp : la température de pic, β : la vitesse de chauffe, A :une constante dite facteur exponentiel, Ea :l’énergie d’activation. R : est la constante des gaz parfaits.



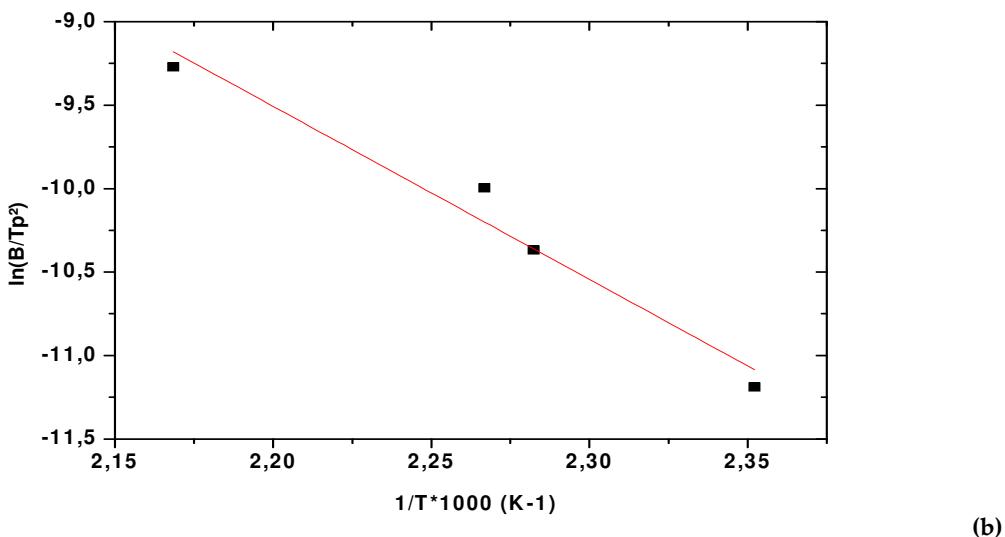


Figure 35 : (a)exemple de résultats donnant le flux de chaleur en fonction de température en anisotherme à différentes vitesses allant de 2,5 à 20 °C/min d'une formulation PBO/PA-am à $r=1,3$; (b) courbe donnant l'évolution du temps de demi de réaction en fonction de la température pour la détermination de l'énergie d'activation selon la méthode de Kisinger (E_a obtenue est de 81 kJ/mol).

En somme et malgré leur potentiel, les études réalisées par calorimétrie ne permettent pas de faire une étude significative de la cinétique, vue la rapidité de la réaction à étudier. La principale difficulté rencontrée est de déconvoluer l'endotherme de la fusion du prépolymère et l'exotherme de la réaction.

II) Etude rhéocinétique

1) Influence du temps et de la température

Le suivi rhéologique a été mené sur le PA lors de sa polymérisation est présenté dans la Figure 36 pour trois températures de réaction. Au début de la réaction, la viscosité initiale est très faible. Elle est de l'ordre de 4 Pa.s suivant la température de consigne. La viscosité montre une évolution strictement croissante dans tout le domaine de processabilité. On remarque deux zones bien distinctes. La première zone concerne la mise en route de la manipulation (temps d'introduction d'échantillons et de mise en contact suivie du temps d'acquisition du premier point). La seconde zone concerne la croissance de la viscosité du mélange à cause de la réaction.

D'après la Figure 36 où nous pouvons suivre l'évolution de la viscosité (η^*) au cours de la réaction pour un rapport stœchiométrique de 1,3, il est possible d'observer deux évolutions :

- ❖ au début de la réaction, le module de viscosité η^* est supérieur au module PA-sc non réagi. Dans un temps (inférieur à 2min), η^* entame une montée assez prononcée pour atteindre une valeur de (180 Pa.s) supérieure à celle du prépolymère seul,
- ❖ vers la fin de la transformation, η^* se stabilise vers un pseudo-plateau quelle que soit la température d'étude indiquant la fin de la réaction.

Ces phénomènes ont été observés pour toutes les températures de réaction testées, dans la plage [280-300 °C]. Par contre, les températures élevées entraînent principalement l'évaporation de la PBO et des réactions de dégradation. Celle-ci se manifestent par des instabilités prononcées de la viscosité notamment aux temps longs. La Figure 36 montre l'allure de la viscosité d'un échantillon maintenu à 300 °C pendant 20 minutes. En effet, la viscosité du mélange décroît à 300 °C vers les temps long (900 sec). Ce qui signifie qu'une dégradation thermique est responsable de cette manifestation.

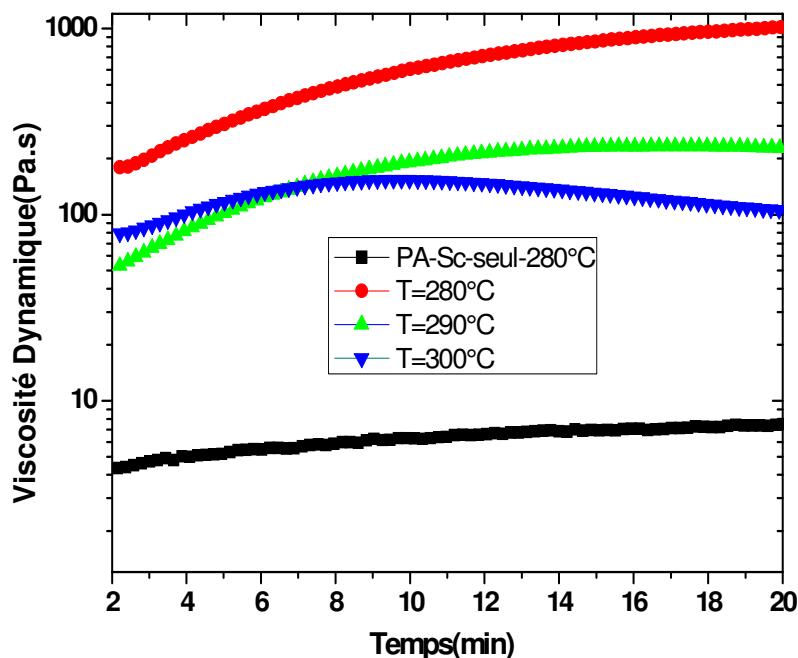


Figure 36: Evolution du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps à différentes températures pour le système PBO/PA-sc avec un rapport stœchiométrique de 1,3. (Pulsion de fréquence de 1 rad/s, déformation imposée de 5%).

En outre, on constate une évolution rapide du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps pour une formulation PBO/PA-sc($r=1,3$) à différentes températures allant de 280 °C à 300 °C. Le temps de la stabilisation en température et par conséquent la fiabilité des mesures est optimisé à 1 min et demi. Par précaution, nous prenons les résultats enregistrés en isothermes qu'au bout de 2 min. Pour mieux illustrer cette évolution rhéocinétique, la Figure 37 présente l'évolution de la viscosité relative

$(\eta^*(t)/\eta^*(t=0))$. Nous pouvons noter une montée du module de la viscosité dynamique complexe avec le temps et ceci quelle que soit la température. La vitesse de montée est de moins en moins importante avec la température jusqu'à 300 °C. Cette augmentation est désormais la signature de la réaction entre les bouts de chaînes acides du prépolymère et les fonctions oxazoline de la PBO. Au vu de ces évolutions cinétiques, deux zones distinctes peuvent être également décrites en fonction du temps : (i) une cinétique rapide aux temps courts et (ii) une montée en viscosité moins accentuée aux temps longs jusqu'à atteindre un pseudo plateau. En revanche, la montée de la viscosité à 300 °C est altérée par le problème d'évaporation de la PBO. La vitesse de réaction est ainsi atténuée à cette température. Le Tableau 10 regroupe les résultats obtenus des modules de viscosités dynamique pour les trois températures de l'étude. Au bout de 20 min de réaction, le module de la viscosité dynamique complexe atteint est d'environ 1000 Pa.s. Il est également à noter qu'à 2 min de temps de séjour, le module de viscosité dynamique complexe est d'ores et déjà très supérieur à celui du PA-sc seul à la même température (280 °C par exemple). Ceci confirme qu'à des temps plus courts (<2min), la viscosité du milieu réactionnel augmente d'une manière très significative pour atteindre une valeur de 180 Pa.s à 280 °C et de 60 Pa.s à 290 °C par exemple. Ceci confirme encore une fois que la réaction est quasiment instantanée à hautes températures entre le PA-sc et la PBO. Cette constatation sera confortée par les mesures de masses molaires et la détermination des taux d'avancement de la réaction par titration qui seront présentées ultérieurement. Ainsi, l'augmentation de viscosité est d'autant plus brutale dans les deux premières minutes. Une augmentation de la masse molaire va de pair avec une hausse de la viscosité.

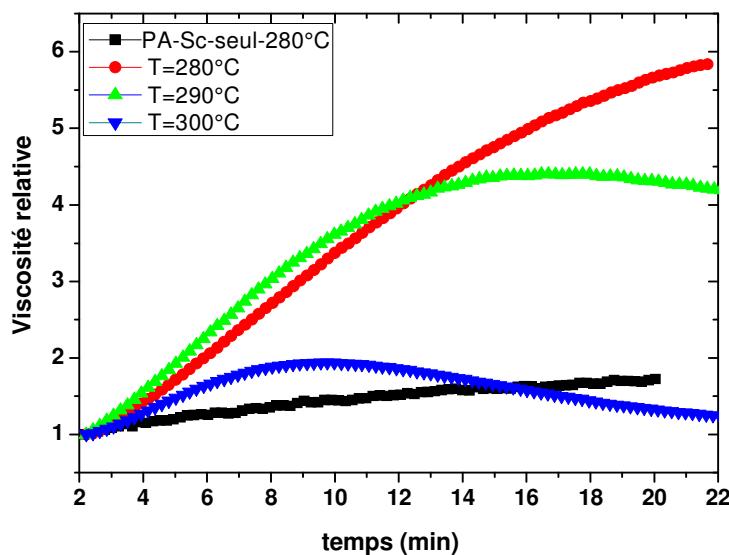


Figure 37: Evolution du module de la viscosité dynamique complexe relatif en fonction du temps à différentes températures pour le système PBO/PA-sc avec un rapport stœchiométrique de 1,3. (Pulsation de fréquence de 1 rad/s, déformation imposée de 5%).

Tableau 10: Tableau récapitulatif des modules de la viscosité dynamique complexe à différents temps de réaction et à 280, 290 et 300 °C pour un rapport stœchiométrique de 1,3(PBO/PA(sc)).

Matériaux	Viscosité (Pa.s) à 1 rad/s		
	T=280 °C	T=290 °C	T=300 °C
PA-sc seul	2,5	2	1,8
r=1,34 (t=2min)	180	60	80
r=1,34(20 min)	1000	230	150

2) Influence du rapport stœchiométrique

L'analyse rhéologique des formulations à différents rapports stœchiométriques va permettre d'élucider l'importance des différents paramètres influençant la viscosité de la réaction. L'objectif est d'étudier l'influence de la formulation (rapport stœchiométrique) sur le comportement rhéologique. On peut constater sur la Figure 38 et Figure 39 que le temps de début de réaction est dépendant du rapport stœchiométrique. En effet, il apparaît qu'en présence de la PBO à un rapport stœchiométrique de 1, la réaction de polymérisation est moins importante en comparaison avec celui de 1,3. En revanche, on remarque que le rapport stœchiométrique r de 2,2 se distingue des autres rapports à travers l'évolution de la viscosité en fonction du temps. En effet, ajouter de la PBO pour atteindre un rapport stœchiométrique de 2,2 permet une augmentation moins conséquente de la viscosité ce qui correspond à une différence d'avancement de réaction. Néanmoins, on remarque que le temps d'inhibition est moins important par rapport au système formulé de 1,3. Ce gain de temps d'augmentation de viscosité est observable quel que soit la température de l'étude. Enfin, nous avons vu que la détermination des viscosités initiales n'est pas évidente. Elle est imprécise à cause de la mise en température de la formulation en compétition avec le début de la réaction.

Il découle de cette étude que la polymérisation par allongement de chaîne (PBO) du prépolymère PA est bien sensible aux paramètres procédés (temps, températures et rapport stœchiométrique). De ce fait, la polymérisation du PA devrait être réalisée sous des conditions optimales en présence de la PBO comme allongeur de chaîne.

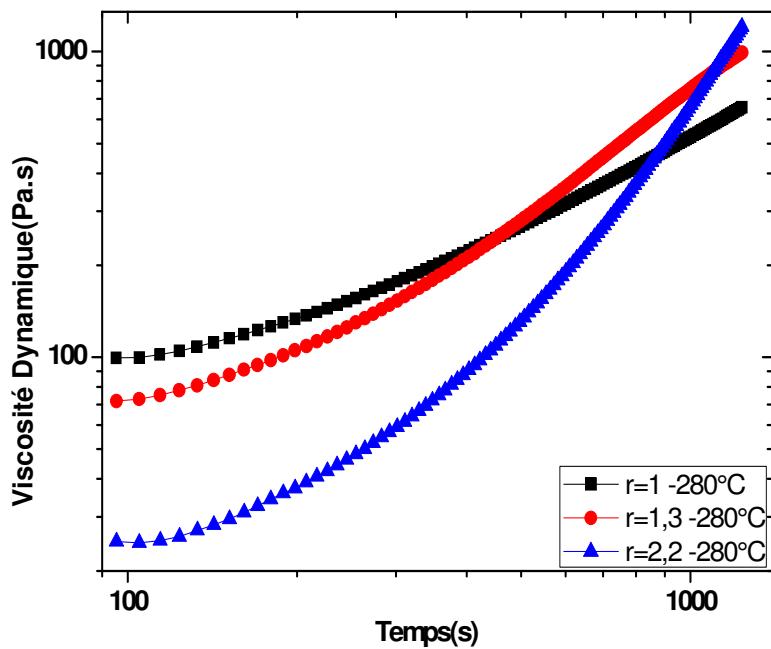


Figure 38: Evolution du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps à différentes températures pour le système PBO/PA-sc à des rapports stœchiométriques de [1 ;1,3 ;2,2]. (Pulsation de fréquence de 1 rad/s, déformation imposée de 5% à 280 °C).

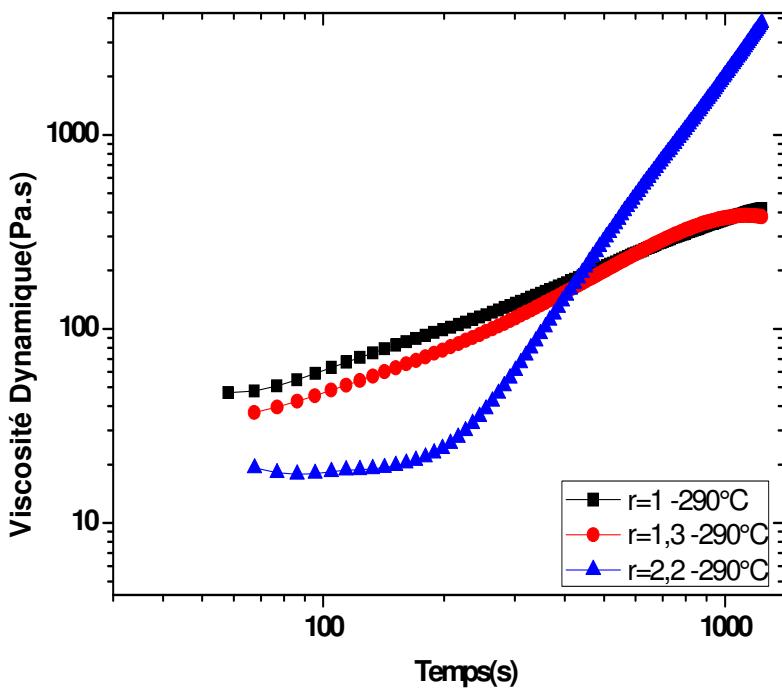


Figure 39: Evolution du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps à différentes températures pour le système PBO/PA-sc à des rapports stœchiométriques de [1 ;1,3 ;2,2]. (Pulsation de fréquence de 1 rad/s, déformation imposée de 5%) à 290 °C).

3) Suivi du couple en extrusion réactive

Plusieurs formulations à base de PBO/PA-sc de différents rapports stœchiométriques (1 ; 1,3, 2,2) ont été préparées au moyen d'une micro-extrudeuse bi-vis en mode co-rotatif (Minilab- Thermofischer). L'objectif est de suivre le couple lors de la réaction en fonction du temps. Le mode opératoire ainsi que les conditions expérimentales (vitesse de rotation, temps de séjour et le moyen d'introduction des réactifs) sont développés dans le chapitre 2. Ainsi, une étude de l'influence de la température et du rapport stœchiométrique sur l'évolution du couple et par conséquent sur le processus de la réaction chimique a été investie.

La Figure 40 montre l'évolution du couple en fonction du temps dans une plage de températures allant de 280 °C à 300 °C pour une formulation PBO/PA-sc ayant un rapport stœchiométrique de 1,3. Contrairement au prépolymère, la montée instantanée du couple traduit la signature de la réaction entre les fonctions oxazolines et les terminaisons acides du prépolymère comme ça été décrit dans le mécanisme réactionnel. Les résultats sont donnés aussi en couples relatifs pour plus de clarté. Il est important de noter également que l'excès de l'oxazoline provoque une montée de couple plus prononcée que celle d'un mélange ayant une stœchiométrie égale à 1 (Figure 41). En outre, une chute de couple est observée aux temps longs à la température de 300 °C. Ceci peut être dû à un phénomène de dégradation oxydative et thermique des PA formés, malgré l'inertage lors de l'élaboration des mélanges par extrusion bivis.

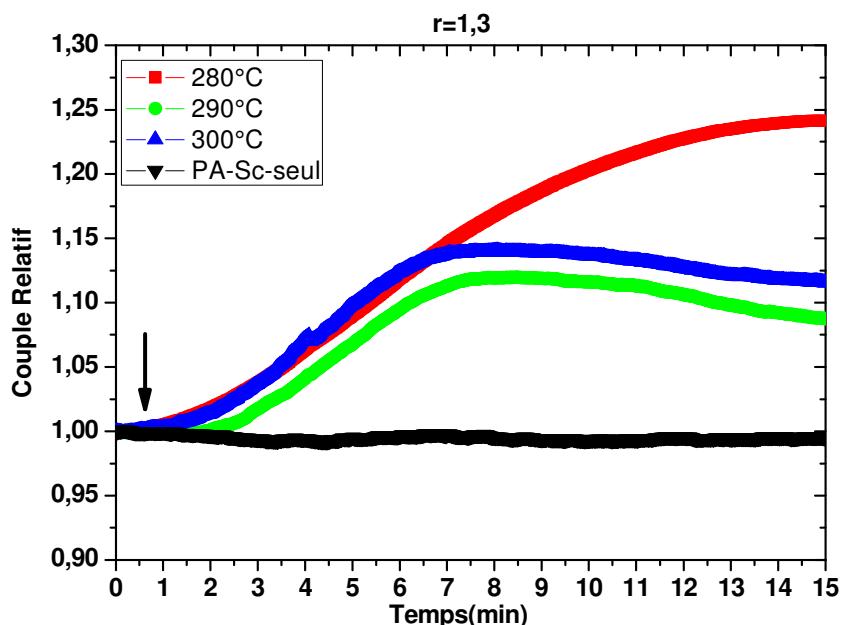


Figure 40: Evolution du couple relatif d'extrusion ($C(t)/C(t=0)$) en fonction du temps à différentes températures allant de 280 °C à 300 °C pour des formulations PBO/PA-sc ayant un rapport stœchiométrique de 1,3. Le moment de l'ajout de la PBO est indiqué par une flèche.

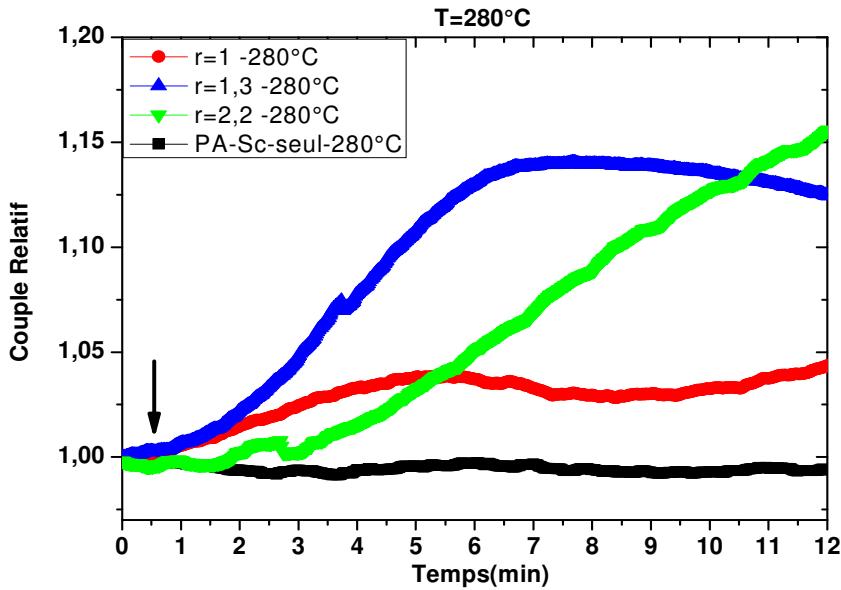


Figure 41: Evolution du couple relatif d'extrusion ($C(t)/C(t=0)$) en fonction du temps à $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des formulations PBO/PA-sc à des rapports stœchiométriques ($r=1; r=1,3; r=2,2$). Le moment de l'ajout de la PBO est indiqué par une flèche.

Dans le cas d'un système équimolaire, l'augmentation de couple est moins marquée et ne représente pas des seuils de couples importants. Ceci peut être expliqué d'une évaporation importante de la PBO notamment à haute température et la perte de la stœchiométrie. L'excès de la PBO permet d'y remédier sans passer à l'extrême. A cet effet, la montée instantanée du couple est moins conséquente pour un rapport stœchiométrique de 2,2. Ce phénomène va être détaillé par la suite. Le rapport de 1,3 semble être le plus adéquat au vu des évolutions de couples. En somme, la bisoxazoline en meta choisie comme allongeur de chaîne du PA est très réactive vis-à-vis les fonctions acides dans les conditions de mise en œuvre utilisées. Ainsi, la forte réactivité des fonctions oxazoline avec des acide a été souvent évoquée dans la littérature et dans le chapitre précédent [75], [77].

4) Titrations de fonctions acide

Différentes formulations à base de PA-sc (ou PA-am) et PBO de différentes stœchiométries ont été préparés par extrusion réactive à différentes températures équivalentes à celles du procédé d'injection réactif. Des prélèvements ont été effectués à différents temps de réaction. Les analyses physicochimiques en titration ont été effectuées dans un mélange de solvant composé de 77% de trifluoroéthanol et de 23% chloroforme. Cette technique consiste à doser en retour les bouts de chaînes acides ayant réagi pendant un certain temps à une température et stœchiométrie données. Les échantillons prélevés sont trempés dans l'azote liquide pour éviter tout phénomène de post-réaction. Ces travaux sont de première nécessité pour l'étude de ces systèmes en vue d'établir un modèle rhéocinétique.

(a) Influence de la température de polymérisation sur le taux d'avancement de la réaction

Pour la clarté du message de ce manuscrit, nous avons choisi de présenter les résultats d'un système modèle à base PBO/PA-am avec un rapport stœchiométrique de 1,3. Ce système nous permet de travailler à basses températures pour mieux cerner la cinétique réactionnelle. A titre d'illustration, la Figure 42 présente l'évolution de l'indice d'acide des échantillons prélevés à différents temps et à trois températures de réaction lors de l'extrusion. A cet égard, on a procédé ensuite au dosage des fonctions résiduelles d'acide qui n'ont pas été consommées par les fonctions réactives d'oxazolines. Le protocole expérimental utilisé est développé en annexe. Les valeurs d'indice d'acide mesurées nous ont permis d'avoir les taux de conversion en fonction du temps utilisant l'équation 17 :

$$x = \frac{[C]_i - [C]_t}{[C]_i} \quad (17)$$

avec « x » est le taux d'avancement de la réaction, $[C]_i$ présente la concentration initiale et $[C]_t$ est la concentration à l'instant t.

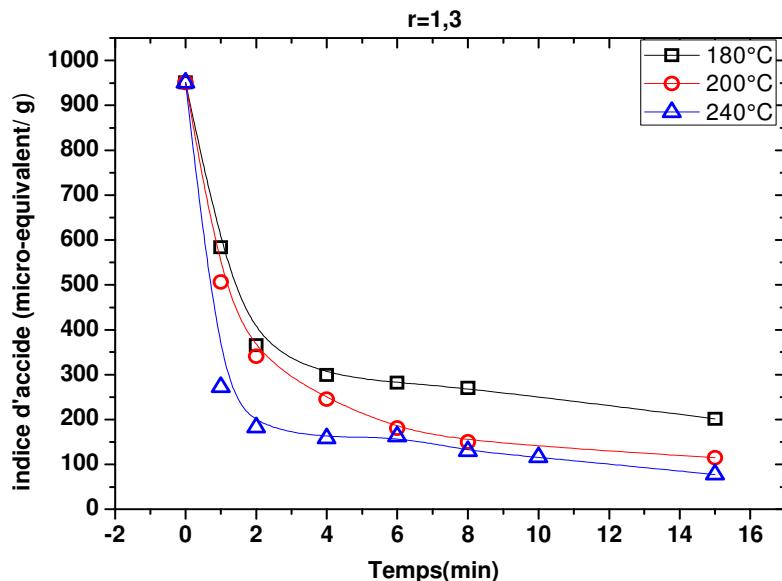


Figure 42: Evolution de l'indice d'acide des échantillons recueillis à différents temps et températures de réaction pour une formulation PBO/PA-am ayant un rapport stœchiométrique de 1,3 (donc excès de PBO).

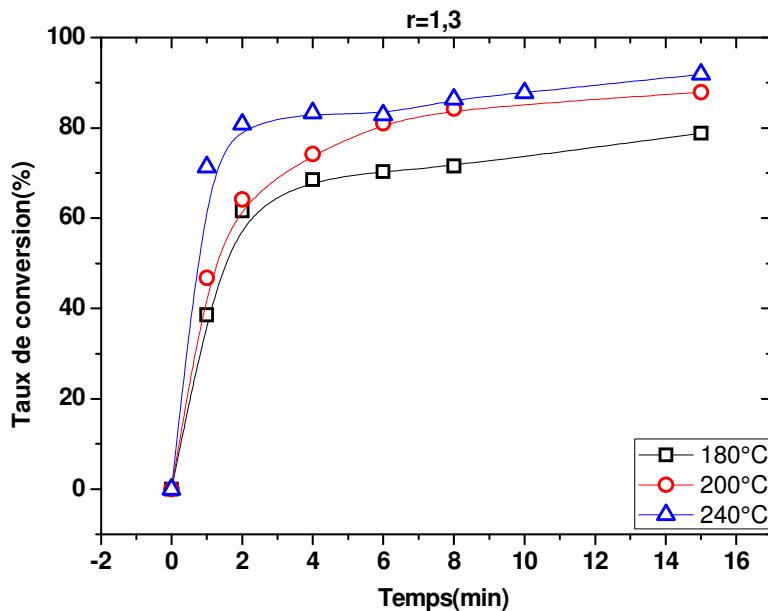


Figure 43: Evolution des taux d'avancement de la réaction en fonction du temps à différentes températures de réaction pour le système PBO/PA-am pour une formulation ayant un rapport stœchiométrique de 1,3.

Les évolutions des taux de conversion en fonction du temps pour ces trois températures sont reportées sur la Figure 43. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons confirmer que la réaction démarre dès la fusion de la PBO et elle est relativement active avant la fusion de PA-sc (280 °C). En effet, on atteint 60% d'avancement au bout de 2 min de réaction à 180 °C. Plus la température de l'isotherme augmente, plus la réactivité du milieu est accentuée. En effet, la réaction est quasiment instantanée dès 240 °C et atteint un taux d'avancement de 80% au bout de 2 min. En revanche, ce taux se situe à des valeurs sensiblement inférieures pour des températures plus basses et à des temps plus longs marquant par conséquent la thermodépendance de cette cinétique. La présente étude par titration montre également un ralentissement significatif de l'avancement de la réaction au-delà de 2 min. L'évolution du taux de conversion est devenue plus faible que la réaction semble être stoppée ou ralentie pour atteindre un taux de conversion maximale de 85%. Ce qui signifie qu'on n'atteint pas les 100% de réaction avec un tel système. Ainsi, la montée drastique en viscosité peut être un facteur ralentissant la diffusion des unités réactives notamment aux temps longs.

(b) Etude de l'influence de la stœchiométrie sur l'avancement de la réaction

La Figure 44 présente un récapitulatif de l'évolution du taux d'avancement de la réaction à 240 °C en fonction du temps pour un système modèle PBO/PA-am pour les trois rapports stœchiométriques ($r= 1 ; 1,3$ et $2,2$). A l'instar des travaux sur l'influence de la stœchiométrie sur les couples d'extrusion, les résultats obtenus démontrent clairement que les taux de conversion sont plus faibles pour un système équimolaire comparés à ceux présentant un excès de PBO. Le système ayant un rapport stœchiométrique équivalant à 1,3

présente désormais le taux de conversion le plus élevé à cette température. Au bout de deux minutes, les taux d'avancement de la réaction présentent des amplitudes aux plateaux à 60% pour un système initialement équimolaire et contrairement 80% pour un rapport de 1,3. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'évaporation d'une partie de la PBO provoquant par conséquent une baisse des rapports stœchiométriques initiaux. Au vu des pentes des courbes du taux de conversion en fonction du temps, la vitesse de réaction semble être la même pour les deux rapports stœchiométriques étudiés (1 et 1,3). En revanche, un léger excès de PBO semble favoriser plus de consommation des fonctions acides du prépolymère et par conséquent un taux de conversion plus élevé aux temps longs. Cependant, la cinétique globale semble à priori différente avec un sur-excès de la PBO pour un rapport stœchiométrique 2,2. En effet, le taux de conversion est très inférieur aux temps courts en comparaison avec les autres systèmes ayant à 1 et 1,3. Ce constat a été d'ores et déjà validé par l'évolution du module de viscosité dynamique. En revanche, c'est qu'après huit minutes de réaction que l'excès de l'allongeur de chaîne semble être moteur pour atteindre des taux de conversion de 85% en favorisant éventuellement d'autres réactions secondaires qui seraient bloquées. A cet égard, il est possible que l'excès de la PBO entraîne la diminution des phénomènes de couplage PA/ allongeur en favorisant plus de réactions de blocage (Seppala et al[80]–[82], [86]). Etant donné que la PBO est bi-fonctionnelle et en excès, une des deux fonctions réactives d'oxazoline réagit mais l'autre reste bloquée et ne peut le faire faute de fonctions acides libres. En conséquence, le produit de réaction contient peut-être des fonctions oxazoline en fin de chaînes.

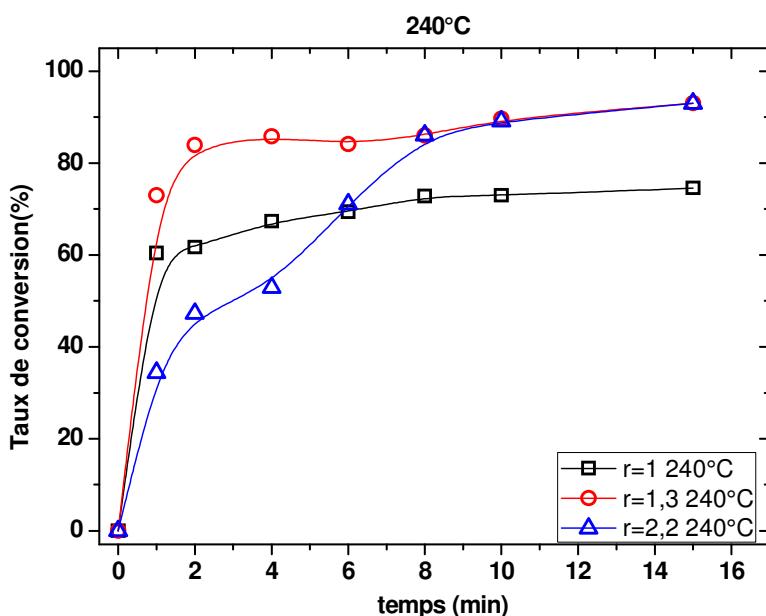


Figure 44: Evolution des taux d'avancement de la réaction en fonction du temps d'une formulation PBO/PA-am avec trois rapports stœchiométriques ($r=1$ et $r=1,3$ et $r=2,2$) à 240°C pour différents temps de réaction.

5) Etude de la cinétique d'allongement de chaîne par chromatographie d'exclusion stérique (CES)

(a) Influence du temps de réaction pour un rapport stœchiométrique de 1,3

Suivant la même méthodologie que la titration, des échantillons ont été prélevés à différents temps de réaction sur le système PBO/PA-sc. Ils sont ensuite trompés dans l'azote liquide et enfin analysés par CES.

La Figure 45 présente un exemple de résultats donnant l'évolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction du temps de réaction pour des formulations PBO/PA-sc extrudées à 280 °C pour un rapport stœchiométrique de 1,3. Le Tableau 11 présente un récapitulatif de ces grandeurs structurales qui ont été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales (temps, température et stœchiométrie). En effet, les masses molaires augmentent rapidement aux temps courts pour atteindre un palier au bout de 4 min pour les masses molaires en nombre. Ces dernières montrent qu'elles sont moins sensibles aux temps longs. En revanche, les indices de polymolécularité continuent à augmenter indiquant une forte sensibilité de la masse molaire en masse aux évolutions structurales. Par conséquent, la distribution des chaînes macromoléculaires s'élargit aux temps longs. Les valeurs de M_n et M_w augmentent de manière notable avant les 2 minutes. Aux temps longs, la masse molaire augmente fortement pour atteindre des valeurs d'ordre de 260 Kg/mol. Cette augmentation est accompagnée d'un élargissement de la distribution moléculaire avec des indices de polymolécularité passant de 4 à 10 pour des temps de réactions inférieurs à cinq minutes. Ces résultats corroborent ceux donnés par la titration. A cet effet, le dosage des fonctions acide confirme que 2 min sont suffisantes pour consommer 80% de fonctions réactives tandis que la masse molaire moyenne en masse et la polymolécularité continuent à augmenter pour se stabiliser après 15 min à un indice de 25. Ceci démontre que la réaction n'est pas totalement terminée après 2 min et que le système continue à évoluer sensiblement. En effet, deux mécanismes de réaction pourraient expliquer les phénomènes observés [82] (cf. chapitre 2). Le premier consiste en l'allongement de chaîne entre les bouts de chaînes COOH et l'oxazoline. Le second mécanisme consiste en le branchement du l'édifice macromoléculaire aux températures supérieures à 280 °C et aux temps longs.

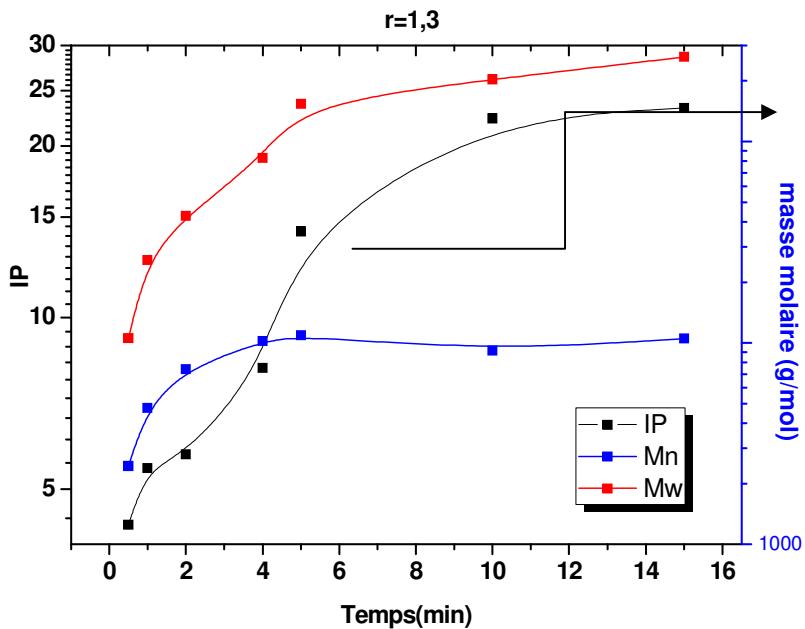


Figure 45: Evolution des masses molaires en nombre et en masse et de l'indice de polymolécularité en fonction du temps pour un système PBO/PA-sc à 280 °C ayant un rapport stœchiométrique de 1,3.

Tableau 11: Récapitulatif des résultats des masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w ainsi que des indices de polymolécularité du PBO/PA-sc pour un rapport stœchiométrique de 1,3 et une Température de 280 °C

Temps de reaction (min)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	Ip
0	1800	7500	4,16
0,5	2450	10550	4,30
1	4750	25800	5,44
2	7400	42650	5,75
4	10200	83100	8,15
5	10900	154000	14,15
10	9150	203400	22,2
15	10500	263300	25,07

(b) Influence des rapports stœchiométriques sur les masses molaires

Le Tableau 12 montre l'évolution des masses molaires en fonction du temps de la réaction pour le système PBO/PA-sc à 280 °C à différentes stœchiométries ($r=1$; $r=1,3$ et $r=2,2$). Pour un rapport stœchiométrique équimolaire, les valeurs des masses molaires et des

indices de polymolécularité sont faibles et n'atteignent guerre le triple de celles du PA-sc seul. Ces masses molaires sont plus faibles que celles relatives au système réactif ayant un léger excès de PBO ($r= 1,3$). Pour ce dernier, on obtient des valeurs de M_n et M_w respectivement égales à 10500g/mol et 263000 g/mol. En revanche, les résultats obtenus pour un rapport stœchiométrique de 2,2 dénotent une forte réactivité aux temps longs au vu du sur-excès de la PBO. Ce constat a été d'ores et déjà validé auparavant quant aux évolutions du taux d'avancement de la réaction.

Tableau 12: Récapitulatif des masses molaires moyennes et ainsi que des indices de polymolécularité après 15 min de réaction d'une formulation PBO/PA-sc pour différent rapport stœchiométrique ($r=1$; $r=1,3$; $r=2,2$) et une Température de 280 °C

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p
PA-sc	4400	10350	2,35
$r=1,3$	10500	263300	25,07
$r=1$	11300	38400	3,39
$r=2,2$	22950	138850	6,06

Par ailleurs, la masse molaire en masse obtenue pour un fort excès de PBO ($r=2,2$) peut être corrélée après 15 minutes de réaction à la formation des gels et à la possibilité d'avoir des réactions secondaires. En effet, la présence d'une partie importante d'insolubles a été observée et filtrées lors de la préparation des échantillons pour CES (Figure 46).

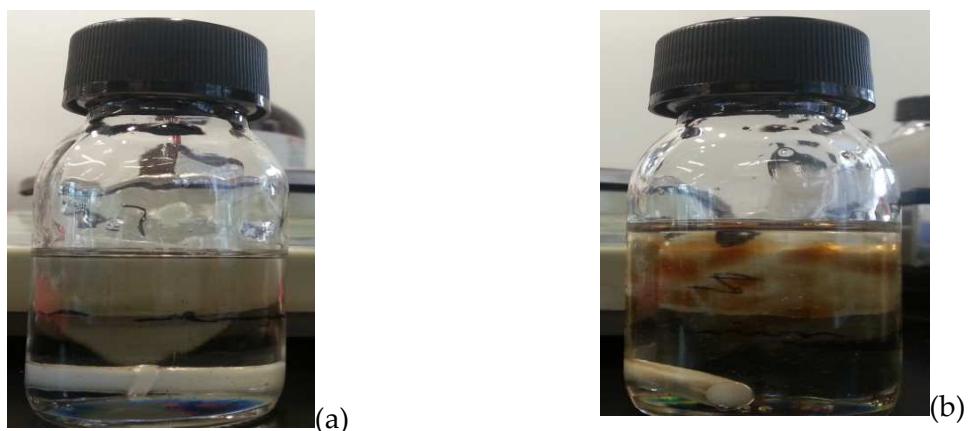


Figure 46: Etat de solubilité du produit de réaction PBO/PA-sc à 280 °C (à gauche) pour un $r=1,3$ (à droite) pour un $r=2,2$.

(c) Confrontation du taux d'avancement de la réaction calculé avec les masses molaires et celui déterminé par la méthode de titration :

Macosko et Miller ont proposé une approche qui consiste à étudier l'évolution de la masse molaire d'un mélange réactif au cours du temps en fonction du taux d'avancement 'p' pour une réaction de polyaddition hors stoechiométrie [121], [122]. A cet effet, on peut représenter le taux d'avancement de la réaction d'allongement PA/Oxazoline avec les équations suivantes (18 a).

$$\frac{M_n(t)}{M_n(t_0)} = \frac{1+r}{1+r-2rp(t)}; \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)} = \frac{1+rp(t)^2 + \frac{4r}{1+r} p(t)}{1-rp(t)^2}$$

Avec

$$M_n(t_0) = \frac{M_n(t_0)[PA] + M_n(t_0)[PBO]}{2}$$

$$M_w(t_0) = \frac{M_w(t_0)[PA] + M_w(t_0)[PBO]}{2} \quad (18 \text{ a})$$

avec, $M_n(t)$ et $M_w(t)$: masses molaires en nombre et en masse aux temps t ; $M_n(t_0), M_w(t_0)$: masse molaires en nombre et en masse à temps initial. r : rapport stoechiométrique, p : taux de d'avancement de la réaction.

➤ Pour les masses molaires en nombre $M_n(t)$, on peut noter que :

$$\frac{M_n(t_0)}{M_n(t)} = \frac{1+r-2rp(t)}{1+r} \quad (18 \text{ b})$$

On en déduit que l'avancement de la réaction s'écrit comme :

$$p(t) = (1 - \frac{M_n(t_0)}{M_n(t)}) * (\frac{1+r}{2r}) \quad (19)$$

➤ Pour les masses molaires en masse $M_w(t)$, on développe l'équation suivante avec :

$$rp^2(t) + rp^2(t) \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)} + \frac{4r}{1+r} p(t) + (1 - \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}) = 0$$

qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$p^2(t)(r + r \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}) + p(t) \frac{4r}{1+r} + (1 - \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}) = 0$$

On pose alors les trois grandeurs suivantes avec :

$$a = r + r \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)} ; \quad b = \frac{4r}{1+r} \quad c = 1 - \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}$$

On obtient après résolution de cette équation le $p(t)$:

$$p(t) = \frac{-\left(\frac{4r}{1+r}\right) + \sqrt{\left(\frac{4r}{1+r}\right)^2 - 4\left(r + r \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}\right) * \left(1 - \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}\right)}}{2\left(r + r \frac{M_w(t)}{M_w(t_0)}\right)} \quad (20)$$

La Figure 47 présente une comparaison de l'évolution des taux d'avancement de la réaction calculés à partir des masses molaires (équation 19 et 20) et titration à 280 °C en fonction du temps pour le système PBO/PA-sc à un rapport stoechiométrique de 1,3.

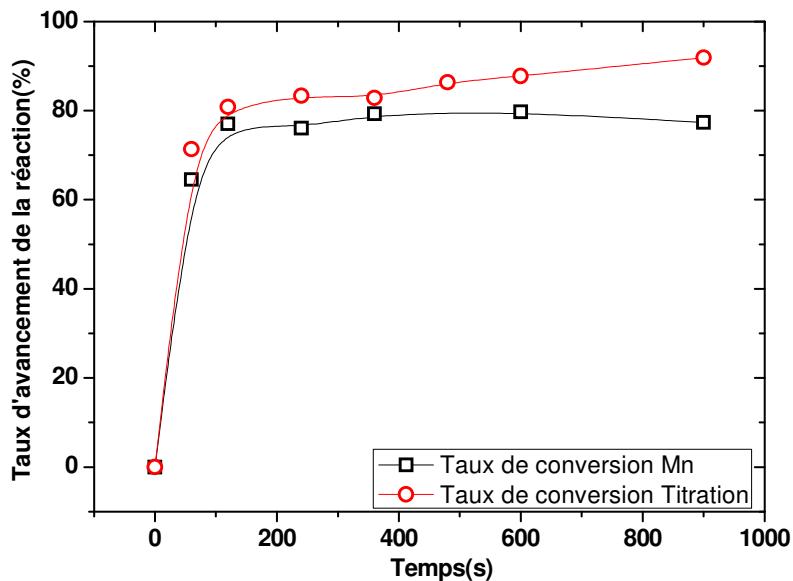


Figure 47: Confrontation entre les taux d'avancement de la réaction obtenus en titrations calculés ou modélisés à partir des masses molaires pour le système PBO/PA-sc ($r=1,3$ à 280 °C).

Il est clairement démontré que les taux d'avancement de la réaction obtenus par calcul corroborent ceux de la titration particulièrement aux temps courts. L'évolution du taux d'avancement de la réaction calculé à partir de l'évolution de la masse molaire en nombre atteint un plateau. A ce stade, la titration montre que 80% de fonctions acide ont été consommées. En revanche, le taux d'avancement mesuré continue à augmenter jusqu'à atteindre la valeur de 90%. Il est de même pour le calcul à partir de $\overline{M_w}$.

(d) Détermination des paramètres cinétiques

Nous pouvons définir le temps de demi réaction $t_{1/2}$ associé à la formation du polyamide comme étant le temps pour lequel la moitié des fonctions acide a été consommée. Si nous considérons l'influence de la température sur ce temps, ce temps est de 30 secondes pour 280 °C (Figure 48). Nous constatons clairement l'effet de la température sur la formation polyamides. Ce temps paraît très court et corrobore les études cinétiques menées par DSC.

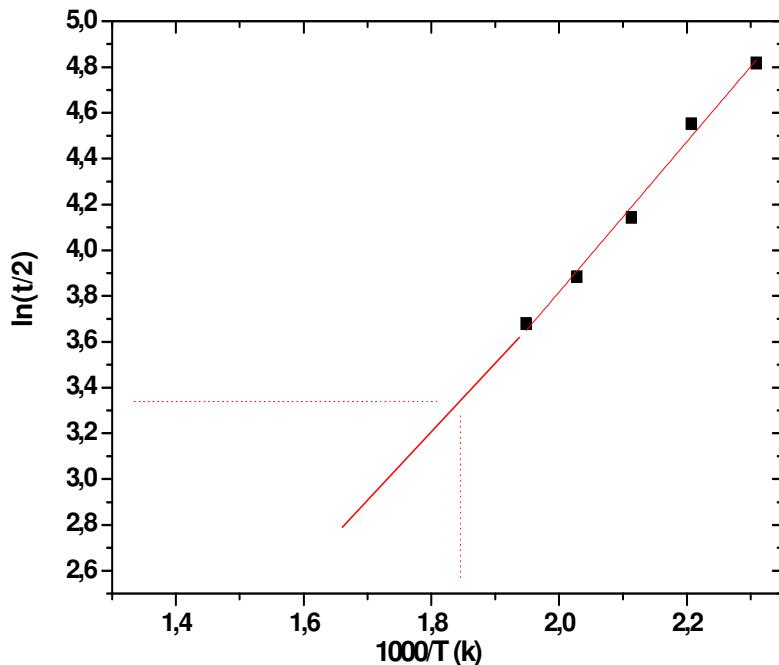


Figure 48: Exemple de résultats donnant l'évolution du temps de demi de réaction en fonction de la température pour la formulation PBO/PA à $r=1,3$.

III) Discussion et Conclusion partielle

Différentes formulations à base de PA amorphe et PA Semi-cristallins avec l'allongeur de chaîne PBO à différentes stœchiométries ont été élaborées par extrusion réactive à différentes températures équivalentes à celles du procédé d'injection réactif visé pour la mise en forme des composites (TP-RTM). Des prélèvements ont été effectués à différents temps de réaction. Ces travaux nous ont permis d'analyser et de caractériser finement le système réactif et les matériaux obtenus. Egalement de mettre en évidence la complexité des réactions (acide /oxazoline). Les formulations à base de PA semi-cristallin sont potentiellement intéressantes et compatibles avec le cahier des charges de l'utilisation cataphorèse. En effet, les transitions vitreuses sont égale à 115 °C après réaction. En revanche, les phénomènes d'allongement de chaîne ou de branchement peuvent rendre difficile le suivi de la cinétique de cette réaction.

Les analyses physicochimiques DSC, titration, CES et chimiorhéologiques permettent de tirer les enseignements suivants :

- ❖ les mesures réalisées en DSC ne sont pas suffisantes au vu de la complexité et la rapidité de la réaction à étudier. La principale difficulté est de déconvoluer la fusion du prépolymère et l'exothermie de la réaction. De plus, les études par calorimétrie en anisotherme ne permettent pas de faire une étude comparative significative de la cinétique.
- ❖ pour être représentatif du procédé, le suivi rhéologique en iso-température permet d'identifier une augmentation brutale de la viscosité. Ce comportement est particulièrement critique lors du procédé de TP-RTM car la viscosité augmente rapidement au détriment du remplissage de moule. En outre, nous avons montré que les temps de polymérisation devraient être modulés pour s'adapter au temps de cycle du procédé. Au vu des études cinétiques en isotherme et anisotherme, nous avions pu déterminer l'énergie d'activation de la réaction qui voisine 81 Kj/mol. En plus, un temps de demi-réaction de 30 secondes à 280 °C est extrêmement rapide et posera certainement des problèmes quant à l'optimisation du remplissage du moule. En effet, l'allongement de chaîne est le résultat d'une réaction équilibrée. Pour obtenir un degré de polymérisation important, il est nécessaire de contrôler l'équilibre de la réaction en favorisant la réaction acide/oxazoline plutôt que des réactions secondaires. La réaction rapide d'allongement de chaîne entre le prépolymère et la PBO peut cependant amener des difficultés au niveau de la fabrication. Elle peut aussi être affectée par d'autres réactions secondaires qui influenceront à leur tour les propriétés mécaniques. Dans le cas du RTM PA HT où la matrice (issue du bi-composant réactif prépolymère-allongeur de chaîne) est injectée à travers la préforme de fibres, des problèmes peuvent subvenir et se décliner d'une manière non exhaustive comme suit :
 - l'augmentation très rapide de la viscosité durant la polymérisation qui peut rendre difficile l'imprégnation de la préforme et le remplissage du moule (de 2 à 180 Pa.s dans un intervalle de 2 minutes à 280 °C par exemple).
 - le taux d'avancement final de la réaction qui peut être limité par l'évaporation de la PBO ou des réactions secondaires à hautes températures, faute du non contrôle du rapport stœchiométrique.
- ❖ le taux de conversion maximal atteint est de l'ordre de 80% au bout de 2 min de réaction. Au-delà la réaction ralentit à cause de la viscosité qui est très élevée mais elle n'est en aucun cas arrêtée. En effet, nous constatons que dès 2 min de réaction, le plateau des taux de conversion est atteint grâce à la consommation d'environ 80% de fonctions acides. Toutefois, la détermination des masses molaires permet de constater que la réaction n'est pas totalement terminée et que le système continue à évoluer sensiblement. Les mesures de masse molaires confirmeraient les mêmes tendances.

- ❖ une formulation avec un rapport équimolaire de PBO/PA-sc, conduit à des masses molaires moyennes et à des indices de polymolécularité faibles. L'optimum de la réaction allongement/branchement est obtenu pour un rapport stœchiométrique de 1,3. L'excès de la PBO favorise l'allongement de chaîne et le branchement pouvant conduire à des masses molaires moyennes en masse très élevées de l'ordre de 263 Kg/mol après 15 min. Cette réflexion peut nous interroger sur la conception du futur procédé RTM en termes d'étanchéité durant tout le processus de mise en œuvre.
- ❖ l'approche que nous avons choisie pour déterminer la conversion en titration est cohérente et donne des résultats similaires à ceux obtenus par calcul à partir des masses molaires. Le maximum de conversion donne une idée sur le temps nécessaire de réaction lors du procédé.

Grâce à l'ensemble de ces études complémentaires, nous pouvons affirmer que l'optimum de la réaction allongement/branchement est obtenu pour un rapport stœchiométrique de 1,3. Ces essais préliminaires aux hautes températures (280-300 °C) sur les systèmes à base de PA semi-cristallin ont montré que la réaction est extrêmement rapide. La viscosité peut atteindre des valeurs élevées (180 Pa.s à 2 minutes) rendant très difficiles les études rhéocinétiques aux temps courts (moins de deux minutes) par les techniques classiques (Rhéométrie, DSC, CES et titrations). Le taux d'avancement de la réaction peut être désormais calculé à partir des masses molaires \overline{M}_n et \overline{M}_w . De plus il surgit le phénomène d'évaporation de la PBO à haute température. Ceci a pour conséquence la modification du rapport stœchiométrique initial. Dès 4 minutes de réaction, le plateau de conversion est atteint (déterminé par dosage de fonctions acides). Toutefois, la réaction continue sensiblement et ceci est confirmé par l'évolution des masses molaires et des couples d'extrusion qui montrent que la réaction n'est pas totalement terminée. Pour un rapport équimolaire PBO/PA-sc, les masses molaires sont faibles et de même pour la polymolécularité. Cette dernière est proche de celle du prépolymère seul. L'excès de l'allongeur de chaîne semble être moteur d'un allongement de chaîne/ branchement plus important en obtenant une masse molaire en masse de 263 Kg/mol après 15 min. En outre, ces travaux prouvent également la possibilité de créer des branchements pour des temps de réaction longs et aussi pour un excès de la PBO susceptible de réagir sur l'azote des fonctions amides formées. Une étude complémentaire par RMN doit être menée pour confirmer ce constat. Par conséquent, les propriétés mécaniques des pièces composites à obtenir seront forcément dépendantes de ces évolutions structurales.

Ainsi, il demeure de première nécessité de développer des méthodes de suivi Ex et in-situ avec des couplages permettant de modéliser en particulier le comportement chimio-rhéologiques de ces formulations notamment aux temps courts pour une meilleure compréhension des évolutions structurales.