
Etude cinétique par couplage de la
rhéométrie au spectrophotomètre
IRTF à acquisition ultra-rapide/
modélisation
rhéocinétique

I) Etude rhéocinetique de la réaction PA/PBO aux temps courts

Ce chapitre est consacré à présenter les méthodes couplant la rhéologie et la spectrophotométrie infrarouge ultra-rapide que nous avons développées pour le suivi de la réaction PA/PBO qui demeure complexe et extrêmement rapide. On s'attachera ensuite à la modélisation du comportement rhéocinetique en vue de la détermination de la viscosité du système aux temps courts en fonction de la température et la stœchiométrie. L'ambition particulière de ce chapitre est de s'attaquer à cette problématique pour une bonne maîtrise de l'étape du remplissage du moule lors de l'élaboration des composites.

1) Positionnement du problème

Le principe consiste à injecter dans un moule contenant le renfort (verre ou carbone) un prépolymère polyamide de basse viscosité (<1 à 10 Pa.s à la Température d'injection). En effet, la phase de remplissage doit être réalisée avant que la réaction ne soit entièrement terminée. La connaissance de l'évolution de cette réaction durant la mise en œuvre est déterminante. Au vu des difficultés présentées dans le chapitre précédent pour le suivi de la cinétique de réaction, il demeure de première nécessité de développer des méthodologies originales pour quantifier le degré d'avancement de la réaction et la viscosité notamment aux temps courts. Ces deux paramètres évoluent dans le temps et varient avec les conditions de mise en œuvre, en particulier la température, le temps et la stœchiométrie du mélange. L'une de nos préoccupations majeures est de pouvoir maîtriser et prédire le temps début de réaction et le taux d'avancement de la réaction.

Dans cette optique, la Figure 49 illustre l'évolution du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps d'une formulation PBO/PA-sc à une température de 280 °C. Ceci pour le rapport stœchiométrique de $1,3$ considéré comme étant optimal au vu des résultats précédents. Il est important de noter que, lors des études rhéologiques, le temps de la stabilisation en température et par conséquent de la fiabilité des mesures est optimisé à 2 minutes. Ces premiers résultats ont montré que la réaction est extrêmement rapide. La viscosité peut atteindre des valeurs élevées (180 Pa.s environ en moins de deux minutes) rendant impossible le suivi rhéologique de la réaction notamment aux temps courts. A cet effet, les méthodes indirectes telles que la titration, les mesures de masses molaires ont montrés que 80% de taux d'avancement de la réaction sont atteint durant cette période.

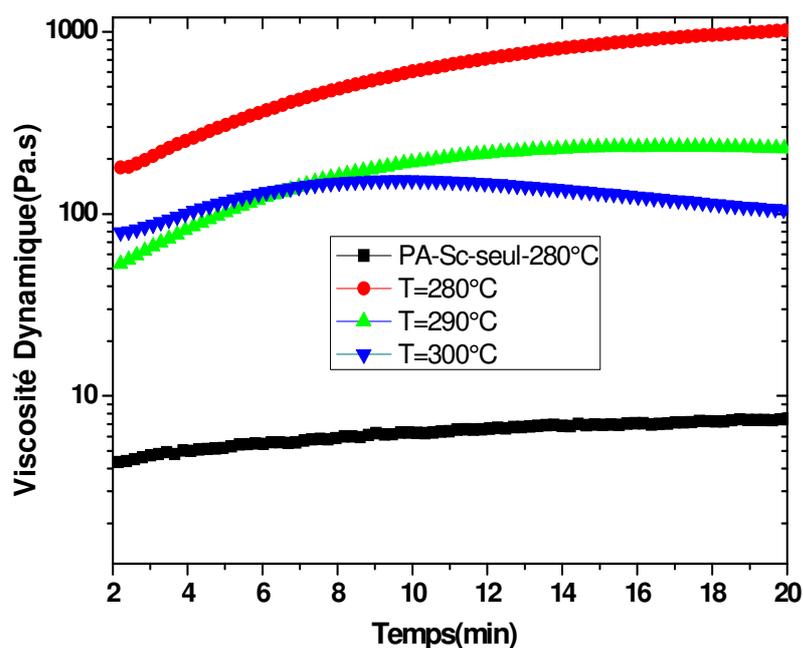


Figure 49: Evolution du module de la viscosité dynamique complexe en fonction du temps à différentes températures (280, 290 et 300 °C). Les systèmes à base de PBO/PA-sc et un rapport stœchiométrique de 1,3 sont comparés au PA-sc seul à 280 °C. (Pulsation de fréquence de 1 rad/s, déformation imposée de 5%).

Afin de remédier à cette difficulté, nous avons choisi un système de couplage rhéologie- Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier. Comme décrit dans le chapitre 2, ce système présente l'intérêt de suivre les changements structuraux avec une vitesse d'acquisition extrêmement rapide dans un système de chauffe électrique et parfaitement régulé. L'objectif est de quantifier l'avancement de réaction aux temps courts pour la modélisation rhéocinétique. Cette étude a été menée sur un montage de développement dans le laboratoire de Thermo Fisher à Karlsruhe en Allemagne.

2) Suivi (Monitoring) de la réaction d'allongement par IRTF ultra-rapide

(a) Etude préliminaire et détermination des bandes caractéristiques

Une étude préliminaire a été menée d'une part sur les prépolymères PA-sc, PA-am et la PBO. Egalement sur les produits de réactions pour mieux identifier les pics d'absorbance caractéristiques de la réaction à suivre lors de l'étude in-situ. Ceci en s'appuyant désormais sur une bibliographie peu abondante dans ce domaine au niveau de l'étude des fonctions oxazolines et polyphthalamides. Au vu des premiers résultats, l'attribution des bandes d'absorbance demeurait moins facile puisqu'on se focalisait en premier temps sur des bandes caractéristiques influencées par ailleurs par d'autres pics mettant en jeu un atome d'hydrogène telles que C-H, O-H, N-H. La Figure 50 représente un exemple des spectres infrarouges du PA-sc, la bisoxazoline seule et un système PBO/PA-sc réagi après 20min. On peut y identifier par conséquent les bandes caractéristiques des différents groupes

fonctionnels. Ces fonctions cibles lors du suivi in-situ de la réaction sont reportées dans le Tableau 13 . Il s'agit principalement de la fonction estéramide identifiée dans la zone 880- 980 cm^{-1} dans le polyamide formé. En contrepartie, ces pics caractéristiques des liaisons C=N des fonctions oxazolines disparaissent dans la PBO (Tableau13).

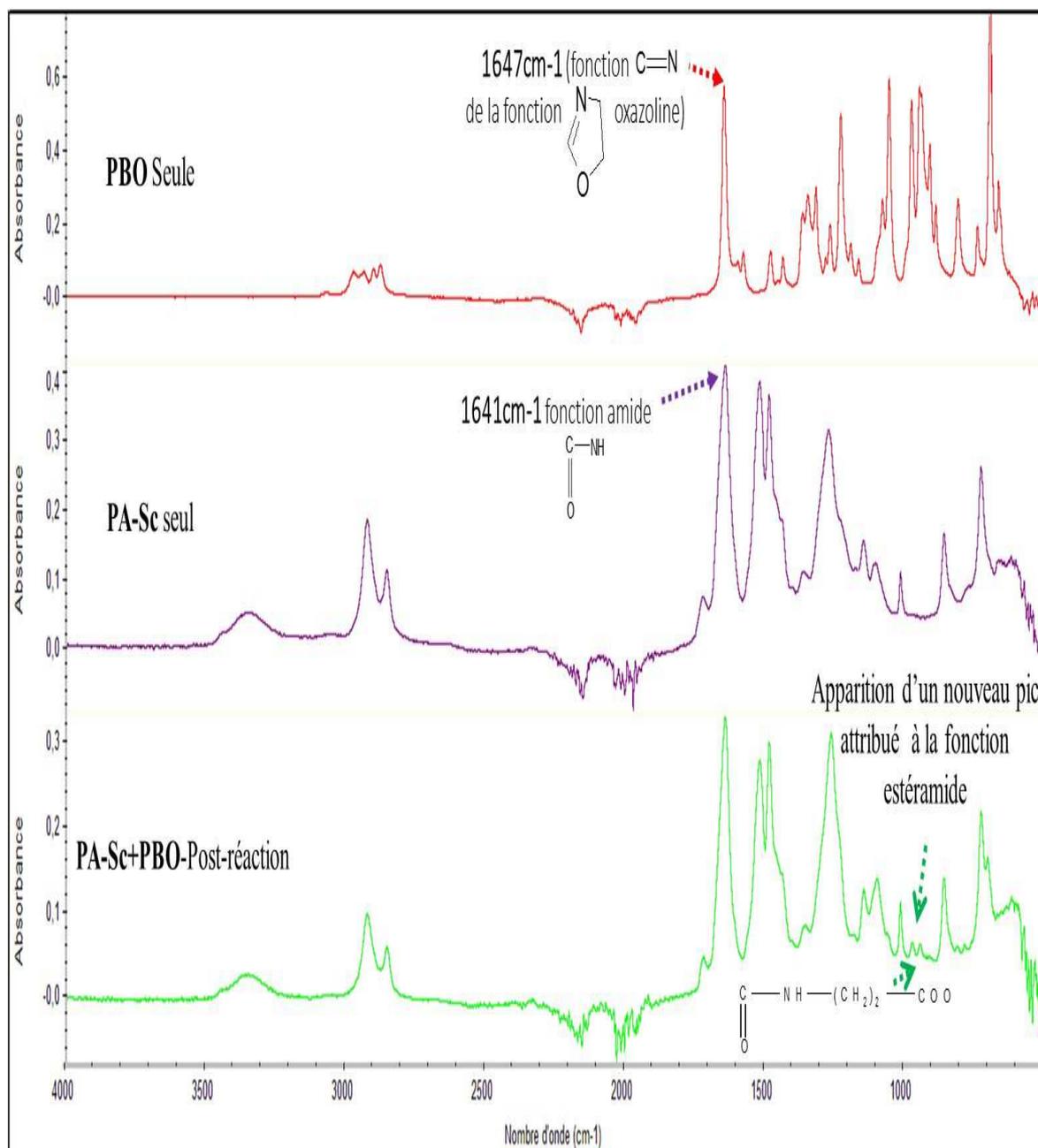


Figure 50: Spectre d'absorbance infrarouge du PA-sc, PBO et leur mélange réactif à $r=1,3$ après 15 min à $280\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 13: pics caractéristiques exploitables lors de l'étude par IRTF

Nature chimique des liaisons	Nombre d'onde (cm-1)	Références bibliographiques
Oxazoline bands C=N	1647 cm ⁻¹	[123]–[128]
COOH carboxyl acide	1708 cm ⁻¹ – 1712cm ⁻¹	[124]
Estéramide	880cm ⁻¹ 980cm ⁻¹	[129]–[132]
C=O amide	1641 cm ⁻¹	[133]–[135]

Les références de ces pics sont confortées par celles de la littérature. En effet, on parvient à la mise en évidence d'un pic entre (980-880 cm-1) marquant la présence d'un estéramide dans le polyamide formé grâce à l'allongement des chaînes du prépolymère. En outre, le pic caractéristique de la fonction oxazoline observé à 1664 cm⁻¹ n'est plus visible sur le spectre final du polyphthalamide formé. Il peut être masqué par des fonctions amide voisine à 1641cm⁻¹. A cet effet, les pics caractéristiques de l'amide et de l'oxazoline ne sont pas isolés à cause du chevauchement de leurs bandes caractéristiques (oxazoline à 1647cm-1 et amide résonnant à 1641cm⁻¹). Par conséquent, l'intégration de leurs pics caractéristiques dans le PA formé peut être perturbée par les fonctions voisines. Ce qui demande beaucoup de précautions si on fait une étude quantitative avec ces pics contrairement au cas de l'estéramide.

(b) Monitoring et quantification de l'avancement de la réaction d'allongement

Au cours de la réaction, la formulation passe d'un comportement type liquide de forte fluidité à un liquide très visqueux voire de type solide dans certains cas. Dans ce cadre, l'épaisseur de l'échantillon varie en raison de la variation du volume spécifique durant le processus de polymérisation. Par conséquent, il est de première nécessité d'utiliser une bande de référence interne. Dans le cadre de nos travaux, le pic représentant les groupements C-H inertes (2900cm⁻¹) a été choisi pour normaliser les évolutions structurales car il ne subit aucune transformation au cours de la réaction. On a ainsi accès au taux d'avancement de la réaction effectif ou apparent tel que c'est donné dans l'équation 21 :

$$\alpha = \frac{A(t_f) - A(t)}{A(t_f)} \quad (21)$$

avec A(t) est l'absorbance à l'instant t. A(t_f) étant l'absorbance à la fin de la réaction suite à la normalisation effectué avec le logiciel Omnic.

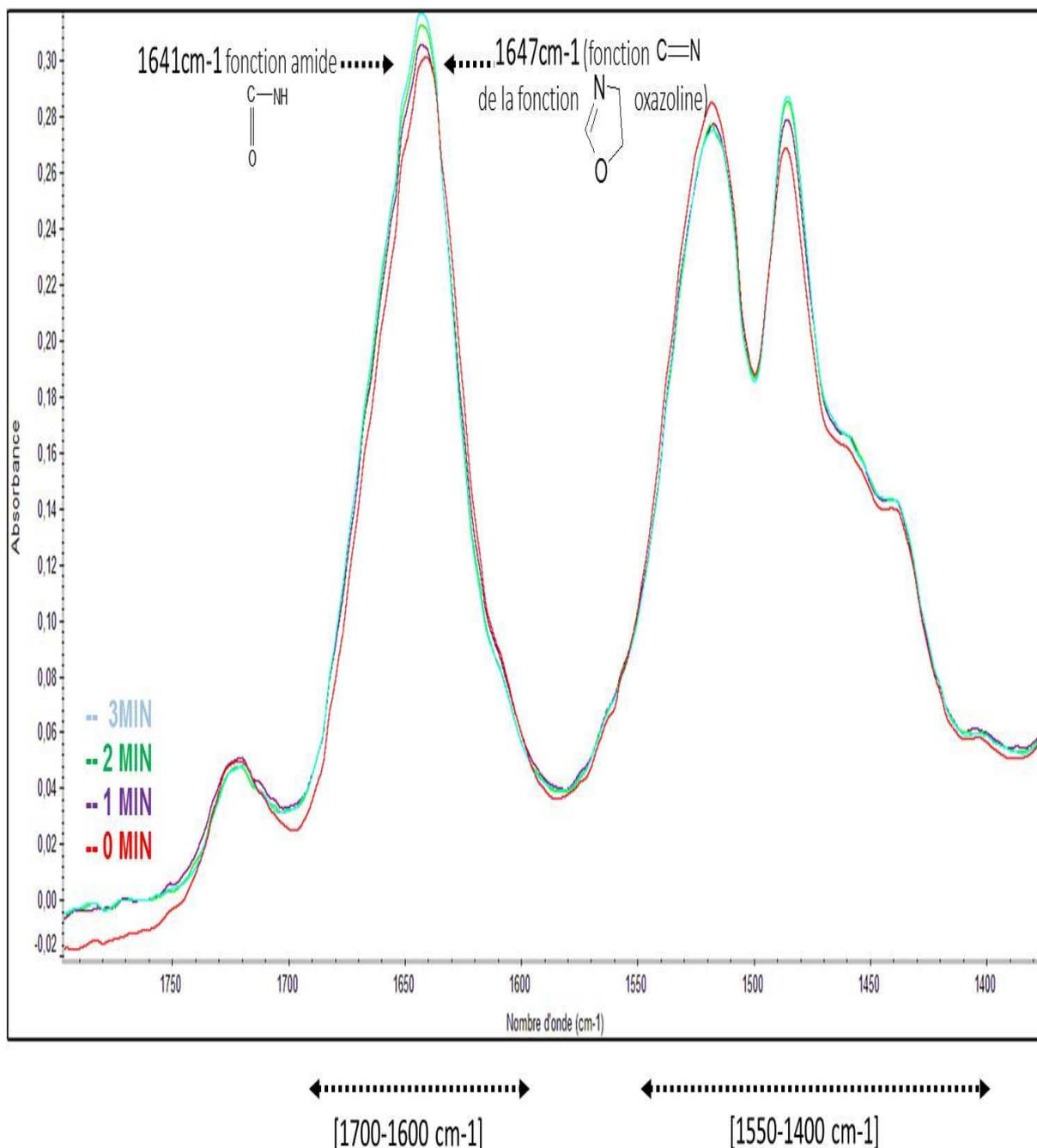


Figure 51: Exemple de spectres d'absorbance infrarouge à différents temps de réaction sur le système PBO/PA-sc ayant un rapport stœchiométrique de 1,3. Zoom sur les bandes caractéristiques de l'oxazoline et de la fonction amide. Les pics à 1641 et 1647 cm^{-1} sont données après déconvolution.

Comme décrit sur la Figure 51, la diminution de l'intensité de la bande d'absorbance des fonctions oxazoline à 1647 cm^{-1} est observée en même temps que l'apparition d'une autre bande du groupement amide à 1641 cm^{-1} . A noter que celle-ci existait déjà dans le prépolymère du départ. Dans un premier temps, nous avons décidé d'analyser les spectres en travaillant sur les hauteurs de pics caractéristiques des fonctions amides formées avec la réaction. En effet, l'avancement de la réaction est calculé suivant l'équation 22 :

$$\alpha = \frac{H(t_f) - H(t)}{H(t_f)} \quad (22)$$

Ceci en substituant les aires de pics par les hauteurs H aux temps caractéristiques de la même manière que l'équation 21. La Figure 52 donne un exemple de résultats du calcul d'avancement en fonction du temps avec une vitesse d'acquisition de 3 scans/s.

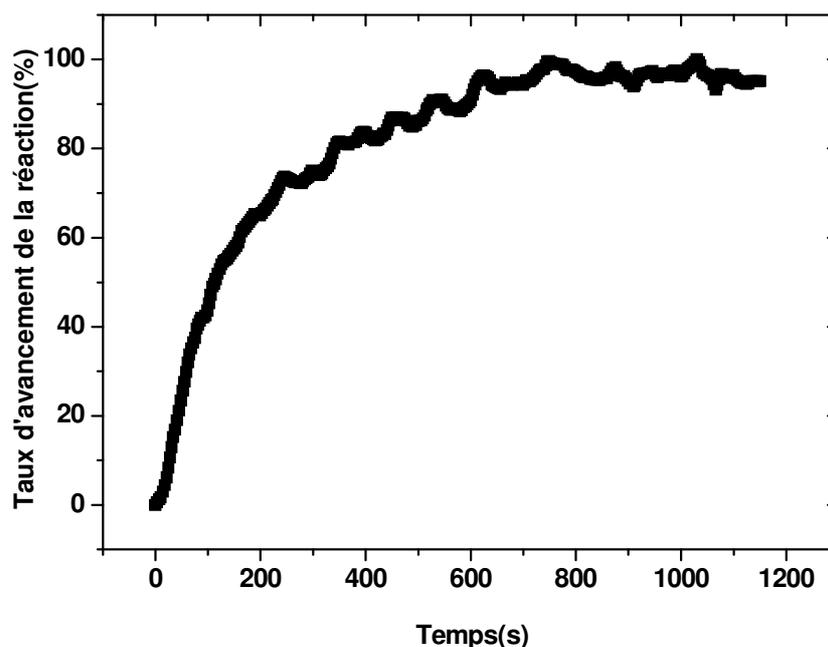


Figure 52: Représentation de l'évolution du taux d'avancement de la réaction à 280 °C calculé sur la base des évolutions des auteurs de la bande caractéristique à 1641 cm⁻¹ en fonction du temps pour un rapport stœchiométrique de 1,3.

Néanmoins, la Figure 53 montre que le taux d'avancement de la réaction ne corrobore pas parfaitement les résultats donnés par la titration ou la détermination des masses molaires. On peut supposer que le calcul sur les hauteurs est faussé par les contributions de bandes d'absorbance adjacentes en cours de réaction. Aussi, l'analyse quantitative directe des groupes oxazoline n'était pas possible car les deux bandes en question ne sont pas isolées. Ce qui empêche une analyse rapide sans déconvolution. Pour la suite des travaux, nous avons opté d'analyser les spectres en travaillant sur la détermination de l'aire des pics caractéristiques à la formation de l'estéramide.

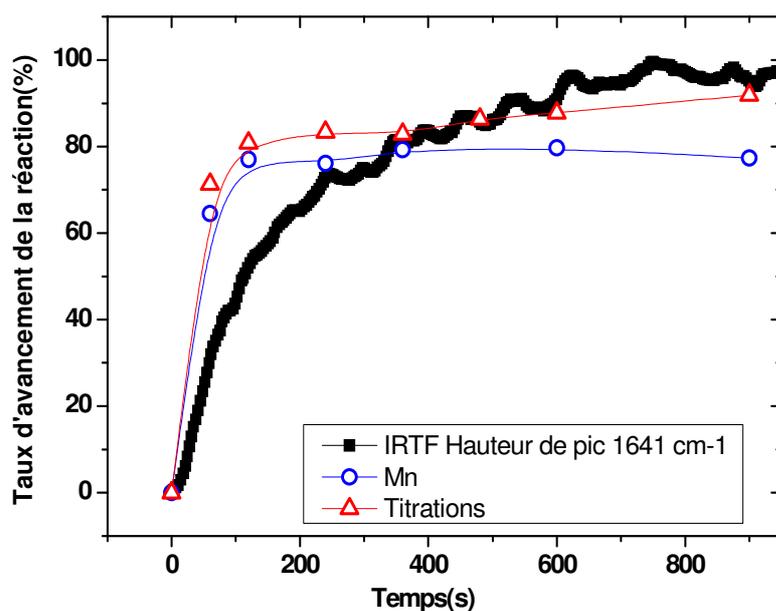


Figure 53: Confrontation entre les taux d'avancement de la réaction à 280 °C obtenus en IRTF (sur la base de calcul de hauteurs de pics à 1641cm⁻¹) avec ceux évalués par les titrations ou détermination des masses molaires. Formulation PBO/PA-sc (r=1,3).

La Figure 54 présente quant à elle quelques spectres requis en se focalisant sur l'évolution de la fonction estéramide. Ces bandes sont intenses et bien définies et leur apparition pourrait être liée à la formation du polyamide suite à la réaction d'allongement de chaînes.

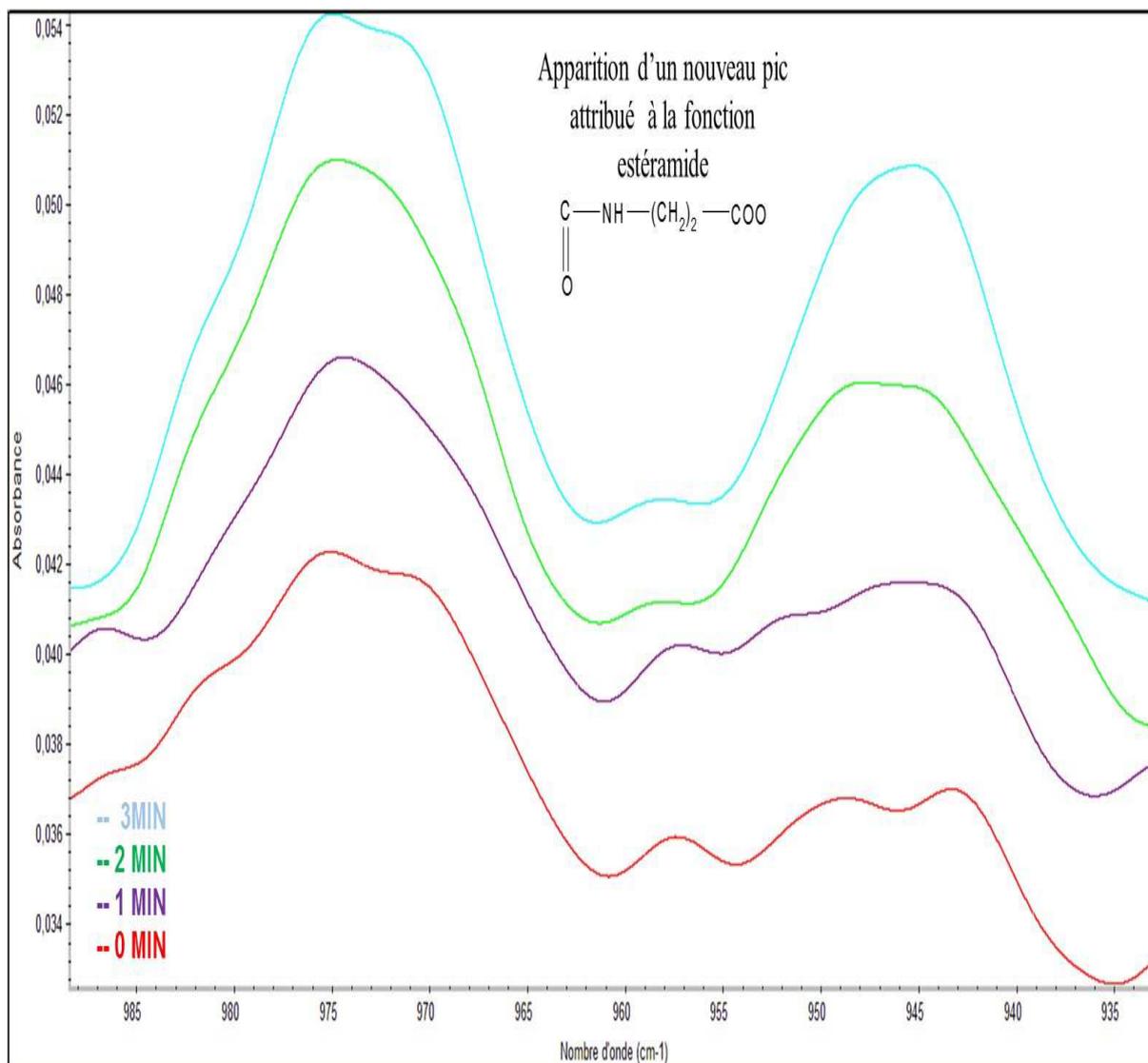


Figure 54: Exemple de quelques spectres d'absorbance infrarouge du PA-sc/PB0 à 280 °C et r de 1,3 à différents temps de réaction. Zoom sur la plage de 980cm⁻¹-880cm⁻¹

On constate une augmentation de la bande entre 980 et 880cm⁻¹ attribuée à l'ouverture des cycles oxazoline et la formation des fonctions estéramide dans le PA [129]–[132]. En effet, la Figure 55 met en évidence l'évolution de ces bandes estéramide en 3D avec l'accumulation des spectres en fonction du temps (3 scan/seconde). Ceci présente un grand intérêt puisqu'il est possible de quantifier ces évolutions aux temps courts.

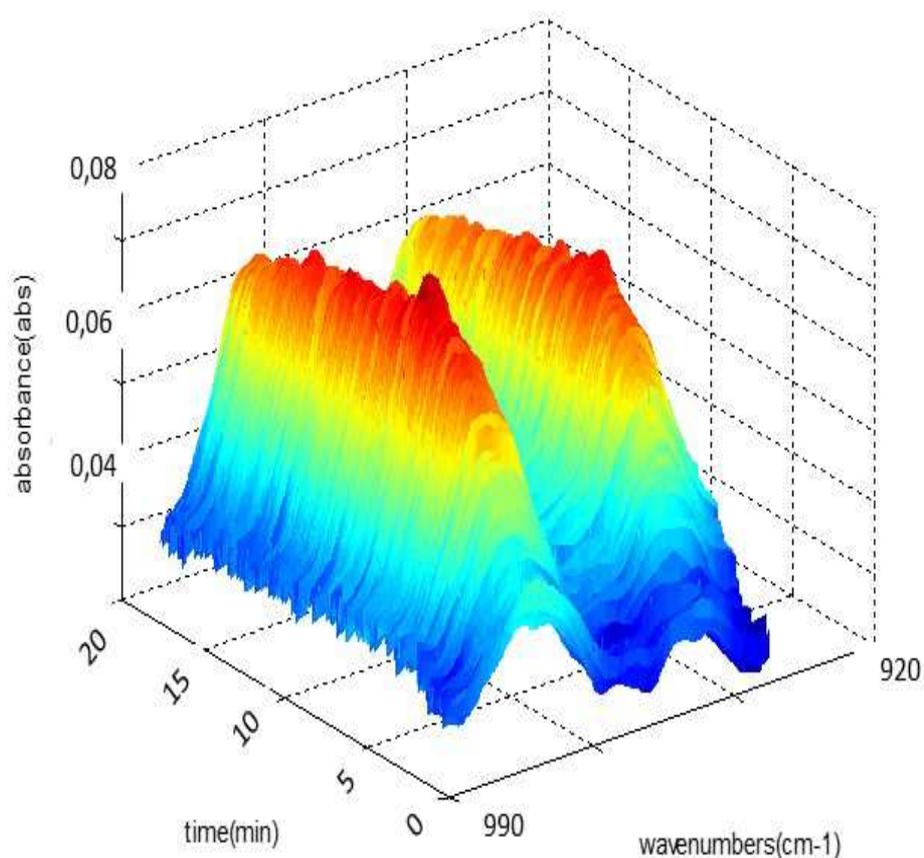


Figure 55: Représentation 3D du spectre d'absorbance infrarouge du PBO/PA-sc durant la réaction. Les spectres dans cette figure sont obtenus à 280 °C pour le mélange à $r = 1,3$ et dans la plage caractéristique de la formation d'estéramide.

Fort de ces résultats, une étude quantitative a été menée en s'appuyant sur la mesure de l'aire de ces pics pour la détermination du taux d'avancement de la réaction de formation du PA-HT. La Figure 56 représente alors l'évolution de ce dernier en fonction du temps de réaction, calculé à partir de l'évolution des aires d'absorbance des fonctions estéramide.

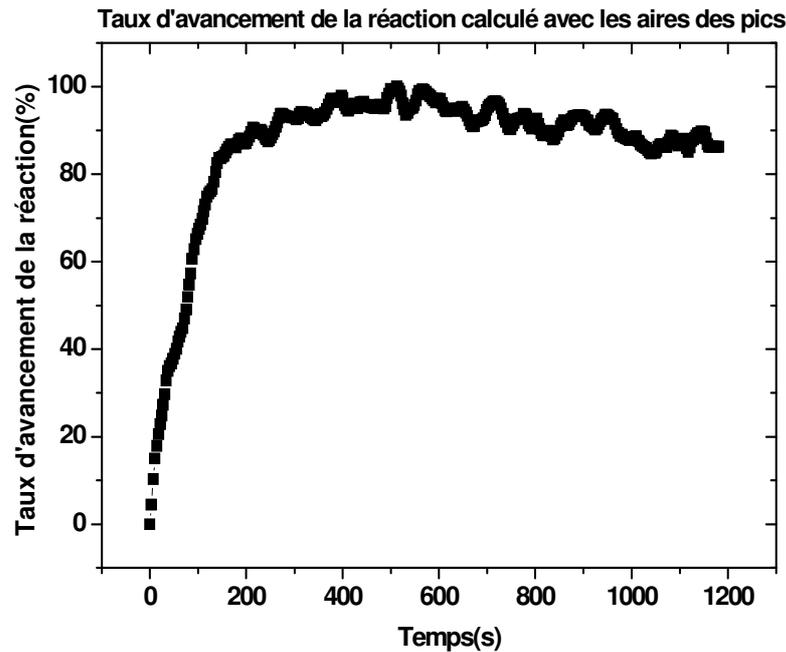


Figure 56: Evolution du taux d'avancement en fonction du temps pour un système PBO/PA-sc à 280 °C pour un rapport stœchiométrique de 1,3. Calcul effectué sur la base des évolutions de l'aire du pic d'estéramide entre 880 et 990 cm^{-1} .

Au vu des résultats obtenus, on peut constater que la réaction est très rapide voire quasi instantanée aux temps courts. 80% de taux d'avancement est atteint au moins de 2 min. Cela confirme encore une fois la forte réactivité de ce système. Les résultats obtenus mettent également en évidence que cette cinétique devient lente aux temps longs au vu de la forte viscosité du PA-HT formé. Le mécanisme réactionnel devient plus contrôlé par la diffusion des unités réactives dans le milieu. Enfin, la Figure 57 présente une confrontation de ces taux d'avancement avec ceux obtenus par les méthodes classiques telles que la titration et la détermination des masses molaires. Cette comparaison montre également un bon accord des résultats avec de faibles écarts pour des taux d'avancement de la réaction au-delà de 80%. En outre, cette étude par IRTF nous permet de remonter à des valeurs de taux d'avancement de la réaction aux temps courts contrairement aux deux autres techniques. Pour mieux maîtriser la phase de remplissage, cette évolution aux temps courts est précieuse pour la modélisation rhéocinétique et pour la détermination de la viscosité.

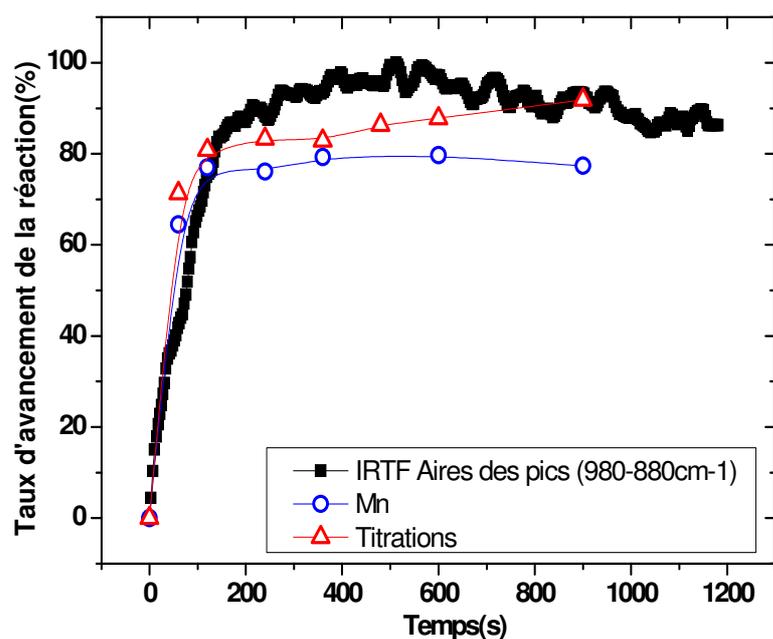


Figure 57: confrontation entre les taux d'avancement de réaction obtenus par IRTF (grâce au calcul des aires de pic estéramide) à ceux évalués par des méthodes classiques telles que la titration et CES. Système réactif à base de PBO/PA-sc à 280 °C pour un rapport stoechiométrique de 1,3.

(c) Validation de l'approche sur d'autres systèmes réactifs modèles – Exemple du PA-anionique

Conscient de la complexité de l'étude des systèmes PBO/PA-sc notamment à cause du problème d'évaporation de l'allongeur de chaîne, nous avons mis en place des travaux connexes ayant comme objectif la validation de notre démarche expérimentale pour le monitoring de la réaction d'allongement ou polymérisation. A cet effet, une étude en amont sur le suivi chimio-rhéologique de polymérisation du PA anionique a été menée. La rhéologie a été couplée à la diélectrométrie et l'IRTF à chaud. L'effet de la nature et concentrations, combinaison activateur-catalyseur, ainsi que de la température de polymérisation a été étudié. Par conséquent, il était montré que 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. Ceci a permis de choisir les paramètres de mise en œuvre les plus appropriés en traçant un diagramme (TTT). Pour la clarté du message du présent manuscrit, l'ensemble de ce travail est détaillé dans l'annexe 2 et dans une publication au journal Composites Part A.

II) Modélisation Rhéocinétique de la réaction PA-acide/Bisoxazoline(PBO)

La rhéocinétique consiste à étudier l'évolution des propriétés rhéologiques, notamment la viscosité, au cours de la polymérisation. En somme, l'évolution de la viscosité est une fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation $p(t)$, la température T , et du temps (t). La modélisation doit donc directement tenir compte de ces paramètres. Au vu que la réaction mise en jeu dans le cadre de notre étude est quasiment instantanée, il est de première nécessité de proposer un modèle rhéocinétique permettant de prédire les évolutions de la viscosité en fonction des évolutions structurales. Celle-ci passe de la viscosité du mélange prépolymère/PBO de 4 Pa.s à celle d'un polymère de 1000 Pa.s au bout de quelques minutes. La prédiction du comportement rhéologique du présent système constitue un vrai challenge notamment pour les temps courts. Les différents modèles proposés dans la littérature s'orientent autour de deux axes. D'un côté, il existe des modèles mécanistiques, principalement basés sur la détermination de la relation entre la viscosité et la masse molaire en partant des paramètres décrivant les étapes du mécanisme réactionnel. Ses modèles sont capables d'appréhender les différents types de combinaison de réactifs. Toutefois, et vu la complexité de la chimie relative aux systèmes étudiés, les auteurs préfèrent souvent utiliser des modèles phénoménologiques qui consistent à approximer les variations de la viscosité par une expression mathématique qui n'a pas un lien physique avec la structure ou le mécanisme de la réaction. Ces modèles permettent par ajustement des paramètres de décrire plus ou moins bien l'évolution de la réaction. Les difficultés rencontrées lors de l'ajustement des paramètres ou du choix des modèles ont souvent fait l'objet de débat dans la littérature et sont souvent liées à une mauvaise connaissance du système chimique ou des méthodes d'analyse.

Dans un premier temps, nous relèverons dans la littérature principalement de l'influence sur la viscosité des différents paramètres tels que la température et la masse molaire. Nous verrons également comment est modélisée l'évolution de la viscosité au cours du temps. Enfin nous essayerons d'établir un modèle rhéocinétique mécanistique tenant compte de la dépendance de la viscosité aux taux d'avancement, du temps et de la température. Ceci nous permettra de prédire la viscosité aux temps courts pour les différentes stœchiométries de l'étude pour mieux maîtriser le procédé d'injection réactive.

1) Introduction de l'évolution théorique des masses molaires

Au vu de la littérature, plusieurs modèles et lois ont été développés pour modéliser la cinétique des réactions chimiques des polymères. Ils sont résumés par Halley et al[136]. Cette revue présente aussi les plus importantes lois rhéologiques utilisées pour modéliser la viscosité des résines réactives en fonction du temps, du taux d'avancement et de la température[137]–[139]. La majorité des lois proposées est basée sur un formalisme de type Arrhenius pour prendre en considération l'effet de la température. Nous nous contenterons

de citer les plus significatives. La loi la plus simple (équation 23) est développée par Mussatti avec [140]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(kt) \quad (23)$$

Avec η (Pa.s) est la viscosité évolutive du système réactif à l'instant t , η_{∞} (Pa.s) est une constante, k (s^{-1}) une constante indépendante de la température et t (s) étant le temps.

Ce modèle a été amélioré pour devenir le modèle dit d'Arrhenius d'ordre n . De nombreuses études utilisent ce modèle pour obtenir les variations de la viscosité des matrices type époxy[140]–[144]. Ce modèle reste cependant très empirique et difficilement utilisable car les énergies d'activations intervenant dans son expression sont dépendantes du taux de réticulation [145]–[147]

Enfin, le dernier modèle développé par Castro et Macosko[148] fait appel aux informations cinétiques du modèle de Kamal et Sourour très utilisé dans la littérature dans le cas des systèmes thermodurcissables[149], [150]. L'objectif étant de déterminer en premier les variations du taux de réticulation de la résine α , notamment autour de son point de gel, puis d'utiliser ces informations pour le calcul de la viscosité selon la relation suivante :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{A+B\alpha} \quad (24)$$

avec η (Pa.s) est la viscosité du polymère, η_0 (Pa.s) est la viscosité à l'instant initial, α_{gel} est le taux de réticulation de la résine au point de gel A et B sont deux constantes.[145].

Par ailleurs, d'autres modélisations peuvent être transposées sur les matrices polymère thermoplastiques. L'évolution des masses molaires est le facteur structural déterminant. Ce qui illustre bien une dépendance de la viscosité vis-à-vis de cette grandeur structurale.

La relation entre η et M_w est établit par l'équation25:

$$\eta = K[M_w]^n \quad (25)$$

Où «K» est une constante dépendante de la température et « n »un exposant dont la valeur est comprise entre 1 et 3,4 suivant la nature de la distribution des masses molaires du polymère.

Cette dépendance de la viscosité vis-à-vis de la masse molaire est liée aux nœuds créés par les enchevêtrements des macromolécules. En effet, les nœuds font la liaison entre les chaînes macromoléculaires, ainsi la force appliquée est transmise et distribuée à un plus grand nombre de chaînes voisines. Le déplacement d'une macromolécule nécessite donc une force de plus en plus importante. En somme, le brusque changement de pente se produit à

une valeur caractéristique de la masse molaire, que nous appellerons ici masse critique enchevêtrement M_c . A partir de cette valeur, les enchevêtrements des chaînes deviennent possibles. En effet, l'augmentation de la viscosité au-dessus de M_c est étroitement liée au nombre de nœuds d'enchevêtrement. Ainsi, l'augmentation de la taille de la chaîne entraîne celle du nombre de nœuds, la masse moyenne entre les enchevêtrements restant constante ($M_e = M_c/2$). La masse critique varie de 3600g/mol pour un polyéthylène linéaire à 40000g/mol pour un polystyrène. D'après Chalamet et al[75], la masse critique entre enchevêtrement du polyamide (HT) est de l'ordre de 5000g/mol.

Dans notre cas, la masse critique enchevêtrement du polyphthalamide de l'étude a été déterminée à partir des amplitudes du module au plateau caoutchoutique obtenu en spectrométrie mécanique dynamique solide et même à l'état fondu grâce aux formalismes de Van Gurp Palmen. Elle est aussi de l'ordre de 5000g/mol comme nous allons le montrer ultérieurement.

2) Masses molaires théoriques aux temps courts d'un système PBO/PA-sc

La viscosité du milieu est proportionnelle à la masse molaire des macromolécules et l'augmentation de celle-ci est contrôlée par l'avancement de la réaction. A l'instar des travaux de Macosko Miller [148] on peut représenter l'avancement de la réaction d'allongement de chaîne entre le prépolymère PA et la PBO avec les équations 19 et 20 qu'on rappelle ici Pour \overline{M}_n et \overline{M}_w .

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

Avec

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

$$M_w(t_0) = \frac{M_w(t_0)[PA] + M_w(t_0)[PBO]}{2}$$
(26)

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

L'originalité de notre démarche consiste en l'utilisation du taux d'avancement de la réaction tel que c'est déterminé par IRTF dans l'équation sans aucun paramètre d'ajustement. Ceci nous permettra de calculer les masses molaires théoriques notamment aux temps courts. Le tableau 14 résume un exemple des résultats obtenus pour un rapport stœchiométrique de 1,3 à une température de 280 °C pour le système PBO/PA-sc.

Tableau 14: Valeurs de masses molaires théoriques calculées à partir du taux d'avancement de la réaction déterminé par IRTF.

Temps de réaction (sec)	Taux d'avancement de la réaction (IRTF) p (%)	$M_w(t)$ théorique (g/mol)
3	4,5	5526
6	10,3	5769
10	15	6083
20	22	6835
30	30	7543
60	42	9431
90	63	11021

Par ailleurs, la viscosité du milieu est proportionnelle à la masse molaire des macromolécules formées. Au vu des résultats du tableau 14, la masse molaire moyenne en masse augmente drastiquement avec le temps de la réaction même aux temps courts en comparaison au prépolymère seul.

En traçant le logarithme la viscosité à cisaillement nul en fonction de celui de la masse molaire en masse on obtient une pente de 3,3 (Figure 58).

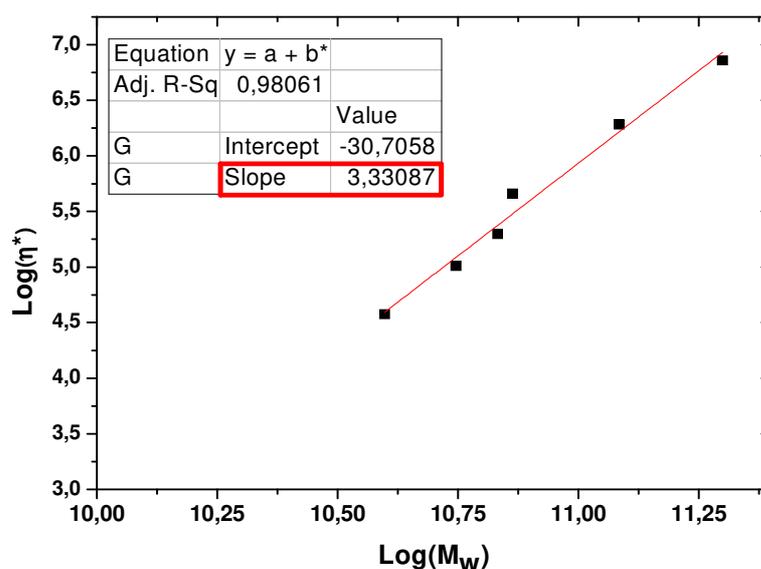


Figure 58: logarithme de viscosité expérimentale en fonction de la masse molaire pour les PA issus d'une stœchiométrie de 1,3 et une température de 280 °C.

A cet effet, la valeur de la pente montre qu'on est en présence d'un système enchevêtré même pour des temps de réaction très courts (plus de 10 s).

3) Modèle rhéocinétique et détermination de la viscosité aux temps courts

L'équation 27 décrit l'évolution de la viscosité en tenant compte de l'effet de la température :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) [M_w]^n \quad (27)$$

Où 'A' est une constante dépendante de la température et n est une constante dont les valeurs sont comprises entre 1 et 1,5 dans le cas où M_w est inférieur à Mc. Cet exposant est égal à 3,3 lorsque est M_w supérieur à Mc (plus de 10 s de réaction):

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) [M_w]^{3.4} \quad (28)$$

Avec 'A' est une constante dépendante de la température et E_a est l'énergie d'activation du polymère.

Nous avons opté par la suite d'intégrer à l'équation 28 la variation de la masse molaire du milieu en fonction des taux d'avancement de la réaction. Pour calculer M_w nous utiliserons la formule obtenue par modélisation (équation 29):

On a alors :

$$M_w(t) = M_w(t_0) \frac{1 + rp^2(t) + \frac{4r}{1+r} p(t)}{1 - rp^2(t)} \quad (29)$$

avec

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

r étant le rapport stœchiométrique, p est le taux d'avancement déterminé par IRFT. En combinant les deux équations, nous obtenons la variation de la viscosité en fonction du temps, la température et l'avancement de la réaction avec :

$$\eta(t) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \left[\left(\frac{M_w(t_0)[PA] + M_w(t_0)[PBO]}{2} \right) \frac{1 + rp^2(t) + \frac{4r}{1+r} p(t)}{1 - rp^2(t)} \right]^n \quad (30)$$

Avec : E_a 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). En utilisant une régression linéaire, nous

avons obtenu une valeur d'énergie d'activation de la réaction de 80 kJ/mol qui corrobore celle déduite par DSC.

A l'aide de l'équation 30, l'évolution de la viscosité en fonction du temps de la réaction peut être calculée. Un exemple de comparaison des résultats expérimentaux et théoriques est donné dans la Figure 59 pour un rapport stœchiométrique de 1,3. Il est également intéressant de rappeler qu'un polyamide ayant une masse molaire supérieure à M_c a été rapidement obtenu même aux temps courts. Pour cette raison, et avec une bonne approximation, on peut considérer que l'évolution de la viscosité en fonction du temps de réaction peut être modélisée en utilisant uniquement l'équation 30 pour des temps supérieurs à 10s (n est égal à 3,3 dans ce cas). A défaut l'exposant n est égal à l'unité. Ce modèle nous permettra par la suite de déduire la viscosité du mélange réactif aux temps courts du cycle industriel standard recommandé pour la réalisation des pièces.

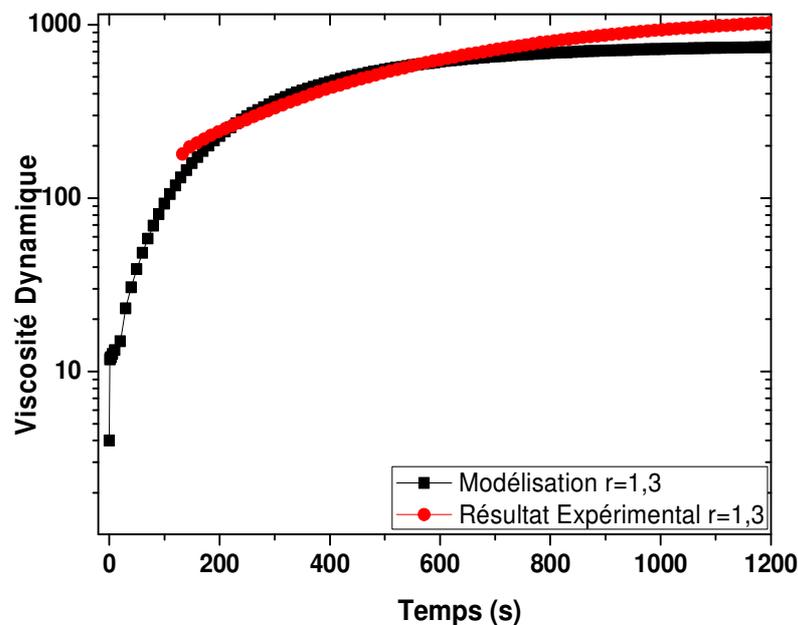


Figure 59: Comparaison du module de viscosité dynamique complexe calculé avec le modèle (équation 30) aux valeurs expérimentales aux temps longs pour un rapport stœchiométrique PBO/PA de 1,3 à 280 °C.

Comme le montre la Figure 59, un bon accord a été obtenu entre les valeurs théoriques et les données expérimentales. L'évolution de la viscosité peut être décrite par une seule équation dont l'exposant n est égal à 3,3 aux temps supérieurs à 10s. Le modèle prend bien en compte l'augmentation de la viscosité lorsque le système commence à réagir. Le minimum calculé correspond très précisément à celui de la viscosité d'un mélange PBO/PAsc non réagi à l'état initial en prenant un exposant n de 1. Cette valeur est légèrement supérieure à la viscosité du prépolymère seul. Ensuite, la rapide augmentation de la viscosité est bien prise en compte numériquement jusqu'à la déviation à 700s à cause des réactions

secondaires. Cette déviation par rapport au résultat expérimental est remarquablement observée pour la réaction PBO/PA-sc ayant un rapport stœchiométrique de 2,2 (Figure 60).

Les faibles valeurs de viscosités théoriques du système PBO/PA-sc à une stœchiométrie de 1,3 est représentée dans le Tableau 15. Ces valeurs de viscosité sont indispensables pour maîtriser l'imprégnation du renfort. Elles sont obtenues grâce à la modélisation. Les possibilités d'injection du système réactif seront donc considérablement réduites par cette importante augmentation de la viscosité. On atteint alors 50 Pa.s en une minute. Cet effet non négligeable est à prendre en considération pour l'élaboration du cycle optimal du procédé de mise en forme.

Tableau 15: valeurs de viscosités théoriques calculées aux temps courts de réaction pour $r=1,3$ à 280 °C

Temps (s)	Viscosité théorique calculée (Pa.s)
3	10
6	11
10	13
20	14
30	23
60	48
90	80

En outre, le modèle permet de prendre en considération la thermodépendance de la viscosité grâce à sa dépendance suivant la loi d'Arrhenius. La polymérisation effectuée avec un rapport de 1,3 à une température de 280 °C présente un avancement et un module de viscosité plus élevés que ceux à 300 °C (Figure 61). Comme nous l'avons montré précédemment, la réaction à plus basse température a permis d'augmenter le taux d'avancement plus rapidement avec des masses molaires très élevées. Travailler à haute température semble engendrer un problème de dégradation de la matrice PA-HT formée notamment aux temps longs. Le modèle est inopérant dans ce cas.

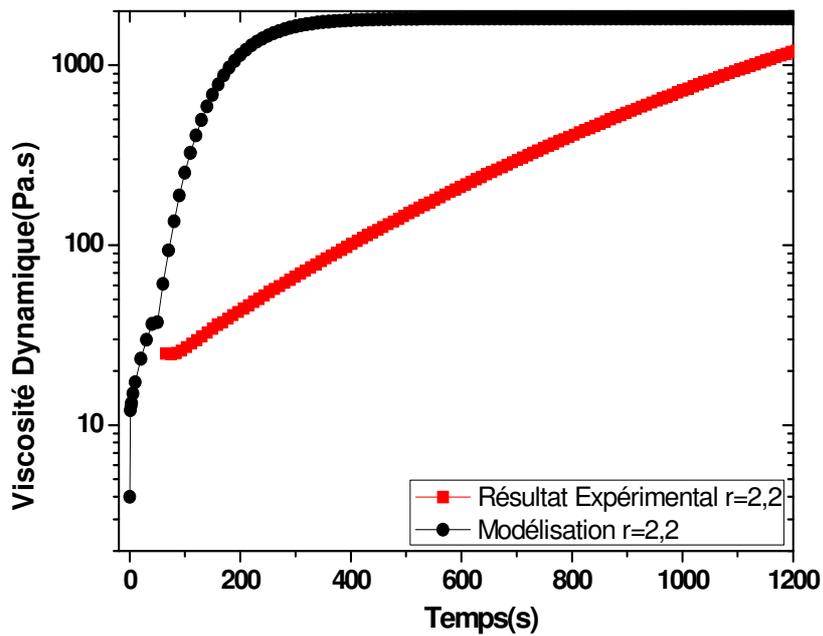


Figure 60: Comparaison des modules de viscosités dynamiques théoriques aux valeurs expérimentales pour un rapport stœchiométrique de 2,2 à $T=280$ °C.

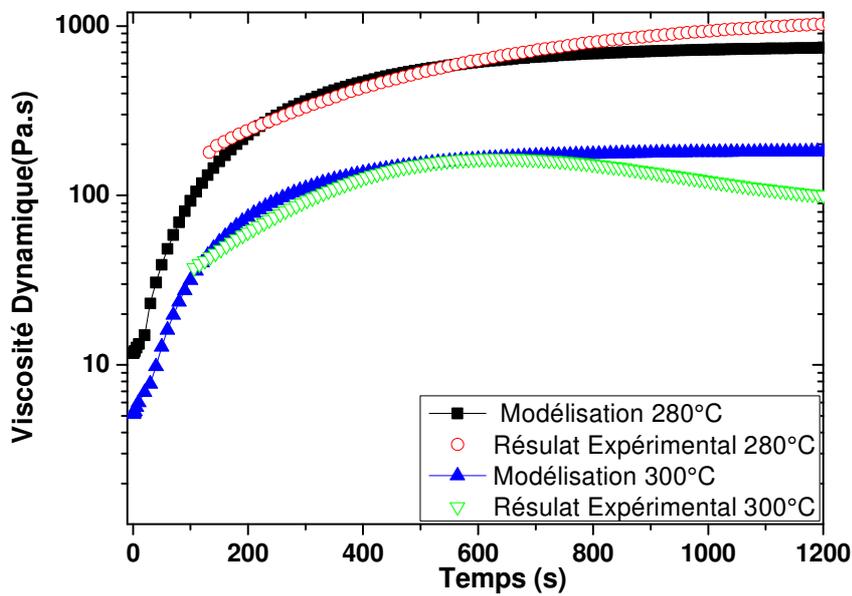


Figure 61: Comparaison des modules de viscosités dynamiques théoriques aux valeurs expérimentales pour un rapport stœchiométrique de 1,3 à $T=280$ °C et $T=300$ °C.

III) Conclusion partielle et discussion

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons mis en œuvre une méthodologie expérimentale permettant grâce au couplage rhéologie-infrarouge à haute température de suivre la réaction PBO/PA-sc. En effet, la quantification de l'évolution temporelle du taux d'avancement de la réaction, notamment aux temps courts, a été une des clés pour accéder à une modélisation rhéocinétique réaliste de la réaction d'allongement des chaînes de PA qui demeure quasiment instantanée. Ce taux d'avancement de la réaction a été validé au moins aux temps supérieurs à 2 min grâce à sa confrontation aux méthodes classiques telles que ceux issue de la titration et la détermination des masses molaires.

Le comportement chimio-rhéologique de ce système a été ensuite modélisé en se référant aux théories moléculaires de polyaddition de Macosko-Miller. Ceci en prenant en considération l'effet du temps et de la température sur les évolutions des masses molaires. L'originalité de notre approche consiste également en l'introduction directe du taux d'avancement de la réaction déterminé par suivi infrarouge sans aucun paramètre d'ajustement. Le modèle permet de prédire principalement la viscosité du milieu en particulier aux temps courts. Une bonne corrélation est démontrée également aux temps intermédiaires et à 280 °C. En revanche, une faible déviation est observée aux temps longs à très haute température (i.e. 300 °C) et fort rapport stoechiométrique.

Enfin, l'approche de modélisation développée dans le cadre de cette thèse nous a permis d'établir une loi rhéocinétique mécanistique permettant de déterminer la viscosité du système aux temps courts. L'augmentation quasiment instantanée de la viscosité à des temps inférieurs à 2 min est mise en exergue. Nous montrons bel et bien que 10 Pa.s sont atteints après seulement 3 secs à 280 °C (50 Pa.s après 1 min). Ceci en considérant une faible influence de la vitesse de cisaillement sur cette viscosité (ie .débit d'injection et géométrie). Les possibilités d'assurer une bonne imprégnation à des temps supérieurs à la minute sont donc considérablement réduites par cette évolution importante de la viscosité. Il devient de première nécessité de développer un procédé de mise en forme adapté à cette chimie et permettant d'injecter le système à quelques secondes.