

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les principales notions abordées dans le cadre de ce manuscrit notamment sur les procédés Liquid Composite Molding (LCM). Dans cette étude, on s'attachera également à présenter également la bibliographie concernant les matrices thermoplastiques et en particulier les polyamides et polyphthalamides utilisés dans les travaux de cette thèse.

I) Introduction aux matériaux composites à matrice organique

Les matériaux composites sont des structures constituées principalement de deux phases: une "matrice" et un "renfort". Le renfort assure la tenue mécanique du matériau tandis que la matrice assure la cohésion de la structure et le transfert des contraintes entre les renforts. L'objectif de ce paragraphe est de faire une présentation succincte des procédés de mise en forme et des matériaux organiques utilisés. Ceci, en se focalisant plus particulièrement sur les composites à matrices thermoplastiques et à renforts fibreux qui constituent le cœur de ce travail de thèse.

1) Matrices

La matrice a pour rôle de maintenir les fibres dans leur direction principale, de distribuer les efforts en tant que liant entre les fibres, et de fournir une résistance à la propagation des fissures. Les matériaux composites à matrice thermoplastique (TP) ou thermodurcissable (TD) renforcée par des fibres, généralement en verre, courtes ou longues, ont fait leur apparition dans l'automobile dans les années 1960-1970. Même s'ils sont aujourd'hui utilisés presque exclusivement pour remplir des fonctions bien précises, leur taux d'utilisation ne dépasse pas 10 à 15% en fonction des véhicules.

(a) Les matrices thermodurcissables

De nos jours, la grande majorité des composites structuraux sont réalisés à partir de résines thermodurcissables (TD). Ces matrices polymères sont le produit d'une réaction chimique au cours de laquelle les monomères s'associent pour former un réseau tridimensionnel rigide. Cette réaction de polymérisation particulière est appelée réticulation. Le matériau final ainsi obtenu possède une structure tridimensionnelle et se présente sous forme d'un corps solide et infusible. La polymérisation étant irréversible, ces matériaux ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois (non recyclable).

Les avantages des matrices thermodurcissables qui justifient leur emploi dans les pièces de structure, sous la forme de matériaux composites, se caractérisent pour l'essentiel par :

- ❖ leurs bonnes caractéristiques mécaniques, généralement supérieures à celles de quelques polymères thermoplastiques usuels, notamment à haute température[19];
- ❖ leur résistance chimique aux solvants et aux hydrocarbures ;

- ❖ leur résistance à la corrosion qui est un atout non négligeable par rapport aux aciers historiquement utilisés dans les applications de matériaux de structures.

Les limites des matrices TD sont les conditions de stockage des précurseurs et/ou des monomères (hygrothermie contrôlée) avant la réticulation totale, leur temps de polymérisation important (qui limite les cadences de production) et leur coût supérieur à celui des matrices thermoplastiques (TP).

Dans cette famille de polymères, on peut citer les principaux systèmes utilisés :

- ❖ les résines époxydes présentent une facilité de traitement et de mise en œuvre et permettent d'obtenir des coûts de fabrication acceptables. Cependant, ces résines sont utilisées principalement pour fabriquer des pièces de structures auxquelles on demande des propriétés thermomécaniques élevées[19].
- ❖ les matrices polyesters qui sont les plus abondamment utilisées (environ 90 % du marché des TD) grâce à leurs faibles coûts et leurs bonnes propriétés mécaniques. Par contre, ces propriétés deviennent faibles à partir de 120 °C et elles sont très sensibles aux impacts.

Les monomères de base et réactifs pour l'obtention des matrices TD utilisés sont chauffés pour diminuer leur viscosité et ainsi améliorer l'imprégnation, mais en contrepartie l'augmentation de la température contribue à l'augmentation de la cinétique réactionnelle qui peut perturber l'imprégnation. Depuis plus de trois décennies, plusieurs travaux ont été dédiés à l'étude de ces formulations en vue de la maîtrise de leur mise en forme. Avec une certaine maturité, les industriels sont capables aujourd'hui de proposer des diagrammes TTT (temps, température, transformation) pour une bonne maîtrise des performances finales des pièces composites obtenues. Enfin, les composites à matrice TD ont trouvé des marchés où prédominent les hautes performances telles que l'industrie aéronautique, la production de voitures de haute gamme et quelques équipements sportifs.

Même si les qualités des matrices thermodurcissables sont remarquables en termes de propriétés finales et de simplicité de mise en œuvre, elles présentent néanmoins certains inconvénients majeurs tels que la complexité de certaines chimies, l'hygiène et la sécurité au vu de l'utilisation de certains solvants ou réactifs volatiles dangereux et enfin leur non recyclabilité. En outre, la mise en œuvre de certaines résines thermodurcissables nécessite une étape de post-cuisson qui peut durer plusieurs dizaines de minutes rallongeant leur temps de cycle [20]. Cette étape constitue donc un frein majeur à l'utilisation des composites pour la production à grande cadence de pièces automobiles[21].

(b) Les matrices thermoplastiques

L'utilisation des composites à matrices thermoplastiques présente de nombreux avantages vis-à-vis de leurs homologues à matrices thermodurcissables. En effet, beaucoup

d'entre eux affichent une résistance au choc élevée par rapport aux TD. En revanche, les thermoplastiques à l'état fondu ont des viscosités élevées (de 200 à 50000 Pa.s) en comparaison à des formulations thermodurcissables qui présentent des viscosités très inférieures facilitant leur imprégnation [22]. De cette façon, avec une viscosité élevée liée à la présence de longues chaînes macromoléculaires enchevêtrées, l'imprégnation de tissus de renfort continue à l'état fondu reste très difficile par les technologies classiques d'élaboration des composites TD [23]. Cependant, pour imprégner correctement les renforts fibreux, la famille des procédés LCM nécessite des polymères à faible viscosité. Une des solutions consiste en l'utilisation de la voie réactive pour l'obtention de telles matrices TP issues de monomères ou prépolymères polymérisés une fois le moule rempli. Cette constitution physico-chimique de la matrice permet à tout moment de modifier la forme du composite en effectuant un simple chauffage au-dessus de la température de fusion, suivi d'un refroidissement entraînant la cristallisation de la matrice. Dans ce cas, le recyclage et la modification de forme sont envisageables. La réparation de structures est plus aisée par rapport aux thermodurcissables.

Une fois le polymère élaboré, les macromolécules qui le constituent forment généralement des enchevêtrements plus ou moins cohésifs en fonction de la température et la taille des chaînes macromoléculaires formées. Les matrices TP ont une meilleure tenue à l'impact, une bonne stabilité en température et sont facilement stockables[24]. En revanche, les TP ont de faibles propriétés thermomécaniques au-delà de leur transition vitreuse (T_g). Ainsi, les composites thermoplastiques présentent un potentiel de recyclage grâce à la refusion[25]. Parmi les matrices thermoplastiques, on peut citer la résine PPS (Polysulfure de phénylène), PEEK (Polyéther-éther-cétone), la PEI (Polyéther imide) et les PA (polyamide)[26].

2) Renforts

Les renforts sont constitués de fibres individuelles, le plus souvent de verre ou de carbone, voire des fibres naturelles (bois, lin, chanvre...). Ces fibres ont de très bonnes propriétés mécaniques par rapport aux polymères [27]. Ces monofilaments sont souvent groupés sous forme de mèches (fibres superposées) ou de fils (des fibres discontinues sont assemblées par torsion et étirées pour former un fil) dans le cas des fibres naturelles.

Les propriétés de surface des fibres sont aussi généralement modifiées, soit par des traitements de surface, soit par l'addition d'un ensimage, afin de rendre les fibres et la matrice plus compatibles, ou d'associer parfois momentanément, au cours de la mise en forme, les fibres entre elles. Ce traitement consiste en un revêtement chimique avec pour fonction de "lier" les filaments pour former les mèches, lubrifier les fils, diminuer l'attaque de l'eau, éliminer les charges électrostatiques, améliorer la pénétration puis l'adhérence des polymères (mouillage et adhésion). Ces fils ou ces mèches ne sont pas très pratiques à utiliser de façon systématique à cause de leurs dimensions et de leur manque de cohésion. Afin de

faciliter le transport et la manutention, les renforts continus sont généralement fournis sous une forme sèche de roving (mèches de fibres elles-mêmes collées/ensimées), de mats à orientation aléatoire ou de tissus tissés, tricotés, tressés ou cousus (Figure 1).

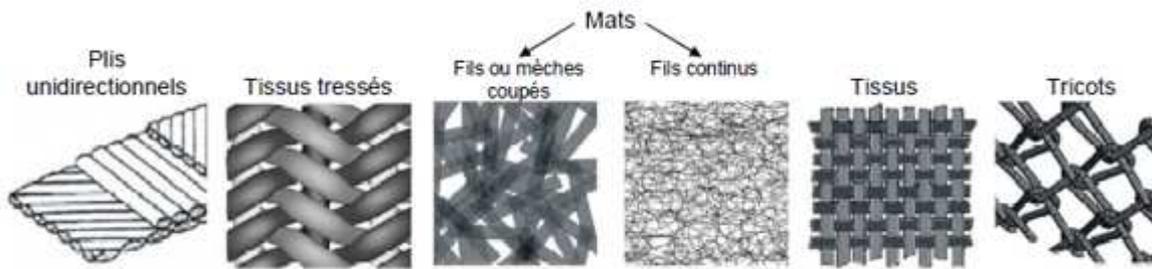
Historiquement, les matériaux composites ont été utilisés pour des pièces de type plaques/coques (faible épaisseur devant les autres dimensions). Ainsi, les fibres étaient placées dans la direction principale de la sollicitation mécanique de la pièce à fabriquer.

Sur ce principe, les renforts unidirectionnels (UD) remplissent cette fonction en offrant une direction privilégiée par rapport aux deux autres. Les renforts tissés permettent d'avoir un comportement plus "isotrope" dans le plan de la plaque (Figure 2). Enfin, plus récemment, des renforts 3D ont été utilisés pour des pièces de plus en plus massives (tridimensionnelles) nécessitant des propriétés mécaniques équivalentes dans toutes les directions et donc des fibres dans toutes les directions. Au vu de la littérature, plusieurs travaux ont été dédiés récemment à la mise en forme et simulation de déformation de ces renforts (travaux de l'équipe du professeur Philippe Boisse à l'INSA Lyon [28]).

La diversité des types de renforts fibres continues est complétée par la diversité des motifs des architectures élémentaires. Ainsi, les renforts tissés sont par exemple caractérisés par les paramètres de structure suivant :

- ❖ la masse surfacique du renfort ou grammage,
- ❖ le type d'architecture 1D à 3D,
- ❖ l'armure : le motif du tissage,

(a) Architectures bi-dimensionnelles



(b) Architectures tri-dimensionnelles

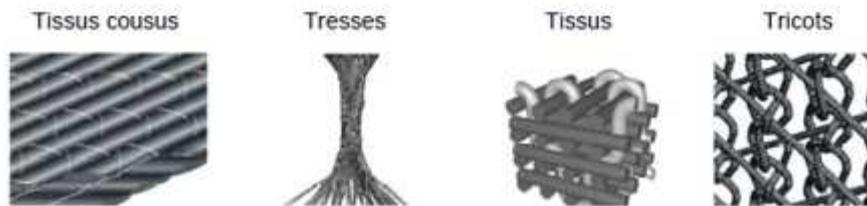


Figure 1: Différents types de renforts hiérarchisés par rapport à leurs architectures d'après[29] (a) Architectures bi-dimensionnelles (b) Architectures tri-dimensionnelles.

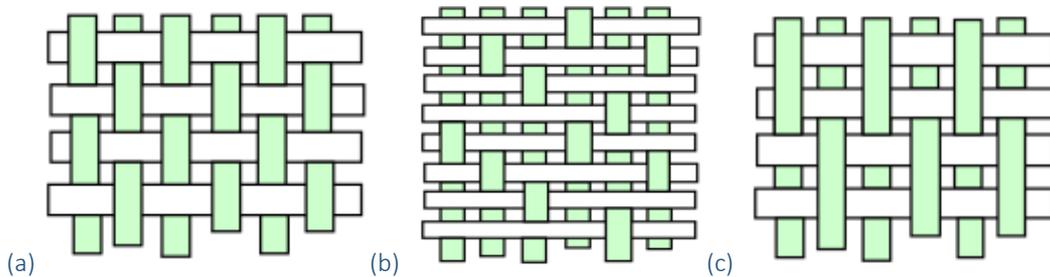


Figure 2: Quelques types de tissages 2D rencontrés dans les renforts des composites : (a) taffetas (faible drapabilité, fortement ondulé), (b) satin de 4 (bonne drapabilité, faiblement ondulé) et (c) sergé 2/2 (drapabilité moyenne, moyennement ondulé)[11].

II) Procédés de mise en forme par voie LCM

La famille des procédés Liquid Composite Molding (LCM) permet d'obtenir des pièces par imprégnation après avoir mis en forme le renfort fibreux. Il existe une large gamme de procédés permettant la production de composites à matrices polymères renforcés par des fibres. Cette famille de procédé répond à des besoins spécifiques tels que: la forme de la pièce à produire, la taille de la série ou encore les propriétés mécaniques finales attendues[30].

1) Description du procédé et des différentes variantes

La majorité de ces procédés se basent sur une polymérisation in situ dans un moule fermé et conduisent à des pièces présentant différentes propriétés mécaniques et fabriquées à différentes cadences de production (Figure 3). Ainsi, plusieurs variantes[31] ont également pu voir le jour. Ce qui a permis d'étendre à un large champ d'application tels que l'aéronautique, l'automobile, le ferroviaire, le nautisme ou encore le sport. Quelques-unes de ces variantes seront présentées par la suite dans ce chapitre.

Néanmoins, il existe trois opérations indispensables dont l'ordre chronologique dépend du procédé de mise en forme :

- ❖ mise en forme de la géométrie de la pièce,
- ❖ imprégnation du renfort par le polymère,
- ❖ durcissement du système par réticulation pour les matrices thermodurcissables ou par simple refroidissement, voire polymérisation puis refroidissement, pour les matrices thermoplastiques.

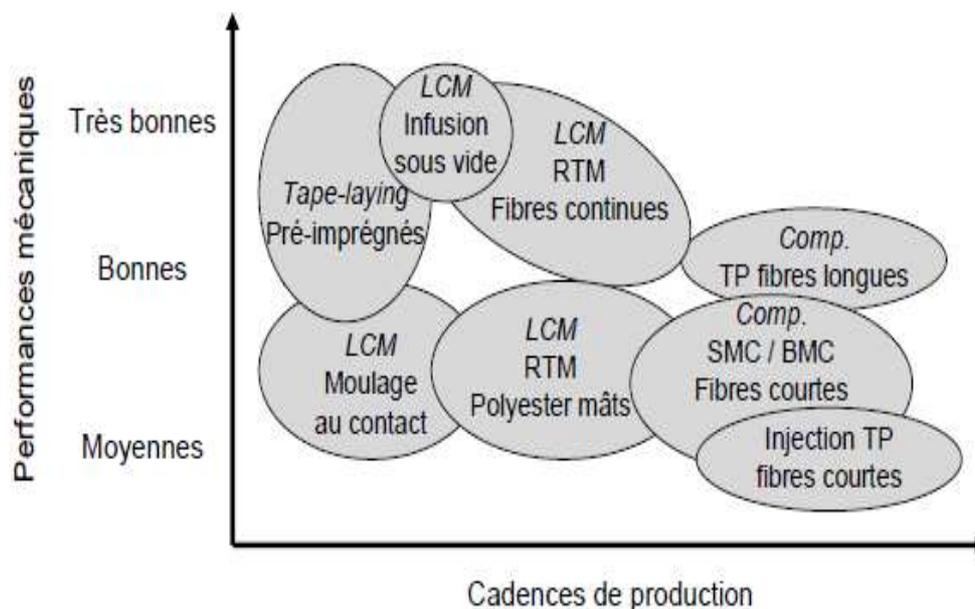


Figure 3: Performances mécaniques versus cadences de production de quelques grands procédés de mise en forme (LCM). Reproduit d'après Harper[29].

Cette famille de procédés est généralement adaptée aux petites et moyennes séries et permet de réaliser des pièces avec de bonnes propriétés mécaniques. Il existe de nombreux procédés de mise en forme des pièces composites. Le choix d'un procédé est lié à la combinaison des performances attendues, du coût de fabrication et du niveau de complexité géométrique de la pièce. Un classement en fonction des critères de complexité géométrique, de performance et de coût est proposé dans la littérature[29]. Les principaux procédés de mise en œuvre des composites sont détaillés proprement dit dans la suite de ce paragraphe.

2) RTM classique ou RTM-Light

Au sein de la famille « Liquid Composite Molding », des variantes peuvent permettre de fabriquer des pièces avec différents niveaux de performances et de coûts de fabrication. Le procédé le plus répandu pour la fabrication de pièces de structure est le « Resin Transfer Molding, RTM » qui est un procédé classiquement utilisé pour la production de composites à matrice thermodurcissable. Il consiste à injecter sous basse pression (typiquement inférieure à 10 bars) un système très peu visqueux (0,1 à 1 Pa.s; monomère et activateur) à froid dans un moule fermé et chauffé [32]. Ceci permet donc de fabriquer des pièces en matériaux composites allant de la pièce simple, à la pièce complexe de haute performance, quelles que soient les dimensions de tailles. Le moule est ensuite maintenu à température ou chauffé pour que la réaction de polymérisation ait lieu [20]. On doit exercer sur le moule une pression suffisante pour assurer son étanchéité et une attention particulière doit être accordée à la température qui ne doit pas être très élevée. Les moules ont souvent un coût assez faible, ce qui rend ce procédé très attrayant d'un point de vue économique[33]. De plus, on peut utiliser ce procédé pour une très large gamme de pièces.

Le procédé RTM se décompose en trois étapes (Figure 4). La première est associée à la mise en place du renfort dans le moule, la seconde consiste à injecter une résine au travers de la préforme. La dernière étape est une étape de polymérisation de la résine. Le procédé RTM a l'avantage d'avoir des étapes dissociées mais séquentielles.

On ferme le moule en prenant garde à ne pas déplacer, ni déformer le renfort. Vient ensuite l'étape d'injection. Dans le cas des TD, les systèmes réactifs très peu visqueux à froid, proviennent de deux cuves l'une contenant le durcisseur et l'autre le monomère. Ils sont mélangés ensuite dans la canne d'injection. La faible viscosité du système permet une bonne imprégnation du renfort. Le moule est chaud lors de l'injection et est maintenu fermé sous pression afin de garantir son étanchéité. La polymérisation se fait alors en entraînant le durcissement de la pièce moulée. Le travail en moule fermé permet de réduire considérablement les contacts entre l'opérateur et les réactifs, ainsi que les émissions de produits nocifs. Cette particularité a été l'une des causes de son développement, compte tenu du développement des normes européennes. Une fois la polymérisation terminée, le moule est ouvert afin de sortir la pièce finie. Toutes ces étapes sont automatisées. Après injection des durcisseurs et des monomères, le moule est chauffé de façon à atteindre la température de polymérisation. Après ce temps de polymérisation, généralement autour de 30min, la pièce est démoulée. L'utilisation de systèmes réactifs liquides de faible viscosité (entre 1 et 10Pa.s) favorise une bonne imprégnation du renfort. Elle améliore ainsi la tenue mécanique du matériau final.

Le procédé RTM et ses variantes sont adaptables à différents types d'industries et permettent de mettre en forme une grande diversité de renforts et de matrices. Des pièces très complexes et de grandes tailles peuvent être réalisées tout en maîtrisant une bonne

qualité géométrique et plus particulièrement un bon état de surface. Cela explique son utilisation croissante dans la majorité des secteurs de l'industrie des matériaux composites au cours des vingt dernières années [34]. C'est pour ces raisons qu'il existe actuellement un grand nombre d'applications dans un large domaine. L'industrie automobile, agricole et l'aéronautique l'utilisent largement pour la production de composites à matrice TD [35].

Malgré ses avantages, la durée des temps de cycle reste un handicap majeur pour le RTM avec des temps de remplissages du moule qui sont en général assez longs [20]. Ces derniers dépendent de nombreux paramètres tels que la viscosité du système, la géométrie et le taux de renfort, les interactions entre celui-ci et la matrice, la taille du moule, etc. Ce temps peut être une limite pour des cadences élevées. Cependant, malgré un concept simple, le RTM apparaît comme un procédé complexe. En effet, dans une optique d'automatisation, sa maîtrise en vue du dépassement des limites actuelles de son développement (réduction des temps de cycle et maîtrise de l'imprégnation de la préforme) nécessite encore d'importants efforts de recherche et de développement.

Dans ce cadre, de nombreux programmes de recherche académiques et industriels lui sont dédiés puisqu'il représente un enjeu important pour l'industrie des matériaux composites, [36]–[40]. Ces différents travaux ont pour but de mieux comprendre les phénomènes physiques en jeu afin d'améliorer la qualité des pièces fabriquées. Par ailleurs, il existe d'autres procédés tels que le RIM (Reaction Injection Moulding) qui est utilisé pour la production de petites pièces techniques. Le RIM est basé sur l'injection d'un mélange réactif bi-composant (souvent isocyanate + polyol) réalisé à haute température en tête (bien que celui-ci ne présente pas de renfort).

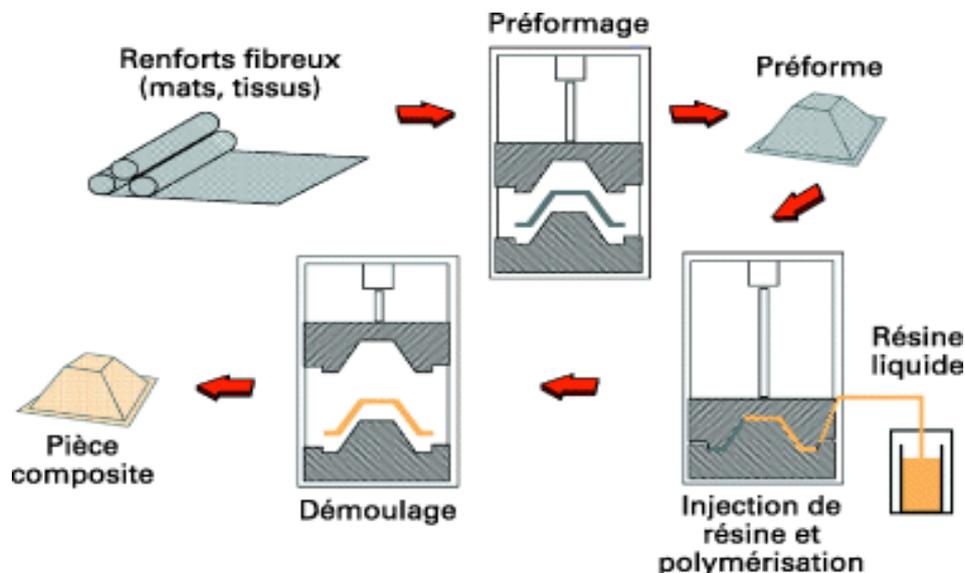


Figure 4: Représentation schématique du procédé Resin Transfert Moulding (RTM) [33].

3) VARTM (RTM sous Vide, Vacuum RTM)

Le moulage par transfert de résine assisté par le vide est une variante du procédé RTM, qui est très utilisé, notamment pour la fabrication de pièces de grandes tailles (Aéronautique et nautisme) [37],[38]. Le fait d'aspirer le système réactif sous vide favorise la diffusion du système réactif dans le moule. De plus, il permet ainsi d'améliorer l'imprégnation du renfort, ce qui évite la formation de zones sèches et de micro vides. Cela fait aussi gagner du temps lors de l'injection et augmente les performances mécaniques des pièces produites. Cette technologie sert également à la production à grande échelle de petites pièces de large distribution. Les machines sont constituées de systèmes d'injection, d'un moule et d'un système de pompes à vide reliées à différents endroits du moule. Ce procédé est rentable car il permet la fabrication de pièces de très hautes performances et donc à forte valeur ajoutée.

4) Infusion

Ce procédé consiste à infuser souvent un système peu visqueux ($< 1 \text{ Pa.s}$) dans un moule et dans lequel un renfort à fibres longues a été placé afin d'améliorer le temps d'imprégnation du renfort et d'homogénéiser le remplissage du moule. Le polymère infuse ensuite le renfort. L'infusion de résine produit des pièces de haute qualité et de grandes dimensions (jusqu'à quelques dizaines de mètres), pour des produits à l'instar des bateaux de plaisance ou même les pales d'éoliennes. Notons aussi que des inserts peuvent être incorporés avant l'imprégnation du renfort (Figure 5).

Les principaux problèmes liés à ce procédé sont:

- ❖ sa durée : mise en place des renforts, des périphériques d'infusion (points d'entrées du polymère, points de vide), puis l'infusion,
- ❖ l'utilisation de nombreux consommables (tissus d'arrachage, drains, bâches à vide).

Ce processus est de plus en plus populaire en raison des problèmes environnementaux (récupération des gaz notamment), la capacité de fabriquer des pièces de haute qualité avec assez peu de porosité au sein de la pièce finie et le faible coût de l'outillage (un seul demi moule). Van Rijswijk et al et Teuwen et al[41]–[45] proposent un état de l'art dont les auteurs se sont beaucoup intéressés pour des applications de pièces de grande dimension dont les hélices d'éoliennes. De leurs travaux sont déduites les principales raisons de l'utilisation de ce procédé pour cette application. L'utilisation du vide comme « moteur » de l'imprégnation du renfort ne nécessite pas l'utilisation de pressions très élevées. Cela réduit donc les coûts.

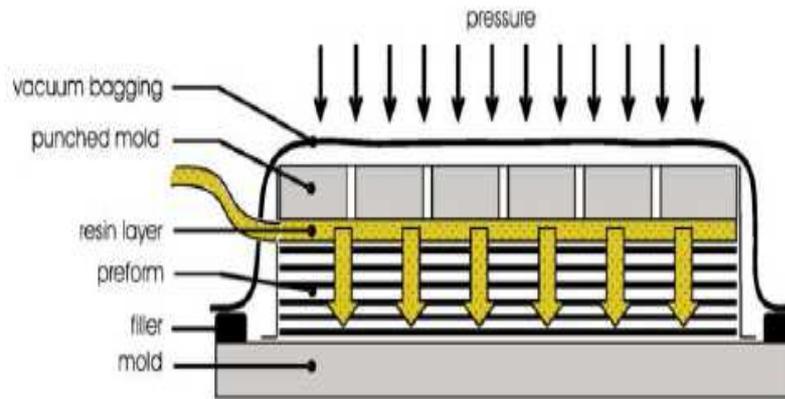


Figure 5 : Représentation schématique du procédé d'infusion sous vide [46].

5) Conclusion

Les procédés composites décrits dans cette bibliographie sont dédiés généralement à des résines de types thermodurcissables. Leur adaptation aux thermoplastiques est possible à condition d'avoir des monomères, prépolymères en présence éventuelle d'allongeurs de chaîne de viscosité inférieure à 10Pa.s. Ces systèmes doivent être capables de réagir dans le moule avec au préalable une bonne imprégnation du renfort. Un des candidats à ce type de technologie est le polyamide obtenu par voie anionique et ouverture du cycle caprolactame. Le second qui nous intéresse plus particulièrement pour les matrices techniques lors de ce travail est le PA-HT. Toute la description sera faite dans la partie suivante.

III) Composites à matrice polyamide (PA)

Le choix de la matrice s'avère crucial car au-delà des propriétés physico-chimiques, la différence de la structure (semi-cristalline ou amorphe) impacte également la méthode de mise en œuvre du composite. En effet, à l'instar de la polymérisation, la cristallisation du polymère semi-cristallin formé est fortement dépendante de la température du procédé. Ainsi, il s'agit d'un paramètre supplémentaire à prendre en compte afin d'assurer des performances mécaniques et chimiques adéquates du polymère final [47]. En effet, toute polymérisation d'un système réactif potentiellement transformable doit répondre à plusieurs critères :

- ❖ la polymérisation doit être totale (pendant le procédé ou après post-cuisson),
- ❖ la réaction ne doit pas créer de sous-produits,
- ❖ les monomères sont des diluants réactifs et aucun solvant ne peut être utilisé,
- ❖ la polymérisation ne doit nécessiter aucun cisaillement afin d'atteindre des conversions élevées,

- ❖ la viscosité initiale doit être suffisamment basse pour pouvoir injecter, imprégner et répartir la matière dans le moule
- ❖ le temps de polymérisation doit être faible pour être industriellement concurrentiel,
- ❖ les masses molaires doivent être suffisamment élevées pour acquérir des propriétés mécaniques durables.

Parmi les différents polymères (PA) dans la catégorie des polymères techniques[48], nous pouvons voir que les polyamides et polyphthalamides présentent des propriétés physico-chimiques importantes. Ils sont reconnus pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, une résistance à l'impact et des températures de transition vitreuse supérieures à 100 °C pour les PPA, ce qui fait d'eux des candidats potentiels pour répondre au cahier de charges. D'autres polyamides obtenus par ouverture de cycle ont été abondamment étudiés dans la littérature en vue de leur mise en forme de matrice pour les composites.

1) La polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) a été très étudiée notamment à travers la synthèse de polyamide obtenu par polymérisation anionique après l'ouverture du monomère lactame. Cette voie a pu être adaptée à la production de composites thermoplastiques notamment via la synthèse de PA6 et PA12 à travers plusieurs modes de mise en œuvre tels que l'infusion ou RTM [49][50], la pultrusion [51] ou plus récemment par le procédé RTM [52]–[55]. En plus, la littérature mentionne également de nombreux travaux basés sur le PLA (polyacide lactique)[56]–[58] ainsi que la synthèse de PBT (polybutylène téréphtalate) [59]–[62] obtenu à partir de composés oligomères cycliques CBT (butylène téréphtalate cyclique). En revanche, ce type de composites obtenus ne présente pas les performances thermomécaniques recommandées pour certaines applications automobiles.

2) Les Polyphthalamides

Un polyphthalamide est un polyamide contenant des quantités d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique ou un mélange des deux avec au moins 55% molaire d'acide carboxylique dans un motif répétitif de la chaîne polymérique[63]. Ainsi, une partie du segment acide d'un polyamide aliphatique est remplacé par un composé aromatique pour rehausser la rigidité de la chaîne. Les polyphthalamides (PPA) sont alors des polyamides obtenus par la réaction d'acides aromatiques avec des diamines aliphatiques. Ils peuvent être soit amorphes, soit semi-cristallins. Cet état va dépendre de la proportion et de la nature de chaque monomère introduit.

Ces polyamides aliphatiques possèdent des températures de fusion élevées et d'excellentes propriétés dues aux liaisons hydrogènes. Cependant, les polyamides aromatiques ou semi-aromatiques commencent à se développer sur le même marché. Ils se distinguent par une meilleure stabilité dimensionnelle et des points de fusion encore plus

élevés. Par exemple, sous le capot des automobiles où une longue stabilité thermique à 150 °C est désirée, ces polyamides semi-aromatiques (principalement les polyphthalamides obtenus à partir de diamines aliphatiques et d'acides phtaliques) entrent en concurrence avec les métaux.

En effet, les polyphthalamides (PPA utilisés comme matrice composite) se placent dans la famille des polymères haute performance dont une des caractéristiques principales est une température d'utilisation pouvant atteindre 170 °C. La différence fondamentale par rapport aux polyamides aliphatiques, réside dans la présence d'un cycle aromatique sur les segments diacides (Figure 6). D'où leur appellation triviale de polyamides semi-aromatiques.

Cette "rigidité" apportée par un cycle aromatique se traduit par une meilleure conservation des propriétés à hautes températures avec en plus une bonne stabilité dimensionnelle. Pour les polyphthalamides en général, les températures de transition vitreuse et de fusion sont plus élevées. Leur aptitude à cristalliser est fonction de la nature du motif. Certains y parviendront tandis que d'autres seront amorphes. A cet égard, on parle aussi dans certains cas de micro-cristallinité.

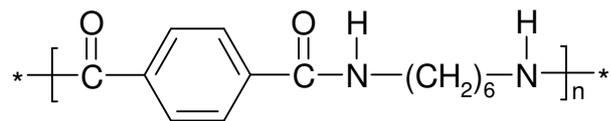


Figure 6 : Exemple de PPA avec une présence d'un cycle aromatique-polyamide 6.T

3) Polyamides et Polyphthalamides réactifs pour le procédé RTM

Pour le procédé RTM, l'une des solutions proposées pour la synthèse du polymère dans le moule est la polyaddition. Le principe de cette dernière repose sur l'utilisation d'un système bi-composant: une oligomère de polyamide semi-aromatique ou cyclo-aliphatique qui réagit avec un composé bi-fonctionnel pour obtenir l'allongement de chaîne souhaité. En effet, le groupe Arkema a développé et breveté un certain nombre de voies de chimie des polyamides lui permettant d'aborder le développement d'une technologie de réalisation de composites de type RTM à base de Polyamides hautes performances[64]. Le principe est d'injecter dans le moule contenant le renfort (verre ou carbone) un oligomère polyamide de basse viscosité (< à 10 Pa.s à la température d'injection). La température est ensuite portée quelques dizaines de degrés au-dessus de la température d'injection du prépolymère. Une réaction de polycondensation ou de polyaddition avec un composé di-fonctionnel se produit en conduisant à la formation d'un polymère de masse molaire élevée. La pièce composite peut ensuite être démoulée après un refroidissement au-dessous de la température de solidification du polymère. Les polyamides sélectionnés doivent présenter une température de transition vitreuse supérieure à 100 °C notamment pour les pièces compatibles au passage dans la cataphorèse. En effet, le principe repose sur l'utilisation de composés disponibles industriellement à des coûts compatibles avec les applications visées par le projet. Dans le

cadre de cette thèse, le choix s'est porté à l'étude de polyamide semi-aromatique haute température (Figure 7). L'un des intérêts majeurs de l'utilisation de prépolymères est la simplicité de stockage de transport et de manutention. Celle-ci est identique à celle d'un granulé ou d'une poudre de polymère thermoplastique.

Le choix de cette chimie a pour conséquence de travailler avec des températures de polymérisation élevées (toujours > 250 °C) pour obtenir une cinétique adaptée aux enjeux (ie. faible temps de cycle). Ce choix est essentiel pour satisfaire le cahier des charges automobile des pièces structurelles et notamment dans les parties chaudes. Celle-ci imposent une tenue mécanique élevée à des températures jusqu'à 100 °C pour des temps d'exposition longs. La faible reprise d'humidité associée aux polyamides choisis est également un point important. Cependant, la température à laquelle on effectue la polymérisation a une grande influence sur les propriétés finales du polymère. En effet, on peut obtenir des taux de cristallinité différents si on se place à des températures différentes, et donc influencer les propriétés finales du matériau.

La température de polymérisation possède une influence sur de nombreux facteurs :

- ❖ le premier est la cinétique de la polymérisation. Plus la température est élevée plus la réaction est rapide.
- ❖ le second paramètre sensible à la température est le taux de cristallinité et la température de fusion du polyamide. Plus la température de synthèse est élevée, plus le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion du PA sont faibles.
- ❖ la masse molaire, est à son tour influencée par la température. Une augmentation des masses est observée lorsqu'on élève la température.

Dans le procédé RTM, une résine de faible viscosité (quelques dixièmes de Pa.s à température ambiante) est injectée par une pompe basse pression dans un moule fermé. Ce dernier est chauffé et dans lequel est préalablement sont prédisposés des renforts appropriés, des inserts et des noyaux en mousse si nécessaire. Une fois l'injection du réactif terminé, le processus de polymérisation peut commencer. Il dure entre 2 et 30 minutes, selon la nature des constituants et la géométrie de la pièce.

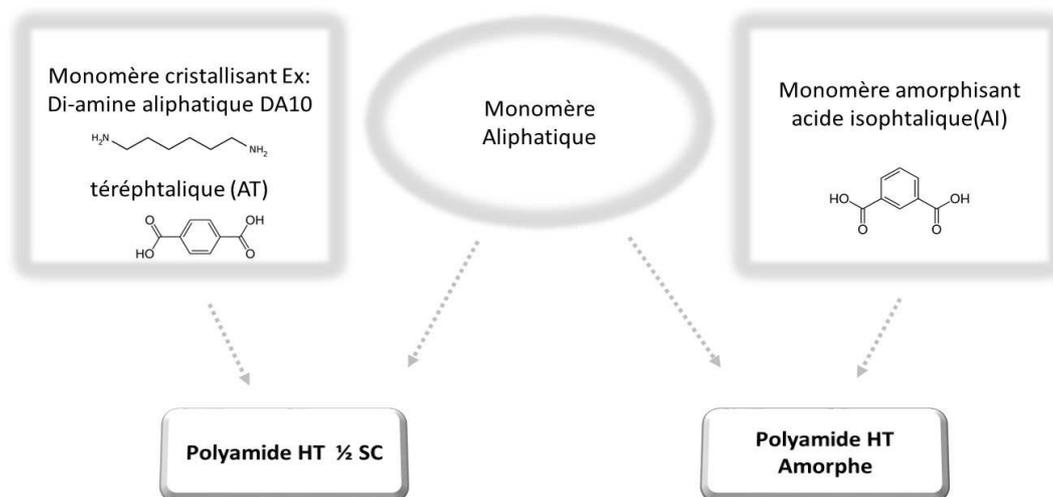


Figure 7: Résumé de la chimie des Polyamides développés pour les technologies RTM dans le projet COMPOFAST

Par ailleurs, il est estimé que l'écart entre la température de polymérisation du polyamide dans le moule et la température de démoulage peut aller jusqu'à 100 °C. La capacité à gérer des changements rapides de température de la matière dans le moule est par conséquent une étape clé. Le procédé RTM proposé pour les composites à matrice Polyamide (HT) accouple donc l'innovation dans la chimie des Polyamides avec une innovation technologique importante dans la conception de l'outillage de mise en œuvre. L'approche de cette thèse repose donc sur l'utilisation d'un prépolymère et sur l'utilisation d'une chimie à base d'allongeurs de chaîne pour former le PA-HT. Dans la suite de cette étude bibliographique, nous présenterons les différentes chimies d'allongement qui ont suscité notre intérêt dans le cadre de la thèse.

4) Allongeurs de chaîne pour polymérisation in-situ

Plusieurs types d'allongeurs de chaîne sont potentiellement compatibles pour une réaction d'extension de chaînes avec le prépolymère PA. La famille des oxazolines semble être prometteuse pour atteindre les objectifs fixés auparavant. En effet, la chimie des fonctions oxazoline est étudiée depuis les années 1950. Des articles très complets concernant la synthèse, la réactivité et les applications des oxazolines ont été développés [65]–[70]. Les oxazolines sont des composés hétérocycliques à cinq atomes. Il s'agit plus précisément d'iminoéthers cycliques. La forme la plus rencontrée est la 2-oxazoline (Tableau1). L'agent de couplage qui sera utilisé dans cette étude est une bis(2-oxazoline) (PBO).

Tableau 1: les différents cycles oxazolines

2-oxazoline	3-oxazoline	4-oxazoline

5) Réactivité des fonctions oxazolines

Un cycle 2-oxazoline présente plusieurs sites potentiellement réactifs :

- ❖ les hydrogènes positionnés sur le carbone en alpha du groupement alkyle situé en position. Deux cycles peuvent être facilement substitués,
- ❖ les carbones 4 et 5 du cycle sont également potentiellement réactifs,
- ❖ l'atome d'azote est basique et peut former des sels avec les acides.

Les oxazolines sont des composés nucléophiles. Leurs fonctions peuvent réagir sur de nombreux composés :

- ❖ groupes organiques portant un proton labile (acide carboxylique, thiol, phénol [71]),
- ❖ une double liaison (maléimide, acide acrylique),
- ❖ sur les hétérocycles (anhydrides, lactones, isocyanates),
- ❖ les amines ou les époxydes[68],[69].

Dans la suite, seules les réactions entre oxazoline et acide carboxylique sont détaillées.

(a) Réaction oxazoline / acide carboxylique

Cette réaction procède par attaque nucléophile du cycle oxazoline. Elle est facilitée quand les méthylènes du cycle ne sont pas fonctionnalisés [74]. L'espèce réactive est l'ion carboxylate résultant de la neutralisation de l'acide carboxylique sur la base de Lewis que constitue l'oxazoline. Elle donne naissance à une liaison de type esteramide. L'ouverture du cycle oxazoline se déroule en plusieurs étapes (Figure 8) :

- ❖ protonation de l'azote du cycle oxazoline,
- ❖ formation d'un ion ammonium intermédiaire,
- ❖ attaque nucléophile sur le carbone en position 5,
- ❖ ouverture du cycle entre les positions 1 et 5.

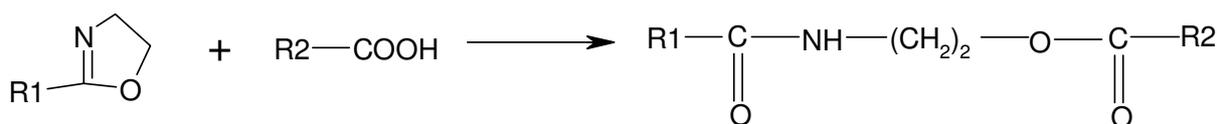


Figure 8 : schéma de la réaction entre oxazoline et acide carboxylique

A des températures de l'ordre de 200 °C ou plus, il est démontré que cette réaction est rapide (quelques minutes) [72], [74]–[77]. Son rendement est élevé, qu'elle soit menée sur un

acide de faible masse molaire ou sur une chaîne polymère portant un nombre restreint de fonctions acide carboxylique [76]. Si la réaction est réalisée en masse à l'état fondu, la qualité du mélange influence le taux de conversion [77], [78].

En outre, une réaction secondaire a été mise en évidence. Il s'agit de la fixation d'une nouvelle oxazoline sur l'azote secondaire du groupement amide formé (Figure 9). Sa vitesse a été mesurée de l'ordre de 100 fois inférieure à celle de la réaction principale [79].

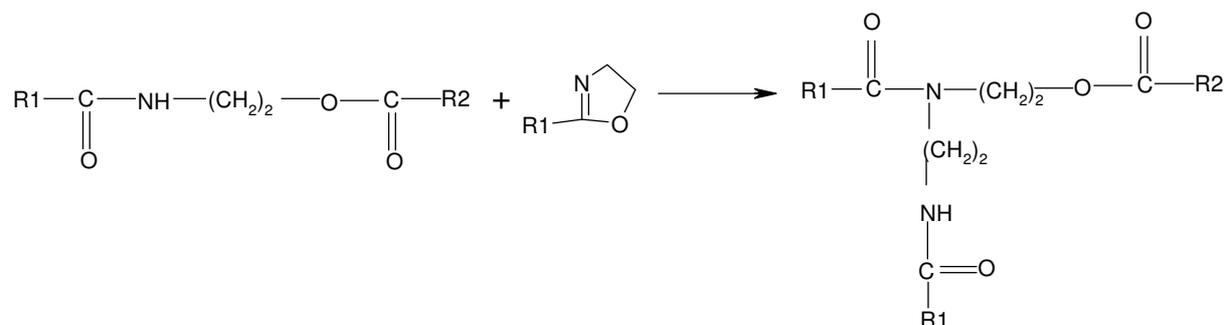


Figure 9 : Réaction secondaire possible lors de la réaction acide carboxylique / oxazoline

(b) Systèmes réactifs à base d'oxazolines à hautes températures

L'oxazoline a été utilisé pour la comptabilisation réactive de mélanges de polymères. De même, l'extrusion réactive a souvent été utilisée pour faire réagir la PBO avec des polymères de type polyéthylène téréphtalate (PET) et polyamide (PA). Ainsi des réactions d'allongement de chaîne et/ou branchement peuvent avoir lieu. En effet, les réactivités des groupements oxazoline vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques et amine sont principalement exploitées. De nombreux exemples sont présents dans la littérature des mélanges PE/PBT, PET ou PA6 comptabilisés par l'oxazoline [80]–[83]. On peut citer aussi les travaux de Baker sur l'étude de la réaction oxazoline, acide carboxylique et anhydride, utilisée pour la compatibilisation de mélanges de polymères [84], [85]. La cinétique de la réaction acide/oxazoline en milieu fondu a été établie. Cette réaction est rapide (temps de réaction de quelques minutes). Les bisoxazolines peuvent être utilisées comme agent de couplage avec les chaînes terminées par des fonctions acides carboxyliques. Des travaux ont montré leur efficacité dans le recyclage des polyesters (PET et PBT) par extrusion réactive à haute température; cette méthode est plus rapide que la post-polycondensation à l'état solide utilisée actuellement [67]–[70].

6) Réactions oxazoline et groupements terminaux du PA

Les molécules portant des fonctions oxazoline sont très réactives vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques. La réaction semble cependant être très rapide notamment à haute température. Certains auteurs [67]–[70], [75], [82], [86] ont déjà exploité la réactivité des fonctions oxazoline sur les groupements acides carboxyliques pour comptabiliser des mélanges de polymères.

(a) La (1,3-phénylène) bis(2-oxazoline) ou PBO

La (1,3-phénylène) bis(2-oxazoline), abrégé en PBO, est l'une des bisoxazolines commerciales (de chez Evonik). Sa formule développée et ses caractéristiques sont données sur la Figure 10:

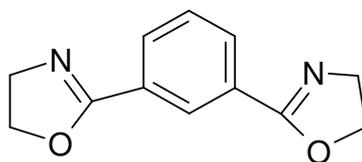


Figure 10 : formule développée et caractéristique de la PBO utilisée dans le cadre de cette thèse

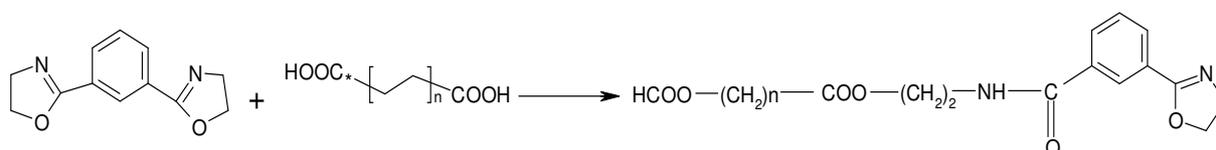
Un exemple de synthèse de cette bisoxazoline à partir d'un dinitrile et d'un amino-alcool est donné par Nery [74]. Ce même auteur, ainsi que Chalamet [75] ont montré l'équivalence des deux fonctions oxazolines vis-à-vis de la fonction acide carboxylique.

(b) Polymérisation par ouverture de chaîne

➤ Mécanismes réactionnels entre acide et une bisoxazoline-Réaction principale :

Au vu de la littérature [67]–[70], [75], [82], [86], nous proposons le mécanisme réactionnel suivant lequel la réaction entre PA-acide et la PBO donne lieu à une réaction bloquée puis, par addition d'un deuxième di-acide on obtient une réaction dite complète. Le schéma réactionnel est le suivant (Figure 11):

- Réaction bloquée :



- Réaction complète :

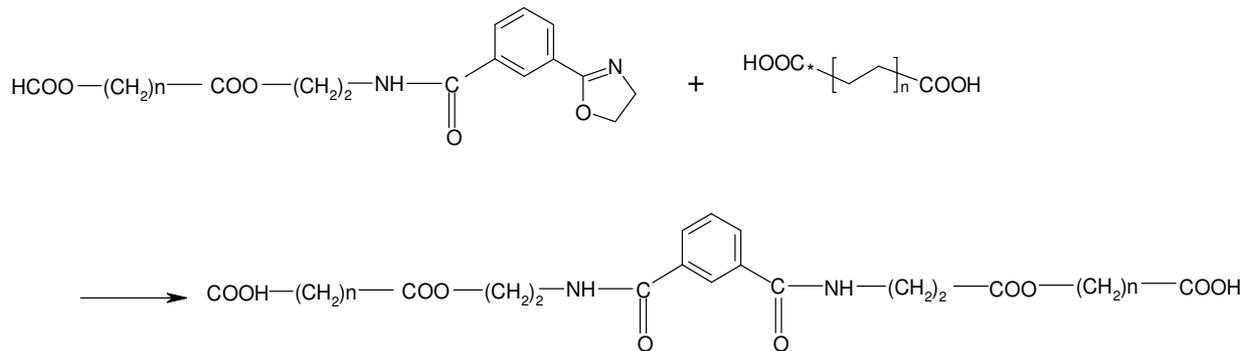


Figure 11: Mécanismes réactionnels d'un diacide aliphatique et la PBO [66]–[69].

Il s'agit d'une réaction d'allongement de chaîne entre un prépolymère terminé acide et une bis-Oxazoline. Elle a lieu précisément entre les fonctions acide/oxazoline et aboutit à la formation d'une liaison amide. Cette liaison amide se trouve au cœur de la chaîne formée. Les fonctionnalités moyennes des PA-acide et de la PBO sont de l'ordre 2. En outre, des modèles cinétiques ont été développés dans la littérature et appliqués aux réactions acide/oxazoline. Ces traitements considèrent une réaction de polycondensation de second ordre. Ainsi les constantes et énergie d'activation de la réaction sont résumées au Tableau 2.

Tableau 2: Constante de réaction entre l'acide dodécanoïque (da) et les bisoxazolines à différentes températures [77]

Température	Constante de réaction $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot 10^3$	Energie d'activation $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
140	0.206	79
150	0.323	
160	0.674	
180	1.45	

- Cas d'un acide et un excès d'oxazoline, réactions secondaires :

La réaction d'allongement de chaîne peut être classée en deux catégories: "bloquée" ou "complète" (Figure 11). Pour une stœchiométrie d'ordre de l'unité, l'agent d'allongement de chaîne doit être ajouté en une quantité équimolaire par rapport aux bouts de chaînes acides dans le prépolymère. Si la PBO est ajoutée en excès, la réaction de blocage se produit principalement. D'autres réactions secondaires peuvent se produire lors de l'addition de la PBO suivant les conditions expérimentales. Ainsi une architecture avec des branchements peut apparaître (Figure 12).

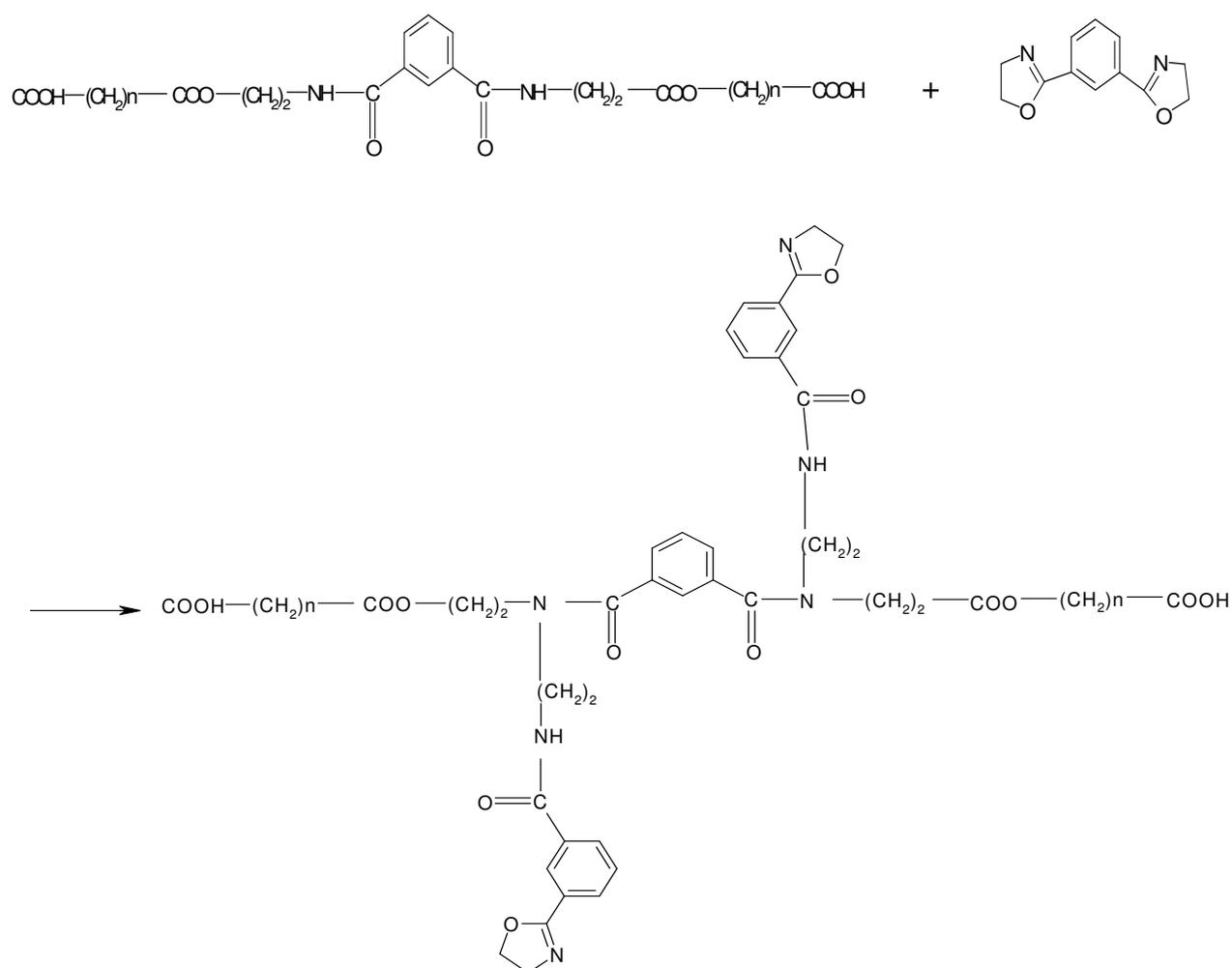


Figure 12: Mécanismes réactionnels secondaires lors de la réaction d'un diacide aliphatique/PBO pouvant donner lieu à des branchements [83], [86].

L'étude bibliographique montre qu'une réaction de condensation entre la PBO et un amide peut avoir lieu. Une homopolymérisation de la PBO peut également se produire. Ainsi, tous les composés possédant des groupes NH sont susceptibles de réagir avec les fonctions oxazoline. Cette réaction est dépendante de l'encombrement stérique autour de cette liaison amide.

En outre, les mécanismes mis en jeu et décrits précédemment donnent lieu à des polyamides qui sont sensibles à la dégradation thermique et/ou hydrolytique. 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 de condensation en favorisant la réaction acide/oxazoline plutôt que des réactions secondaires.

Cette approche a été adoptée afin de proposer une alternative à des polymérisations qui génèrent des sous-produits ou des réactions ayant besoin de solvants toxiques. Les masses molaires généralement obtenues via une réaction d'allongement de chaînes sont plus élevées que celles de polymères obtenus par polycondensation. Notons par ailleurs qu'il

n'existe aucune étude cinétique de tels systèmes aux températures visées dans ce travail [275-300 °C].

IV) Monitoring des procédés de mise en œuvre des composites types RTM

D'un point de vue du procédé, Luisier et al. [87][88] ont tracé un diagramme TTT (Temps – Température – Transformation) d'un polyamide type (exemple PA12, Figure 13). En effet, les diagrammes de temps-température-transformation (TTT) sont couramment utilisés pour prévoir les changements de phase d'une résine au cours de son cycle de cuisson. Zingraff et al.[89] ont étudié quant à eux finement le problème de formation de vides dans le composite (dans et entre les mèches) en vue d'optimiser l'imprégnation dans le procédé RTM.

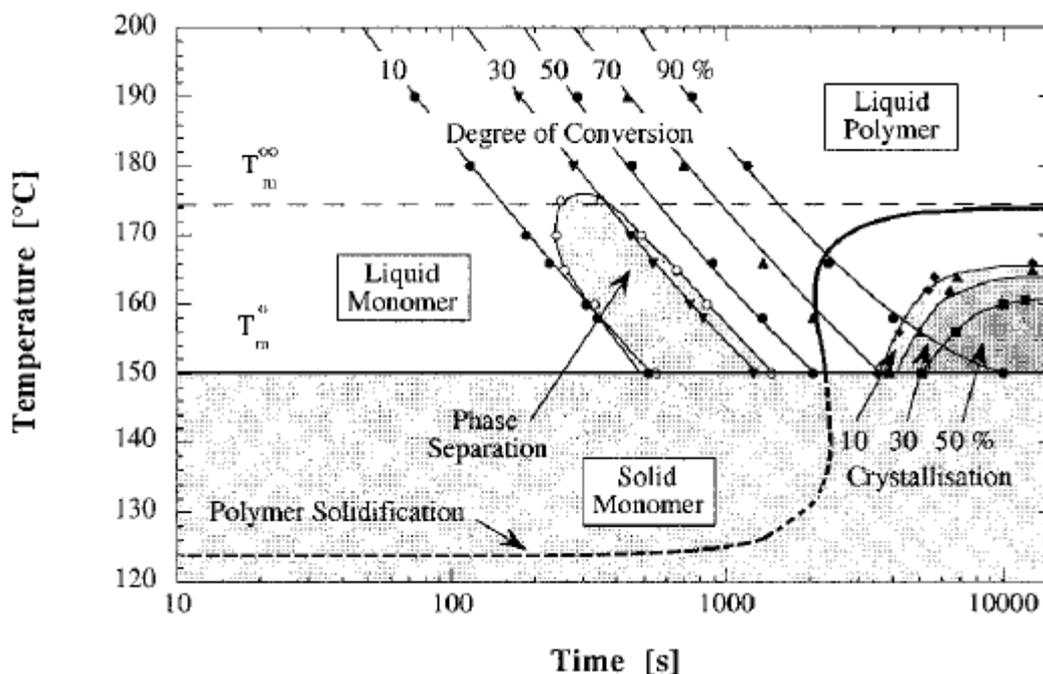


Figure 13: Diagramme TTT du polyamide 12 issue des travaux de Luisier et al [88]

Lors de la mise en forme, l'état de la matrice polymère est modifié avec l'avancement de la réaction. L'évolution structurale lors de cette dernière est influencée; d'une part par les paramètres procédés tels que la température, le temps, la vitesse d'imprégnation et d'autre part par la stœchiométrie. Les cycles de réaction doivent donc être optimisés. La littérature montre que la physicochimie des résines est largement étudiée sans toutefois la confronter aux conditions réelles de mise en œuvre des composites avec un contrôle on-line (in-situ) moyennant une métrologie adaptée. En effet, ces travaux traitent des systèmes ayant une chimie relativement complexe par rapport à celle des polyamides retrouvés dans la littérature. Par conséquent, il est primordial de connaître l'évolution de cette cinétique et les paramètres qui l'influencent.

Pour appliquer le procédé RTM aux thermoplastiques, il est nécessaire de travailler à partir de polymères dont les monomères (ou prépolymères) de départ se présentent sous la forme de liquides de faibles viscosités et dont la polymérisation peut se faire dans des conditions de procédés (à l'air, à l'humidité, dans un milieu non contrôlé). La technologie TP-RTM de polyamides hautes performances fait appel à des chimies relativement complexes et dont la cinétique est très rapide par rapport aux systèmes thermodurcissables. En effet, on retrouve dans la littérature des études de l'influence de la température sur le produit final. Les recherches à ce sujet nous renseignent qu'il est primordial de bien comprendre les échanges de chaleur qui se produisent dans le moule pendant la réaction[90]–[92]. Lee et Macosko[92] ont développé un modèle tenant compte à la fois de la chaleur générée par la réaction et de la chaleur évacuée par les parois du moule. Néanmoins, une difficulté majeure dans le traitement des thermoplastiques est de réaliser une bonne imprégnation du renfort tissé vu l'évolution structurale de la matrice. Le suivi in-situ de cette réaction rapide présente désormais un grand défi dans le cadre de ce projet. Les deux méthodologies les plus appropriées pour suivre in-situ l'écoulement et la réaction chimique sont les techniques ultrasonores et diélectriques.

➤ Suivi in-situ de la polymérisation : caractérisation ultrasonore.

Les matériaux viscoélastiques tels que les polymères thermoplastiques présentent des modules d'élasticité et des facteurs de perte qui dépendent beaucoup de leur composition et du procédé de fabrication. Ils varient fortement avec la température et la fréquence. Dans le domaine haute fréquence, les ultrasons permettent de caractériser ces propriétés dynamiques de manière non destructive. En effet, l'application d'ondes ultrasonores revient à pratiquer une Analyse Mécanique Dynamique (AMD) par excitation oscillatoire haute fréquence, où les faibles amplitudes d'oscillations sont appliquées à l'échantillon, l'AMD ultrasonore rend compte de la mobilité à petite échelle de courts segments de la chaîne, qui généralement ne comporte pas d'enchevêtrements. La caractérisation ultrasonore des matériaux viscoélastiques passe le plus souvent par la détermination de la vitesse de propagation et de l'atténuation des ondes ultrasonores, qui sont représentatives des changements de propriétés microstructurales du réseau macromoléculaire. Ces quantités sont déterminées par des méthodes directes ou indirectes (méthodes inverses, comme celle de la méthode de l'impédance électromécanique de transducteurs piézoélectriques).

Les méthodes directes utilisent un ou deux capteurs pour réaliser l'émission et la réception de trains d'ondes ultrasonores qui transitent à travers la matière à caractériser. Par exemple, dans la configuration en transmission proposée par des chercheurs de l'INSA de Lyon et brevetée en 1995[93], la vitesse et l'atténuation des ondes sont mesurées par la méthode dite de spectroscopie ultrasonore. Celle-ci consiste à comparer le temps de vol et l'amplitude de l'onde transmise en présence du fluide à ces paramètres mesurés dans un milieu de référence. Récemment, Lionetto et al.[94] ont adapté cette configuration au suivi de polymérisation in situ en incorporant deux transducteurs de part et d'autre d'un échantillon

de résine polyester insaturé à l'intérieur d'un four monté sur un rhéomètre. La Figure 14(a) représente la variation typique de la vitesse en forme de sigmoïde, montrant par le croisement de tangentes, le temps de gel t_{onset} et le temps de polymérisation $t_{\text{onset satur}}$ et la Figure 14(b) montre que l'atténuation ultrasonore présente un pic, ici à $t=45$ min, correspondant à la transition vitreuse. Ces auteurs ont utilisé des sondes ultrasonores qu'ils ont développées pour supporter des températures jusqu'à 200 °C. Les résultats présentés ne concernent cependant que les polymérisations isothermes à des températures allant de 25 °C à 50 °C. Enfin, vu les températures mises en jeu, l'ordre de grandeur des temps de polymérisation est ici de plusieurs heures, loin des considérations d'acquisition rapides des données dans notre cahier des charges.

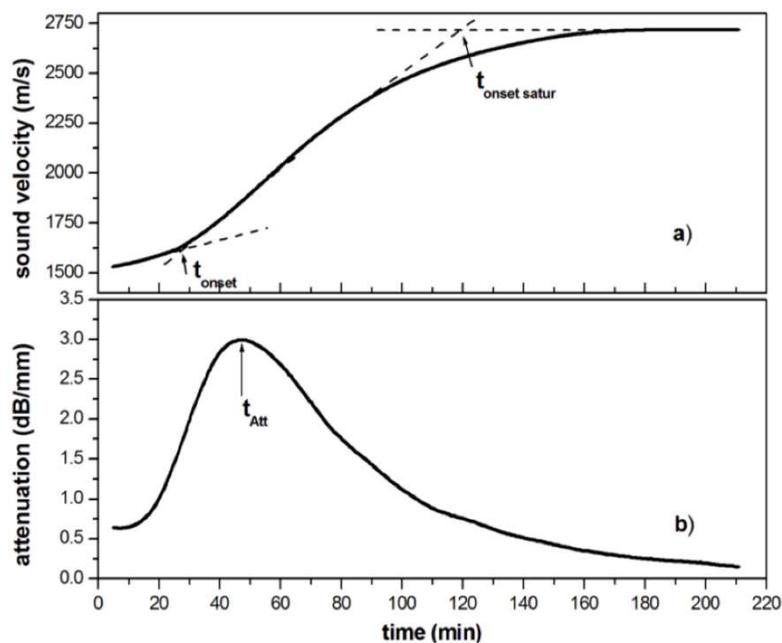


Figure 14: (a) vitesse et (b) atténuation mesurées à $f = 2$ MHz d'une résine polyester insaturée (à $T=30$ °C) [94].

Pour le suivi ultrasonore de la polymérisation dans le procédé RTM, on peut citer en exemple les travaux menés au laboratoire LOMC de l'Université du Havre [95], [96]. Ces auteurs utilisent une configuration à un seul transducteur jouant le double rôle d'émetteur et de récepteur des échos réfléchis par les interfaces entre un moule en aluminium et l'échantillon d'époxy (Figure 17). L'information de vitesse des ondes longitudinales peut être obtenue par la mesure directe de la différence entre le temps de vol (TOF) de l'écho d'interface entre l'aluminium (1) et la résine et le temps de vol de l'écho d'interface entre la résine et l'aluminium (2) connaissant l'épaisseur d_2 de résine. Vitesse et atténuation peuvent également être obtenues par la méthode de spectroscopie ultrasonore consistant à exploiter respectivement l'argument et le module de la fonction de transfert complexe $T(f)$, rapport des transformées de Fourier des signaux $s_1r(t)$ et $s_2r(t)$. La Figure 15 montre les résultats obtenus en termes de vitesse ultrasonore estimée toutes les 5 minutes sur une durée totale de 180 heures. L'information est pertinente et concordante entre les deux méthodes hormis dans la

plage de temps comprise entre 12h et 40h où la présence d'un nuage de bulles dues à la réaction chimique entre la résine époxy et le durcisseur perturbe très fortement la propagation des ondes ultrasonore. C'est justement dans cette période de temps que s'opèrent les transitions les plus intéressantes à caractériser.

Dans ce travail, Samet et al.[95] ont travaillé avec un transducteur de fréquence centrale 2,25 MHz à des températures fluctuant légèrement autour de l'ambiante (293-300°K) et sur une résine seule. Ils ont proposé d'étudier la polymérisation en présence de fibres comme une perspective. L'étude publiée récemment par Ghodhmani et al. [96] a été effectuée dans le même laboratoire. Elle porte sur une résine seule polymérisée à des températures contrôlées de 30 °C à 40 °C avec des temps d'essais de 60 heures. Dans cette étude, l'ensemble de la configuration expérimentale présentée sur la Figure 15, y compris le capteur ultrasonore est placé dans le four. On pourrait cependant envisager d'exploiter ce genre de configuration sans que l'ensemble du moule et du capteur soient portés à la même température. L'épaisseur d_1 du moule joue le rôle de ligne à retard tout en préservant dans une certaine mesure le capteur (placé à l'ambiante) d'un trop fort réchauffement.

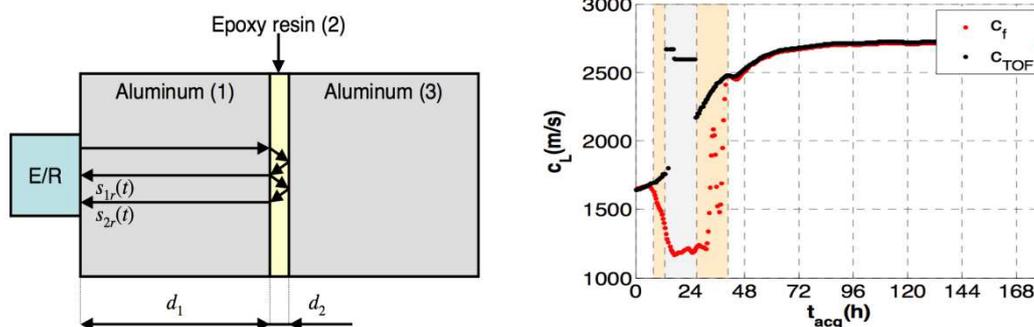


Figure 15: (a) Schéma d'un montage tri-couche et échos utiles $s_{1r}(t)$ et $s_{2r}(t)$; (b) Vitesse ultrasonore mesurée par temps de vol (CTOF) et par spectroscopie US (cf.), d'après[97]

➤ Suivi in-situ de polymérisation: Diélectrométrie.

Les systèmes réactifs TP ou TD présentent des phénomènes critiques pendant la polymérisation, suite à la croissance du nombre des chaînes et de leurs longueurs ainsi que de la formation des nœuds d'enchevêtrement ou de réticulation dans le cas des réseaux. Les changements de la structure et des propriétés physico-chimiques pendant le processus de polymérisation entraînent l'augmentation de la viscosité (η) et la température de la transition vitreuse T_g du système. En outre, la mesure et l'évaluation des paramètres diélectriques du matériau (tels que la permittivité ϵ' , le facteur de pertes ϵ'' , la tangente de l'angle de pertes $\tan(\delta)$, la conductivité ionique et le temps de relaxation dipolaire (τ) permet la détermination de la mobilité des particules à l'échelle moléculaire. Cette mobilité peut ainsi être évaluée pendant toute la durée de polymérisation

A titre d'exemple, Mangion et Johari [98] ont observé que les propriétés diélectriques du matériau pendant la réaction de polymérisation. On peut alors conclure que les

changements des propriétés diélectriques, en fonction du temps de réaction, se traduisent par les effets suivants :

- ❖ une décroissance de la permittivité ϵ' qui se traduit par une décroissance de la polarisation d'orientation. Une croissance du temps de la diffusion moléculaire ou du temps de relaxation de Debye (τ), qui génère une diminution de la permittivité ϵ' . Une augmentation de ce temps est liée à une décroissance de la diffusion brownienne des chaînes qui est reliée à son tour directement à une augmentation de la longueur des chaînes ainsi que qu'à l'avancement de la réaction.
- ❖ une décroissance des mouvements des groupes dipolaires due à une augmentation de longueur des chaînes et à une augmentation de la densité. Une décroissance du facteur de perte et de la conductivité ionique causée par une décroissance du coefficient de diffusion des ions avec l'augmentation de la viscosité η .
- ❖ une diminution du nombre des dipôles par unité de volume (qui influence la permittivité ϵ' résultant de la polarisation d'orientation), causée par les réactions chimiques (qui diminuent le moment dipolaire) et par la contraction de volume (qui augmente la densité dipolaire).

Cette méthode a par exemple été appliquée avec succès pour le suivi de polymérisation de résines époxyde dans un moule instrumenté en couplant l'ultrasonore et la diélectrométrie [99]. La Figure 16 montre par exemple que le module élastique et l'amortissement du matériau en cours de polymérisation à 90 °C sont parfaitement suivis par des mesures espacées d'une minute.

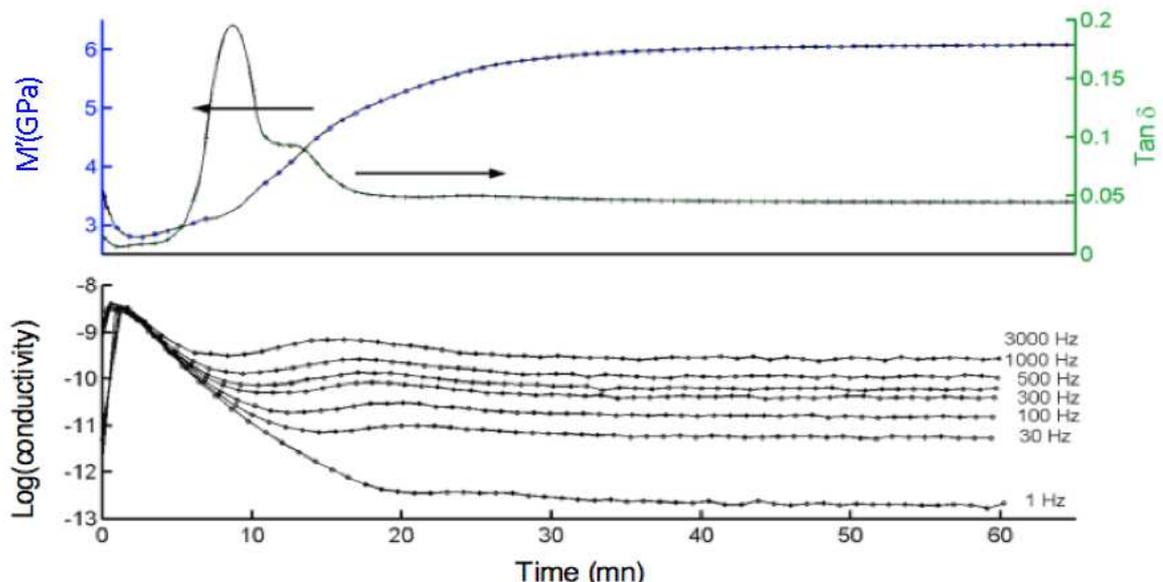


Figure 16: Suivi par multi-détection durant la polymérisation d'une résine époxy-amine à $T=90$ °C[98]

De plus, des comportements similaires ont été observés dans la littérature et notamment dans les travaux de Hakme et al[100]. Les auteurs suivent in situ la

polymérisation du butylène téréphtalate cyclique (CBT) par diélectrométrie. La Figure 17 extraite de ces travaux relève des allures similaires pour la courbe $\log(\sigma)$ en fonction du temps, réalisées à différentes températures.

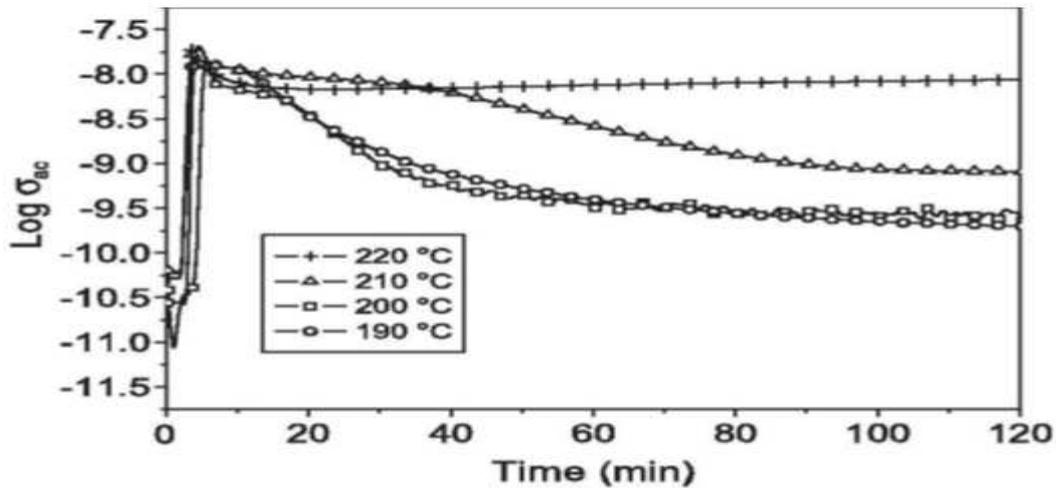


Figure 17: suivi in-situ par spectroscopie diélectrique durant la polymérisation d'une résine à différentes températures [14]

En effet, ils observent dans un premier temps une forte et rapide augmentation de la conductivité ionique due à l'arrivée du système réactif au niveau des capteurs, puis une légère chute rapide (selon les températures de réaction) et enfin une chute plus lente et régulière suivie d'une stabilisation. Les chutes de conductivité ionique sont attribuées à la cristallisation du PBT et à la polymérisation du CBT. Ils mettent en relief une compétition entre ces deux phénomènes dans la gamme de température qu'ils étudient. Ils peuvent distinguer et attribuer chacun de ces phénomènes à une température. En effet, ils montrent qu'à 220 °C (état fondu) seule la polymérisation est responsable de la chute de conductivité ionique. Alors qu'à 210 °C, la polymérisation et la cristallisation sont responsables de cette baisse qui est de ce fait plus marquée.

Les modifications de la mobilité des ions ainsi que celle de la conductivité ionique lors de la polymérisation de notre système réactif, vont être présentées et expliquées dans le chapitre 2.

V) Positionnement de l'étude et orientation scientifique des travaux de la thèse

Dans le procédé RTM thermoplastique (TP) proposé comme l'un des axes majeurs de ce projet, la première étape consiste à injecter un prépolymère fondu de basse viscosité (inférieur à 10Pa.s). Cette viscosité résulte de la faible masse molaire de l'espèce injectée (prépolymère de masse M_n de l'ordre de 1000 à 2000 g/mol dans le cas du RTM Polyamide du projet) et de la température d'injection (bien au-dessus de la T_g et au-dessus de la T_f dans le cas d'un prépolymère de Polyamide). Dans la seconde étape du procédé RTM-TP proposé, la température du moule et du système est augmentée et une réaction de polymérisation se produit dans le moule (réaction de polycondensation ou réaction d'addition dans le cas des polyamides), conduisant ainsi à une matrice de masse molaire élevée, indispensable pour conférer au composite final de bonnes performances mécaniques. Il faut ensuite refroidir la pièce, toujours dans le moule, pour que la matrice polymère se solidifie (au-dessous de la température de cristallisation pour un Polyamide semi-cristallin et au-dessous de la T_g pour un polyamide amorphe).

1) Procédé RTM PA-HT et cahier de charges

Le but de cette thèse est d'adapter le procédé RTM « Resin Transfer Moulding », originairement dédié à la fabrication de composites à matrice Td, à la production de composites à matrice Thermoplastique (Tp). Ce procédé présente de nombreux avantages tels que celui d'utiliser des basses pressions (<10 bar) développées dans un moule fermé, des températures assez importantes (280 °C). L'intérêt écologique ainsi que les conditions d'hygiène et sécurité et économiques présentent un attrait certain. Il nous faudra pour cela sélectionner une chimie compatible et adaptable à ce procédé. Les critères de choix du système réactif sont les suivants:

- ❖ une chimie simple, robuste, compatible et adaptable au procédé,
- ❖ la viscosité du système réactif injecté doit être faible,
- ❖ le temps de cycle (remplissage-imprégnation, polymérisation et cadence) doit être optimal et adaptable à l'exigence du marché automobile,
- ❖ les propriétés des matériaux finaux doivent être maîtrisées.

2) Synthèse des verrous scientifiques et technologiques

Durant la mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastique, l'état de la matrice polymère est modifié avec l'avancement de la réaction. L'évolution structurale lors de cette dernière est influencée d'une part par les paramètres procédés tels que la température, le temps, la vitesse d'imprégnation et la stœchiométrie d'autre part. L'ensemble aura une influence notable sur les propriétés mécaniques de la pièce finale.

Dans ce cadre, un certain nombre de verrous restent à lever, notamment:

- ❖ la stabilité de la viscosité doit être suffisante à la température d'injection pour que le remplissage du composite soit homogène et suffisant.
- ❖ la température pour la réaction de polymérisation doit être suffisamment proche de la température d'injection pour que le temps nécessaire à la montée en température soit aussi court que possible. La réaction de polymérisation doit être rapide à cette température.
- ❖ pour des applications automobiles, le temps de cycle ne doit pas excéder 3 min. La chimie choisie doit ainsi respecter cette contrainte pour des pièces de structure ou semi-structurelle. A cet effet, la solidification de la pièce par passage sous la température de transition vitreuse ou de cristallisation du polymère afin de permettre le démoulage doit se faire à la température la plus élevée possible pour limiter les écarts de température de moule dans le procédé et limiter le retrait.
- ❖ la thermique du moule doit être choisie en vue d'assurer un chauffage et refroidissement homogènes pour un cycle de procédé court comme celui-ci. Ainsi, les procédés de technologies par conduction de chaleur (huile et conduction électrique) sont aptes à chauffer les outillages à des températures importantes (> 280 °C), mais les orientations technologiques sont grandement liées aux performances requises (en terme de température de base, de delta de température, et de vitesses) et à la géométrie. La limitation est liée aux puissances de chauffe/refroidissement nécessaires, lesquelles sont d'autant plus importantes que les masses d'outillages concernées sont grandes. Ainsi, les technologies permettant de répondre aux exigences d'un procédé RTM Thermoplastique à des cadences automobile et à des coûts concurrentiels ne sont pas disponibles industriellement à l'heure actuelle.

La stratégie est donc d'injecter un mélange réactif de faible viscosité qui va pouvoir imprégner les fibres de renfort. Par la suite, le mélange va pouvoir réagir in-situ à la manière d'une résine thermodurcissable et former la matrice thermoplastique. Durant la mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastiques, la vitesse de la réaction et le taux de conversion dans les conditions de travail choisies sont des facteurs déterminants dans la transformation à l'intérieur du moule. Par conséquent, la caractérisation cinétique de la réaction est non seulement importante pour une meilleure compréhension des relations structures-propriétés, mais elle est aussi fondamentale pour l'optimisation du temps nécessaire pour injecter la matrice à l'intérieur du moule. Le contrôle du degré d'avancement d'un système thermoplastique est un paramètre critique de la mise en forme, le but étant de garantir un degré optimum dans une pièce. Dans une optique d'optimisation de température et du temps de réaction en visant un degré d'avancement final, la détermination et la quantification des trois paramètres (taux de conversion, température, temps) est une étape

clé. Les cycles de réaction doivent donc être élaborés précisément afin de garantir une mise en œuvre optimale et une réaction uniforme.

Nous devons également mettre au point un équipement pour réaliser nos expériences dans les conditions les plus proches de celles utilisées pour la production à grande échelle. Cette machine tiendra compte des exigences de la chimie choisie et modélisée. De plus les pièces en contact avec le système chimique devront résister aux attaques chimiques du système réactif utilisé. Ce dispositif devra être modulable (variation possible des débits, utilisation en mono ou bi-composant). Les dosages devront être précis. Toutes ces conditions seront autant de paramètres sur lesquels nous pourrons jouer mais aussi autant de paramètres qu'il nous sera indispensable de maîtriser afin de contrôler le procédé.

En conclusion, cette stratégie de mise en œuvre présente de nombreux avantages tels que la réalisation de pièces de grandes tailles et de plus forte épaisseur. Il est également possible d'améliorer la qualité des interfaces fibres-matrice puisque la polymérisation intervient sur le renfort lui-même et qui peut être traité. Cependant, de nombreux paramètres influent sur la réaction de polymérisation, notamment la température/temps de polymérisation et l'environnement. Il est important de rappeler que le principal objectif de ce travail est l'étude rhéocinétique des systèmes PA/allongeur de chaîne en vue d'optimisation du processus de mise en œuvre par le procédé RTM.

Les travaux de cette thèse se déclinent de la manière suivante :

- ❖ caractérisations physico-chimiques, rhéologiques et structurales des matériaux de base (prépolymères, allongeur de chaîne). Le comportement rhéologique des formulations à l'état initial (sans réaction) sera étudié afin d'évaluer éventuellement son incidence sur le mouillage des renforts et le remplissage du moule.
- ❖ étude de la cinétique et rhéocinétique d'allongement de chaîne pour les différents systèmes envisagés en vue d'extraire les paramètres importants tels que le temps de réaction, la stœchiométrie, la température ainsi que la nature de la chimie mise en jeu. Un accent particulier a été dédié à la mise en place d'un moyen de suivi in-situ de la réaction de polymérisation lors du procédé.