

Diagramme TTT de la polymérisation anionique du PA6 à partir de l' ϵ -caprolactame

TTT diagram of the anionic polymerisation of PA6 from ϵ -caprolactam

Céline Vicard¹, Olivier De Almeida¹, Arthur Cantarel² et Gérard Bernhart¹

1 : Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS,
Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO,
Campus Jarlard, 81013 Albi CT Cedex 09, France
celine.vicard@mines-albi.fr, olivier.dealmeida@mines-albi.fr

2 : Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS,
Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO,
Rue Lautréamont, BP 1624, 65016 Tarbes, France
arthur.cantarel@iut-tarbes.fr

Résumé

L'adaptation des procédés voie liquide réactive pour composites thermoplastiques a été étudiée au travers de la matrice polyamide 6. Sa polymérisation par le monomère ϵ -caprolactame implique en simultané la cristallisation des chaînes en cours de croissance sur la gamme de températures considérée. Afin de comprendre et prévoir le comportement du couplage entre ces deux phénomènes, une étude expérimentale a été menée en réalisant des synthèses isothermes en DSC. Différentes morphologies de courbes ont été obtenues, dépendant du taux de couplage entre polymérisation et cristallisation. Le degré de conversion caractérisé par ATG a été mesuré entre 92 et 97wt.%, ce qui dénote d'un rendement élevé de transformation. La phase cristalline obtenue a été caractérisée par DSC et WAXS. Les échantillons présente une cristallinité élevée et de type α . Cette base de données a permis d'alimenter la modélisation des phénomènes. Elle s'est basée sur le modèle de Malkin pour décrire la polymérisation et le modèle JMA pour la cristallisation. Le couplage d'Hillier a été adapté dans le cas de la polymérisation/cristallisation par l'ajout d'un facteur de diffusion, permettant une compréhension plus fine des mécanismes. Grâce à ces travaux, le diagramme TTT isotherme de la synthèse du PA6 a été édité.

Abstract

Adaptation of liquid reactive process for composite thermoplastic manufacturing has been studied through the polyamide 6 case. Its polymerisation from the ϵ -caprolactam monomer involves simultaneously the crystallisation of the growing chains over the temperature range. In order to understand and predict the behaviour of the coupling between both phenomena, an experimental study has been carried out by performing isothermal syntheses in DSC. Different curves morphology has been obtained, depending of the level of coupling between polymerisation and crystallisation. The final degree of conversion, characterised by TGA, has been recorded between 92 and 97 wt.%, indicating a high reaction yield. The crystalline phase obtained has been characterised by DSC and WAXS. The samples showed a high crystallinity and from α -type. This database has been used as input into phenomena modelling. Polymerisation was described by Malkin's model and crystallisation by JMA's model. The Hillier's coupling has been adapted in the polymerisation/crystallisation case by adding a diffusion factor, allowing a better understanding of mechanisms. Thank to this work, isothermal TTT diagrams of the PA6 synthesis have been established.

Mots Clés : voie liquide réactive, composite thermoplastique, cinétiques de synthèse, modélisation couplage, DSC

Keywords : liquid reactive process, thermoplastic composite, synthesis kinetics, coupling modelling, DSC

1. Introduction

Les composites thermoplastiques sont connus pour offrir certains avantages comparés aux composites thermodurcissables, comme une meilleure ténacité et recyclabilité, et la possibilité de reformage et de soudage. Cependant leur développement reste à ce jour freiné par leur mise en œuvre qui est conditionnée par la haute température de fusion et la forte viscosité des matrices thermoplastiques. L'imprégnation du renfort fibreux est en effet un processus long malgré le développement de semi-produit complexes (comêlés, poudrés) ou de procédés rapides qui permettent de réduire sensiblement le temps de consolidation des composites thermoplastiques.

Une des possibilités pour pallier ces limitations est l'utilisation de matrices thermoplastiques réactives avec des procédés de type voie liquide (RTM, infusion) pour l'élaboration de composites thermoplastiques [1, 2]. La matrice est obtenue par polymérisation *in situ* de son monomère de faible viscosité dans un renfort fibreux après imprégnation.

Cette étude s'intéresse au cas du polyamide 6 (PA6) obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de son monomère l' ϵ -caprolactame grâce à deux catalyseurs. La particularité de cette synthèse réside dans l'apparition simultanée de la polymérisation des chaînes et de leur cristallisation dans l'intervalle de température de synthèse. La conséquence est un fort couplage entre les deux phénomènes : la cristallisation est conditionnée par l'évolution de la quantité disponible de chaînes de polymère, qui dépend elle-même de la cinétique de polymérisation.

La maîtrise de la cinétique de synthèse est capitale car les deux phénomènes ont pour conséquence d'augmenter la viscosité de la résine. Une température de procédé élevée par exemple permet de modérer la cristallisation mais a pour effet d'accélérer la polymérisation et ainsi de diminuer le temps d'infusion. De plus, le couplage polymérisation/cristallisation peut affecter le taux de porosité ou l'adhésion fibre-matrice. Sa compréhension et sa modélisation sont donc primordiales pour prédire l'évolution de la réaction quel que soit le cycle thermique appliqué en vue d'optimiser le procédé.

Expérimentalement, ces deux phénomènes exothermiques ont été principalement étudiés à une échelle macroscopique en mesurant l'élévation de la température de la résine au cœur d'un réacteur adiabatique pendant la synthèse [2, 3]. Cette méthode inverse a l'avantage de garantir l'homogénéité du mélange monomère/catalyseurs puisque plusieurs centaines de grammes de PA6 sont synthétisés lors de la mesure. Cependant, cette méthode ne permet pas de réaliser de synthèse isotherme ce qui rend délicate la séparation des phénomènes de polymérisation et de cristallisation ainsi que l'identification de la thermo-dépendance des phénomènes.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est l'autre méthode intéressante pour suivre la réaction *in situ* à une plus petite échelle. Elle a été mise à profit pour mettre en évidence l'influence de la nature et des concentrations des catalyseurs sur les cinétiques de réaction du PA6 [4, 5]. Les différentes études n'ont toutefois été menées que par le biais de quelques conditions représentatives de synthèse afin de mettre en évidence le couplage ou la séparation de la polymérisation et de la cristallisation. Ce n'est que récemment que Khodabakhshi et al. [6] ont proposé une campagne exhaustive de caractérisation de la cinétique de synthèse en conditions isothermes et anisothermes. Leur système réactif était toutefois destiné à l'impression 3D et comportait des taux de concentrations de catalyseurs élevés pour obtenir une réaction rapide. Très peu de données sont donc disponibles dans la littérature sur des systèmes PA6 dédiée à la fabrication de composites.

D'un point de vue de la modélisation, les premiers modèles mécanistiques de synthèse du PA6 développés dans les années 60 [7] ont fait place aux modèles globaux semi-empiriques pour s'affranchir de la prise en compte individuelle de chaque réaction possible durant la polymérisation (étapes d'initiation et propagation, réactions secondaires de dégradation du catalyseur, ramification, etc). Les travaux de Malkin *et al.* [8] ont ainsi été les premiers à décrire spécifiquement la polymérisation du PA6 anionique, sa cristallisation associée et le couplage des deux. La version modifiée par Camargo et al. [9], qui consiste à prendre en compte une dépendance d'ordre n de la polymérisation, reste à ce jour la référence. Elle a été reprise par de nombreux auteurs par la suite [2, 3, 10-12] bien que plusieurs améliorations aient été proposées dans la littérature : modification du modèle de polymérisation par Lin *et al.* [11], utilisation du modèle de Kamal-Sourour par Teuwen [2] et Russo *et al.* [13], la modification du modèle de cristallisation [10, 12].

Tous les travaux antérieurs de modélisation ont été menés à partir de résultats expérimentaux obtenus en réacteur adiabatique. La présente étude propose ainsi une modélisation du couplage polymérisation/cristallisation lors de la synthèse de l' ϵ -caprolactame en PA6 sous conditions isothermes et anisothermes sur la base de résultats expérimentaux issus d'une campagne exhaustive réalisée par DSC. Le mélange réactif étudié présente une cinétique de polymérisation appropriée aux

procédés par voie liquide. Après chaque caractérisation de la cinétique de synthèse par DSC, le degré de conversion final du monomère a été déterminé par ATG [14] et la DSC et les WAXS ont été utilisés pour caractériser le degré de cristallinité et la microstructure obtenue. Un modèle couplé de polymérisation et de cristallisation original est alors présenté et des diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) ont été édités.

2. Étude expérimentale de la synthèse

2.1 Matériau d'étude

Les produits utilisés ont été fournis gracieusement par Brüggemann Chemical, Germany : le monomère ϵ -caprolactame « AP-NYLON® », le catalyseur bromure de magnésium de caprolactame « Nyrin C1® » (1.4 mol/kg de caprolactame) et l'activateur bifonctionnel hexaméthylène-1,6-dicarbamoylcaprolactame « Brüggolen C20P® » (2.0 mol/kg de caprolactame). Comme la synthèse est sensible à l'humidité, les produits ont préalablement été séchés une nuit entière à 35°C sous vide avant d'être mélangés. Toutes les manipulations ultérieures ont été réalisées sous atmosphère inerte. Le mélange réactif utilisé contient un ratio MgBrCL/HDCL de 0.79/1.10 mol.% de CL. Ce mélange a été préparé en fondant les produits sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le batch a ensuite été trempé à l'azote liquide afin d'inhiber le démarrage de la réaction.

2.2 Synthèses isothermes en DSC

Les synthèses isothermes ont été réalisées avec quelques milligrammes de mélange réactif. Les échantillons ont été chauffés à 300°C/min jusqu'à différentes températures d'isotherme T_{iso} située entre 130 et 200°C (tous les 10°C) et maintenus jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La Fig. 1 présente l'ensemble des résultats obtenus. On constate que l'allure des courbes change dans la gamme de températures testée. La synthèse à 200°C conduit à un seul pic exothermique net, alors que celles à 180 et 190°C présentent 2 pics distincts. Entre 150 et 170°C la réaction est caractérisée par un pic dissymétrique avec un épaulement. Enfin, les courbes à 130 et 140°C présentent un double pic dont le premier maximum apparaît tôt dans la réaction.

Ces pics exothermiques correspondent à la polymérisation et à la cristallisation du PA6. La polymérisation est nécessairement le premier mécanisme puisque le monomère ne peut pas cristalliser dans cette gamme de températures. Sur les courbes à 180 et 190°C, le premier maximum correspond donc à la polymérisation et le second à la cristallisation. La séparation de ces deux phénomènes est due à la cinétique lente de cristallisation à haute température résultant de la faible surfusion.

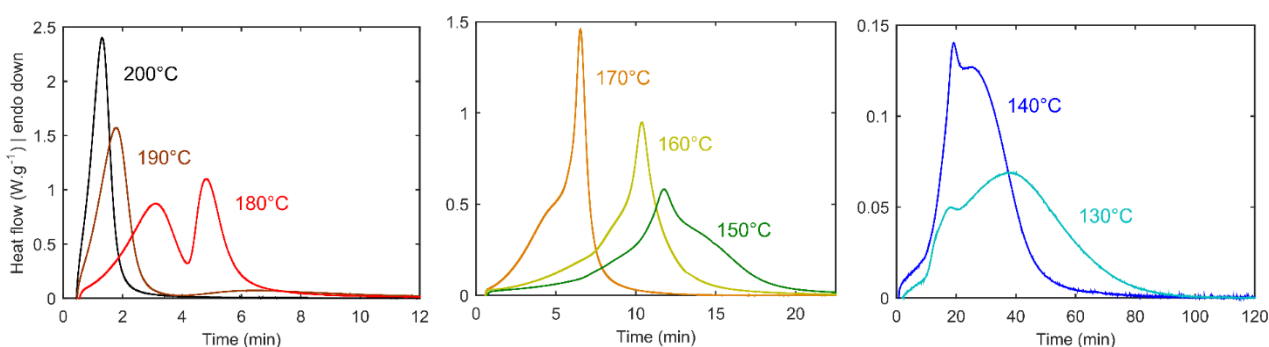


Fig. 1. Thermogrammes DSC obtenus en synthèse isotherme

À l'issue du palier isotherme, les échantillons ont ensuite été refroidis à -10°C/min de T_{iso} à 0°C puis chauffés à 10°C/min jusqu'à 270°C. Les résultats représentatifs de l'étape de refroidissement sont présentés Fig. 2a pour différentes températures et la Fig. 2b montre la courbe de fusion du PA6 obtenue après une synthèse à $T_{iso} = 150^\circ\text{C}$. Cette dernière montre un pic endothermique net de fusion autour de 220°C et est représentative de toutes les températures de synthèse.

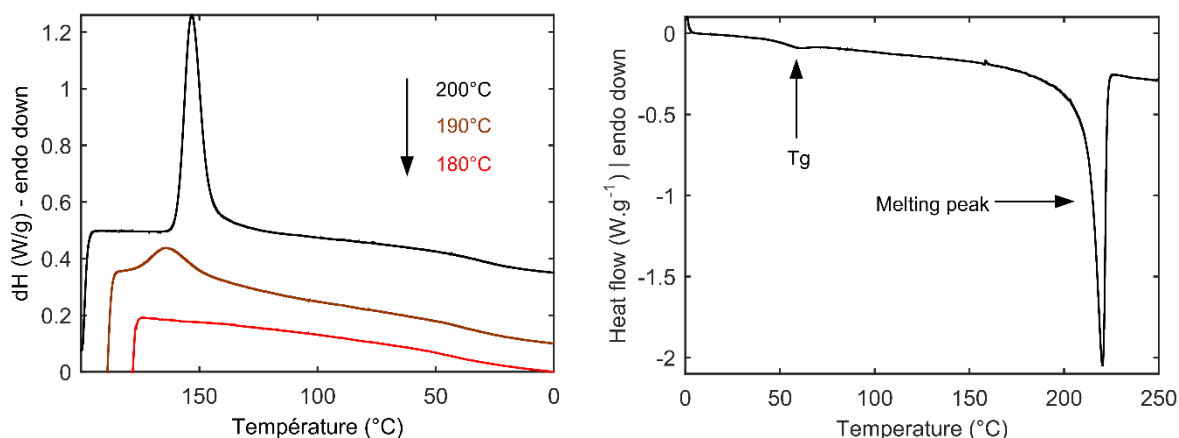


Fig. 2. Thermogrammes DSC des étapes (a) de refroidissement, (b) de chauffage

Même si tous les échantillons présentent une fusion pendant la dernière rampe de chauffe, la Fig. 2a montre cependant que la structure cristalline n'a pas forcément été formée pendant le palier isotherme. En effet, on constate en particulier à 200°C un pic net de cristallisation avec une ligne de base distincte à haute température démontrant que la cristallisation du PA6 a eu lieu durant le refroidissement. Le pic unique de synthèse obtenu lors du palier isotherme correspond donc uniquement à la polymérisation du système réactif.

Concernant la synthèse à 190°C, un petit pic de cristallisation apparaît dès le début du refroidissement. Cette cristallisation est, quant à elle, partielle puisque lors du palier isotherme 2 pics distincts sont observés, dont le 2^{ème} correspond à de la cristallisation isotherme. La cristallisation obtenue au refroidissement vient donc compléter la structure cristalline partiellement formée lors du palier.

Pour les températures entre 130 et 180°C, aucun pic exothermique n'est observé. Cela traduit une cristallisation complète lors de la synthèse isotherme. Les courbes entre 130 et 170°C, qui présentent un seul pic dissymétrique avec un épaulement s'expliquent donc par la formation en simultanée des cristaux de PA6 pendant la polymérisation des chaînes. En effet, puisque la polymérisation se déroule à basse température, la haute surfusion implique une cristallisation quasi instantanée des chaînes de PA6 en cours de croissance. La polymérisation entrave donc la cristallisation et ralentit globalement sa cinétique.

Les enthalpies totales de réaction ΔH_{tot} , incluant les contributions de polymérisation et de cristallisation, sont regroupées dans le Tab. 1. La plus basse enthalpie est obtenue à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ puisqu'il n'y a que de la polymérisation. Cette valeur est proche de la valeur d'enthalpie de polymérisation rapportée dans la littérature comprise entre 129.8 et 147.0 J/g [4, 15, 16]. A plus basse température, la présence de la cristallisation augmente significativement les enthalpies obtenues, avec un maximum obtenu à 150°C. La plus grande variabilité obtenue sur les essais à 130 et 140°C permet toutefois de considérer que la réaction conduit à un niveau d'enthalpie du même ordre pour une température inférieure à 150°C.

T_{iso} [°C]	ΔH_{tot} [J/g]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	$X_{p\infty}$ [wt.%]
130	196.3 ± 11.1	95.7	217.9	91.9
140	205.6 ± 14.5	100.0	218.9	93.3
150	219.8 ± 3.3	100.6	220.2	95.1
160	211.9 ± 1.8	93.0	218.5	94.5
170	198.4 ± 8.3	81.0	215.2	95.6
180	194.7 ± 6.3	72.8	215.6	96.8
190	142.3 ± 10.1	-	214.7	95.8
200	121.7 ± 4.5	-	202.2	95.1

Tab. 1. Enthalpies de réaction et degrés de conversion obtenus en conditions isothermes

2.3 Caractérisation du PA6 synthétisé

Afin de caractériser le polymère synthétisé en DSC, le degré de conversion $X_{p\infty}$ a été mesuré par ATG à partir de la masse de monomère résiduel dans le mélange. Les résultats présentés dans le Tab. 1 indiquent un degré de conversion massique compris entre 92 et 97 wt.%, ce qui démontre d'un très bon rendement de polymérisation quelle que soit la température appliquée.

Les degrés de cristallinité caractérisés par l'enthalpie de fusion ΔH_m en DSC sont regroupés dans le Tab. 1. Seules les ΔH_m des échantillons cristallisés durant le palier isotherme sont toutefois présentées, soit de 130 à 180°C. Les valeurs obtenues indiquent qu'une basse température de synthèse favorise la cristallisation alors qu'au-dessus de 160°C le faible degré de surfusion limite progressivement la capacité du PA6 à cristalliser.

Les échantillons ont également été analysés par diffraction RX (WAXS) afin de caractériser la structure cristalline formée. Deux pics principaux à $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 24^\circ$, correspondant aux plans de diffraction de la structure cristalline stable de type α [17]. Cette phase est généralement en lien avec la formation de sphérolites entraînant de hautes propriétés mécaniques.

2.4 Étude de la cristallisation à partir de l'état fondu du PA6 synthétisé

Afin de comparer le processus de cristallisation durant la synthèse à celui se produisant à partir de l'état fondu, la cinétique de cristallisation isotherme d'un échantillon synthétisé à une T_{iso} de 150°C a été caractérisée par DSC à partir de l'état fondu. Pour cela, l'échantillon a préalablement été chauffé au-dessus de la température d'équilibre thermodynamique du cristal de PA6, c'est-à-dire à $T_m^0 = 260^\circ\text{C}$, puis refroidit à $-150^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à différentes températures d'isotherme comprises entre 180 et 190°C (tous les 2°C). Le palier isotherme a alors été maintenu jusqu'à l'obtention d'une cristallisation complète, puis l'échantillon a été refroidit rapidement jusqu'à 0°C. Une rampe de chauffe jusqu'à 270°C à 10°C/min a alors été réalisée pour caractériser la fusion des cristaux formés auparavant. La Fig. 3a montre les courbes de cristallisation obtenues pour chaque température. Il apparaît que la cristallisation ralentit lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec l'influence du degré de surfusion. La dissymétrie des pics traduit par ailleurs un ralentissement cinétique en fin de cristallisation qui suggère l'existence d'une cristallisation secondaire.

La Fig. 3b présente la superposition de la courbe de cristallisation à 180°C à partir de l'état fondu avec le second pic de la courbe de synthèse (correspondant à la cristallisation). On constate que lorsque la cristallisation se produit séparément de la polymérisation, sa cinétique correspond à celle obtenue à partir de l'état fondu. Ce même constat a été réalisé pour la synthèse à 190°C, ce qui suggère que le processus de cristallisation est similaire lors de la synthèse et depuis l'état fondu.

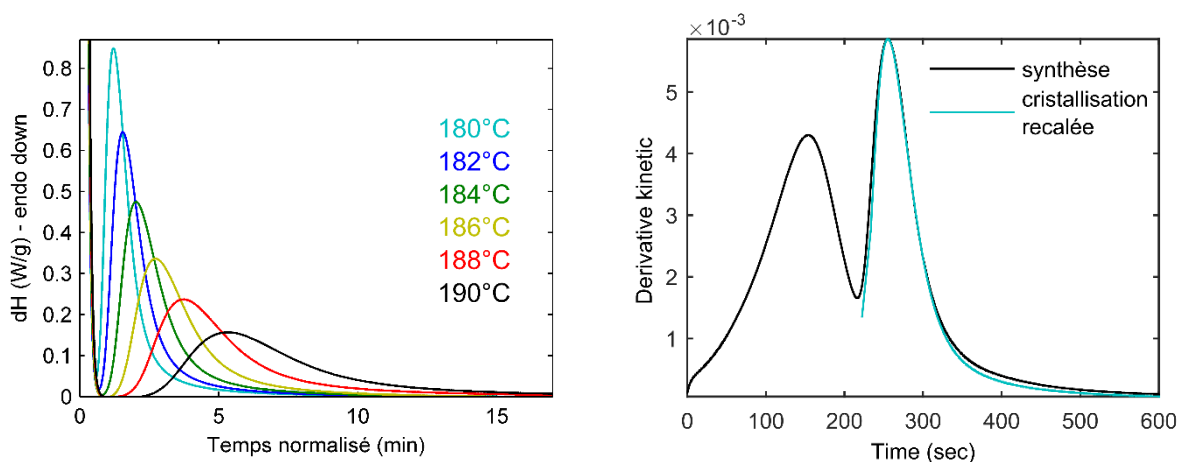


Fig. 3. Cristallisation à partir de l'état fondu en DSC (a) paliers isothermes, (b) superposition avec la synthèse à 180°C

3. Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation

3.1 Définition des vitesses de réaction α , β , γ

Modéliser la réaction exothermique de synthèse revient à modéliser la cinétique globale de réaction γ intégrant les contributions de polymérisation et de cristallisation. Cette cinétique globale normalisée est déterminée expérimentalement à parti du flux de chaleur déterminé par DSC d'après l'équation 1.

$$\gamma(t) = \frac{q(t)}{Q_{tot}} = \frac{\int_0^t \frac{d}{dt} H(t) dt}{\int_0^\infty \frac{d}{dt} H(t) dt} \quad \text{Eq. 1}$$

3.2 Cinétique de polymérisation découplée

Pour la partie relative à la cinétique de polymérisation α , le modèle utilisé est celui proposé par Malkin, modifié par Camargo *et al.* [9]. Il se présente sous la forme différentielle de l'Eq 2 dans laquelle A_0 [s^{-1}] est une constante représentative du nombre de collisions entre molécules, B_0 [-] est un facteur autocatalytique, n_p [-] correspond à l'ordre de la réaction et E_a [$J.g^{-1}$] désigne l'énergie d'activation de la réaction.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0(1 - \alpha)^{n_p}(1 + B_0\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

3.3 Cinétique de cristallisation découplée

L'étude de la cristallisation d'un PA6 synthétisé ayant montré que les processus de cristallisation lors de la synthèse et depuis l'état fondu sont similaires, les modèles spécifiquement développés pour la synthèse par Malkin *et al.* [8, 18] ont été abandonnés au profit des modèles classiques décrivant la cristallisation à partir de l'état fondu d'un polymère thermoplastique. Parmi les différents modèles de la littérature, le modèle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), basé sur la forme généralisée d'Avrami, a été choisi car il permet de modéliser simplement les cinétiques isothermes et anisothermes grâce à un modèle unique (Eq. 3).

$$\frac{d\beta}{dt} (t - t_{c,0}) = n K(T)(1 - \beta) \ln\left(\frac{1}{1 - \beta}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Eq. 3}$$

Dans l'eq 3, K [s^{-1}] représente la constante de vitesse, n [-] correspond à la constante d'Avrami représentant le type de croissance/germination/nucléation et $t_{c,0}$ [s] est le temps d'initiation de la cristallisation. La thermodépendance de K a été décrite grâce à une relation de type Hoffman-Lauritzen [19].

Les paramètres du modèle de cristallisation ont été optimisés sur la base des données expérimentales à partir de l'état fondu par une méthode des moindres carrés. La cinétique de cristallisation calculée par le modèle JMA est comparée aux données expérimentales sur la Fig. 4 Comme on peut le constater, le modèle JMA représente correctement la cinétique globale de cristallisation mais diverge des résultats expérimentaux sur la fin de cristallisation. Ces écarts sont liés à l'existence d'une cristallisation secondaire qui n'est pas retranscrite par le modèle JMA.

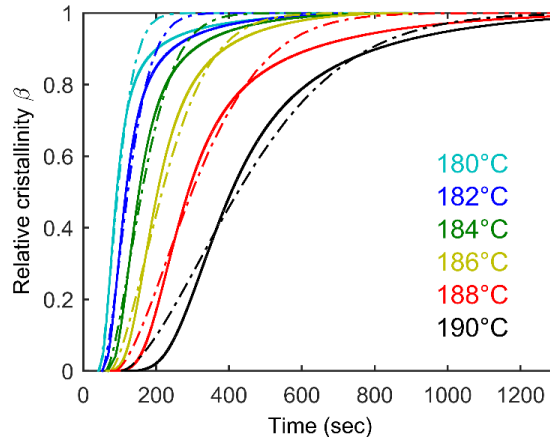


Fig. 4. Modélisation de la cristallisation à partir de l'état fondu

3.4 Modélisation du couplage

Dans la littérature, le seul couplage proposé et utilisé pour la synthèse du PA6 réactif est celui de Bolgov [4] qui décrit le flux global de chaleur q en deux termes attribués aux deux phénomènes de polymérisation α et de cristallisation β (Eq. 4).

$$\frac{dq}{dt} = Q_p \frac{d\alpha}{dt} + Q_c \frac{d\beta}{dt} \alpha(t) \quad \text{Eq. 4}$$

Dans cette eq. 4, Q_p et Q_c [$J \cdot g^{-1}$] correspondent respectivement aux enthalpies totales de polymérisation et de cristallisation qui sont conditionnées par l'avancement de la polymérisation α et de la cristallisation β . Ce couplage traduit le fait qu'à chaque nouvel incrément de polymérisation, la phase formée participe à l'avancement de cristallisation.

L'utilisation du modèle de cristallisation JMA avec le couplage de Bolgov ne permet toutefois pas de modéliser correctement la cinétique de synthèse, notamment les épaulements observés lors des synthèses à $T_{iso} < 170^\circ C$.

Afin d'améliorer le couplage entre les phénomènes de polymérisation et de cristallisation, la formulation de l'Eq 5 a été utilisée. Elle reprend la forme proposée par Hillier pour la prise en compte du processus de cristallisation secondaire lors de la cristallisation des polymères thermoplastiques [20]. Ce couplage suppose que la phase polymérisée à chaque incrément suit sa propre cinétique de cristallisation avec son temps d'initiation et sa cinétique de croissance.

$$Q_{tot} \gamma(t) = Q_p \alpha(t) - Q_c \int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}) d\theta, \quad \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) > 0 \quad \text{Eq. 5}$$

$$0, \quad \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) \leq 0$$

Les résultats obtenus pour les synthèses à $150^\circ C$ et $190^\circ C$ (Fig. 5) montrent que cette forme de couplage permet de prédire correctement la cinétique de cristallisation lorsque celle-ci est séparée de la polymérisation comme par exemple à 180 et $190^\circ C$. Cette formulation ne permet toutefois pas la prédiction des épaulements liés à la cristallisation constatés entre 150 et $170^\circ C$. En effet la cristallisation instantanée démarre en même temps que la polymérisation ce qui atténue totalement l'apparition d'épaulement.

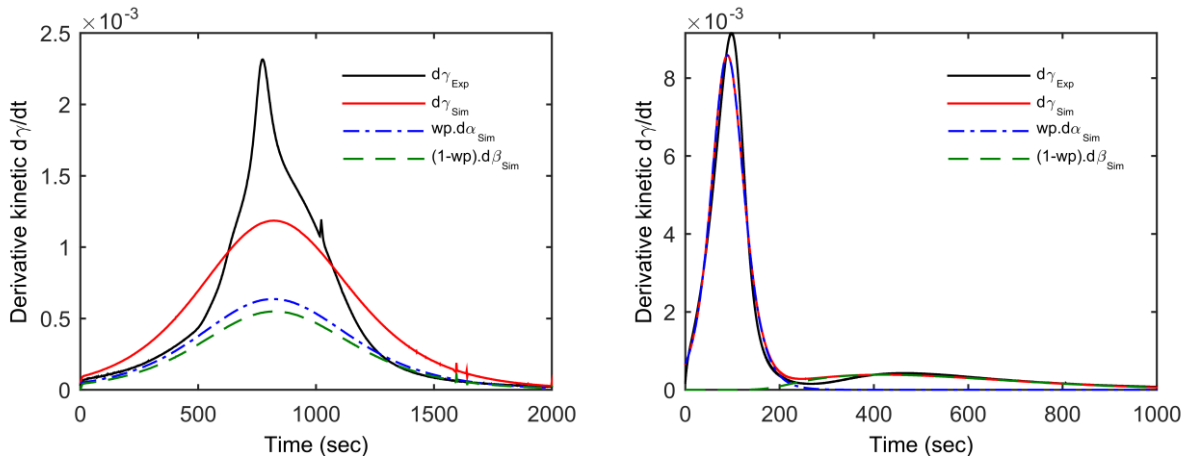


Fig. 5. Modélisation à l'aide de l'Eq. 5 pour une synthèse (a) à 150°C, (b) 190°C

En début de polymérisation, les chaînes en formation sont trop courtes pour pouvoir se replier sur elles-mêmes. La cristallisation se fait alors entre chaînes, qui doivent d'abord diffuser dans un milieu majoritairement composé de monomère. Pour prendre en compte ce phénomène, un facteur de diffusion a été introduit dans le couplage de façon similaire à la formulation utilisée dans les modèles de réticulation des thermodurcissables [21] qui retranscrit la diffusion du monomère au sein d'un réseau densément réticulé (passage d'un régime de réticulation réactionnel à diffusionnel) (Eq. 6) :

$$f_d(\alpha) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(C(T)(\alpha - 1) + D(T))} \quad \text{Eq. 6}$$

Injecté dans l'Eq. 5, le couplage donne l'Eq. 7 :

$$Q_{tot} \gamma(t) = Q_p \alpha(t) - Q_c f_d(\alpha, T) \int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}) d\theta, \quad \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) > 0 \quad \text{Eq. 7}$$

$$0, \quad \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) \leq 0$$

La superposition de la cinétique prédite par le modèle à 150°C avec les résultats expérimentaux sur la Fig. 6 démontre l'intérêt de ce facteur de diffusion : un pic de cristallisation se superpose au pic plus étendu de polymérisation, générant de ce fait l'épaulement observé sur la courbe expérimentale.

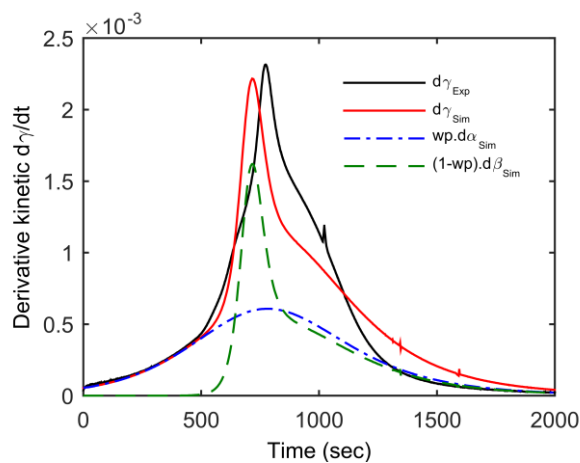


Fig. 6. Modélisation à l'aide de l'Eq. 7 à 150°C

3.5 Diagramme TTT

Grâce à la modélisation complète de la synthèse isotherme du PA6 réactif, le diagramme TTT isotherme a été édité (Fig. 7) en isoconversion des degrés de conversion X_p et de cristallisation X_c (obtenu avec $\Delta H_{c100\%}=230$ J/g). Le très fort couplage existant pour les plus faibles températures de synthèse (130-150°C) entre les deux phénomènes apparaît distinctement, puisque la cristallisation est bridée par l'avancement de la polymérisation. Plus la température est élevée et plus les deux phénomènes se séparent (accélération de la polymérisation, ralentissement de la cristallisation), jusqu'à atteindre une température limite de 190°C en cristallisation au-delà de laquelle les chaînes nouvellement formées ne cristallisent pas.

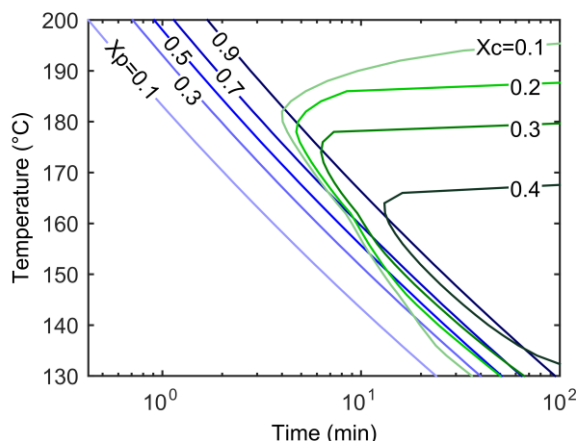


Fig. 7. Diagramme TTT isoconversion (degré de conversion X_p en bleu, degré de cristallisation X_c en vert)

4. Conclusion

La synthèse du PA6 dans le cadre d'un procédé voie liquide réactif pour la fabrication de composites thermoplastiques a été étudiée expérimentalement et un modèle cinétique de synthèse est proposé. La DSC a permis de réaliser des synthèses isothermes et d'obtenir une caractérisation fine des cinétiques de polymérisation et cristallisation ainsi que leurs thermodépendances. Le degré de conversion et la cristallinité obtenue ont été caractérisés par ATG, DSC et WAXS. Ces analyses ont révélé un rendement élevé de transformation, un taux de cristallinité très élevé entre 130 et 160°C et la formation d'une phase cristalline principale de type α . De plus, une étude de la cinétique de cristallisation à partir de l'état fondu a permis de montrer que la cinétique de cristallisation durant la synthèse était similaire à celle se produisant depuis l'état fondu.

Un modèle cinétique de synthèse est proposé dans lequel la cristallisation est basée sur un modèle JMA d'une part et sur le modèle de polymérisation de Malkin d'autre part. Un couplage basé sur la formulation d'Hillier et intégrant un facteur de diffusion thermo-dépendant est proposé. Cette formulation s'avère efficace pour la prédiction des différents phénomènes observables sur les courbes cinétiques. Le diagramme TTT isotherme a été édité dans le but d'une utilisation du PA6 pour l'élaboration de matériaux composites par voie réactive.

Remerciements

Brüggemann Chemical, Germany sont remerciés pour nous avoir gracieusement fournis les réactifs.

Références

- [1] K. van Rijswijk. *Thermoplastic composite wind turbine blades - Vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composites*. Theses, Technische Universiteit Delft, Avril 2007.

- [2] Julie Teuwen. *Thermoplastic composite wind turbine blades - Kinetics and processability*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 2011.
- [3] Raj S. DavÄ©, Kishore Udipi, Robert L. Kruse, and Lionel R. Stebbins. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. kinetics. *Polymer*, 38(4):939–947, 1997.
- [4] S.A. Bolgov, V.P. Begishev, A.Ya. Malkin, and V.G. Frolov. Role of the functionality of activators during isothermal crystallization accompanying the activated anionic polymerization of e-caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.*, 23(6):1485–1492, 1981.
- [5] D.L. Wilfong, C.A. Pommerening, and Z.G. Gardlund. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6. *Polymer*, 33(18):3884–3888, 1992.
- [6] Khosrow Khodabakhshi. *Anionic Polymerisation of caprolactam: an approach to optimising the polymerisation conditions to be used in a jetting process*. PhD thesis, Loughborough University, 2011.
- [7] H.K. Reimschuessel. *Ring-Opening Polymerization*, chapter Chapter 7. Kinetics of Hydrolytic Polymerization, pages 303–326. Marcel Dekker, 1969.
- [8] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and Z. S. Andrianova. General treatment of polymer crystallization kinetics - part 2. the kinetics of nonisothermal crystallization. *Polymer Engineering & Science*, 24(18):1402–1408, 1984.
- [9] R.E. Camargo, V.M. Gonzalez, C.W. Macosko, and M. Tirrell. Bulk polymerization kinetics by the adiabatic reactor method. *Rubber Chemistry and Technology*, 56(4):774–783, Septembre 1983.
- [10] Kap Jin Kim, Yun Young Kim, Byung Sook Yoon, and Kee Jong Yoon. Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of e-caprolactam in the presence of various activators. *Journal of Applied Polymer Science*, 57(11):1347–1358, Septembre 1995.
- [11] D.J. Lin, J.M. Ottino, and E.L. Thomas. A kinetic study of the activated anionic polymerization of e-caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 25(18):1155–1163, Dec 1985.
- [12] Kwang Hee Lee and Sung Chul Kim. Reaction-induced crystallization kinetics during the anionic polymerization of e-caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, 28(1):13–19, 1988.
- [13] Saverio Russo, Sabrina Maniscalco, Paolo Moretti, and Laura Ricco. Fast-activated anionic polymerization of e-caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions: Comparison of different kinetic models. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(20):4474–4480, 2013.
- [14] Cai-Liang Zhang, Lian-Fang Feng, and Guo-Hua Hu. Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of e-caprolactam to polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3):1972–1981, AoÄ»t 2005.
- [15] O. Wichterle, J. Tomka, and J. Sebenda. Alkalische polymerisation des 6-caprolactams xii. Äœber die polymerisation von 6-caprolactam und die kristallisation des gebildeten polymeren unter adiabatischen bedingungen. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1964.
- [16] Z. Bukac, P. CefelÄ-n, D. DoskocilovÄj, and J. Å ebenda. Alkaline polymerization of 6-caprolactam. xviii. equilibrium between monomer and polymer. 29:2615, 1964.
- [17] Karl-Heinz Illers. Polymorphie, kristallinitat und schmelzwarme von poly(e-caprolactam). *Makr.*, 179:497–507, 1978.
- [18] A. Ya. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and S. A. Bolgov. General treatment of polymer crystallization kinetics - part 1. a new macrokinetic equation and its experimental verification. *Polymer Engineering & Science*, 24(18):1396–1401, 1984.
- [19] J.D. Hoffman and J.I. Lauritzen. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1961.
- [20] I. H. Hillier. Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(9):3067–3078, 1965.
- [21] Jerome Fournier, Graham Williams, Christine Duch, and George Anthony Aldridge. Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide-amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 29(22):7097–7107, 1996.