



HAL
open science

Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11

Vincent Girard

► **To cite this version:**

Vincent Girard. Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11. Autre [cond-mat.other]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL085N . tel-01749498

HAL Id: tel-01749498

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749498>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Nancy-Université
INPL



Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (UPR 3349 CNRS)
Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Discipline : Génie des procédés et des produits

Le 15 novembre 2011

Par

Vincent GIRARD

AMELIORATION D'UN PROCEDE PROPRE DE PRODUCTION DE POUDRE DE POLYAMIDE 11

Directeur de thèse : **Pr. Lionel Choplin**

Co-directeur de thèse : **Dr. Philippe Marchal**

Jury

Professeur Michel MOAN	Président
Professeur Dominique DUPUIS	Rapporteur
Professeur René MULLER	Rapporteur
Professeur Lionel CHOPLIN	Examineur
Docteur Philippe MARCHAL	Examineur
Docteur Denis KLEIN	Invité
Alejandra REYNA-VALENCIA	Invitée

*Ce mémoire de doctorat est dédié
Aux proches qui me sont chers.
Mes parents Jean-Claude et Catherine,
Mon frère Philippe et sa famille,
Ma compagne Henrike.*

Remerciements

*« Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie :
merci ! »*

Pablo Neruda (1904→1973).

Cette thèse fut une expérience fructueuse sur le plan scientifique mais également humain. Enrichie par la collaboration de deux laboratoires, GEMICO et RAPSODEE, et d'un partenaire industriel ARKEMA, ces trois années ont fait l'objet de nombreuses rencontres qui m'ont toujours apporté conseils et encouragements m'incitant à persévérer dans ma démarche.

En espérant n'oublier personne, je souhaiterais leur témoigner toute ma reconnaissance pour cet accompagnement tout au long de ce travail.

Je remercie tout d'abord le Pr. Lionel Choplin de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, GEMICO, à Nancy qui m'a proposé un environnement parfaitement approprié pour le développement scientifique nécessaire à ce doctorat.

Je témoigne ensuite toute ma reconnaissance au Dr. Philippe Marchal co-directeur de cette thèse à la fois pour son approche scientifique et son esprit de collaboration insufflés au sein du laboratoire. Sa large contribution aux orientations données, sa disponibilité et son écoute mais aussi la sagesse apportée au cours de ces trois années m'ont permis l'accomplissement de cette thèse.

Je souhaiterais y associer les quatre autres membres du laboratoire : Véronique Sadtler, Josiane Moras, Cécile Lemaitre et Christophe Castel qui ont su chacune et chacun apporter au quotidien : patience, encouragements et convivialité.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le Dr. Denis Klein, à l'initiative de ce projet pour ARKEMA. Au-delà de cette initiative, je le remercie pour son investissement et ses connaissances qui ont contribué à l'avancement de la compréhension lors de nos réunions.

Merci à Elisabeth Rodier, Martial Sauceau et Jacques Fages pour leurs expertises sur les fluides supercritiques ainsi que leurs chaleureux accueils à Albi au sein du laboratoire RAPSODEE et ce tout au long de ces trois années. Je félicite également Audrey Common pour son travail accompli au cours de sa thèse effectuée en parallèle de la mienne.

Une thèse ne peut se réaliser sans la présence active d'une équipe scientifique et technique contribuant aux développements des idées. Très impliqué au sujet des fluides supercritiques, je tenais à remercier tout particulièrement Hervé Simonaire. Tout au long de la thèse, il a cherché et veillé au bon fonctionnement des mesures de rhéologies sous pression. Sa franchise ainsi que son expérience ont permis de débloquent des situations techniques complexes amenant bien souvent à l'atelier de mécanique. Atelier, où je remercie l'ensemble des mécaniciens : Pascal Beaurain, Alain Chérèque, Patrick Louis, Yann Niedergang qui m'ont toujours ouvert leurs portes et surtout leur caisse à outils. Sans oublier bien sûr Christian Blanchard qui m'a fait gagner de nombreuses heures par ces réflexions et réparations. Enfin, je remercie le Dr. Daniel Barth pour sa contribution et son expertise au sujet des fluides supercritiques et l'accueil au sein de son laboratoire.

Je remercie le Professeur Dominique DUPUIS et le Professeur René Muller d'avoir accepté, dans les plus brefs délais, d'être les rapporteurs de ce travail.

Enfin je remercie tous ceux qui m'ont supporté et ont contribué indirectement à ce travail. En premier lieu, mes parents et mon frère qui

m'ont soutenu, encouragé, supporté, aidé tout au long de ces trois années mais également bien avant. Je remercie mes amis avec qui j'ai vécu cette thèse au jour le jour : Ronald Mercado, Hala Fersadou, Emilio Paruta, Johanna Galindo, Amal Tita, Alexandre Vonner, Marianna Rondon et Fernando Madariaga. Ce partage interculturel du GEMICO a été une expérience des plus enrichissantes avec à la clé d'innombrables souvenirs.

Merci aussi à mes amis volleyeurs et ceux du Jujitsu qui m'ont permis d'évacuer les incontournables moments de stress.

Enfin, je ne peux dissocier cette thèse de son environnement intra et extra scientifique qui m'ont permis de rencontrer Henrike ma compagne. Son soutien, ses encouragements et sa joie m'ont donné le souffle nécessaire pour l'achèvement de ce doctorat.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	5
TABLE DES MATIERES	9
PREFACE	13
CHAPITRE I: TOUR D’HORIZON DU PRODUIT PROCÉDE SOLVANT (PPS)	19
I Origine du polyamide 11.....	20
II Physico-chimie du polyamide 11.....	23
II.I Structure du polymère étudié.....	26
II.I.i L’état cristallin du polyamide 11.....	26
II.I.ii L’état amorphe du polyamide 11.....	28
II.II Propriétés du PA11.....	29
II.II.i Taux de cristallinité et densité du PA11	29
II.II.ii Transition de phase : le point de fusion.....	30
II.III Diverses propriétés.....	31
II.III.i Orientation et force intermoléculaire.....	31
II.III.ii Température VICAT.....	31
II.III.iii Récapitulatif des données sur le PA11.....	32
II.III.iv Résistance chimique.....	33
II.IV Vieillessement du PA11 et dégradations.....	34
II.IV.i Dégradation au l’UV.....	34
II.IV.ii Acidolyse, hydrolyse ou aminolyse.....	34
II.IV.iii Vieillessement hydrolytique.....	34
II.V Absorption de l’eau dans les PA11 solides.....	35
II.VI Conclusions.....	38
III Le CO ₂ supercritique.....	39
III.I Description du CO ₂ -SC.....	39
III.II Applications	43
IV Confrontation avec la littérature.....	44
IV.I Rheological behaviour of Polyamide 11 with Varying Initial Moisture Content44	
IV.I.i Résumé :	44
IV.I.ii Idée :	45

IV.II	<i>Memory Effect and Crystalline Structure in Polyamide 11</i>	45
IV.II.i	Résumé:.....	45
IV.II.ii	Idée:.....	45
IV.III	<i>New Developments in the Melt Rheology of Nylons. I: Effect of Moisture and Molecular Weight</i>	46
IV.III.i	Résumé:.....	46
IV.III.ii	Idée:.....	47
IV.IV	<i>Pressure-Volume-Temperature Relationships for Poly(vinylidene fluoride) and Polyamide 11</i>	47
IV.IV.i	Résumé:.....	47
IV.IV.ii	Idée:.....	47
IV.V	<i>Processing of Polyamide 11 with Supercritical Carbon Dioxide</i>	48
IV.V.i	Résumé:.....	48
IV.V.ii	Idée:.....	48
V	Quel procédé d'avenir	50
V.I	<i>Procédé(s) initial(aux)</i>	50
V.II	<i>Procédé d'avenir : l'extrusion</i>	51
V.II.i	L'extrudeuse	52
V.II.ii	La chambre d'atomisation.....	53
V.II.iii	Utilisation du CO ₂ -SC pour l'atomisation.....	54
V.III	<i>Conclusions</i>	56
VI	Conclusions	57
CHAPITRE II: TECHNIQUES ET ADAPTATIONS DES ANALYSES		59
I	Rhéométrie sous pression	60
I.I	<i>Modification de la cellule sous pression</i>	61
I.II	<i>Calibration de la nouvelle cellule de rhéologie sous pression</i>	64
I.II.i	Calibration en friction	65
I.II.ii	Calibration de la température.....	68
I.III	<i>Dispositif de l'alimentation en pression de CO₂-SC</i>	71
I.IV	<i>Changement de géométrie</i>	74
I.V	<i>Protocoles</i>	77
I.V.i	Le "protocole à ciel ouvert"	77
I.V.ii	Le "protocole Héli".....	78
II	Cellule d'observation sous pression de CO₂ supercritique	82
II.I	<i>Présentation de la cellule</i>	82
II.II	<i>Protocole expérimental</i>	85
II.II.i	Première étape : mise en place du dispositif :	85
II.II.ii	Deuxième étape : mise en condition du polymère avant mesure de la température de fusion :.....	86

II.II.iii	Dernière étape : Mesure du point de fusion et enregistrement.....	86
III	Mesure de la masse moléculaire du PA11.....	87
III.I	<i>La GPC.....</i>	87
III.II	<i>Le dosage potentiométrique.....</i>	88
III.II.i	Dosages des fonctions amides.....	88
III.II.ii	Dosages des fonctions acides.....	89
CHAPITRE III:	LE PA 11 A L'ETAT FONDU.....	91
I	Introduction.....	92
II	Viscosité du PA11.....	92
III.I	<i>Caractérisation du polyamide 11 : loi de Newton.....</i>	92
III	Effet de la température sur la viscosité du PA11.....	98
III.I	<i>Loi de type Arrhénius.....</i>	98
IV	Effet de la masse moléculaire sur la viscosité du PA11.....	108
V	Conclusions.....	114
CHAPITRE IV:	LE PA11 SOUS PRESSION DE VAPEUR D'EAU.....	117
I	Introduction.....	118
II	Effets antagonistes de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité.....	118
II.I	<i>L'effet de pression.....</i>	118
II.II	<i>L'effet de plastification.....</i>	120
II.II.i	La plastification par l'eau.....	121
II.II.ii	Protocole opératoire des mesures sous pression de vapeur d'eau :.....	122
II.III	<i>Calcul thermodynamique approximatif de l'échange eau/polymère.....</i>	123
II.III.i	Calcul du volume de l'espace de tête.....	124
II.III.ii	Calcul du nombre de mole ajouté initialement à T_{ambient}	127
II.III.iii	Estimation de la quantité de mole d'eau dans l'espace de tête à 250°C.....	128
a)	<i>Première approximation simple : l'équation d'état des gaz parfaits.....</i>	128
b)	<i>Approximation par l'équation d'état de Van der Waals.....</i>	130
II.III.iv	Calcul du rapport d'échange entre la vapeur d'eau et le PA11.....	134
III	Impact de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité.....	136
IV	Effet de température couplé à l'effet de pression.....	141
IV.I	<i>La loi de type Arrhénius.....</i>	141
V	Effet de la masse moléculaire couplé à la pression de vapeur d'eau.	
	145	
VI	Conclusions.....	150

CHAPITRE V: LE PA11 SOUS CO₂ SUPERCRITIQUE.....	153
I Introduction	154
II Suivi visuel des points de fusion en présence de CO₂-SC	154
II.I Point de fusion visuel du PA11 diCOOH	155
III Mesure de l'évolution de la viscosité avec la géométrie classique.....	159
IV Mesure de l'évolution de la viscosité avec la géométrie de procédé	161
V Aspect diffusionnel de la géométrie Couette	166
VI Comparaison du BMFO avec les autres PA11 sous CO₂-SC.....	168
VII Impact de la température sur le PA11 en présence de CO₂-SC	174
VIII Impact de la masse moléculaire sur le PA11 en présence de CO₂-SC	178
IX Conclusion.....	180
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	188
NOMENCLATURES.....	191
LISTE DES FIGURES	195
LISTE DES TABLEAUX.....	201
ANNEXES	203

Préface

« Le meilleur remède pour tous les problèmes, c'est la patience »

Plaute (254 av. JC.→ 184 av. JC.)

De l'alimentaire à la pharmaceutique en passant par la métallurgie, de nombreux industriels utilisent la mise en œuvre de poudres. Si certains procédés, de métallurgie par exemple, en maîtrisent la production, le transposer à un autre domaine est beaucoup plus difficile. Les propriétés physico-chimiques du produit avant cette transformation sont très souvent à l'origine de ces difficultés.

La poudre de polyamide, par exemple, objet de notre étude qui appartient au domaine plastique, est produite à elle seule via trois procédés : par broyage, par synthèse/cristallisation en milieu dispersé et par précipitation en milieu solvant. Ces technologies présentent chacune d'elles des problématiques techniques, de coûts, de rendement et environnementaux particuliers.

Ainsi, si on considère le polyamide de notre étude, le PA11, la poudre résultante est, à l'heure actuelle, produite par broyage. Cette étape de broyage engendre une perte d'environ 10% qui doit être recyclée dans le meilleur des cas, induisant un coût de production élevé avec, de plus, une production de particules de morphologies hétérogènes.

Améliorer le « Procédé Propre de Production de Poudre de Polyamide », dit « 5P », et l'adapter pour s'affranchir de l'étape de broyage, constitue l'objet de cette thèse.

L'aspect novateur du projet est la possibilité de produire des poudres de polyamide par atomisation en continu. Cette idée, inspirée de l'industrie métallique, vise à combiner une extrudeuse à une chambre d'atomisation.

Une telle association laisse présager un nouveau procédé « propre » caractérisé par la suppression de l'étape de broyage et, ce, avec un rendement proche de 100% et des conditions de travail nettement améliorées, notamment, par la suppression des nuisances sonores et finalement l'abandon de solvants nocifs.

Au delà de cette perspective environnementale, un autre facteur positif apparaît : la possibilité d'optimiser la morphologie des poudres vers un aspect sphérique permettant de viser un marché à haute valeur ajoutée.

Par exemple, on peut imaginer une application de revêtements anti corrosifs pour métaux ou le prototypage rapide par fusion de couches successives facilités par l'amélioration de ses propriétés de fluidité.

De plus, le polyamide 11 étant un polymère de source renouvelable, des applications cosmétiques, à très forte valeur ajoutée, où la recherche d'un effet sensoriel particulier peut être obtenue par la sphéricité de la particule, pourront être envisagés en alternative des produits actuellement utilisés à base de source fossile.

Cette transposition du domaine métallique au domaine plastique présente néanmoins quelques complexités.

Dans le cadre du développement des connaissances pour le projet 5P, une collaboration a été mise en place sous l'égide de l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) entre un partenaire industriel coordinateur, ARKEMA, et deux centres de recherches : le centre RAPSODEE (unité mixte de recherche entre le CNRS et l'Ecole des Mines d'Albi) et le GEMICO (Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes). ARKEMA a permis la mise en place d'essai à échelle industrielle et le RAPSODEE a travaillé plus particulièrement sur la partie buse d'extrudeuse et atomisation.

Le GEMICO, laboratoire d'accueil de cette thèse, a été chargé de comprendre le comportement du polyamide 11 dans les conditions de procédés. En effet, la faible viscosité rencontrée dans les procédés métalliques à l'état fondu limite bien souvent son application au polymère de faible masse moléculaire (synonyme de basse viscosité). La solution pour obtenir des propriétés mécaniques acceptables, mettant en œuvre des polymères de forte masse moléculaire, repose sur une augmentation de la température du procédé. Cependant, travailler à haute température pour diminuer la viscosité est, en contrepartie, un facteur critique de dégradation. Une alternative à ce phénomène est l'ajout de plastifiant. Non seulement le plastifiant va diminuer la viscosité du produit mais il va également baisser la transition vitreuse ou le point de fusion et diminuer la tension interfaciale.

Les plastifiants proposés étant la molécule d'eau et de CO₂, les appliquer à des températures élevées va impliquer une mise sous pression du polyamide dans

l'extrudeuse. La molécule d'eau se présentera sous forme de vapeur d'eau sous pression et le CO₂ se trouvera à l'état supercritique, améliorant par la même occasion ses propriétés de plastifiant.

Par ailleurs, la chute de pression et de température en sortie d'extrudeuse est déterminante dans la maîtrise dimensionnelle de la poudre finale, lors du passage du milieu monophasique au milieu bi-phasique et est synonyme, à contrario, d'augmentation de viscosité. Par conséquent, l'évolution de la viscosité dépendra fortement de l'affinité du polymère avec ces plastifiants et des réactions secondaires possibles, avec au final un compromis à faire entre ces différentes données.

Afin de comprendre l'impact de tous ces paramètres, le projet proposera trois chapitres basés sur une méthode de rhéologie novatrice. En effet, une cellule de rhéologie sous pression a été adaptée pour pouvoir travailler dans les conditions de procédé proposées, c'est-à-dire à haute température, sous haute pression et avec la possibilité d'injecter du CO₂ supercritique. L'utilisation de la rhéologie systémique a permis de se rapprocher au mieux des conditions que subit le produit à l'échelle du procédé industriel.

Dans un premier temps le polymère seul sera étudié. L'évolution de ses propriétés rhéologiques en fonction de la température et de la masse moléculaire sera explorée. Cela permettra de connaître ses caractéristiques physico-chimiques dans ce contexte facilitant l'interprétation des résultats obtenus tout au long de l'étude, tout en fournissant une base de données de ses propriétés, utiles au paramétrage du procédé.

Ensuite, l'efficacité de la molécule d'eau comme plastifiant sera examinée. La molécule d'eau est un réactif de la polycondensation du polyamide 11, soit un facteur de son changement de masse moléculaire dont l'effet désirable ou indésirable reste encore à découvrir. Son utilisation comme plastifiant implique donc un contrôle très précis de la teneur en eau des échantillons au cours du procédé.

Finalement, l'impact du CO₂ supercritique incorporé au polyamide clôturera cette étude. L'affinité avec le polyamide et sa réactivité restent à préciser par des études complémentaires sur la base des résultats obtenus.

Cette étude constitue ainsi une première approche pour la mise en œuvre d'un système d'atomisation en continu en présence d'eau ou de CO₂ supercritique.

Chapitre I: Tour d'horizon du produit procédé solvant (PPS)

« Etudie, non pour savoir plus, mais pour savoir mieux »

Sénèque (4 av. JC.→65)

I Origine du polyamide 11

Historiquement, le polyamide appartient à la plus ancienne famille des polymères techniques, synonyme du très haut de gamme. La découverte du premier polyamide date de 1889. Il s'agissait du poly(ϵ -caproamide) résultat du chauffage de l'acide ϵ -aminocaproïque. Les recherches sur le polyamide ont réellement commencé en 1928 par W.H. Carothers de la compagnie Du Pont. Ces travaux ont conduit à de nombreux brevets et furent une révolution pour le textile (bas féminins ou poils de brosse à dents).

Le polyamide 11 fut synthétisé par Carothers pour la première fois en 1935 (Kohan 1973), mais c'est en France, en 1938, que J. Zeltner eut le premier l'idée de produire l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du polyamide 11, à partir d'un coproduit non valorisé résultant du craquage de l'huile de ricin. L'huile de ricin est une matière première d'origine renouvelable, biodégradable et non toxique. De ce fait, le polyamide 11 possède l'appellation de bio-source ou plus exactement bio-polymère sans toutefois être réellement biodégradable. Le monomère est synthétisé à partir de l'huile de ricin, plus exactement de l'acide ricinoléïque (contenu à 85% dans celle-ci), par plusieurs réactions successives comme le montre le diagramme réactionnel en Figure I.I.

C'est finalement, en 1942, que M. Kastner et M. Genas produisent les premiers grammes de polyamide 11. La commercialisation, signifiant production à l'échelle industrielle, fut effective en France en 1955. Initialement, ce produit était orienté vers le marché des produits textiles, cependant les polyesters et autres polyamides l'ont conduit vers un développement pour le secteur plastique. Ces réorientations associées à ses caractéristiques techniques multiples (résistance chimique, aux chocs, aux abrasions, aux fissures, température d'utilisation élevée et un vieillissement à long terme) ont donné lieu à de nombreux procédés dans une grande variété de domaines :

- Automobile : circuit d'essence, câble de frein...
- Sport : chaussure de sport, raquette de tennis, ski...
- Médicale : cathéters, poche de nutrition ou de perfusion...
- Aérospatiale : câble électrique, tuyau hydraulique
- Industrie : pneumatique, câble optique, connectique...
- Industrie pétrolière : conduite de gaz ou pétrole, flexible pour applications off-shore ou on shore...
- Industrie agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires...
- Textile : brosses, filtres

Le Rilsan 11 ou Rilsan B désignation commerciale, synonyme de polyamide 11 mais également de nylon11, sujet de notre étude, a été fourni par la société ARKEMA (cf. encadré ci-dessous) qui en a l'exclusivité. Il possède également deux acronymes PA11 et N11.



Arkéma est un des leaders de la chimie mondiale. L'entreprise est née suite à la réorganisation de la branche chimie de Total en octobre 2004. Organisé en trois pôles d'activités (les produits vinyliques, la chimie industrielle et les produits de performance), Arkéma représente un chiffre d'affaire d'environ 40 milliard d'euros. Ses 13 800 salariés répartis sur 80 sites industriels dans 40 pays sont à l'origine du développement de ses produits et de ses marques reconnus internationalement. De plus afin de rester un acteur majeur de la chimie, trois axes stratégiques ont été mis en place :

- *Croissance par l'innovation*

- Amélioration de la compétitivité
- Accélération du développement en Asie

Ainsi pour accomplir ces objectifs environ 2,5% du chiffre d'affaire est consacré à la recherche représentée par ces 1100 chercheurs dans 7 centres de recherches (4 en France, 2 aux États-Unis et 1 en Asie). La R&D a pour but de créer des produits plus innovants, plus respectueux de l'environnement et de la santé, et d'optimiser les performances des unités de fabrication.

Le "rilsan 11" fait partie de la catégorie des produits de performance et possède une forte valeur ajoutée répondant aux critères de la R&D cités ci-dessus.

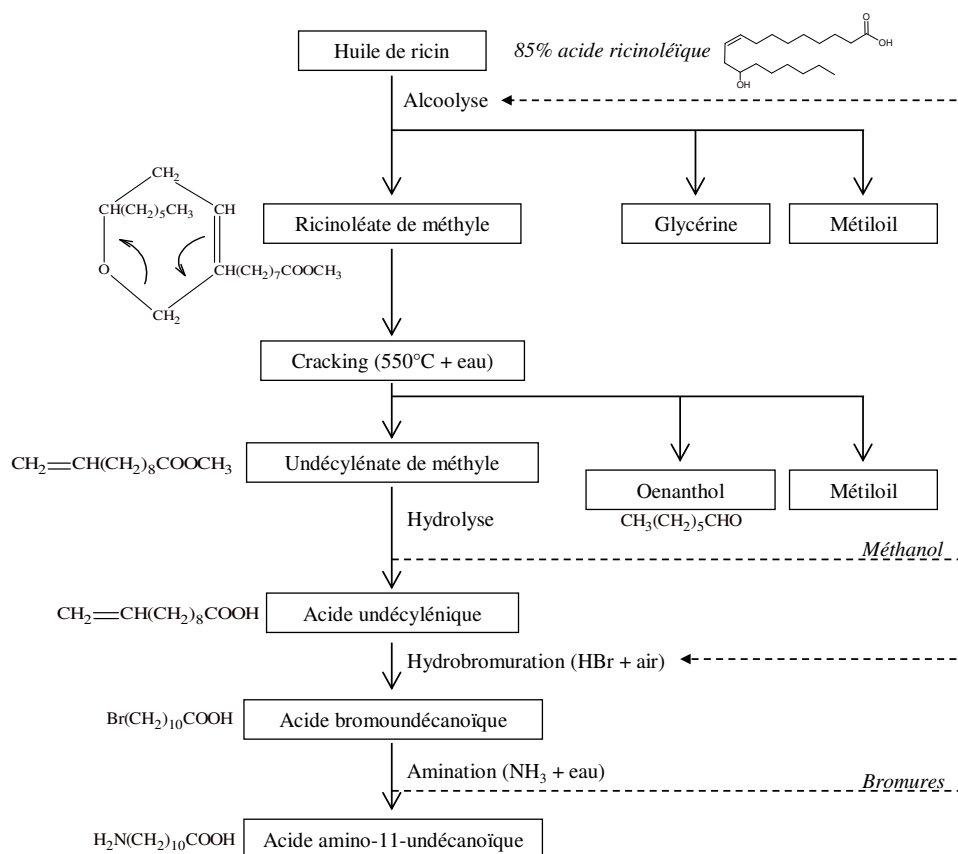


Figure I.I : Diagramme réactionnel de la synthèse de l'acide amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11)

II Physico-chimie du polyamide 11

La forme finale du polymère étudié est le PA11 polymérisé par auto-condensation d'un acide aminé, l'acide amino-11-undécanoïque, sous azote, à une température comprise entre 250°C et 280°C. Cette réaction de polycondensation est présentée ci-dessous.

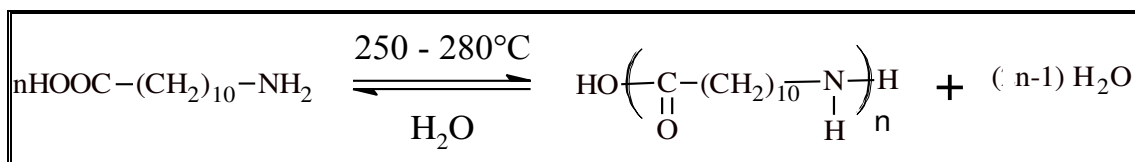


Figure I.II : Réaction de polycondensation du PA11.

Sa formule chimique est la suivante : $[-\text{C}=\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-]$ (forme α triclinique)

Soit :

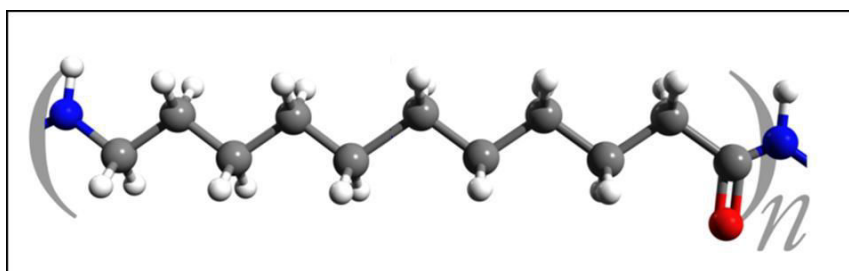


Figure I.III : Représentation du polyamide 11 en 3D.

Lors d'une réaction de polymérisation, le taux de conversion permet de définir le degré de polymérisation du polymère, lui-même relié à la masse moléculaire finale moyenne en nombre de la chaîne (fonction de n) divisé par la masse moléculaire du monomère (décrite par la formule qui suit) :

$$\text{Équation I-1 : } \overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Avec $\overline{M}_0 = 183 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le polyamide 11.

De manière à contrôler le degré de polymérisation, des limiteurs de chaînes ont été utilisés avec un double objectif :

- Maîtriser la longueur de la chaîne lors de la polymérisation
- Limiter les risques de dépolymérisation en présence d'eau au delà du point de fusion (correspondant à la réaction inverse présentée en Figure I.II).

Dans notre étude, deux limiteurs, très efficaces contre la dépolymérisation même en présence d'une grande quantité d'eau, ont été utilisés : le mono NH_2 et le di COOH . L'étude propose neuf polymérisations différentes comme le montre le Tableau I-2. Il est important de différencier les bouts de chaînes (limiteurs) car ceux-ci possèdent des interactions intermoléculaires différentes. A noter la particularité du PA11 BMFO qui a des limiteurs de chaînes particuliers puisque s'agit non pas de composé carboxylique mais d'acide phosphorique. Ces limiteurs favorisent la dépolymérisation par leurs propriétés de catalyseur en présence d'eau Par conséquent sa sensibilité à l'humidité ambiante peut être problématique, bien qu'il soit un des polyamides les moins hygroscopiques en comparaison du polyamide 6 (PA6) par exemple. Comme le montre le Tableau I-1 suivant (source ARKEMA) :

Tableau I-1 : Stabilité dimensionnelle du PA11 et PA6 en immersion dans de l'eau à 20°C pendant 25 semaines

Polyamide	Variation de longueur	Variation de poids
Rilsan 11 (PA11)	0,2 - 0,5%	1,9%
PA6	2,2 - 2,7%	9,5%

Cette différence s'explique par le fait que le PA11 possède moins de sites hydrophiles créés par la polarité des groupements amides contrairement aux polyamides de plus petites chaînes aliphatiques. Ces caractéristiques d'absorption sont également vraies pour l'exposition à d'autres liquides polaires tels que les alcools, acides et esters.

Tableau I-2 : Récapitulatif des différents PA11 utilisés durant cette étude.

Nom du produit	Limiteur de chaîne	M _n (g.mol ⁻¹)	Degré de polymérisation
PA 11 2500	mono NH ₂	2550	14
PA 11 5000	diCOOH	4854	26
PA 11 6000	diCOOH	6000	33
PA 11 8000	diCOOH	8000	44
PA 11 9000	diCOOH	9000	49
PA 11 10000	diCOOH	10000	55
PA 11 11000	diCOOH	11000	60
PA 11 12000	diCOOH	12000	66
BMFO	/	15700	86

Séchage du polyamide 11

A noter : les PA11 (ou Rilsan B) sont fournis par ARKEMA sous forme de granules. Même si les PA11 fournis sont limités chimiquement, les échantillons peuvent évoluer en présence d'eau ou d'humidité, notamment le BMFO, c'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer un séchage à 80°C sous vide pendant 8h. Cette méthode est recommandée par ARKEMA.

II.I Structure du polymère étudié.

Ce polyamide est formé à partir de l'état fondu. Lors du refroidissement, les chaînes macromoléculaires essayent d'atteindre leur niveau d'énergie le plus favorable. C'est ainsi que vont se former deux phases coexistantes correspondant aux deux états principaux de la matière : une partie cristalline et une partie amorphe.

L'état cristallin peut être atteint uniquement si le polymère a la possibilité de réorganiser ces chaînes macromoléculaires de manière à former un réseau constitué de mailles élémentaires.

L'état amorphe, également appelé état désordonné, correspond à une disposition aléatoire des atomes et à une absence totale d'ordre à moyenne et grande distance.

L'association de ces deux états forme un polymère semi-cristallin correspondant à l'état du PA11 étudié. La cristallographie du PA11 présentée ci-après, permet, entre autres, de donner des indices sur les propriétés de la structure lorsqu'il est fondu.

II.I.i L'état cristallin du polyamide 11

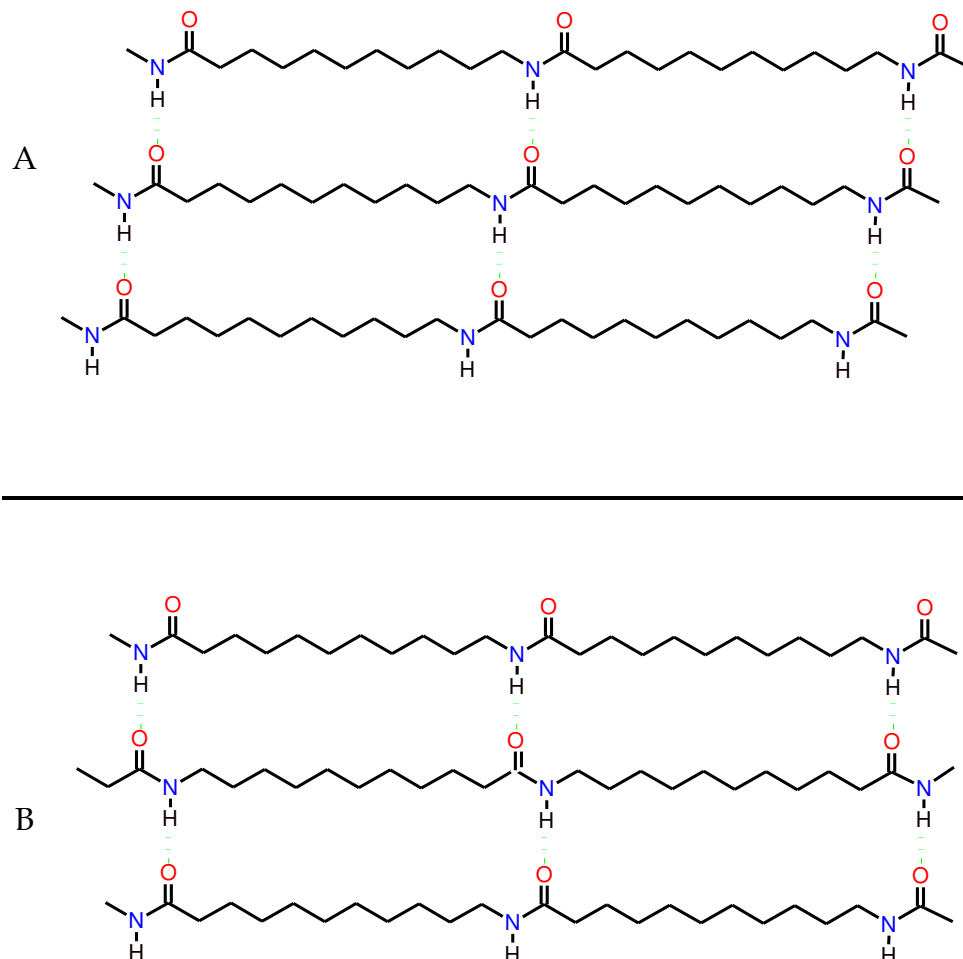
L'arrangement des atomes dans la phase cristalline est organisé et défini par un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. L'épaisseur, l'orientation et la périodicité de ces phases cristallines, qui s'organisent par ailleurs en feuillet pour former les plans réticulaires, vont dépendre de la vitesse de refroidissement ainsi que de la mise en forme du polymère.

En théorie, les chaînes de polyamide possèdent deux conformations possibles (voir Figure I.IV) :

- La conformation parallèle : les chaînes se superposent à distance fixe tout en gardant leur orientation.
- La conformation antiparallèle : les chaînes se superposent à distance fixe en se mettant tête-bêche, l'orientation changeant toutes les deux chaînes.

On peut constater que les groupements -NH et -CO des polyamides créent des ponts hydrogènes entre chaque chaîne. Ces liaisons hydrogènes régissent la morphologie

de ces conformations. L'étude de Kinoshita et Slichter en 1959 cité dans la thèse de Lefevre Xavier (Xavier Lefebvre 2002) a révélé par diffraction de rayons X que la conformation privilégiée du PA11 est parallèle.



*Figure I.IV : conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le polyamide 11.
(A) conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle*

L'empilement de ces plans de conformations parallèles conduit théoriquement à deux principales dispositions dites α et β . La structure α est observée dans le cas du PA11.

Toutes ces mailles cristallines vont former des lamelles correspondant aux chaînes macromoléculaires se repliant sur elle-même et présentées ci-dessous en Figure I.V.

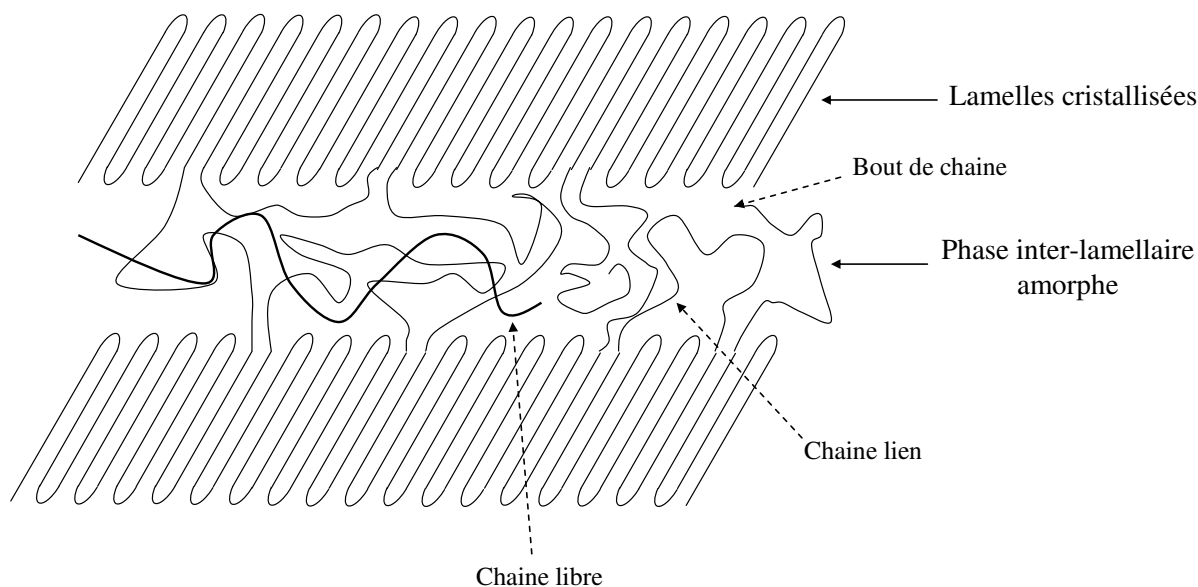


Figure I.V : organisation des chaînes de polyamides. Phase lamellaire cristallisée avec la phase amorphe inter-lamellaire.

Ces phases cristallines sont observables par microscopie polarisée. La biréfringence met en évidence l'empilement et l'arrangement des lamelles sous forme de sphérolites. Ces sphérolites sont reliés par la phase amorphe inter-sphérolites correspondant dans le PA11 à environ 75% de la phase amorphe totale (inter-lamellaire et inter-sphérolites).

II.I.ii L'état amorphe du polyamide 11

Dans l'état amorphe, il existe deux sous états distincts : la partie vitreuse et la partie caoutchoutique. La transition entre les deux est appelée transition vitreuse symbolisée par T_g . La Figure I.V est un exemple d'une phase amorphe entre deux lamelles cristallines.

La partie vitreuse est figée, correspondant à un solide amorphe, c'est-à-dire que la distance entre les molécules reste identique tout en étant désordonnées.

A contrario, le sous état caoutchoutique possède des distances intermoléculaires fixes mais il existe une mobilité des chaînes de polymères engendrée par l'agitation thermique.

Cette transition peut varier avec la longueur, l'interaction et la rigidité des chaînes de polymères mais surtout avec le volume libre créé autour de celle-ci. Les facteurs augmentant ce volume libre sont notamment les plastifiants.

A noter que la transition vitreuse du PA11 se situe aux environs de $T_g=42^\circ\text{C}$.

II.II Propriétés du PA11

Le polyamide 11 est un polyamide aliphatique semi-cristallin de référence dans le monde des polyamides de performance. En effet, il se démarque par son grand nombre de propriétés supérieures dans plusieurs domaines physiques importants (résistance : chimique, aux chocs, à l'éclatement, à l'abrasion, aux fissures et au vieillissement à long terme ; flexibilité ; faible densité ; conductivité électrique ; température de service élevée et perméabilité).

La plupart des propriétés présentées ci-après est fournie pour le PA11 à l'état solide. Néanmoins certaines informations seront utiles dans le cadre du travail à l'état liquide.

II.II.i Taux de cristallinité et densité du PA11

Un polymère semi-cristallin possède un rapport entre la phase amorphe et la phase cristalline nommé taux de cristallinité qui représente le pourcentage de cette phase cristalline dans le polymère par rapport à la masse totale. Ce rapport est défini par :

$$x_c = \frac{M_{cr}}{M_{tot}}$$

où x_c est le taux de cristallinité, M_{cr} la masse de la phase cristalline et M_{tot} la masse totale de l'échantillon.

En général, ce taux de cristallinité pour le polyamide 11 est d'environ de 25% après un procédé de fondu classique (Lide 2004).

La densité de chaque phase est différente. Nous avons ainsi :

- Densité cristalline : $\rho_{\text{cristalline}} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$
- Densité amorphe : $\rho_{\text{amorphe}} = 1,01 \text{ g.cm}^{-3}$

La densité de ce polymère de performance est faible en comparaison aux autres polymères de performances et a une densité 3 à 6 fois plus faible que celle des métaux.

II.II.ii Transition de phase : le point de fusion.

Le chapitre précédent a présenté la transition vitreuse du polyamide.

Le PA11 étant semi cristallin, il possède une température de fusion, transition entre l'état solide et l'état liquide qui se situe entre 180°C et 190°C. Cette température est fortement dépendante de la structure mais également de la méthode de mesure.

En général, les polyamides possèdent un point de fusion élevé notamment dû aux liaisons hydrogènes créées par les groupements -CO et -NH. Cependant au sein même de la famille des polyamides, des variations sont à noter. Plusieurs explications basées sur les liaisons hydrogènes sont à l'origine de ces différences.

- Premièrement, lorsque le rapport "groupes amides/groupes aliphatiques (carbonyle)" augmente alors T_m devient plus élevé car le nombre de liaisons intermoléculaires s'accroît.
- Deuxièmement, pour des polymères possédant des concentrations de -CONH- proche (PA11 et PA12 par exemple), le polyamide possédant un nombre impair de carbone de la chaîne aliphatique (soit le PA12) voit son point de fusion diminué. En effet, le PA12 possède un point de fusion inférieur à celui du PA11 d'environ 10°C. Ceci s'explique par la plus grande densité des liaisons H dans les polyamides à nombre pair de groupe carbonyle (CH₂) de la chaîne aliphatique (PA11).

Cette différence est également à noter pour la transition vitreuse entre ces deux polymères avec une T_g du PA11 supérieure de 5°C.

II.III Diverses propriétés

Dans ce paragraphe, différentes propriétés physiques du PA11 vont être présentées. Il s'agit de comprendre le comportement du polyamide 11 afin de faciliter l'interprétation de certains résultats.

II.III.i Orientation et force intermoléculaire

Les forces intermoléculaires ont tendance à orienter les chaînes de polyamide. Notamment lors de l'étirement à froid des hauts poids moléculaire.

Ces liaisons intermoléculaires favorisent également une meilleure cristallinité et diminuent la solubilité.

II.III.ii Température VICAT

Cette température correspond à la température de ramollissement d'une éprouvette du PA11 sous une pression donnée.

Pour $P=1$ daN alors $T=180^{\circ}\text{C}$

Pour $P=5$ daN alors $T=160^{\circ}\text{C}$

Ces données (source ARKEMA) sont celles d'un polymère plus polymérisé que ceux utilisés pour notre étude.

II.III.iii Récapitulatif des données sur le PA11

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques du PA11

Propriété	valeur	Unité	Condition/Conséquence
T_g	42	°C	
T_m	180-190	°C	
$\rho_{\text{cristallin}}$	1,15	g.cm ⁻³	
ρ_{amorphe}	1,01	g.cm ⁻³	
Plage de stabilité thermique	-40 à 125	°C	Résistance à froid maintenue. Utilisation continue sous certaines conditions.
Conductivité thermique	0,19	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	
Enthalpie de fusion	39	J.g ⁻¹	24% cristallinité
Contrainte seuil d'écoulement	36	MPa	23°C
Allongement au seuil d'écoulement	22	%	23°C
Contrainte à la rupture	72	MPa	-40°C
	68		23°C
	66		80°C
Allongement à la rupture	160	%	-40°C
	360		23°C
	420		80°C
Module de flexion	1586	MPa	-40°C
	1269		23°C
	255		80°C
Dureté de Rockwell	R108		23°C
Résistance	1,014	Ω	20°C, 500 VDC
Rigidité électrique	30	kV.mm ⁻¹	20°C
Constante diélectrique	3,1		Sec, 10 ⁶ Hz

Toutes ces caractéristiques induisent :

- Une résistance à la traction forte (forte élongation à la rupture et à la limite élastique), le module de Young diminue avec la température (335 à 173 MPa de 23°C à 60°C pour le BESNO P40 TL, donnée correspondant à un PA11 plus polymérisé)
- Une stabilité thermique et un excellent réseau cristallin dus aux sphérolites qui lui confèrent une très bonne résistance à l'impact entre les basses températures et l'ambiante.
- Une très bonne résistance à l'abrasion avec un faible coefficient de friction.
- Une très faible perméabilité.
- Une conservation de ces propriétés mécaniques et une bonne résistance au fluage dues aux fortes forces de cohésion (température élevée de déformation à chaud sous sollicitation).

II.III.iv Résistance chimique

Le polyamide 11 est résistant à de nombreux produits chimiques comme les hydrocarbures, les huiles, les lubrifiants et les solvants (esters, éthers, cétones et aldéhydes). Cette propriété provient des liaisons hydrogènes ainsi que du taux de cristallinité.

Le solvant qui permet le gonflement et la dégradation des polyamides est celui qui détruit la liaison intermoléculaire entre les groupes amides et les groupes carboxyles. Pour cela il faut, par exemple, un ion H^+ capable de concurrencer ces ponts H ou des cations pouvant former des complexes relativement stables avec les groupements amides. C'est pourquoi les polyamides sont plus sensibles aux alcools, hydrocarbures halogénés, acides minéraux forts...

Enfin, plus le produit sera amorphe plus la désorganisation des chaînes permettra aux solvants de détruire les ponts H responsables de la forte cohésion des chaînes de PA11 entre elles.

Le solvant utilisé pour cette étude, notamment pour les nettoyages a été l'alcool benzylique.

II.IV Vieillessement du PA11 et dégradations

II.IV.i Dégradation au l'UV

Tout d'abord le PA11 n'est pas parfaitement stable au l'UV notamment en présence d'air. Une perte de résistance à la traction et une décoloration (coupure de chaînes) sont causées par l'oxydation des groupes amides avec l'apport énergétique du rayonnement en présence d'oxygène.

II.IV.ii Acidolyse, hydrolyse ou aminolyse

Les polyamides peuvent subir une dégradation à l'état fondu, notamment, d'acidolyse ou d'aminolyse, en présence d'acide ou d'amine. Ceci a pour conséquence de diminuer la masse moléculaire.

Remarque : en présence d'eau et de CO₂ supercritique la réaction d'acidolyse peut être observée.

D'autre part, comme on peut le constater en Figure I.II, le PA11 peut subir une réaction d'hydrolyse au delà de son point de fusion, correspondant à la réaction inverse de la polycondensation. Cette réaction peut être générée par une simple exposition du PA11 à l'humidité. Bien entendu, cette réaction inverse implique une dépolymérisation signifiant une réduction de la longueur des chaînes de polyamides.

II.IV.iii Vieillessement hydrolytique

La petite taille et la polarité de la molécule d'eau vont favoriser le vieillessement hydrolytique des polyamides. Il existe deux mécanismes de dégradation du PA11 en présence d'eau qui influenceront les propriétés finales d'utilisation :

- Le vieillessement physique : mécanisme physique qui modifie les propriétés finales dû au lavage de la microstructure sous l'action d'eau. L'eau peut extraire les monomères ou le plastifiant ajouté au polymère, par exemple, ce qui va modifier la rigidité finale du polyamide.

- Le vieillissement chimique : mécanisme impliquant une modification de la chaîne macromoléculaire (détaillé ci-dessous) qui aura un impact sur les propriétés mécaniques et rhéologiques du PA11.

Il existe différents mécanismes possibles du vieillissement chimique des polyamides :

- Le premier est une coupure des liaisons intramoléculaires conduisant à une diminution de la longueur des chaînes (masse moléculaire)
- Le second est une réaction de réticulation créant des branchements entre les chaînes de polymère
- Et, enfin, le dernier est une réaction au niveau des groupes latéraux impliquant un allongement des chaînes de PA.

Dans les deux cas la température accélère le processus de vieillissement.

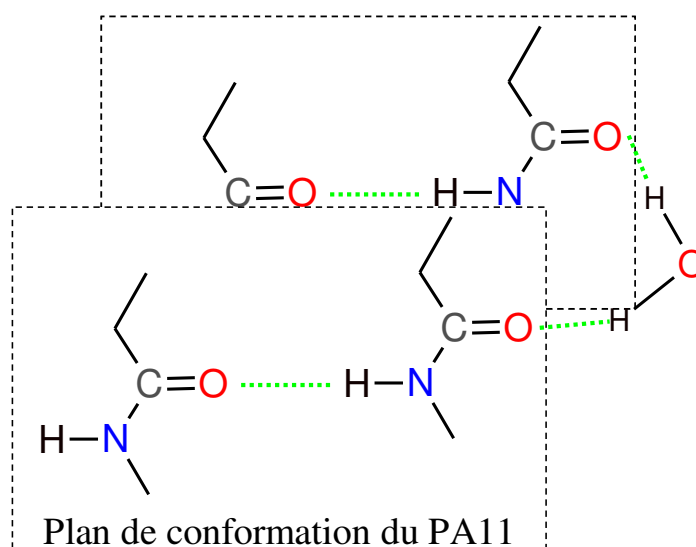
II.V Absorption de l'eau dans les PA11 solides

Les polyamides présentent des sites privilégiés pour l'absorption d'eau en raison des groupements -CO et -NH formant des liaisons intermoléculaires. Le PA11 possède une concentration de -NH plus faible en comparaison avec les autres polyamides (rapport "groupements amides / groupements carbonyles" diminué), ce qui en fait un des polyamides les moins hygroscopiques.

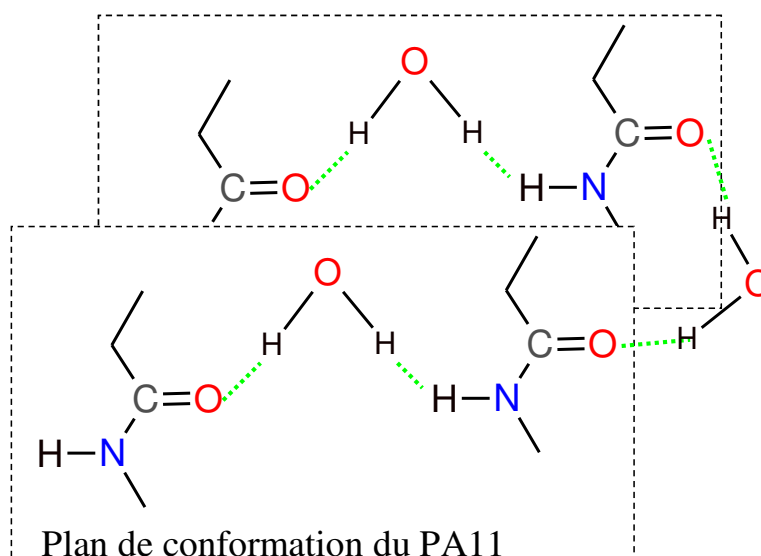
Cette absorption d'eau se déroule uniquement dans la phase amorphe. En effet, l'état cristallin demande le moins d'énergie interne possible et correspond thermodynamiquement à l'état le plus stable. Les résultats d'absorption de l'eau pour le PA6.6 valident cette hypothèse. Si le taux de cristallinité du PA6.6 passe de 0% à 40% alors, pour une humidité 100% à 23°C, l'absorption diminue respectivement de 14% à 8,5% [données Arkéma (ARKEMA 2005)].

L'absorption d'eau dans la phase amorphe est décrite en trois étapes dépendantes de la quantité d'eau absorbée.

- Dans un premier temps, la molécule d'eau va créer un pont hydrogène entre les groupes carboxyles de deux plans de conformation parallèle du PA11. Cette liaison intermoléculaire se fait grâce au doublet libre des atomes d'oxygène des groupes carboxyles. Ainsi la liaison existante entre le -NH et -CO reste inchangée et l'énergie de liaison est identique à celles présentes. Cette première étape est vraie jusqu'au rapport d'une molécule d'eau pour deux groupements -CONH. L'eau est considérée comme fortement liée. Le schéma ci-dessous en est l'illustration.



- Ensuite lorsque le rapport molécule d'eau groupement -CONH augmente, le polymère subit un gonflement qui étire les ponts H du plan de conformation. Cela ouvre de nouveaux sites entre -NH et -CO compris dans le plan de conformation du PA11. L'eau va venir couper les liaisons intermoléculaires et va donc créer une liaison -CO-HOH-HN-. Cette étape est vraie jusqu'au ratio un pour un entre les molécules d'eau et les groupements -NH.



- Enfin la dernière étape possible est l'agrégation de molécules d'eau, lorsque toutes les molécules d'eau ont interféré sur les ponts H. En effet, le gonflement et la relaxation des chaînes de polymère vont permettre cette absorption complémentaire.

Pour conclure sur l'absorption de l'eau dans le PA11, les molécules d'eau viennent rompre les liaisons H dans la partie amorphe du polymère. La fragilisation des chaînes liens des phases inter-lamellaires et inter-sphérolites amorphes amène au gonflement et à l'augmentation de la mobilité moléculaire et donc à la diminution de la température de transition vitreuse. Ces propriétés sont théoriquement réversibles après dessiccation, mais le vieillissement ou la cinétique peut conduire à l'hydrolyse ou à une post-cristallisation. Cette post-cristallisation est possible par la réorganisation éventuelle due à l'augmentation de mobilité des chaînes.

II.VI Conclusions

La connaissance de la structure du polyamide 11 est indispensable pour pouvoir comprendre son comportement et toutes ses propriétés physico-chimiques. Une importante information à retenir des paragraphes précédents est que le polyamide 11 a un fort potentiel pour la création de liaisons intermoléculaires dû à son groupement amide. Les ponts hydrogènes formés entre les chaînes de polymère expliquent son haut point de fusion, son excellente résistance chimique et mécanique mais surtout un élément clé pour la suite de cette étude : la capacité d'absorption de la molécule d'eau. Au final, ces propriétés sont une base fondamentale et constructive pour la suite de la thèse.

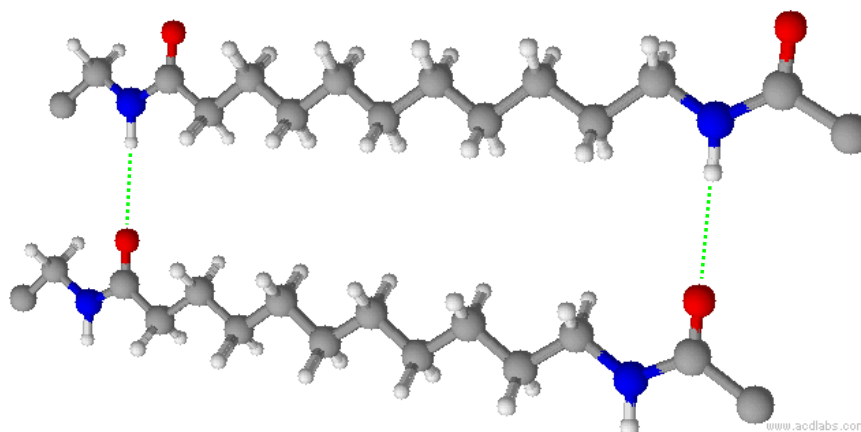


Figure I.VI : Vue tridimensionnelle de l'interaction intermoléculaire entre deux chaînes de polyamide 11. Tiret vert représente les ponts hydrogènes entre ces chaînes.

III Le CO₂ supercritique

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique (CO₂), est bien connu du grand public pour son impact sur l'environnement. Il serait à l'origine de 25% de l'effet de serre, contre 60% de vapeur d'eau, et, par conséquent, contribuerait au réchauffement climatique depuis ces dernières décennies. Cependant, les nouvelles réglementations suscitées par cette prise de conscience écologique ont conduit le secteur industriel à se tourner vers le CO₂ supercritique. En effet, cet état particulier du CO₂, possède des propriétés (décrites ci-dessous) qui en fait une alternative aux solvants nocifs utilisés comme les solvants organiques ou chlorofluorocarbonés. D'autre part, le CO₂ est disponible, notamment, en grande quantité dans l'atmosphère et comme coproduit non valorisé des raffineries et des industries produisant de l'éthanol et de l'ammoniac. Enfin, le CO₂ peut être récupéré et recyclé dans le même procédé industriel une fois celui-ci terminé limitant ainsi l'effet de serre. Il peut même être stocké et redistribué pour d'autres procédés.

III.I Description du CO₂-SC

Le CO₂ est un corps pur dont la structure est linéaire (présentée ci-dessous ainsi que sa représentation 3D).

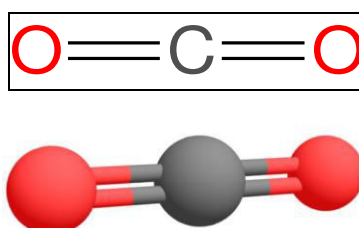


Figure I.VII : Formule et représentation graphique du dioxyde de carbone (CO₂)

Il possède les trois états de la matière classique qui sont le solide, le liquide et le gaz. Mais il a la particularité de posséder un quatrième état : l'état supercritique. Le diagramme d'état ci-dessous représente, pour un couple pression / température, les différents états du CO₂.

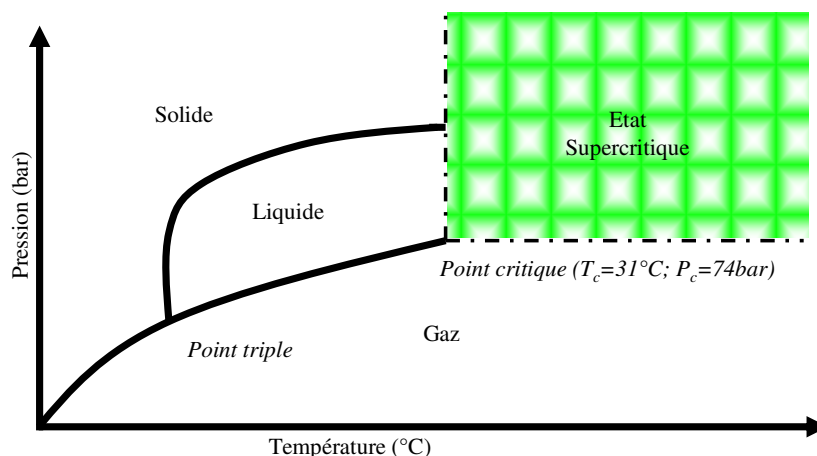


Figure I.VIII : Diagramme d'état du dioxyde de carbone.

Pour atteindre l'état supercritique, le couple de pression, température doit dépasser le point critique du CO₂ ($T_c = 31^\circ\text{C}$ et $P_c = 74 \text{ bar}$). Ces conditions critiques sont facilement accessibles dans les procédés industriels. De plus le CO₂ est non toxique, non inflammable, chimiquement inerte et coute peu cher ; autres atouts majeurs économiques et sécuritaires.

Au delà de ces propriétés, il possède d'une part, une densité qui est proche de celle du liquide et, d'autre part, une viscosité proche de celle du gaz et enfin une diffusivité intermédiaire (cf Tableau I-4). Ces trois caractéristiques font du CO₂ supercritique un très bon solvant ou anti-solvant. Cette capacité de solvation du CO₂ supercritique dans un polymère dépend fortement de son interaction avec les chaînes de polymères.

Tableau I-4 : Ordres de grandeurs comparés entre les propriétés du gaz, du liquide et des fluides supercritiques

Etat	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Viscosité (Pa.s)	Diffusivité (cm ² /s)
Gaz 15°C ≤ T ≤ 30°C P=105bar	1	10 ⁻³	10 ⁻¹
Supercritique (T _c , P _c)	200 à 500	10 ⁻³	10 ⁻³
Liquide 15°C ≤ T ≤ 30°C P=105bar	1000	0,1	10 ⁻⁵

La publication de Nalawade (Nalawade et al. 2006) fait état de l'art de deux impacts importants du CO₂ supercritique sur les chaînes de polymère, par spectroscopie FT-IR. Dans un premier temps, il rappelle les résultats de Fried et Li (Fried & Li 1990) sur l'interaction du CO₂ avec les groupes carbonyles du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est une source de la bonne solubilité du CO₂ dans le polymère. Puis, il cite Briscoe et Kelly [(Briscoe & Kelly 1993) ; (Briscoe & Kelly 1995)] au sujet de l'interaction du CO₂ avec le polyuréthane et la corrélation entre le changement des spectres Infrarouge associés aux liaisons hydrogènes de celui-ci.

Plus généralement, étant lui-même polaire, le CO₂ agira comme un très bon solvant sur les molécules non polaires de faible masse moléculaire. De plus, l'influence de la température et de la pression est importante sur les paramètres de solubilité. Ceci s'explique par le fait que la densité du CO₂ supercritique se modifie avec la pression. Précisons sans entrer dans les détails qu'il existe plusieurs théories tel que "Lattice fluid theory", "Cubic equations of state" et "Off-lattice theory" afin de modéliser la solubilisation du CO₂ dans le polymère.

Enfin, la dissolution de polymère dans le CO₂ supercritique modifie les propriétés physiques intrinsèques du produit : coefficient de diffusion augmenté, densité diminuée, viscosité réduite, gonflement important et diminution du point de transition vitreuse (T_g) ainsi que du point de fusion (T_m). Cette incorporation de CO₂ supercritique entre les chaînes de polymère conduit à des phénomènes de plastification signifiant, généralement, une augmentation des volumes libres des chaînes de polymère.

Un problème de taille rencontré lors de la mise en forme de polymère est la viscosité. L'optimisation d'un procédé mettant en œuvre un polymère de haut poids moléculaire est résolue par une augmentation de température. Il est connu que la viscosité diminue avec la température, cependant de nombreux polymères, notamment les biodégradables ou provenant de l'agro-alimentaire, possèdent des températures de dégradation peu supérieures à leur point de fusion. De plus, le fait d'augmenter la température de travail nécessite une consommation énergétique plus importante.

Or l'incorporation de CO₂ supercritique permet d'augmenter le volume libre des chaînes de polymère et permet ainsi de diminuer la viscosité de celui-ci. Cette réduction, accompagnée de la diminution du point de fusion, va permettre de réduire les conditions de travail des procédés de mise en forme de polymères.

Enfin, lorsque le CO₂ supercritique se trouve, par exemple, dans une matrice de polymère, il se retire facilement de celle-ci par simple dépressurisation. Associé au fait qu'il possède une grande neutralité vis-à-vis de la plupart des matériaux et réactifs qu'il rencontre, cela ne provoque pas de dégagement gazeux plus toxique que le CO₂ lui-même.

Pour conclure sur les propriétés du CO₂ supercritique, non seulement il s'inscrit pour les années à venir, grâce à sa neutralité écologique, comme une excellente alternative

aux différents solvants nocifs mais il possède également un large potentiel pour de nombreuses innovations ou améliorations de procédés industriels.

III.II Applications

L'utilisation du CO₂ supercritique dans les procédés industriels est en pleine croissance dans plusieurs domaines sur la base d'usages tels que : modification de polymère, extraction, création de mousse micro-cellulaire, production de poudre, nettoyage d'une large gamme de matériaux et utilisation comme milieu réactionnel.

Voici quelques exemples d'utilisation industrielle :

- L'agroalimentaire : l'usage le plus courant est l'extraction d'arômes, essence de plantes et décaféinations.
- Produits pharmaceutiques : extraction et purification de principes actifs et obtention de produit antibactérien.
- Décontaminant de terre ou effluent pollués.
- Domaine des polymères : purification par extraction de monomère et additifs de réaction.
- Elaboration de poudres : atomisation, recristallisation/pulvérisation par effet anti-solvant et micro-encapsulation.
- Création de mousse ou aérogel
- Nettoyage de surface : aéronautique, électronique.

IV Confrontation avec la littérature

Ce chapitre a été écrit pour présenter les publications majeures qui ont été utilisées tout au long de cette thèse. Il ne s'agit pas de reprendre les publications en détail, mais de faire un résumé de leur contenu et de mettre en exergue l'influence qu'elles ont eu, en corollaire des propriétés physico-chimique que l'ont a vu précédemment. La description se fera tout d'abord avec un bref résumé de l'article puis une description de l'idée majeure qui en est ressortie.

Il faut noter que pour l'ensemble des publications qui parle de polyamide, aucune d'entre elles ne précise si des limitations chimiques sont intervenues. On considérera donc qu'aucune limitation n'a été prise en compte dans leur réflexion à contrario de cette étude.

IV.I Rheological behaviour of Polyamide 11 with Varying Initial Moisture Content

(Acierno & Puyvelde 2005)

IV.I.i Résumé :

Ces travaux montrent l'impact de la teneur en eau sur le PA11, notamment lors du séchage. Une isotherme de désorption, légèrement au dessus du point de fusion (T_m), a été présentée. D'autre part, les propriétés rhéologiques du produit à humidité fixe ont été mesurées. Le résultat montre une augmentation des propriétés viscoélastiques avec la température ainsi qu'avec le temps. Cette évolution avec le temps a, par ailleurs, été modélisée. Au final, cette augmentation est attribuée à la réaction de post-condensation rencontrée lors de la mesure.

IV.I.ii Idée :

La première concerne l'équipement de mesure. En effet, les mesures de rhéologie ont été effectuées avec une géométrie plateau/plateau sous balayage d'azote à haute température. Par conséquent, ce protocole opératoire est favorable au séchage du PA11 expliquant par la même occasion l'augmentation de viscosité en fonction du temps. Le choix de la cellule sous pression permettra d'instaurer l'équilibre nécessaire pour éviter une cinétique de séchage et garder une « humidité fixe ».

D'autre part, la seconde idée concerne la précaution de manipulation du PA11 avec l'humidité car celui-ci est sensible à la post condensation même en présence d'une faible quantité d'eau.

IV.II Memory Effect and Crystalline Structure in Polyamide 11

(Chocinski-Arnault et al. 2002)

IV.II.i Résumé:

L'effet de mémoire joue un rôle très important sur les propriétés finales du PA11. Celui-ci est induit par la présence de liaisons hydrogènes encore présentes au-delà du point de fusion. D'autre part, imposer un cisaillement sur le polyamide 11 fondu couplé à ces ponts hydrogènes semble favoriser l'alignement des chaînes polymères. Par ailleurs, les différentes conformations du PA11 ont été montrées par mesure de DSC. La température de transition vitreuse est estimée à 46°C et le point de fusion à 188,9°C. Au final, le temps d'effacement de l'effet mémoire a été estimé à 36h à une température de 250°C.

IV.II.ii Idée:

Dans un premier temps, on peut être rassuré quant à l'évolution de l'effet de mémoire puisque nous avons finalement un temps de mesure très court en

comparaison de la cinétique d'effacement de l'effet mémoire estimé dans cette publication.

On comprend également que l'impact de la température jouera un rôle important sur ces liaisons intermoléculaires présentes dans le PA11. L'augmentation de température devrait avoir tendance à les diminuer.

IV.III New Developments in the Melt Rheology of Nylons. I: Effect of Moisture and Molecular Weight

(Khanna et al. 1996)

IV.III.i Résumé:

Même si cette publication concerne les polyamides en général, elle fut la plus enrichissante pour cette étude.

Les premières choses à retenir de cette publication sont:

- Un fort taux d'humidité peut impliquer une dégradation et l'apparition de mousse lors du passage du point de fusion
- Seule une faible quantité d'eau implique une plastification

Ils ont montré également que la viscosité augmentait avec la température de séchage ou plutôt avec la perte en humidité des granulés. Ils se sont donc concentrés sur deux axes :

- La variation de la température de séchage et son impact sur la viscosité des polyamides fondus et sur leur poids moléculaire.
- La réversibilité de la réaction de polycondensation sur la rhéologie à l'état fondu.

Une zone critique de teneur en eau comprise entre 0% et 0,10% est déterminée dans laquelle la viscosité change de façon drastique. Ils révèlent également une

température de séchage critique de 110°C, au-delà de laquelle les produits séchés, voient leurs propriétés rhéologiques changer.

De plus, ils ont noté que le coefficient moléculaire dans la loi reliant la viscosité à la masse moléculaire (détaillé dans le Chapitre III:IV) ne variait pas avec la température.

Finalement, ils ont proposé un mécanisme qui permet d'expliquer l'impact de la molécule d'eau sur la chaîne de polyamide.

IV.III.ii Idée:

Une des idées essentielles pour la suite est donnée par le mécanisme proposé par Khanna et al. (Khanna et al. 1996). Même si les conditions seront différentes car la teneur en eau sera différente, les explications proposées ont été source d'inspiration de nos réflexions. Il est également important de préciser que cette étude a été réalisée à des températures très proches du point de fusion, température de travail T entre le point de fusion T_m et $T_m + 30^\circ\text{C}$, au contraire des conditions de notre étude.

IV.IV Pressure-Volume-Temperature Relationships for Poly(vinylidene fluoride) and Polyamide 11

(Rodgers 1993)

IV.IV.i Résumé:

Le PA11 a été étudié pour déterminer les paramètres de six équations d'état et notamment celle de Tait. Les mesures ont été effectuées sur le polymère solide ainsi que sur le polymère fondu dans une gamme de température et pression respectivement de 30°C à 270°C et de 0 bar à 2000bars.

IV.IV.ii Idée:

Cette publication possède un caractère informatif important. Il va permettre de d'évaluer le gonflement qui s'opère lorsque le polymère se trouve au-delà de son

point de fusion. Ces données seront importantes dans le calcul thermodynamique donnant des informations sur le rapport entre la molécule d'eau et les chaînes de polymères.

IV.V Processing of Polyamide 11 with Supercritical Carbon Dioxide

(Martinache et al. 2001)

IV.V.i Résumé:

Cette dernière publication est une référence pour l'incorporation du CO₂ supercritique dans le PA11 dans un procédé d'extrusion (identique à notre étude). Le but est de voir l'impact du CO₂-SC sur les propriétés rhéologiques et de gonflement du PA11, ainsi que les propriétés finales de la mousse créée par ce procédé. Les informations les plus intéressantes concernent le gonflement qui a été mesuré dans une cellule haute pression et les propriétés rhéologiques mesurées par un rhéomètre « Slie die ».

Les résultats obtenus montrent qu'à une pression de 30 MPa, la cinétique de gonflement du PA11 n'évolue plus significativement. Les coefficients de diffusion, selon la loi de Fick, ont été calculés ce qui montre une proportionnalité entre la pression et ceux-ci.

La gamme de cisaillement présentée met en évidence la zone de rhéofluidification du PA11 avec une diminution de la viscosité de 12,5% et 25% pour respectivement des concentrations de 2 et 3% de CO₂.

IV.V.ii Idée:

Ces différents résultats donnent une idée de ce que l'on pourra obtenir pour un tel procédé. D'autre part, les mesures de coefficient de diffusion déterminées dans cette

étude auront un rôle important pour les mesures de rhéologie en géométrie Couette sous CO₂-SC.

V Quel procédé d'avenir

L'enjeu de ce projet est d'améliorer un procédé existant de fabrication de poudre de polyamide à partir de l'état fondu avec ou sans apport de CO₂ supercritique. Plusieurs objectifs sont à remplir tels que le contrôle de la morphologie et des caractéristiques dimensionnelles, produire en continu et améliorer le contexte environnemental.

Afin de mesurer le bénéfice de ce nouveau procédé et d'en optimiser le fonctionnement, il est nécessaire de connaître les caractéristiques du procédé existant et, notamment, de comprendre l'impact des propriétés rhéologiques.

V.I Procédé(s) initial(aux)

Il existe plusieurs possibilités pour créer des poudres de polyamide : par broyage, par synthèse ou cristallisation en milieu dispersé et par précipitation en milieu non-solvant. Le point commun entre ces procédés est le fait qu'ils soient discontinus, appelés également procédé "batch" (provenant de "batch processing" signifiant traitements par lot). Ces procédés utilisent une quantité finie de produit qui subit une réaction ou un traitement de mise en forme. Lorsque le polymère a été transformé, le procédé doit être arrêté et l'ensemble du polymère récolté fait partie d'un même lot.

Le fonctionnement par lot permet de pouvoir modifier les conditions de procédé afin de l'optimiser fréquemment et aisément entre chaque campagne. Cela permet aussi une grande flexibilité au niveau de la cadence de production. Enfin, d'un point de vue technique, ce type de procédé possède l'avantage de pouvoir, si un problème survient, arrêter et reprendre aisément le processus.

Néanmoins, comme le marché des hautes valeurs ajoutées est très concurrentiel au niveau mondial, l'intérêt de l'optimisation des procédés est inéluctable pour améliorer les coûts de production. Le fait d'avoir des temps morts engendrés par la vidange, le nettoyage et le remplissage des "batch", joue un rôle déterminant sur la rentabilité. Par ailleurs, le broyage, procédé le plus utilisé, provoque des tailles de

particules inhomogènes ce qui implique un rendement faible avec 10% du produit final qui doit être recyclé ou détruit. L'amélioration du procédé se situe donc également à ce niveau. Enfin, la consommation énergétique lors de cette étape est également très importante.

Pour conclure, cette technologie "batch", notamment pour le broyage, semble ne pas convenir pour les applications nécessitant une taille de particule spécifique. De manière à résoudre une partie de ces problèmes, des procédés "batch" associés à une chambre d'atomisation ont été brevetés pour des polymères fondus. Néanmoins un autre axe de recherche est la production de poudres en continu par l'association, en amont, d'une extrudeuse permettant de faire fondre le polymère en y associant éventuellement du CO₂ supercritique et en aval une chambre d'atomisation avec un cyclone comme collecteur.

V.II Procédé d'avenir : l'extrusion

Le procédé visé pour répondre aux objectifs fixés est représenté par le schéma suivant :

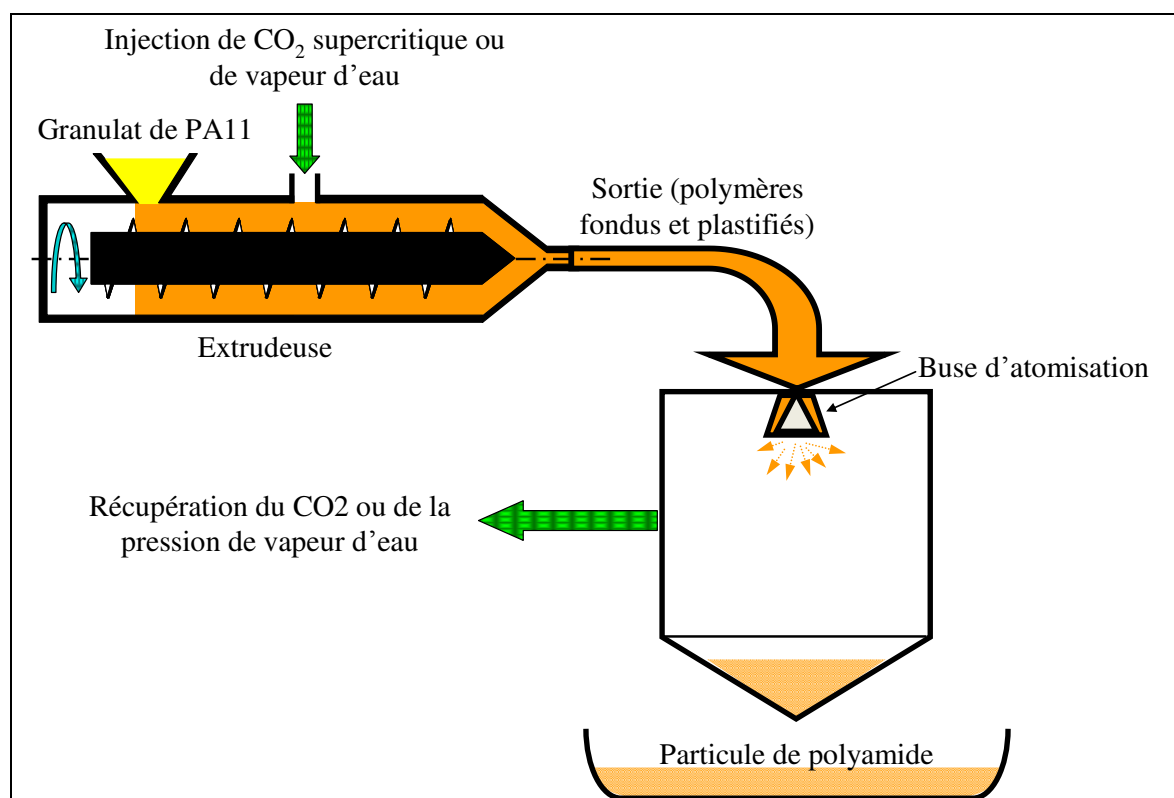


Figure I.IX : Schéma du futur procédé de production de poudre de polyamide.

Ce type de procédé a déjà été développé et est opérationnel pour la production de poudre métallique. Il est constitué de deux parties : l'extrudeuse et la chambre d'atomisation.

V.II.i L'extrudeuse

L'extrusion est un procédé très répandu pour la mise en forme des thermoplastiques dont fait partie le polyamide. L'extrudeuse est une vis sans fin créant le transport de la matière tout en la compressant vers la sortie. Généralement le diamètre final de la vis est supérieur au diamètre initial impliquant un phénomène de pression et de pompage du polymère. Dans le cadre de cette étude, des granulats de PA11 sont injectés en tête d'extrudeuse. Le fourreau de celle-ci est chauffé ce qui met le PA11 à l'état fondu tout au long de son transport. Le rôle principal de l'extrudeuse est de plastifier le polymère par le passage de son point de fusion et de le soumettre à de forts cisaillements.

Ces caractéristiques de plastification sont liées à la taille de la vis et notamment à son rapport de longueur sur diamètre (L/D), mais également à la température imposée.

L'exploitation du produit en sortie amène à plusieurs possibilités. Le plus classique est une filière qui permet de mettre en forme le polymère sous forme de tube, film étirable, fibre, plaque ou profilé.

Les avantages d'une telle technique sont son excellent rendement du fait d'être un procédé continu et son faible coût, mais surtout il existe la possibilité d'y injecter un plastifiant tel que le CO_2 supercritique ou la vapeur d'eau sous pression. Le plastifiant joue plusieurs rôles dans ce procédé. Il permet notamment un gain énergétique provoqué par l'abaissement du point de fusion et la diminution de la viscosité. Cette diminution de la température de travail permet également de s'éloigner de la température de dégradation du polymère utilisé.

Associé à ce procédé d'extrusion, il a été choisi, dans cette étude, de connecter une chambre d'atomisation afin de produire des poudres en continu de morphologie homogène.

V.II.ii La chambre d'atomisation

Cette seconde partie consiste à produire la poudre après le convoyage et la transformation (plastification, réaction...) de la matière dans l'extrudeuse. L'élément majeur de ce processus est la buse bifluide. Cette pièce permet de cisailier fortement le polymère fondu, dans ce cas à l'aide d'un fluide (jet d'air, pression de vapeur d'eau par exemple) qui va le disperser en gouttelettes. Ces gouttelettes se solidifient ensuite dans la chambre d'atomisation grâce, notamment, à l'échange convectif du fluide utilisé. Le principe de la buse est montré sur le schéma ci-dessous.

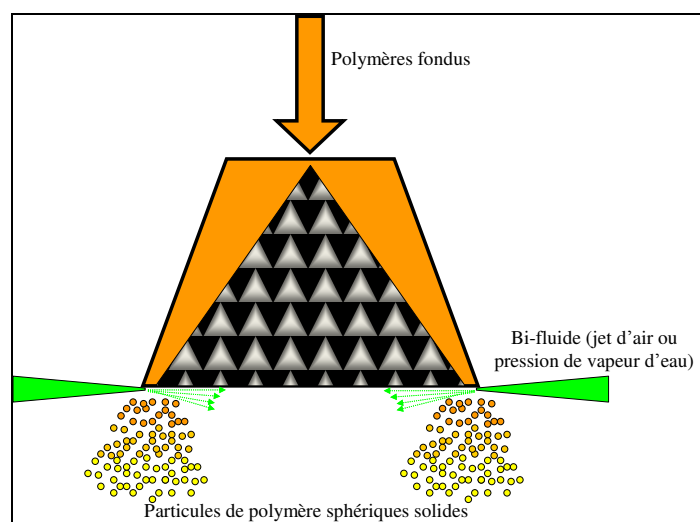


Figure I.X : Principe d'une buse bifluide. Le polymère fondu est cisailé par un bifluide.

La morphologie finale de la poudre est conditionnée, notamment, par deux paramètres : la viscosité et la tension superficielle du polymère. La tension superficielle représente l'énergie nécessaire à la formation d'une goutte. En effet, les forces intermoléculaires du polymère tendent à minimiser sa surface, soit une sphère qui, pour un volume donnée, est la plus petite superficie possible. Plus cette tension superficielle sera faible plus la granulométrie de la poudre finale sera fine. Il est, par ailleurs, très difficile de pulvériser des produits dont la tension superficielle est élevée. D'autre part, la formation de la goutte pourra se réaliser si la viscosité du polymère n'est pas trop élevée. En effet, la viscosité représente sa capacité à résister à

l'écoulement et à résister à son changement de forme. Plus la viscosité sera importante plus il sera difficile de produire une particule petite et sphérique.

L'optimisation de la morphologie finale de la poudre passe donc par le contrôle de ces deux paramètres. D'un point de vue expérimental, deux possibilités sont envisageables pour modifier ces paramètres afin d'atteindre les objectifs morphologiques demandés.

Premièrement, il s'agit de la température. L'augmentation de celle-ci diminue la viscosité favorisant la formation de petites gouttelettes. De plus, la température diminue également la tension de surface ce qui permettra de former plus facilement de petites gouttelettes en sortie de buse.

Deuxièmement, il s'agit de l'ajout de CO₂ supercritique. Dans le Chapitre I:III, nous avons vu que le CO₂ supercritique était un plastifiant et qu'il diminuait la viscosité et abaissait également la tension superficielle du polymère favorisant donc la formation de petites gouttelettes.

Un troisième paramètre important permettant la création de gouttelettes petites et homogènes est l'augmentation de la pression du bifluide et éventuellement de sa température.

V.II.iii Utilisation du CO₂-SC pour l'atomisation

La production de particules par l'intermédiaire de l'utilisation du CO₂ supercritique a été très développée au cours des dernières années. Il est utilisé comme solvant ou anti solvant. En anti solvant, il provoque une précipitation du polymère en particules. Plusieurs procédés ont été étudiés :

- RESS ("rapid expansion of supercritical expansion") : il s'agit de gonfler très rapidement le polymère en effectuant une dépressurisation de la matrice afin de le précipiter.
- GAS ("gas anti-solvent crystallization") : du CO₂ supercritique est mélangé avec un mélange polymère/solvant organique abaissant la solubilité du polymère qui précipite ensuite en microparticule.

- PCA ("precipitation by compressed anti-solvent") : vaporisation de la solution polymère dans un fluide supercritique à travers un capillaire.
- SEDS ("solution enhanced dispersion by supercritical fluid") : détente simultanée d'une solution aqueuse et du fluide supercritique par l'intermédiaire d'une buse.
- PGSS ("particles from gas saturated solutions") : utilisation du CO₂ supercritique en mélange avec un polymère fondu. Un schéma de ce procédé est montré ci-dessous.

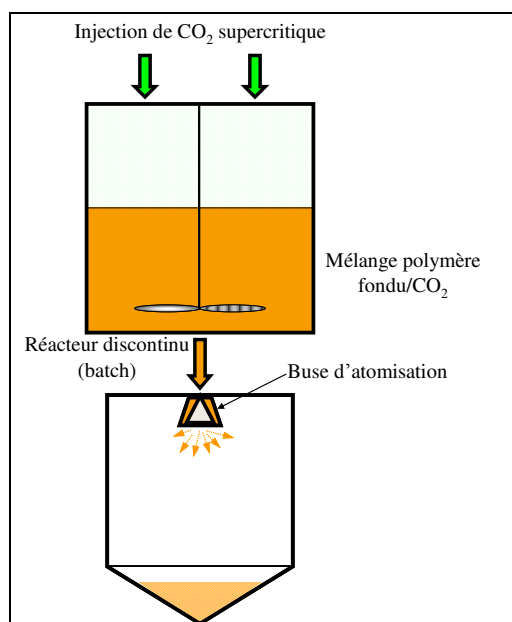


Figure I.XI : Schéma du procédé PGSS pour la production de particules

Dans ce procédé le fluide supercritique, ici le CO₂, est dissout dans le polymère fondu jusqu'à obtenir une solution saturée en CO₂. L'utilisation du fluide supercritique modifie les caractéristiques thermodynamiques du polymère fondu (T_g , viscosité) par plastification décrite au Chapitre IV:II.II. De plus, le CO₂ diminue la tension superficielle du polymère et le gonfle. Ceci est réalisé dans un procédé batch (comme décrit par la Figure I.XI) mais peut être également effectué par l'intermédiaire d'une extrudeuse. La solution de polymère fondu avec le CO₂ supercritique est ensuite expansée lors de sa détente jusqu'à la température ambiante.

La super-saturation du fluide supercritique, créée par la dépressurisation, provoque une intense expansion jusqu'à la nucléation de bulle de gaz de CO₂ qui elles-mêmes conduisent à l'explosion du polymère fondu en petites particules homogènes. De plus, l'effet Joule/Thomson lors de la détente, va refroidir le polymère et le solidifier. Au final, des particules de polymère solides sont obtenues.

V.III Conclusions

En résumé, les aspects innovants de l'amélioration du procédé sont écologiques et économiques. La suppression de l'étape de broyage de la production actuelle permettrait d'économiser de l'énergie, de supprimer les nuisances sonores (meilleures conditions de travail) et de produire moins de déchets. Le rendement devrait être proche de 100% grâce à la mise en place d'une extrudeuse produisant en continu associé à l'atomisation qui optimisera la morphologie et les tailles désirées. Enfin, le procédé sera plus propre en utilisant des plastifiants tels que le CO₂ supercritique ou la pression de vapeur d'eau, en remplacement des solvants nocifs actuellement utilisés.

Enfin, pour atteindre une morphologie de particules de PA11 sphériques et répondant à une distribution de taille comprise entre 10 et 300 microns, il reste un paramètre essentiel à l'optimisation d'un tel procédé : la viscosité, objet de notre étude.

VI Conclusions

L'étude bibliographique de ce chapitre a permis de cerner plusieurs éléments clés pour la suite de cette étude. Pour le PA11, la connaissance de la structure favorisant les liaisons intermoléculaires entre chaînes et la prise en compte de l'absorption d'eau seront indispensables à l'interprétation des résultats. Le CO₂-SC est quant à lui un plastifiant qui ouvre de nouvelles possibilités mais dont l'affinité pour le polyamide 11 n'est pas encore bien définie.

Par ailleurs, bien que le développement scientifique proposé soit basé sur un type de produit, ici le PA11, l'approche "produit" qui en découle doit servir à la mise en place d'un nouveau procédé dont les conditions optimums devront être déterminées. L'obtention d'information sur la plage des conditions possibles à appliquer sur le produit est donc indispensable pour cibler l'étude, notamment, en ce qui concerne le dimensionnement des techniques développées comme la cellule sous pression.

Chapitre II: techniques et adaptations des analyses

« On ne peut se passer d'une méthode pour se mettre en quête de la vérité des choses. »

René Descartes (1596→1650)

I Rhéométrie sous pression

Dans un premier temps, le système de rhéologie nécessaire au travail sous pression de vapeur d'eau ou de CO₂ supercritique a été étudié. Le laboratoire GEMICO possédant un parc de rhéomètre TA Instruments important, le choix de la cellule sous pression associée au rhéomètre AR 2000 à contrainte imposée s'est avéré le plus approprié. Cette cellule est présentée ci-dessous.



Figure II.1 : Photographie de la cellule d'origine de T.A. Instruments

Elle est décrite comme "idéale pour la caractérisation des matériaux qui se volatilisent à la pression atmosphérique", mais peut permettre d'accéder également à des conditions approchant certains procédés. En effet, un système Peltier permettant d'obtenir une plage de température entre -10°C et 150°C est intégré au système "Smart Swap". Précisons que ce système, breveté par TA Instruments, permet de clipper la cellule en respectant la coaxialité de la géométrie Couette

indispensable au bon fonctionnement des mesures de rhéologie. De plus, grâce à la construction étanche Dupont Kalrez des mesures sous pression peuvent être effectuées. Enfin, le couplage magnétique allié à des paliers à faible friction va permettre d'entraîner le cylindre intérieur (géométrie Couette). Toutes les caractéristiques techniques sont présentées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques techniques de cellule d'origine de T.A. Instruments

Rayon du cylindre extérieur (stator)	14 mm
Rayon du cylindre intérieur (rotor)	13 mm
Gap	1 mm
Hauteur du cylindre intérieur immergé (Couette)	44 mm
Inertie de la géométrie	92 $\mu\text{N.m.s}^2$
Volume de l'échantillon	9,5 \pm 0,5 mL
Plage de température	-10 à 150°C
Pression maximum	140bar
Plage du couple	100 $\mu\text{N.m}$ à 0,2N.m
Vitesse angulaire maximum	50rad/s
Disque de rupture	172bar
Pression hydrostatique testée	400bar

I.I Modification de la cellule sous pression

La température maximum de travail étant de 150°C, la pression maximum de 138 bars et compte tenu des conditions découlant du procédé et du polymère étudié, cette cellule d'origine ne possède donc pas les spécifications suffisantes, notamment pour travailler à l'état fondu du polymère ($T_m \approx 185^\circ\text{C}$). Nous avons donc décidé d'adapter la cellule pour notre étude en sachant que celle-ci avait été testée à une pression hydrostatique de 400 bars. La Figure II.II ci-dessous présente la cellule nue d'origine (A) et la nouvelle cellule permettant de travailler aux conditions désirées (B). On observe en (A) que le système "Smart Swap" avec Peltier chauffant a été retiré.

De plus, pour répondre aux normes de sécurité en adéquation avec les nouvelles conditions, tous les éléments de sécurité ont dû être remplacés. Pour finir, le système magnétique a été conservé pour pouvoir effectuer les mesures de rhéologie (n°4 de la Figure II.III).

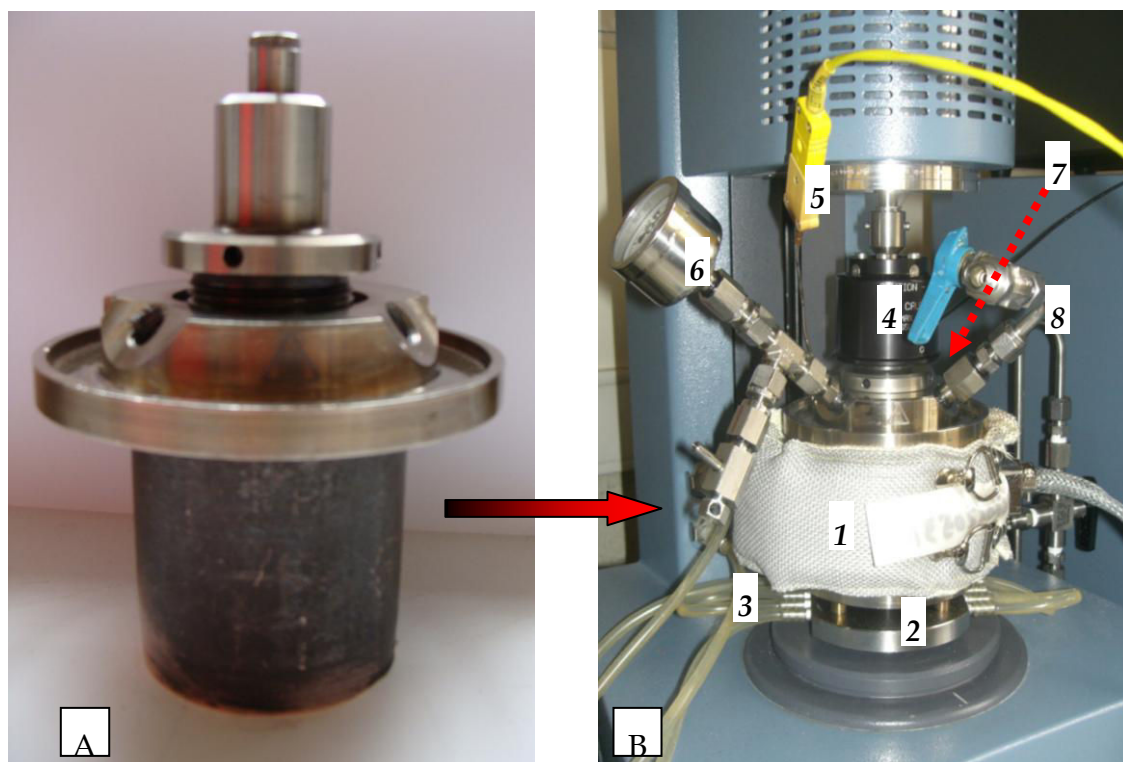


Figure II.II : Adaptation de la cellule de T.A. Instruments pour les conditions de procédé et du polymère étudié

La photographie (B) montre les différentes adaptations effectuées que nous allons détailler. Tout d'abord, une des transformations majeures est le système chauffant. Le choix c'est porté sur un collier chauffant de chez CETAL (1 de la Figure II.II-B) possédant les caractéristiques suivantes et présenté en Figure II.III :

- Le collier est constitué de fil de NiCr-Ni 80/20 spiralé à l'intérieur de modules céramiques. L'ensemble est calorifugé sous un cercle de serrage.
- Température maximum atteignable 400°C
- Charge spécifique jusqu'à 6 W/cm³

- Diamètre 60 cm

Un matelas calorifuge vient recouvrir le collier permettant à l'utilisateur de manipuler la cellule en toute sécurité. Ainsi les températures désirées, régies par le point de fusion, pourront être atteintes.



Figure II.III : Collier chauffant de chez CETAL avec son matelas calorifuge.

La deuxième transformation majeure se situe au niveau du "Smart Swap" (Figure II.II-B). L'atelier de mécanique de l'ENSIC a dû reconstruire un "Smart Swap" pour pouvoir fixer la cellule sur le rhéomètre AR 2000 tout en respectant la coaxialité de la géométrie Couette. Dans un premier temps, un "Smart Swap" d'un seul tenant a été fabriqué (élément au premier plan de la Figure II.IV). Cependant, celui-ci conduisait considérablement la chaleur et provoquait l'arrêt du rhéomètre au-delà des 180°C. Ceci est dû au capteur de température protégeant le capteur de force normale ainsi que le rhéomètre. A la suite de cette première expérience et quelques discussions avec le Pr. Eric Schaer (LRGP), nous avons développé un deuxième prototype (élément au second plan de la Figure II.IV) sur pilotis et équipé d'une recirculation d'eau (n°3 de la Figure II.III). Des calculs estimatifs de transfert de chaleur sont venus étayer nos réflexions.



Figure II.IV : Photographie des "Smart Swap" fabriqués par l'atelier de mécanique de l'ENSIC

Ensuite, un thermocouple (n°5 de la Figure II.III-B) relié au régulateur de température du collier chauffant a été placé à l'extérieur de la cellule de manière à éviter toute fuite éventuelle lorsque nous serons à pression élevée. La calibration de la température sera détaillée au Chapitre II:I.II.ii. Pour finir, les éléments de sécurité tels que le manomètre de contrôle, la sortie d'évacuation et le disque de rupture (n°6, 7 et 8 de la Figure II.III) ne supportaient pas les futures conditions, c'est pourquoi elles ont été changées pour répondre aux conditions requises. Le disque de rupture, notamment, initialement donné à 138 bars est actuellement donné à 300 bars.

Maintenant que les adaptations techniques ont été présentées, des calibrations ont dû être effectuées pour assurer l'exactitude des résultats.

I.II Calibration de la nouvelle cellule de rhéologie sous pression

Il s'agit de deux calibrations. La première correspond à la friction engendrée par les paliers en saphir qui guident la géométrie Couette et la seconde correspond à la calibration en température du fait que le thermocouple est placé à l'extérieur de la cellule.

I.II.i Calibration en friction

Tout d'abord nous allons décrire le fonctionnement de la géométrie Couette, avec le couplage magnétique, en s'appuyant sur la vue éclatée présentée en Figure II.V.

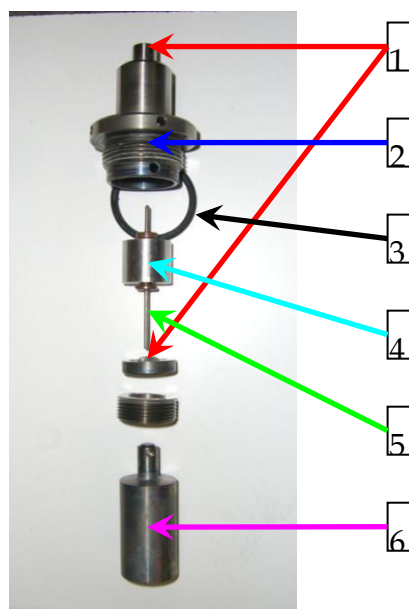


Figure II.V : Vue éclatée de la géométrie Couette avec le couplage magnétique interne

Le bouchon (2), constitué de plusieurs éléments, vient hermétiquement fermer la cellule grâce au joint Kalrez (3). L'axe en tungstène (5) constitue l'élément principal de celui-ci. En effet, étant très dur et rigide, il permet de transmettre parfaitement le couple imposé par le couplage magnétique qui lui est solidaire (4). La géométrie désirée, ici la géométrie Couette (6), est fixée sur cet axe. Enfin, les deux paliers en saphir (1) limitant au maximum la friction sont essentiels à la qualité des mesures. En effet, rappelons qu'une géométrie Couette doit être parfaitement coaxiale de manière à ne générer qu'un champ de vitesse tangentielle dans la géométrie et ainsi obtenir des résultats en cohérence avec la théorie. Cependant, ces paliers ne font que limiter le plus possible la friction qui vient se superposer à la mesure de viscosité. Ainsi cette mesure de viscosité sera entachée d'une erreur systématique comme on peut le constater avec la Figure II.VI (▲ courbe verte) pour un produit newtonien.

Néanmoins, il existe la possibilité de corriger graphiquement cette friction par la méthode développée ci-dessous.

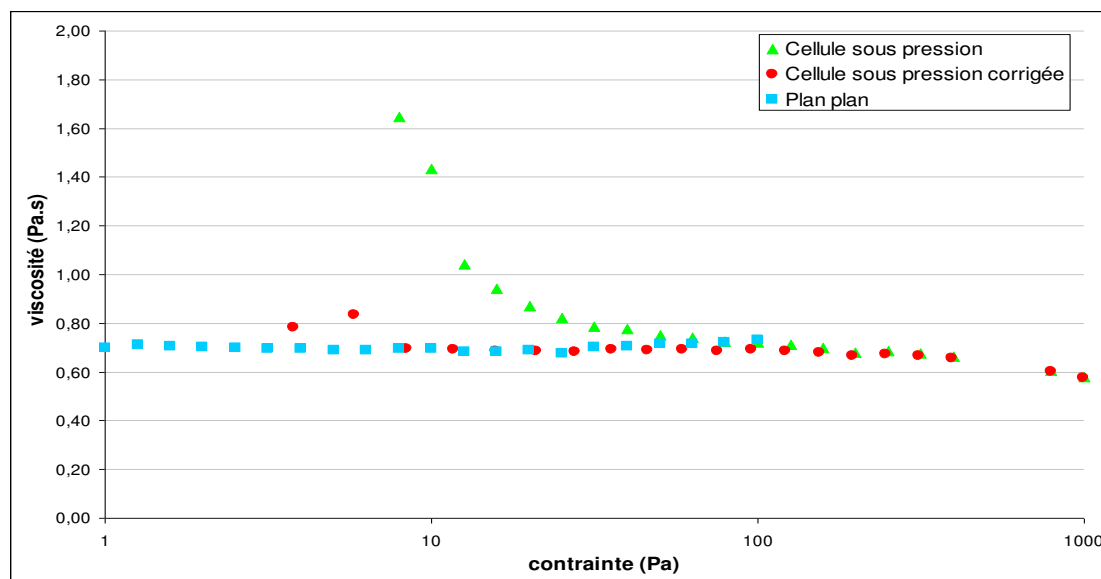


Figure II.VI : Correction de la friction de la cellule sous pression. Mesure de la viscosité de la glycérine à température ambiante. ■ bleu : viscosité en géométrie Plan/Plan ; ▲ vert : viscosité non corrigée avec la cellule sous pression (Couette) et ● rouge : viscosité corrigée de la cellule sous pression (Couette).

Tout d'abord, il est impératif d'utiliser un produit Newtonien. Pour cela nous avons opté pour la glycérine. Sa viscosité newtonienne est montrée en Figure II.VI à température ambiante en géométrie plan/plan (■ bleu). Nous savons que pour une mesure en écoulement d'un fluide newtonien on a :

$$\text{Équation II-1 :} \quad \eta = \frac{\tau_{mes}}{\dot{\gamma}} = cst$$

τ_{mes} étant la contrainte mesurée.

La contrainte étant proportionnelle au couple on a :

$$\text{Équation II-2 :} \quad \tau_{mes} = K_{\tau} \cdot M_{mes}$$

Avec K_{τ} un facteur géométrique, caractéristique de l'outil de mesure (ici Couette) décrit ci-dessous.

$$\text{Équation II-3 :} \quad K_{\tau} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_i^2}$$

Le couple mesuré est l'addition de deux couples comme le décrit l'Équation II-4 ci-dessous; celui généré par la friction (friction créée par les paliers en saphirs) et celui engendré par la viscosité du produit.

$$\text{Équation II-4:} \quad M_{mes} = M_{friction} + M_{visqueux}$$

Le couple réel mesuré pour le produit correspond alors au couple visqueux soit :

$$\text{Équation II-5:} \quad M_{réel} = M_{visqueux} = M_{mes} - M_{friction}$$

Par conséquent, nous avons la contrainte réelle corrigée qui est égale à :

$$\text{Équation II-6:} \quad \tau_{réel} = K_{\tau} \cdot (M_{mes} - M_{friction})$$

Grace à ce facteur géométrique, nous pouvons relier cette contrainte réelle en fonction du couple de friction, du couple mesuré par le rhéomètre et de la contrainte en découlant. Ainsi nous obtenons :

$$\text{Équation II-7:} \quad \tau_{corr} = \frac{M_{mes} - M_{friction}}{M_{mes}} \cdot \tau_{mes}$$

Finalement nous avons la viscosité corrigée réelle du polymère, en fonction de la friction, en réintégrant cette contrainte corrigée dans Équation II-1. Cependant on ne connaît pas la valeur de la friction engendrée par les paliers en saphirs. C'est pourquoi une détermination graphique par l'intermédiaire d'un produit newtonien s'impose. En effet, comme on peut le constater en Figure II.VI, la mesure de la viscosité newtonienne sur la glycérine avec la cellule sous pression est surestimée sur la première partie de la courbe (▲ vert).

Cette courbe correspond au cas où $M_{friction} = 0$ N.m dans l'Équation II-7. Lorsque l'on augmente ce coefficient de friction, cette courbe va tendre vers le plateau newtonien désiré (● rouge). Lorsque ce plateau se superpose avec la mesure en géométrie plan/plan, nous avons obtenu le coefficient de friction.

Le coefficient de friction constaté à température ambiante se situe aux alentours de 210 μ N.m.

D'un point de vue expérimental, pour diminuer la friction, l'axe est graissé avec une pâte de cuivre spécialement conçue pour les hautes températures. Par ailleurs, des

résidus de polymère peuvent venir se loger au niveau de ces paliers en saphir et ainsi augmenter la friction. C'est la raison pour laquelle l'axe est nettoyé avec du papier de verre après chaque expérimentation sachant que le tungstène est situé à 8 sur l'échelle de Mohs, et donc qu'il n'y a pas de risque de rayures qui augmenterait la rugosité et donc la friction.

D'autre part, nous pouvons également nous attendre à un changement du coefficient de friction avec la température du fait de la dilatation des divers éléments constituant la cellule. Comme le polymère étudié présente un comportement newtonien, nous avons pu ajuster le coefficient de friction pour chaque expérimentation. Ainsi on a pu constater que ce coefficient de friction varie entre $120 \mu\text{N.m}$ et $250 \mu\text{N.m}$ lorsque la température se situe au alentour de 230°C .

I.II.ii Calibration de la température

Le fait de travailler sous pression élevée a conduit à mettre le thermocouple du régulateur de température à l'extérieur de la cellule afin d'anticiper les fuites éventuelles. De plus, la configuration de la géométrie laissait peu de place pour mettre un thermocouple à l'intérieur de la cellule, comme on peut le constater sur le schéma de la Figure II.VII ci-dessous. C'est pourquoi celui-ci a été placé entre le cylindre en cuivre assurant le transfert thermique et la cellule de mesure, c'est-à-dire au plus près de l'échantillon.

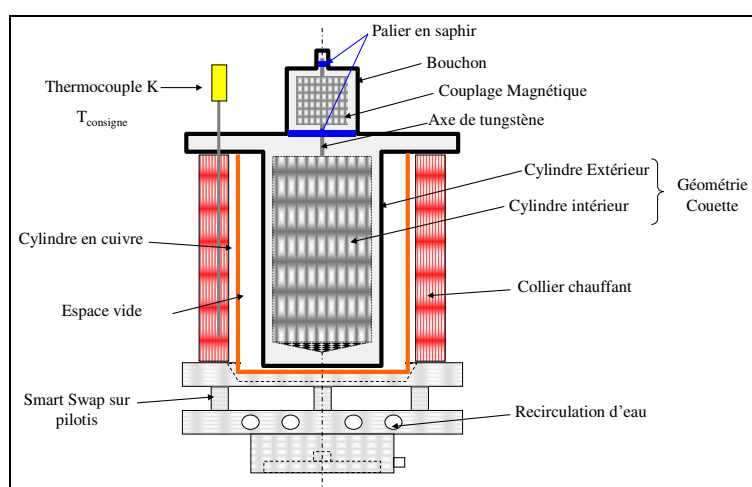


Figure II.VII : Schéma complet de la cellule sous pression

Il a donc été nécessaire de calibrer l'écart de température entre la consigne extérieure et la température réelle à l'intérieur. Nous avons procédé de la manière suivante. La cellule étant remplie de polymère fondu, un thermocouple avec afficheur immergé dans le polymère vient mesurer la température dans celui-ci. Cependant, comme les thermocouples étaient rigides la fermeture de la cellule était impossible. Nous avons opté pour fermer avec du papier d'aluminium percé afin de passer le thermocouple. Nous avons fait un relevé de la température intérieure en fonction de la température de consigne. Précisons que le régulateur de température effectue un balayage ($\pm 3^\circ\text{C}$) autour de la température désiré afin de garder la température constante. Nous avons pu obtenir la relation entre la température de consigne et la température réelle dans la cellule avec le polymère et établir une loi linéaire entre les deux.

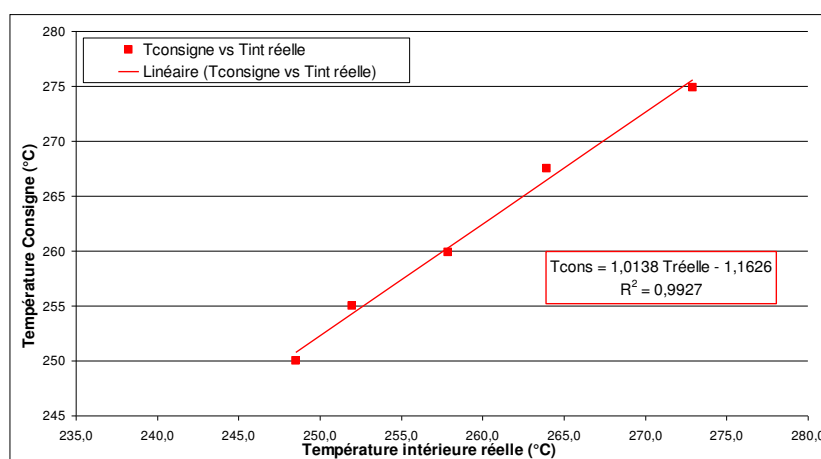


Figure II.VIII : Calibration de la température. Relation linéaire entre la T_{cons} et $T_{réel}$

Nous obtenons donc l'équation suivante :

$$\text{Équation II-8 : } T_{cons} = 1,01 \cdot T_{réel} - 1,16$$

De cette manière nous avons pu établir un tableau de correspondance (ci-dessous), permettant de connaître la température réelle du polymère à partir de la température de consigne.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif entre la température intérieure réelle et la température de consigne à donner

T intérieure réelle (°C)	T consigne (°C)
200	201,6
205	206,7
210	211,7
215	216,8
220	221,9
225	226,9
230	232,0
235	237,1
240	242,1
245	247,2
250	252,3
255	257,4
260	262,4
265	267,5
270	272,6
275	277,6
280	282,7
285	287,8
290	292,8
295	297,9
300	303,0

Toutes les calibrations nécessaires ont été effectuées, la cellule est donc maintenant opérationnelle.

I.III Dispositif de l'alimentation en pression de CO₂-SC.

L'objectif de cette thèse est principalement de faire de la rhéologie sous CO₂ supercritique. Il a donc fallu prévoir l'injection du dioxyde de carbone dans notre cellule. A l'ENSIC, le Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés (anciennement LTMP) travaille notamment sur l'extraction et la séparation par fluides supercritiques. Dans ce cadre, le Pr. Danielle Barth et le technicien Hervé Simonaire ont développé une technique d'observation permettant d'effectuer des analyses spectro-photométriques des phénomènes observés. Dans le cadre de notre étude, cette cellule d'observation a été utilisée pour observer l'évolution du point de fusion avec le CO₂ supercritique. Elle est décrite dans le Chapitre II:II. Nous nous sommes inspirés de ce montage pour l'alimentation en CO₂ supercritique de la nouvelle cellule de rhéologie. Il paraît plus simple de présenter la photographie du montage (Figure II.IX) pour en décrire l'installation.

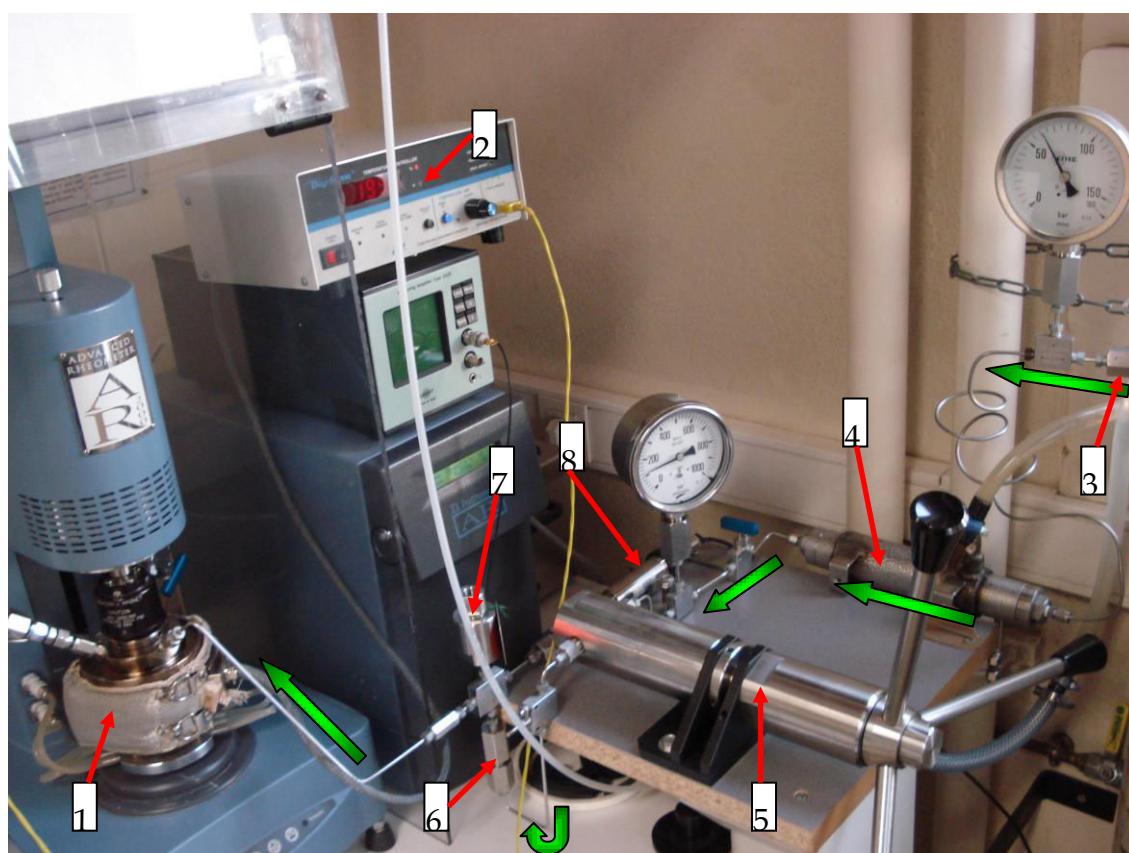


Figure II.IX : Photographie du montage de l'alimentation de la cellule de rhéologie sous pression en CO₂ supercritique.

Présentons tout d'abord les éléments dont nous avons déjà parlé. Premièrement on peut voir la cellule modifiée sur le rhéomètre AR2000 que nous avons présenté précédemment (n°1 de la Figure II.IX). Ensuite, en n°2 de la Figure II.IX, nous pouvons découvrir le régulateur de température dont nous avons parlé, notamment, lors de la calibration en température.

Maintenant, nous allons décrire le système d'alimentation dans le sens de l'écoulement du CO₂ symbolisé par les flèches vertes. Tout d'abord nous partons de la bouteille de CO₂ (en n°3 de la Figure II.IX) avec son manomètre indiquant une pression en bouteille avoisinant les 60 bars. Ensuite nous avons un ancien cyclone thermostaté recyclé pour servir de réserve de CO₂ froid (en 4 de la Figure II.IX). La température étant à 3,5°C nous sommes donc à l'état liquide dans le cyclone. En aval du cyclone nous avons la pompe à bras de chez TOP Industrie S.A. (5 de la Figure II.IX), permettant de monter aux pressions désirées. Les caractéristiques de cette pompe sont données dans le Tableau I-1 ci-dessous (schéma constructeur Annexe 1). Le fait de refroidir le CO₂ avant l'entrée dans la pompe à bras permet de monter en pression plus facilement dans la cellule de rhéologie. Grâce à cette méthode quelques tours de pompes à bras suffisent à monter à des pressions au delà de 250 bars.

Tableau II-3 : Récapitulatif des caractéristiques techniques de la pompe à bras de chez TOP Industrie S.A.

Pression	0 à 1000 bars
Volume	24,8 cm ³
Volume par tour	0,628 cm ³
Diamètre du piston	20 mm
Pas	2 mm
Raccord	2 x 1/4"
Matériaux	Acier inoxydable
Joint	Téflon
Piston non rotatif	50rad/s

De manière à éviter un retour de produit dans la pompe nous avons placé un clapet anti retour (6 de la Figure II.IX) avant la croix de répartition. Cette croix alimente ensuite trois voies. La première est l'élément de sécurité de l'ensemble du montage, un disque de rupture prévu à 300bar de chez TOP Industrie S.A. (7 de la Figure II.IX). Ensuite le capteur de pression (Piezoresistive Transmitters Series 35 X HT(T)) avec acquisition de chez KELLER y est également connecté (8 de la Figure II.IX). Et enfin la cellule sous pression modifiée (1 de la Figure II.IX).

L'ensemble du montage (vanne, croix, tuyauterie 1/8") ainsi que les manomètres sont distribués par TOP Industrie S.A. lorsqu'il n'y a aucune précision. La Figure II.X, ci-dessous, représente le schéma de l'ensemble. Les numéros de chaque élément sont respectivement les mêmes que ceux en Figure II.IX.

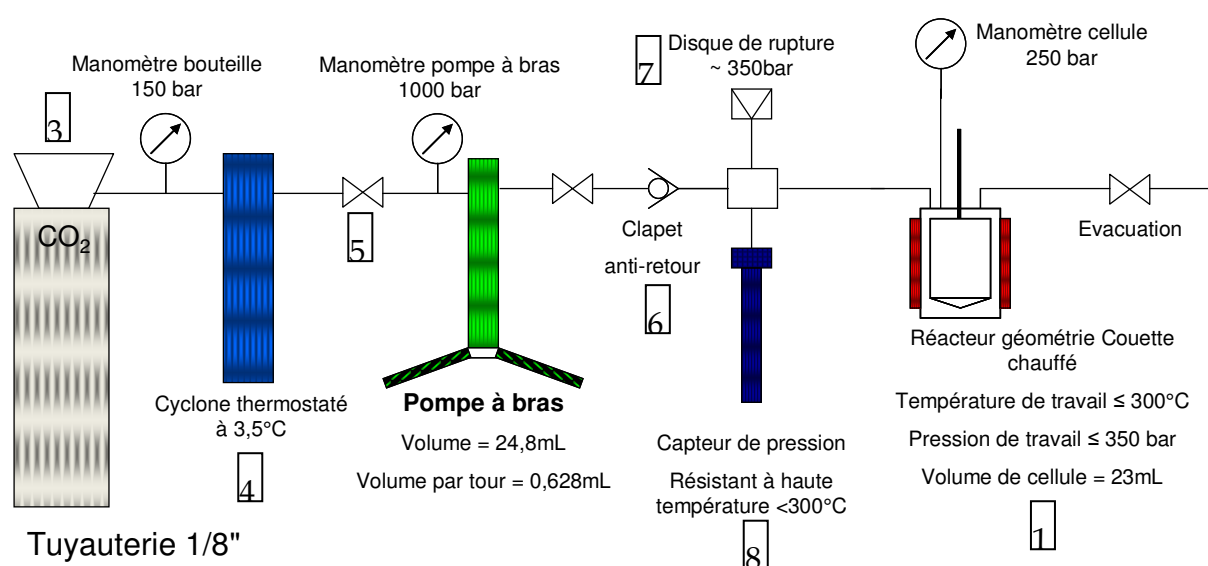


Figure II.X : Schéma du montage de l'alimentation de la cellule de rhéologie sous pression en CO₂ supercritique

A noter que sous CO₂ supercritique le joint de la cellule a été changé. En nous appuyant sur l'expérience d'Hervé Simonaire et du Pr. Danielle Barth, nous avons choisi des joints Téflon fabriqués sur mesure par l'atelier de mécanique de l'ENSIC. De plus, pour tous les éléments extérieurs (manomètre, vanne de sortie et entrée) vissés sur la cellule, un ruban de téflon chargé de nickel a été posé sur chaque filetage afin de rendre la cellule complètement hermétique.

I.IV Changement de géométrie

La cellule d'origine propose une géométrie Couette (cylindres coaxiaux). Celle-ci est amovible grâce à deux vis venant serrer une bague conique fendue sur l'axe de tungstène. Bien qu'indispensables, les informations obtenues avec les mesures de la géométrie Couette sont insuffisantes et une approche différente a du être mise en œuvre pour être le plus proche possible du procédé étudié (tout ceci est détaillé dans le Chapitre V:). Cette approche nous a amené à substituer les cylindres coaxiaux par un ruban hélicoïdal. Ce type de mobile d'agitation est particulièrement bien adapté au mélange des fluides rhéologiquement complexes (Chapitre V:).

L'utilisation d'un outil de mesure non standard implique l'étalonnage du système cuve agitateur afin de déterminer deux facteurs géométriques K_τ et $K_\dot{\gamma}$ tels que :

$$\text{Équation II-9:} \quad \langle \tau \rangle = M_T \cdot K_\tau (r^*)$$

$$\text{Équation II-10:} \quad \langle \dot{\gamma} \rangle = \Omega \cdot K_\dot{\gamma} (r^*)$$

Ou $\langle \tau \rangle$ et $\langle \dot{\gamma} \rangle$ sont les champs de contraintes et de vitesse de cisaillement moyens qui règnent au sein de la cuve. Ceux-ci sont déterminés sur la base d'une analogie Couette qui consiste à remplacer les champs réels par ceux qui régneraient au sein d'un système Couette, équivalent au dispositif réel en termes de relation M et Ω . L'étalonnage consiste alors à déterminer les dimensions des cylindres du Couette en intégrant l'équation de la conservation (Équation II-11) de quantité de mouvement pour un fluide respectant la loi de puissance donnée par l'Équation II-12 :

$$\text{Équation II-11:} \quad \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\tau}} + \rho \cdot \vec{f}$$

$$\text{Équation II-12:} \quad \tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$$

Avec les hypothèses suivantes :

- Ecoulement isotherme et laminaire
- Régime permanent

- Gravité et effet de bout négligeable.
- Symétrie suivant l'axe θ (coordonnées cylindriques) donc $\partial/\partial\theta = 0$
- Conditions aux limites suivantes : $v_\theta(r = R_i) = \Omega \cdot R_i$ et $v_\theta(r = R_e) = 0$

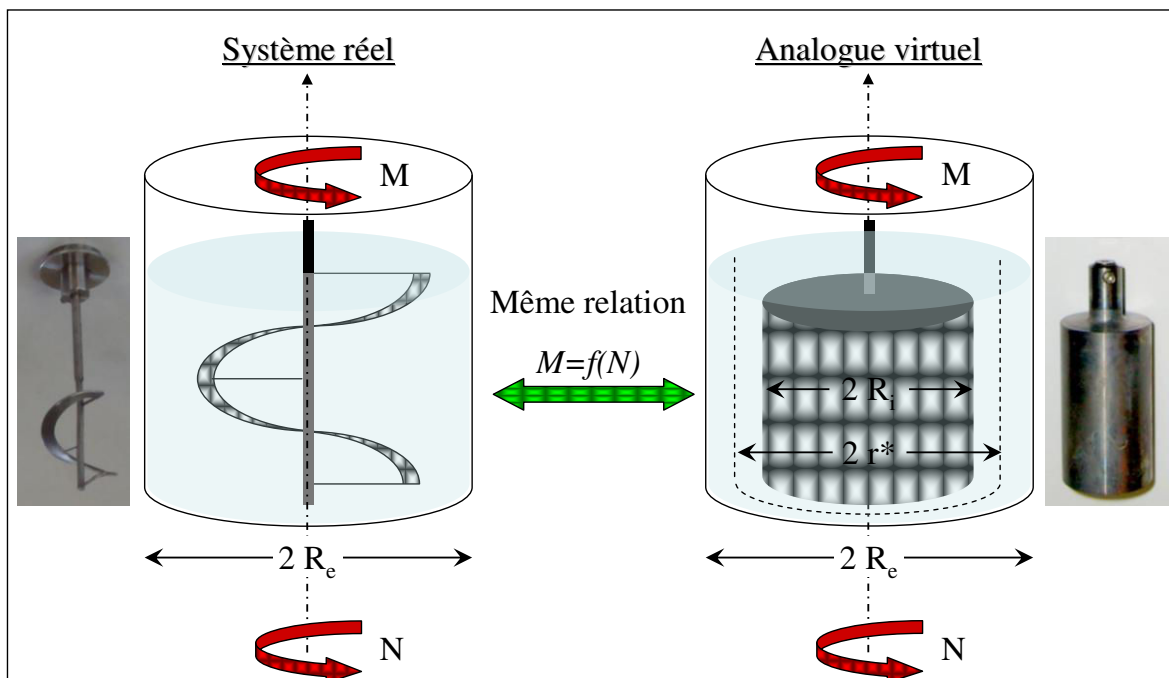


Figure II.XI : Principe de l'analogie Couette

Il vient :

Équation II-13 :

$$K_\tau(r) = \frac{\tau}{M} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot r^2}$$

Équation II-14 :

$$K_\dot{\gamma}(r) = \frac{\dot{\gamma}}{\Omega} = \frac{2}{n} \cdot \frac{\left(\frac{R_e}{r}\right)^{2/n}}{\left[\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{2/n} - 1\right]}$$

Avec :

Équation II-15 :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{n}{2} \cdot \Omega \cdot \left(\frac{k \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot R_e^2}{M}\right)^{1/n}\right]^{1/2}}$$

Afin de finaliser la méthode de l'Analogie Couette, nous devons déterminer en quel point nous allons mesurer la viscosité comme pour des cylindres coaxiaux classiques. Cette coordonnée a été identifiée par r^* sur la Figure II.XI. A. Ait Khadi et al. (Aït-Kadi et al. 2002) ont montré que le facteur géométrique $K_\dot{\gamma}$ était quasiment indépendant de n (indice d'écoulement), quel que soit le rapport R_e/R_i , si il était déterminé en ce point, comme le montre la Figure II.XII ci-dessous tirée du chapitre "Rhéologie et produits formulés complexes" des Techniques de l'ingénieur (Choplin et al. 2010).

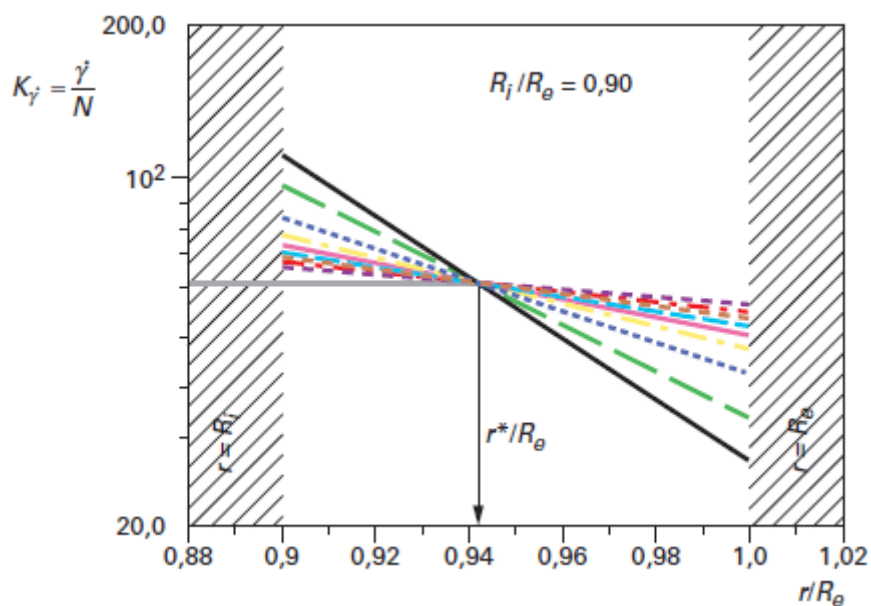


Figure II.XII : Détermination de la position r^* , dans l'entrefer Couette, pour laquelle est indépendant de n .

On peut montrer que ce point correspond au point d'intersection des deux courbes d'indices d'écoulement maximum et minimum :

$$\text{Équation II-16 :} \quad K_\dot{\gamma}(r^*, n) = K_\dot{\gamma}(r^*, n')$$

Et c'est ainsi que nous obtenons :

$$\text{Équation II-17 :} \quad r^* = \left[\frac{n'}{n} \cdot \frac{(R_e/R_i)^{2/n'} - 1}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \cdot R_e^{2/n - 2/n'} \right]^{\frac{1}{2/n - 2/n'}}$$

Maintenant que tous les éléments géométriques sont réunis, la viscosité moyenne peut être déduite par la méthode de l'Analogie Couette pour différents rhéoréacteurs. En effet, nous pouvons obtenir la vitesse de cisaillement moyenne ainsi que la contrainte moyenne décrite par l'Équation II-9 et Équation II-10. Au final la viscosité pour un rhéo-réacteur sera :

$$\text{Équation II-18 : } \quad \langle \eta \rangle = \frac{\langle \tau \rangle}{\langle \dot{\gamma} \rangle}$$

I.V Protocoles

Le protocole expérimental est un point important à développer. En effet, comme nous l'avons vu dans la description, les échantillons de polyamide sont fournis sous forme de granulats par ARKEMA. Le diamètre de ces granules est aux alentours de 5mm et ils sont très solides. En comparaison le gap de la géométrie Couette est de 1mm. Par conséquent, un protocole particulier, décrit ci-après et nommé "protocole à ciel ouvert", a du être mis en place de manière à pouvoir fermer la cellule. Néanmoins, quel que soit le protocole, le polyamide 11 peut être oxydé par l'air ambiant ou dépolymériser par l'humidité ambiante. C'est pourquoi un balayage d'azote est indispensable pour annihiler toutes dégradations du produit non contrôlées.

I.V.i Le "protocole à ciel ouvert"

Étant donné qu'il est impossible de fermer la cellule, le polyamide doit être fondu à ciel ouvert avant de fermer celle-ci. Comme le montre la Figure II.XIII le polymère est placé dans la cellule à froid sous balayage d'azote. Ensuite la cellule est chauffée au delà du point de fusion du polymère toujours sous balayage d'azote. Lorsque le polyamide est fondu, il est possible de refermer la cellule à l'aide du bouchon comprenant la géométrie Couette. Le balayage d'azote est coupé uniquement une fois la cellule fermée. Ainsi la cellule est opérationnelle. Le balayage est essentiel pendant tout le protocole car le produit est exposé à l'air ambiant lorsqu'il est fondu.

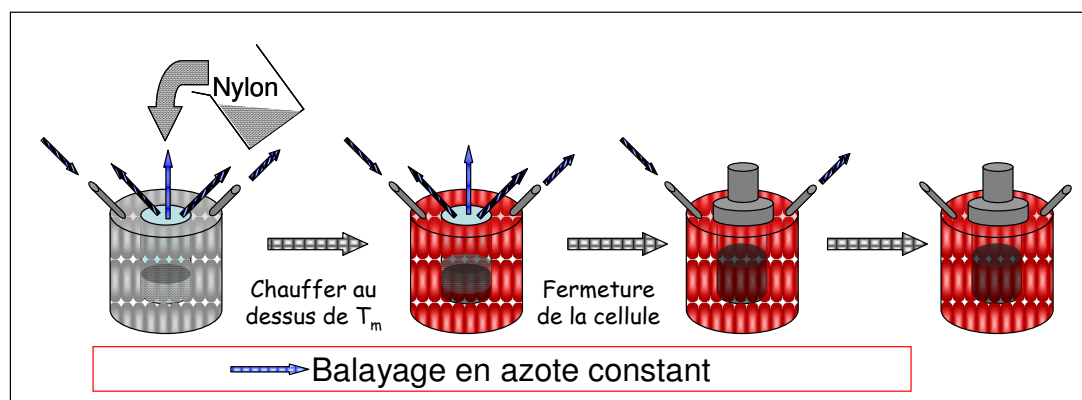


Figure II.XIII : du "protocole à ciel ouvert".

I.V.ii Le "protocole Héli"

Contrairement aux cylindres coaxiaux, il devient possible de fermer la cellule en présence des granules solides. En effet, les interstices couplés à quelques vibrations permettent d'organiser les granules autour du ruban hélicoïdal et de fermer la cellule. De cette manière, une fois que le balayage d'azote a été effectué pour retirer tout l'oxygène contenu dans la cellule ainsi que l'humidité éventuelle, la cellule est opérationnelle. Ensuite la température de mesure désirée peut être imposée.

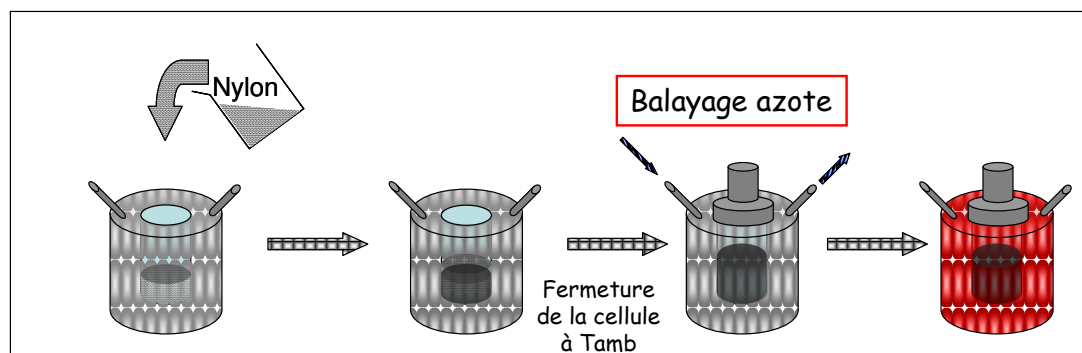


Figure II.XIV : Description du "protocole Héli"

Un protocole de nettoyage a été appliqué après chaque expérimentation. Prenons le cas où l'expérience se finit sous pression (CO_2 supercritique ou pression de vapeur d'eau)

Si le dégazage est directement réalisé lorsque le polymère est encore fondu (au delà de 200°C), il sera trop peu visqueux pour rester en fond de cuve. Il va donc venir se

solidifier dans les tubes, notamment au niveau de la vanne de sortie, et boucher la cellule qui restera sous pression. C'est pourquoi, après chaque manipulation la cellule est refroidie bien en dessous du point de fusion du polymère pour le solidifier en fond de cuve. Une fois solide, il devient facile de dégazer la cellule en ouvrant la vanne de sortie.

Cependant, une fois que le polymère est solide, il devient impossible d'ouvrir la cellule. Le polymère emprisonne la géométrie qui est fixée au bouchon. Il faut donc repasser au-dessus du point de fusion pour pouvoir ouvrir la cellule. Une fois cette cellule ouverte, il suffit de récolter le gros du polymère avec du tissu.

Afin de compléter le nettoyage, de l'alcool benzylique à chaud (environ 180°C) est introduit dans la cellule. Après quelques rinçages à l'alcool benzylique, la cellule peut être refroidie et nettoyée à l'éthanol.

Bien entendu lorsqu'une expérimentation sans pression est effectuée le refroidissement de la cellule n'est pas nécessaire.

En conclusion, la nouvelle cellule permettant d'atteindre des conditions particulières de procédé est opérationnelle. L'adaptation à la rhéologie systémique de ce système nous permettra d'approcher un peu plus le procédé visé. Et enfin pour clore ce chapitre, nous présentons le calcul du volume de la cellule par la méthode d'Archimède (cf. encadré). La connaissance de ce volume est indispensable pour mener à bien le calcul thermodynamique qui interviendra dans les chapitres à suivre.

Calcul d'un volume complexe par la méthode d'Archimède

But : Calcul du volume d'espace vide dans la cellule sous pression en présence de la géométrie. Deux étapes sont nécessaires :

- Mesure sans la géométrie
- Calcul du volume complexe de la géométrie (avec aimant + axe) de masse M .

1^{ère} étape : Calcul du volume de vide de la cellule sans la géométrie.

Utilisation de deux seringues (10mL $\pm 0,5$ et 3mL $\pm 0,1$) pesées et tarées avec une balance de précision $\pm 0,0005$ g. Injection de l'eau par l'ouverture supérieure de la cellule (cf. photographie 1, repère A) et mesure de la masse injectée.

Deux mesures ont été effectuées : 62,8415mL et 62,8564mL.

Soit un volume de vide $V_{\text{vide}} = 62,849 \text{ mL} \pm 0,008 \text{ mL}$.

2^{ème} étape : Méthode d'Archimède pour le calcul de la géométrie complexe (cf. photographie 1, repère B).

Matériel : Balance, Bécher et fil.

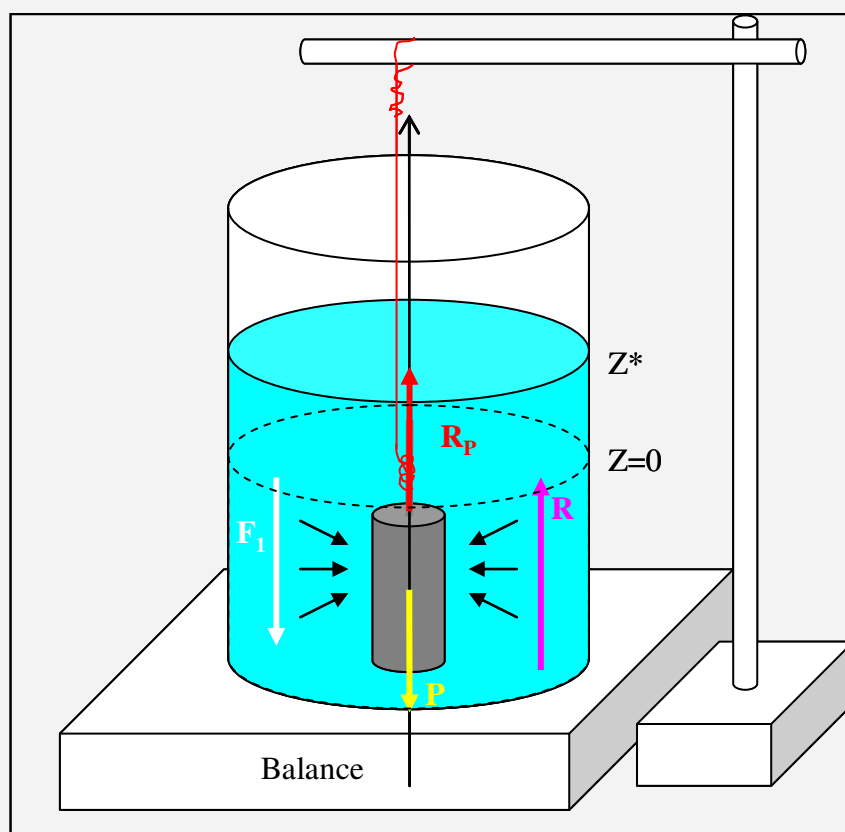


Figure 1 : Montage de la méthode d'Archimède

La poussée verticale, de bas en haut, mesurée par réaction via la balance correspond à la masse de liquide déplacé, donc à son volume connaissant la densité ρ .

Annexe :



Photographie 1 : Géométrie de la cellule sous pression + bouchon de celle-ci.
Point A = point d'injection de l'eau par le bouchon. Ensemble B = volume à calculer par Archimède.

II Cellule d'observation sous pression de CO₂ supercritique

II.I Présentation de la cellule

La cellule d'observation "2 fenêtres" sous pression est, à l'origine, utilisée pour comprendre les phénomènes d'équilibre de phases et plus particulièrement les points de solubilité, notamment lors de réaction d'extraction.

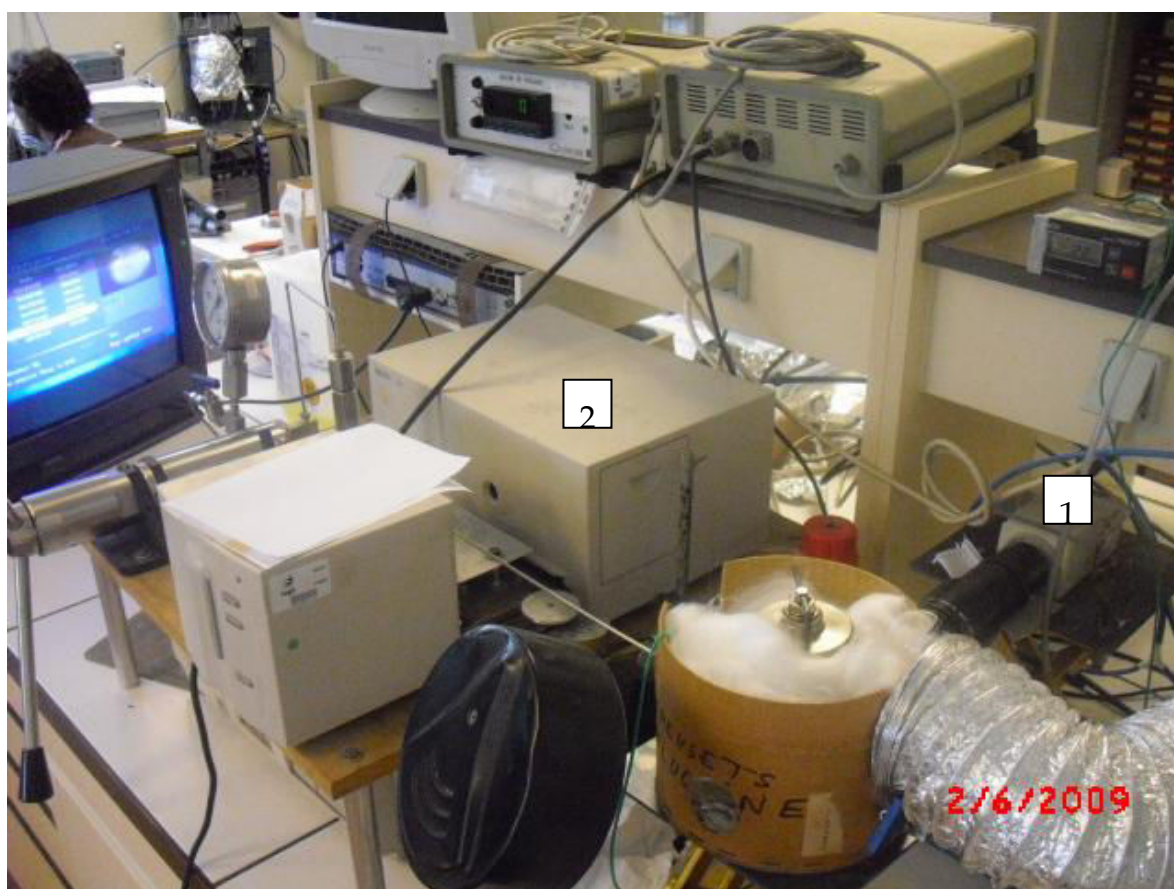


Figure II.XV : Photographie du montage de la cellule d'observation "2 fenêtres" du laboratoire LRGP (Danielle Barth).

Il existe deux fonctionnements possibles :

- Une observation visuelle de ces phénomènes (enregistrement vidéo) Figure II.XV n°1.
- Un suivi spectroscopique à l'aide d'un spectromètre UV - visible, Figure II.XV n°2

Dans le cadre de cette étude, la cellule d'observation a été utilisée pour suivre le point de fusion du polymère en présence de CO₂ supercritique. C'est pourquoi, l'observation visuelle a été choisie de manière à voir fondre le polyamide et pouvoir l'enregistrer. Quelques adaptations supplémentaires ont été effectuées pour pouvoir accéder aux conditions de fusion du polymère mais également aux conditions de procédé. Le système d'alimentation en CO₂ supercritique est identique à celui présenté dans le Chapitre II:I lequel correspond à l'encadré pointillé rouge de la Figure II.XVI ci-dessous. Les caractéristiques techniques de la pompe à bras sont identiques à celle servant à l'alimentation de la cellule de rhéologie et sont données en **Annexe 1**.

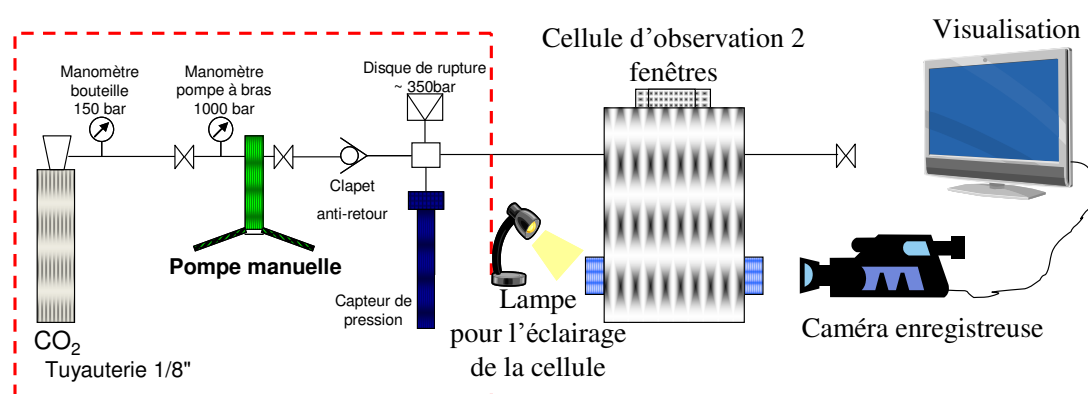


Figure II.XVI : schéma complet avec alimentation en CO₂ supercritique de la cellule d'observation "2 fenêtres".

La cellule d'observation est thermostatée par une double enveloppe associée à un bain d'huile permettant de chauffer jusqu'à 200°C. Deux fenêtres en saphir en vis-à-vis permettent l'observation à l'intérieur de la cellule. En face de l'une des fenêtres une caméra (HITACHI KP-C551 CCD) a été installée. A l'opposé de la caméra, une lampe a été placée de manière à pouvoir observer clairement l'intérieur de la cellule. Grâce à ce montage il est possible d'enregistrer et d'observer en direct le point de fusion du polymère. Enfin, un capteur de pression est ajouté avec une précision de ± 1 bar, un capteur de température est directement introduit dans la cellule en gardant

l'étanchéité (olive sertie sur le thermocouple) et le bouchon de la cellule est en inox muni d'un joint téflon auto-serrant.

Le récapitulatif technique de la cellule est montré ci-dessous et le schéma détaillé de la cellule est présenté en Figure II.XVII.

Tableau II-4: Récapitulatif des caractéristiques techniques de la cellule d'observation "2 fenêtres" de chez T.O.P. Industrie.

Pression	0 à 700 bars
Volume	10 cm ³
Hauteur	65 mm
Diamètre	14 mm
Diamètre des fenêtres	6 mm
Température maximal	250°C

Les conditions de température et de pression de la cellule d'observation sont suffisantes pour pouvoir caractériser la fusion du polyamide qui se situe aux alentours de $T_m = 185^\circ\text{C}$. Néanmoins, comme on peut le constater sur la Figure II.XV, un isolement de la cellule a été nécessaire car la perte de chaleur ne permettait pas de monter à une température supérieure à 175°C . La perte thermique des conduites en cuivre, entre le bain thermostaté ($\sim 200^\circ\text{C}$) et la cellule, était donc estimée à environ 25°C . Un tube en aluminium flexible rempli de laine de quartz est venu recouvrir les tubes d'alimentation de la double enveloppe. La cellule a également été isolée à l'aide de laine de quartz, notamment sur la partie inférieure qui créait un point de froid avec l'élévateur. Grâce à ce dispositif, le gain thermique a été de 20°C et une mesure jusqu'à 195°C a été possible.

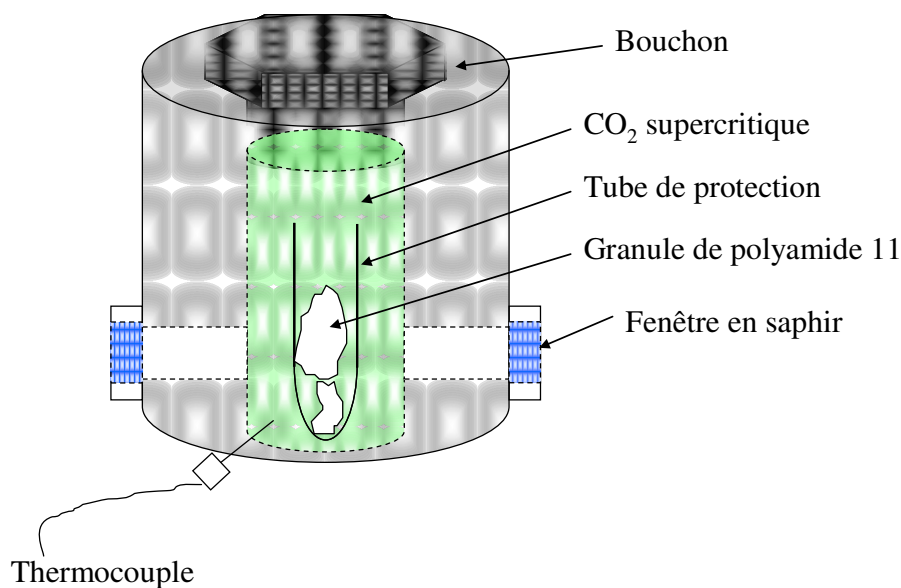


Figure II.XVII : Cellule d'observation "2 fenêtres" de chez T.O.P. Industrie.

Nota : Afin d'éviter tout bouchage de la cellule ainsi qu'un nettoyage compliqué, l'option d'un tube en verre à poser à l'intérieur a été choisie. Ainsi le polymère fond dans le tube en verre qui est ensuite retiré de la cellule et nettoyé séparément.

II.II Protocole expérimental

Afin d'avoir la meilleure reproductibilité possible et une cohérence au niveau des résultats, le protocole, décrit ci-dessous, joue un rôle majeur. Ce protocole se déroule en trois étapes.

II.II.i Première étape : mise en place du dispositif :

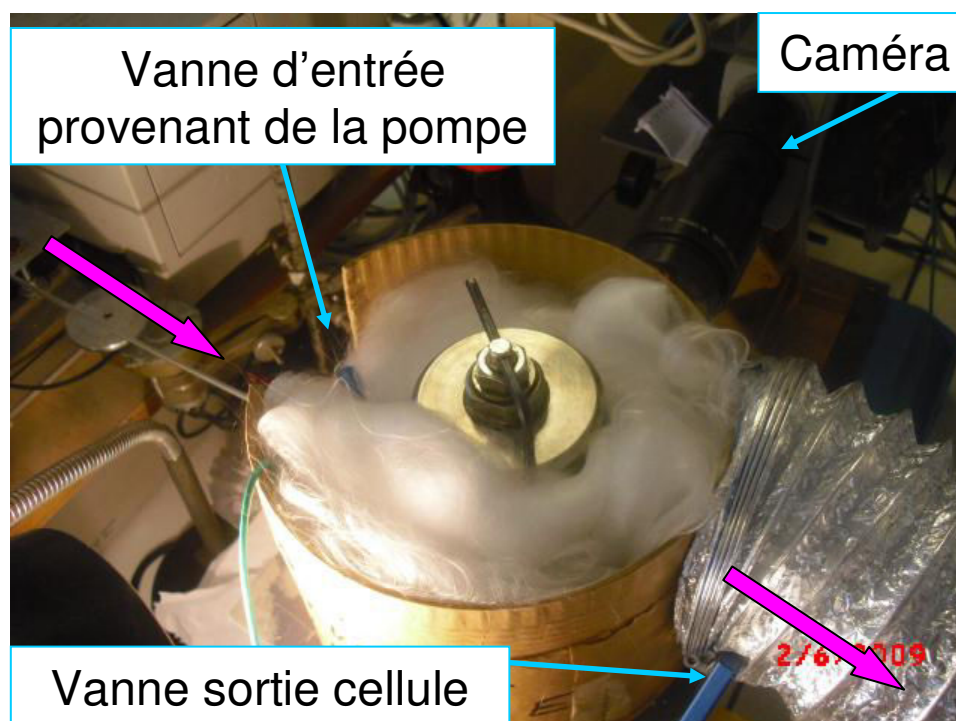
La cellule est tout d'abord à température ambiante. A défaut de pouvoir faire un balayage d'azote indispensable pour inerte la cellule et ainsi retirer l'air ambiant impliquant oxygène et humidité, le CO₂, directement connecté à la cellule, a été utilisé. Une fois la cellule inertée, le tube en verre contenant le polyamide séché est placé dans la cellule. L'inertage est maintenu constant par balayage constant du CO₂. Puis la cellule est fermée hermétiquement à l'aide du bouchon inox.

II.II.ii Deuxième étape : mise en condition du polymère avant mesure de la température de fusion :

On se place tout d'abord à la température (inférieure au point de fusion) à laquelle on souhaite que le CO₂ diffuse dans le polymère. Ensuite de manière à observer l'impact du CO₂ supercritique sur le point de fusion, le polymère est laissé en présence de celui-ci pendant un temps t fixé préalablement.

II.II.iii Dernière étape : Mesure du point de fusion et enregistrement

Le bain thermostaté permet de réaliser une rampe de température. Celle-ci est effectuée progressivement à raison d'environ 1°C/min jusqu'à 195°C (supérieure à T_m). La température est relevée par l'opérateur et corrélée au temps écoulé sur la vidéo. Cela permet d'établir une correspondance entre la vidéo et la température de fusion.



III Mesure de la masse moléculaire du PA11.

La masse moléculaire d'un polymère joue un rôle important sur ses propriétés physiques. En général, on désire avoir une masse moléculaire faible de manière à pouvoir le mettre en forme aisément d'une part, et, d'autre part, on désire avoir une masse moléculaire élevée de manière à répondre à des sollicitations mécaniques élevées. Le compromis à trouver entre propriétés mécaniques et mise en œuvre est un élément clé de la formulation de poudres calibrées.

Dans le Chapitre I:II, on a souligné l'excellente résistance chimique du PA11 et par conséquent sa faible solubilité à de nombreux solvants. C'est pourquoi les méthodes de détermination de la masse moléculaire sont délicates. Deux méthodes distinctes sont proposées : la GPC et le dosage potentiométrique.

III.I La GPC

La GPC (Gel Permeation Chromatography) est également appelée chromatographie d'exclusion stérique. Cette chromatographie en phase liquide permet de déterminer la distribution des volumes hydrodynamiques d'un polymère (volume de la pelote en solution) par tamisage moléculaire. La séparation se fait par utilisation de matériaux poreux calibrés. La méthode GPC utilisée pour le PA11 est décrite dans la publication de S. Laun et al. (Laun et al. 2008). Les résultats obtenus sont calculés en équivalence PMMA (polyméthacrylate). Les conditions expérimentales sont détaillées dans le tableau suivant.

Tableau II-5 : Résumé des conditions opératoires pour la méthode de GPC

Appareillage	Waters Alliance 2695 instrument
Solvant	HFiP stabilisé avec 0,05 M de trifluoroacétate de potassium (KTFA)
Débit	1 mL/minute
Température des colonnes	40°C
Deux colonnes PSS	PFG 1000Å et PFG 100Å

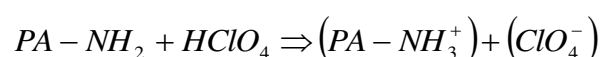
Concentration des échantillons	1g/L
Volume d'injection	100mL
Détection réfractométrique	A 40°C
Etalonnage PMMA de	1 900 000 à 402 g.mol ⁻¹

Cette méthode est utilisée pour déterminer la courbe de distribution de masse molaire uniquement pour le PA11 BMFO. En ce qui concerne les autres PA11, ils ont des bouts de chaînes diCOOH ou mono NH₂. Pour rappel ces limiteurs de chaînes servent dans la réaction de polycondensation à bloquer la polymérisation. Il suffit alors de doser les fonctions des groupements terminaux (amine ou acide) pour déterminer la masse moléculaire en nombre M_n . Les méthodes de dosages sont succinctement décrites ci-dessous.

III.II Le dosage potentiométrique

III.II.i Dosages des fonctions amides

Le dosage des groupements terminaux NH₂ se fait par de l'acide perchlorique dans de l'acide acétique. Le PA11 est mis en milieu solvant de phénol + chloroforme.

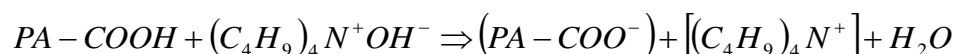


Le mode opératoire est le suivant :

1. Calibrage de l'électrode de potentiométrie par des solutions tampons.
2. Etalonnage du HClO₄ par mesure du titre à 0,01N et 0,02N.
3. Mise en condition des échantillons de PA11 : phénol + chloroforme chauffé.
4. Titrage des échantillons préparés par le HClO₄
5. Titrage d'un blanc (phénol + chloroforme seul)

III.II.ii Dosages des fonctions acides.

Le dosage des groupements terminaux COOH se fait par du tétra-n-butylamonium hydroxyde (TBAOH) en solution alcoolique. La réaction du dosage est la suivante et se déroule en milieu solvant TBAOH :



Le mode opératoire est le suivant :

1. Calibrage de l'électrode de potentiométrie par des solutions tampons.
2. Etalonnage du TBAOH par mesure du titre à 0,01N et 0,02N.
3. Mise en condition des échantillons de PA11 : alcool benzylique chauffé.
4. Titrage des échantillons préparés à l'aide du TBAOH
5. Titrage d'un blanc (alcool benzylique seul)

En conclusion, au vu de l'importance de ces données et du niveau d'expérience d'ARKEMA à ce sujet, les méthodes de potentiométries ainsi que de GPC sur les PA11 ont été effectuées chez ARKEMA. L'Annexe 2 montre les méthodes de dosage des fonctions amines et acides données par ARKEMA.

Chapitre III: Le PA 11 à l'état fondu

« S'avoir s'étonner à propos est le premier pas fait sur la route de la découverte »

Louis Pasteur (1822→1895)

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est la compréhension des propriétés rhéologiques du PA11 sans plastifiant. Quel est l'impact des liaisons hydrogènes sur la viscosité ? De quel ordre est l'impact de la température ? A quel niveau se situe le point d'enchevêtrement critique ? Cette étape est nécessaire pour pouvoir connaître le polymère et interpréter les résultats lorsqu'il sera en présence de pression de vapeur d'eau ou de CO₂ supercritique. Quelques études ont déjà été effectuées sur le PA11 à l'état fondu, cependant la cellule de rhéologie développée au GEMICO va pouvoir apporter des informations complémentaires. Tous ces résultats sont essentiels afin d'anticiper le comportement du PA11 à l'état fondu et, notamment, en sortie d'extrusion. En effet, l'importance de la viscosité lors du passage du polymère dans la buse n'est pas à démontrer ici, mais sa caractérisation est indispensable pour l'optimisation du procédé de manière à contrôler la palette de possibilités du produit final désiré.

II Viscosité du PA11

II.I Caractérisation du polyamide 11 : loi de Newton

L'objectif premier est d'observer le comportement de la viscosité en fonction de la contrainte imposée par le rhéomètre. Il existe deux comportements majeurs appelés newtonien et non-newtonien.

Un produit newtonien se caractérise par un rhéogramme linéaire impliquant une contrainte proportionnelle à la vitesse de cisaillement (un rhéogramme représente $\sigma = f(\dot{\gamma})$). La viscosité est, alors, indépendante de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte imposée.

Au contraire, un produit ayant un comportement non-newtonien implique une variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement ou la contrainte car la proportionnalité entre ces deux grandeurs n'est plus vraie. Dans le cas où le polymère présente un comportement non-newtonien il existe plusieurs comportements différents : rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou fluide à seuil.

Le schéma qui suit montre ces différents comportements.

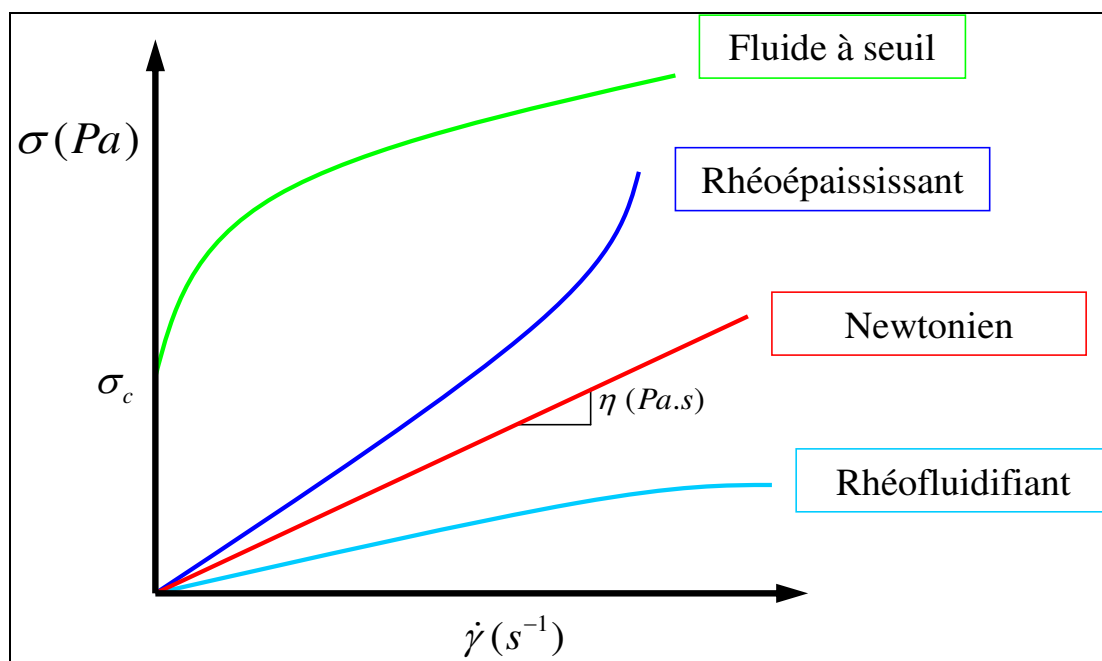


Figure III.I : rhéogramme des comportements rhéologiques possibles

Afin de connaître le comportement du polymère fondu étudié, la première mesure sur le PA11 a été réalisée via un balayage en contrainte. Le rhéogramme en résultant est présenté et analysé ci-dessous.

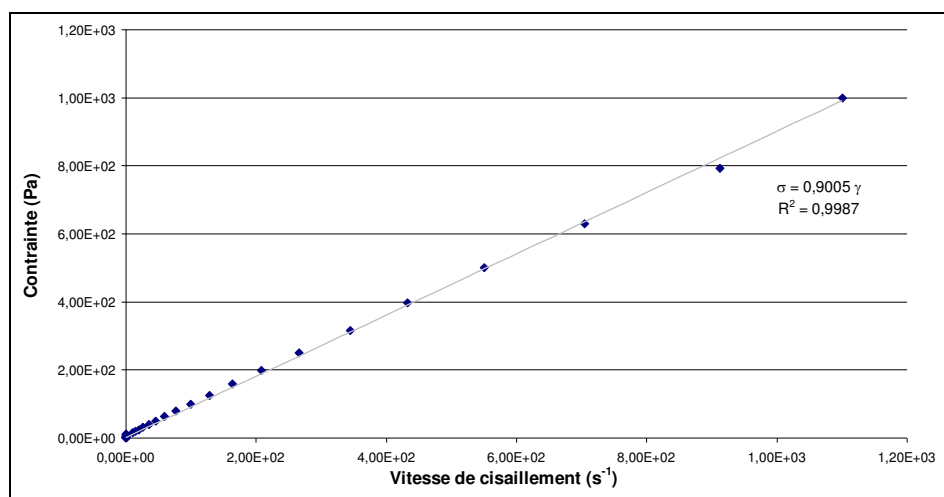


Figure III.II : Rhéogramme du polyamide 11 di COOH 5000 à 240°C préalablement séché pendant 10h à 80°C sous vide

On constate que le PA11 a un comportement newtonien à 240°C dans une gamme de contrainte de 1 à 1000 Pa. Cependant, ce rhéogramme ne permet pas d'identifier les divergences observées à faible contrainte. De façon à remédier à ce problème, on peut analyser le comportement rhéologique d'une autre manière en représentant la viscosité en fonction de la contrainte imposée ou de la vitesse de cisaillement.

Ainsi la Figure III.III montre les valeurs de viscosité aux faibles contraintes.

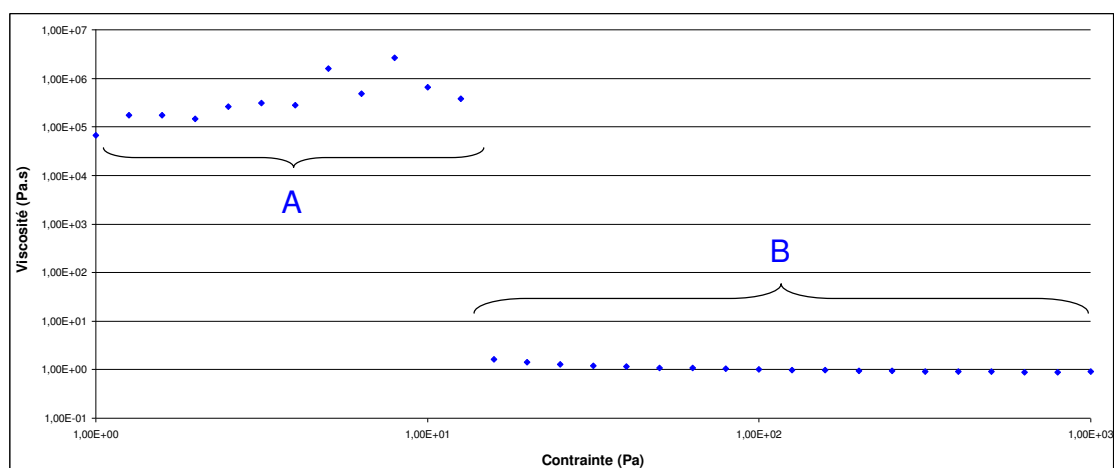


Figure III.III : Mesure de la viscosité en fonction de la contrainte du polyamide 11 di COOH 5000 à 240°C préalablement séché pendant 10h à 80°C sous vide

Ce résultat met en évidence deux parties distinctes : une partie A située entre 1 et 15 Pa et une partie B comprise entre 15 et 1000 Pa.

Les valeurs de viscosité de la partie A, aux alentours de 10⁵-10⁶ Pa.s, sont erronées. Dans cette zone, les forces de friction induites par les paliers en saphir sont très supérieures aux forces visqueuses et ne peuvent pas être corrigées efficacement via la procédure de calibrage décrite au Chapitre II:I.II.i.

La partie B correspond à une valeur de viscosité constante correspondant au plateau newtonien du PA11 diCOOH 5000 à 240°C.

On a donc la loi de Newton suivante applicable pour ce polymère :

$$\text{Équation III-1 : } \quad \sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Comparons le polypropylène (PP) semi-cristallin avec le PA11 diCOOH 5000 à 240°C. Tout d'abord le point de fusion du PP isotactique est d'environ 160°C pour une entre $M_n=5000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w=12000 \text{ g.mol}^{-1}$ (données SIGMA jointes en **Annexe 3**). Ce point de fusion est inférieur à celui du PA11 en raison, notamment, de la présence des liaisons H dans celui-ci.

La viscosité du polypropylène pour une masse moléculaire en nombre identique (5000) est de 0,6 Pa.s à 190°C (soit $\sim 30^\circ\text{C}$ au dessus de T_m). Or celle du PA11 diCOOH 5000 est de 1,2 Pa.s à 230°C (soit $\sim 40^\circ\text{C}$ au dessus de T_m). On constate donc que la viscosité est doublée pour un écart quasi identique au-delà du point de fusion. De plus, il est connu que la viscosité diminue avec la température, donc pour une même température (230°C par exemple) l'écart de viscosité sera accentué. On en conclut donc que les interactions intermoléculaires vues dans le Chapitre I:II au sujet du PA11 jouent un rôle majeur dans la viscosité élevée du PA11.

Enfin, une caractéristique de la cellule sous pression est à relever. La possibilité d'effectuer ces expérimentations avec une géométrie classique comporte des risques que la nouvelle cellule permet d'éviter. En effet, l'étude de S. Acierno et P. Van Puyvelde (Acierno & Puyvelde 2005), utilise un rhéomètre SR-200 à contrainte imposée de Rheometric Scientific avec une géométrie plan/plan et un simple balayage d'azote pour mesurer la viscosité du PA11 et l'effet de la teneur en eau contenue initialement dans le produit.

Cette publication montre la viscosité complexe en fonction du temps et la tendance de cette courbe est présentée ci-dessous.

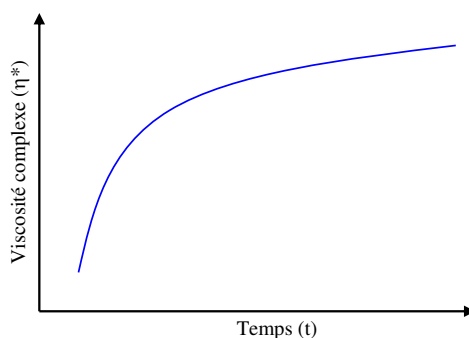


Figure III.IV : Tendance de la viscosité complexe en fonction du temps présentée par S. Acierno et P. Van Puyvelde

Cette croissance de la viscosité avec le temps est expliquée par une réaction réversible de post-polycondensation. La constante thermodynamique définissant l'équilibre pour obtenir un poids moléculaire donné est modifiée avec la présence d'un résidu d'eau dans le PA11. Lorsque la quantité d'eau est inférieure à celle prédite par cette constante de réaction alors il y aura augmentation du poids moléculaire par polycondensation, entraînant une augmentation de viscosité. A l'inverse, si la quantité est inférieure, il y aura hydrolyse impliquant une dépolymérisation et une diminution de la viscosité.

L'observation des valeurs initiales de viscosité révèle une viscosité moins élevée pour les produits les moins secs. Ceci est expliqué par la plastification qui diminue la viscosité en présence d'eau. Le Chapitre IV: expliquera ces phénomènes.

Enfin, il démontre que la cinétique est plus rapide lorsque le produit est plus sec et lorsque la température est augmentée.

L'impact de la teneur en eau initiale semble clair, cependant une autre explication pourrait être avancée pour ces résultats. Lorsque le polymère approche du point de fusion, les chaînes de polymère ont une plus grande mobilité et la température (supérieure à T_m du PA11) est bien supérieure au point d'ébullition de l'eau. Ce mécanisme favorise donc le séchage de l'échantillon et donc l'augmentation de la viscosité au cours du temps.

C'est lors de cette étape que la cellule sous pression joue un rôle majeur. Si la mesure se fait dans une enceinte hermétique, l'équilibre thermodynamique entre cette eau évacuée du polymère et l'espace de tête sera atteint. Cet équilibre signifie la stabilisation de la masse moléculaire et par conséquent celle de la viscosité.

A contrario, un balayage d'azote maintenu lors de l'expérience empêcherait d'atteindre l'équilibre thermodynamique et amplifierait le séchage. En conséquence le PA11 suivrait alors une phase de polymérisation.

G. Odian montre dans le livre (Odian & Franta 1994) que le degré de polymérisation en nombre pour une polycondensation autocatalysée est :

$$\text{Équation III-2:} \quad \bar{X}_n^2 = 1 + 2 \cdot [M]_0^2 \cdot k \cdot t$$

Avec \bar{X}_n : degré de polymérisation en nombre, $[M]_0$: le nombre total de molécules de monomères présentes initialement, k : une constante de vitesse et t : le temps.

On obtient la tendance suivante :

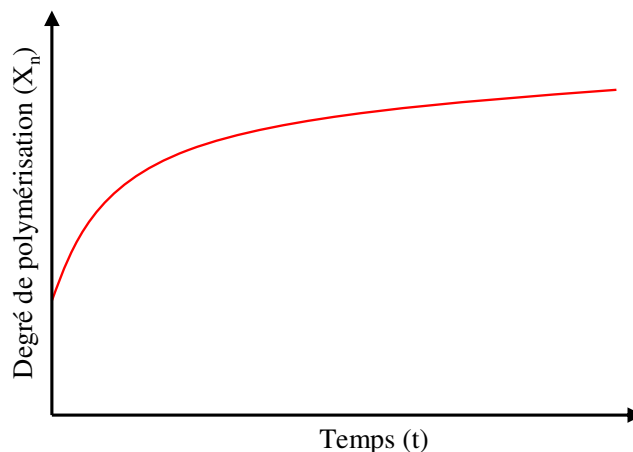


Figure III.V : tendance du degré de polymérisation en fonction du temps

On observe bien une tendance identique entre la Figure III.IV et la Figure III.V.

Au final, la publication indique que l'évolution de la viscosité devrait durer pendant 30min, or la mesure faite avec la cellule sous pression met en évidence le plateau newtonien du polymère immédiatement après le départ de la mesure lorsque la température est constante.

Ce constat montre l'intérêt de la cellule sous pression pour connaître la véritable viscosité à partir du moment où le produit est fondu avec une teneur en eau initiale proche de 0,05%wt, déterminée par ARKEMA après séchage sous vide à 80°C pendant 8h.

Cette première caractéristique a permis de situer le PA11 par rapport aux autres polymères et l'impact des liaisons hydrogènes sur la viscosité. Le prochain paragraphe va montrer l'influence de la température sur la viscosité et confirmer l'importance des liaisons hydrogènes.

III Effet de la température sur la viscosité du PA11

III.I Loi de type Arrhénius

Maintenant que le caractère newtonien est démontré, des mesures avec un balayage en température ont été effectuées. Un temps d'équilibre thermique de 15min est respecté à chaque augmentation de la température pour atteindre une température uniforme dans tout l'échantillon. Le balayage en température s'effectue sur un même échantillon de PA11 (non renouvelé pour l'expérience).

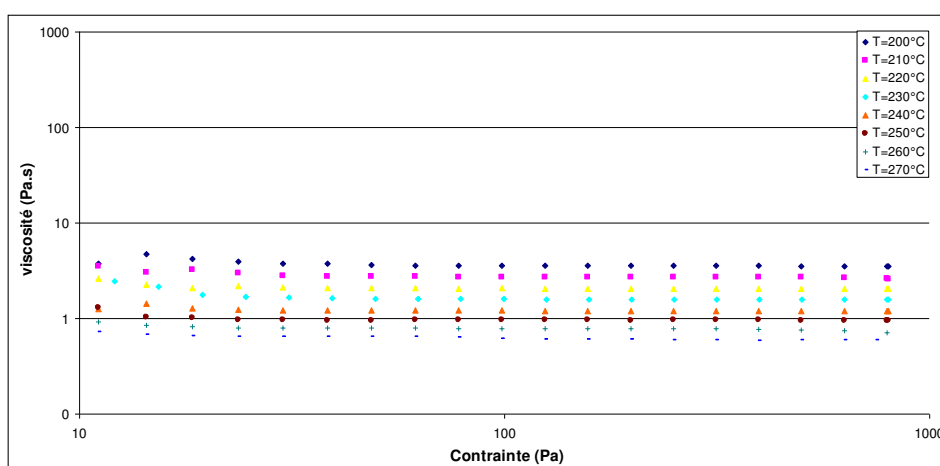


Figure III.VI : Viscosité du PA 11 diCOOH 6000 avec balayage en température (200°C à 270°C) après séchage

Ce graphique montre la diminution, classique, de la viscosité avec la température. Lorsqu'il y a augmentation de la température, l'agitation thermique croît ainsi que le mouvement brownien des chaînes et les interactions entre chaînes diminuent. Le volume libre entre les chaînes de polymère devient alors plus important, ce qui facilite la mobilité des chaînes de polymères et donc la diminution de la viscosité. On constate d'ailleurs dans l'expression de la fraction de volume libre f_v donnée dans l'encadré ci-dessous. Lorsque la pression P et la masse moléculaire M sont fixes, on a f_v qui augmente avec T .

Définition : le volume libre

Le concept de volume libre est introduit pour un liquide ou un polymère. Il représente les trous ou les sites inoccupés de la taille d'une molécule jusqu'à celle du monomère.

Théorie du volume libre :

L'idée majeure de cette théorie est la présence de trous ou de sites inoccupés même à la température de 0K dans les cristaux. Tout mouvement d'atome est alors expliqué par le réarrangement des chaînes macromoléculaires via un mécanisme de diffusion des molécules. Ce volume se redistribue constamment de manière à laisser la possibilité à d'autres molécules d'effectuer un saut dans l'espace libre le plus proche. Il peut être représenté comme la différence entre le volume spécifique du polymère v et le volume réellement occupé par le polymère v_0 (compacité).

Soit : $v_f = v - v_0$

On peut également en déduire la fraction de volume libre : $f_f = \frac{v_f}{v}$

En règle générale, le volume libre est fonction de la température et de la rigidité des macromolécules de polymère. Cette rigidité est par ailleurs reliée à l'interaction entre chaînes voisines ce qui permet de définir la fraction de volume libre par :

$$f_f = \frac{v_f}{v} = \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{E_0 + \left(\frac{P \cdot M}{\rho} \right)} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température (K), E_0 l'énergie d'activation que doit franchir la molécule pour diffuser (elle peut être assimilée à une énergie d'activation en écoulement spécifique au volume libre), M la masse molaire, ρ la densité et P la pression.

Doolittle a montré expérimentalement que la viscosité est fonction de ce volume libre :

$$\eta = A \cdot \exp \left[\frac{B}{f_v} \right]$$

A noter que cette modélisation de la viscosité basée sur la notion de volume libre et la diffusion de molécule a été proposée par Allal et al. pour des fluides newtonien ayant des molécules linéaires (Allal et al. 2001).

L'utilisation de la loi d'Andrade-Eyring (Macosko 1994) peut être utilisée pour modéliser l'évolution de la viscosité avec la température. Il s'agit d'une loi de type Arrhénius appliquée à la viscosité.

$$\text{Équation III-3 : } \eta = A \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]$$

Avec η la viscosité à l'état fondu (Pa.s), A une constante (Pa.s), E_a l'énergie d'activation d'écoulement (J.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) et T la température (K).

Cette équation est basée sur l'hypothèse qu'une petite molécule peut se mouvoir ou sauter dans un trou ou un site inoccupé. L'énergie d'activation d'écoulement caractérise la barrière énergétique à dépasser pour que la chaîne de polymère se déplace dans l'espace libre possible. En général, pour de petites molécules liquides cette énergie d'activation est comprise entre 35 et 100 kJ.mol⁻¹. Au final, E_a définit la sensibilité à la température du polymère.

Remarque: cette théorie d'Andrade-Eyring est sensiblement différente de celle du volume libre proposé par Doolittle. Dans ce dernier cas, il faut fournir une énergie de manière à pouvoir débloquent la molécule de ces voisines pour quelle puisse ainsi se mouvoir dans le trou le plus proche. Dans le cas du volume libre, il s'agit de créer un espace plus grand autour de la particule et notamment en bout de chaîne facilitant ainsi la mobilité moléculaire entre chaînes.

Pour trouver l'énergie d'activation d'écoulement, il suffit de passer l'Équation III-3 en logarithme népérien (ou naturel). On obtient :

$$\text{Équation III-4:} \quad \ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Il suffit alors de tracer $\ln \eta = f(1/T)$ pour obtenir une droite avec un coefficient directeur proportionnel à l'énergie d'activation :

$$\text{Équation III-5:} \quad E_a = R \cdot \frac{d \ln \eta}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

Grâce aux valeurs présentées par la Figure III.VI récapitulées dans le tableau ci-dessous, on peut déterminer les valeurs de viscosité newtonienne du PA11 pour chaque température imposée et ainsi obtenir la loi de type Arrhénius représenté en Figure III.VII.

Tableau III-1 : tableau récapitulatif des viscosités et leurs incertitudes du PA11 diCOOH 6000 après séchage en fonction de la température

Température (°C)	Viscosité (Pa.s)	Ecart type
200°C	3,57	3,54%
210°C	2,72	3,10%
220°C	2,07	3,87%
230°C	1,59	1,96%
240°C	1,22	3,01%
250°C	0,97	1,23%
260°C	0,77	2,99%
270°C	0,59	6,23%

A noter : Dans ce tableau, la moyenne est effectuée sur les points décrivant le plateau newtonien aller-retour d'un même échantillon. L'écart type est calculé également sur ces points aller-retours et se situe aux alentours de 5%. Par conséquent, la précision du plateau newtonien, liée à la précision de mesure est d'environ 5%.

D'autre part, l'incertitude a été également calculée via des tests de reproductibilité. Si on prend le PA11 diCOOH 5000, pour exemple, on remarque que cette incertitude est inférieure à 5% pour une répétition de 5 échantillons renouvelés en suivant le même protocole (Résultats montrés pour le PA11 diCOOH car il présente le plus de répétition effectuée, cf. en **Annexe 4**). Ce résultat montre la cohérence du protocole et la précision de la nouvelle cellule sous pression.

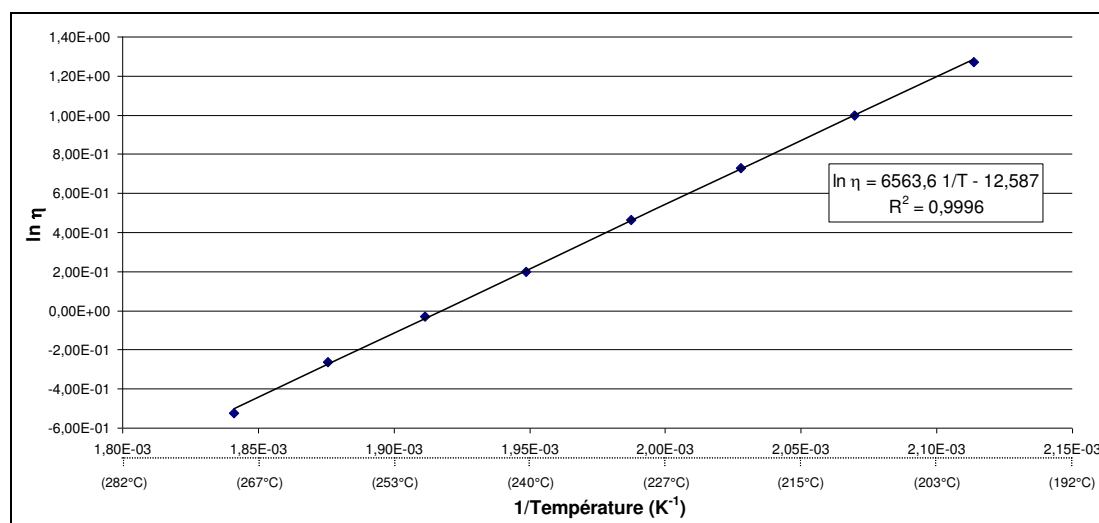


Figure III.VII : Loi de type Arrhénius pour le PA11 diCOOH 6000 entre 200°C et 270°C.

On s'aperçoit que la modélisation de la loi de type Arrhénius s'ajuste parfaitement même au voisinage du point de fusion du polymère (T_m). De ce fait, il n'est pas nécessaire d'employer une autre méthode telle que celle de William, Landel and Ferry (WLF) permettant de modéliser l'évolution de la viscosité avec la température à l'approche du point de transition vitreuse pour les polymères amorphes.

On obtient, par la méthode citée ci-dessus, une énergie d'activation d'écoulement pour le PA11 diCOOH 6000 de 54,6 kJ.mol⁻¹.

Il est intéressant de comparer cette valeur à celles de différents polymères proposés par la littérature et notamment par Mendelson en 1969 (Mendelson 1969).

Kumar (Kumar 1980) en présente un tableau synthétique. Elles sont présentées ci-dessous avec les énergies d'activation converties en kJ.mol⁻¹ (1 joule = 2,3901 10⁻⁴ kcal).

Tableau III-2 : Exemple d'énergie d'activation d'écoulement (tableau récapitulé par Kumar de Mendelson)

Polymère	Ea en kJ.mol ⁻¹
Polyéthylène linéaire	29,3
Polypropylène	46,0
Polyéthylène branché	50,2
Polyisobutylène	50,2
Styrène butadiène rubber	87,9
Polystyrène	96,2
Poly(vinyle butyrale)	108,8
Cellule acétate	292,9

D'un point de vue stérique, la structure du polyamide se rapproche du polypropylène. Toutefois, les interactions intermoléculaires existantes dans le PA expliquent la valeur un peu plus élevée de l'énergie d'activation d'écoulement.

Une publication sur la rhéologie des nylons fondus (Khanna et al. 1996) évalue l'énergie d'activation d'écoulement du PA6 aux environs de 67 kJ.mol⁻¹ au plateau newtonien. Elle fait également état du fait que l'énergie d'activation d'écoulement varie en fonction de la vitesse de cisaillement lorsque la mesure de viscosité est faite en dehors du plateau newtonien.

D'autres paramètres peuvent influencer E_a comme le degré de polymérisation ou les bouts de chaînes. De manière à mettre en évidence ce phénomène le tableau ci-dessous compare les différentes énergies d'activation d'écoulement en fonction du degré de polymérisation.

Tableau III-3 : résultat des énergies d'activation pour l'ensemble des degrés de polymérisation

Polymère	DP	Ea en kJ.mol ⁻¹
PA11 Mono NH ₂ 2500	14	34,3
PA11 diCOOH 5000	26	52,6
PA11 diCOOH 6000	33	54,6
PA11 diCOOH 8000	44	52,8
PA11 diCOOH 9000	49	62,6
PA11 diCOOH 10000	55	59,7
PA11 diCOOH 11000	60	59,8
PA11 diCOOH 12000	66	63,7
PA11 BMFO	86	77,8

Il est important de distinguer trois parties correspondant chacune à un bout de chaîne différent.

Une évolution de l'énergie d'activation d'écoulement avec le degré de polymérisation aurait pu être attendue car plus la chaîne sera longue plus le bout de chaîne nécessitera de l'énergie pour aller dans l'espace libre le plus proche. Néanmoins, il semble que ce soit la combinaison entre l'interaction des bouts de chaînes et la longueur de celle-ci qui modifie E_a .

Le modèle de reptation [encadré ci-dessous] proposé par P.G. De Gennes en 1971 explique la dynamique des chaînes de polymères enchevêtrés en s'appuyant sur la notion de tube. Même s'elle ne tient pas compte des interactions entre bouts de chaîne, cette théorie permet de comprendre le lien entre les bouts de chaînes et leurs mobilités.

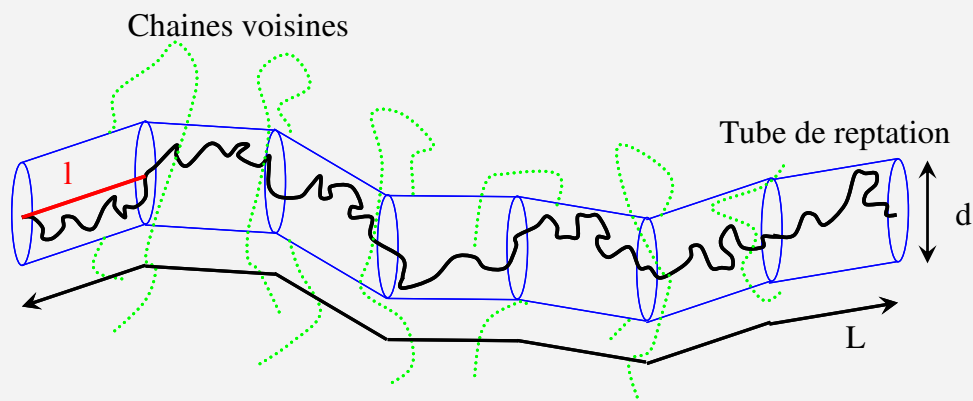
Le modèle de Reptation

Ce modèle est applicable aux polymères fondus situés dans une matrice où la mobilité d'une chaîne est entravée en raison de la présence de chaînes environnantes. La contrainte topologique créée par l'interaction entre deux chaînes forme alors un enchevêtrement. On appelle alors M_e la masse moyenne d'enchevêtrement entre chacun de ces nœuds. Lorsque la masse moléculaire du polymère se situe en dessous de cette masse d'enchevêtrement alors les chaînes se relaxeront suivant le processus de Rouse (voir encadré suivant). Au delà de M_e , le coût entropique nécessaire à la création d'une boucle de la chaîne et le retour vers une pelote stable de Rouse est trop grand, la chaîne réagit alors comme si elle était confinée à l'intérieur d'un tube fictif. Les points d'enchevêtrement avec les autres molécules vont définir le diamètre moyen du tube (d) où la chaîne pourra se mouvoir et la longueur de ce tube (L) sera proportionnelle au nombre d'enchevêtrement par chaîne.

Soit

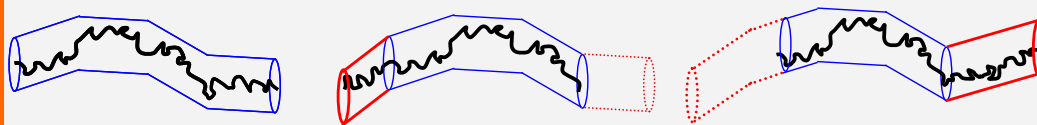
$$L = N \cdot l = \left(\frac{M}{M_e} \right) \cdot l$$

Avec L : longueur totale de la chaîne, N : nombre de segment par chaîne, l : longueur entre enchevêtrement, M la masse du polymère et M_e sa masse d'enchevêtrement.



Lorsque la chaîne va se relaxer, le tube de reptation va se renouveler dans le temps. Cette théorie a été développée par P.G. De Gennes. Cependant ce changement de tube s'opère sur un temps long et commence avec la création d'une extrémité (dont l'orientation est aléatoire) impliquant dans le même temps la suppression de l'autre extrémité. Une fois le tube initial entièrement supprimé, la mémoire de déformation est alors annihilée et la contrainte de déformation est complètement relaxée (comme décrit par le schéma ci-dessous). A noter qu'aux temps courts la chaîne de polymère se limite à

un déplacement dans le tube.



L'approche de P.G. Gennes se base sur le principe de diffusion d'un segment de tube autour de la chaîne fixe, principe considéré comme l'équivalent de la diffusion d'un segment de chaîne le long de l'axe du tube. Grâce à la résolution de l'équation de diffusion, on détermine le coefficient de diffusion du tube comme :

$$D = \frac{k_b \cdot T}{n_e \cdot \zeta_0}$$

Avec n_e ($=M/M_e$) : le nombre d'enchevêtrement, ζ_0 : le coefficient de friction d'un monomère, T : la température et k_b : la constante de Boltzmann.

Pour que la chaîne soit complètement relaxée il faut qu'elle parcoure la longueur du tube soit sa longueur initiale L . Par conséquent le temps de reptation correspond à :

$$\tau_{rept} \propto \frac{L^2}{D}$$

Or comme on l'a vu ci-dessus L et D sont respectivement proportionnels à M et à M^{-1} donc :

$$\tau_{rept} \propto n_e^3 \propto M^3$$

Or la viscosité newtonienne est proportionnelle au temps de relaxation au module de relaxation près on a en théorie :

$$\eta \propto M^3$$

Ce résultat théorique diffère de la réalité puisque le coefficient du poids moléculaire empirique est de 3,4 pour un polymère linéaire. Le détail de cette loi empirique de Fox, Gratch et Loshaek est présentée dans le paragraphe suivant Chapitre III:IV. A ce sujet, P.G. De Gennes précise que la discussion démontrée ci-dessus inclut uniquement la contrainte d'une chaîne et non pas l'ensemble des contraintes inter-chaîne.

Le modèle de P.G. De Gennes propose donc que la mobilité des chaînes de polymères à d'abord pour origine la désorientation des bouts de chaînes. En appliquant cette hypothèse au

Tableau III-3, l'évolution de l'énergie d'activation peut être corrélée à la nature du bout de chaîne du polyamide. En effet on remarque que :

- Pour des bouts de chaîne identique (diCOOH), E_a varie peu lorsque l'on se situe à $M < M_c$, puis un saut s'effectue à M_c et ensuite E_a reste à nouveau proche pour $M > M_c$ ($M_c \approx 8000 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminée dans le Chapitre III:IV). La mobilité des molécules étant plus limitée au passage de M_c alors l'énergie à fournir est nécessairement plus importante pour qu'une molécule effectue un saut dans le trou le plus proche.
- Les bouts de chaîne ajoutés ont la possibilité de créer soit des liaisons intermoléculaires entre eux soit d'interagir avec les groupements du polyamide. A noter que la liaison $-\text{COOH} \cdots \text{COOH}-$ est très forte (présentée ci-dessous).

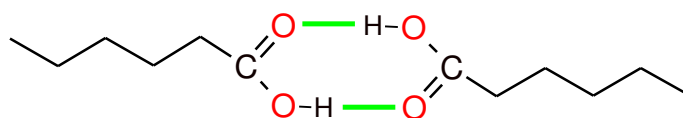


Figure III.VIII : Liaisons hydrogènes intermoléculaires entre deux groupements carboxyliques.

En conclusion, la sensibilité à la température de l'ensemble des PA11 dépend fortement des bouts de chaînes et la contribution de la longueur est plus dépendante du degré de liberté engendré entre la transition enchevêtrée et non enchevêtrée.

Afin de compléter et élargir la compréhension de l'impact des liaisons hydrogènes dans le polyamide, le chapitre suivant va présenter l'influence de la masse moléculaire sur la viscosité.

Les courbes de balayage en contrainte couplées avec le balayage en température ainsi que les tableaux récapitulatifs des viscosités et les courbes montrant les lois de type Arrhénius, pour tous les degrés de polymérisation, sont présentées en **Annexe 5**.

IV Effet de la masse moléculaire sur la viscosité du PA11

L'observation de l'influence de la masse moléculaire sur la viscosité de polymères linéaires a été entreprise de façon théorique par Bueche, puis l'approche empirique a été faite par Fox, Gratch et Loshaek en 1956 (Kumar 1980). La relation entre la viscosité newtonienne et la masse moléculaire montre une cassure lors du passage à une masse critique. La validité de la théorie initiale de Bueche est basée sur des polymères monodisperses et en 1968 Berry et Fox ont étudié principalement les homopolymères linéaires. L'évolution de la viscosité η avec la masse moléculaire M prédite par cette théorie est la suivante :

$$\eta = K \cdot M^\alpha \text{ avec } \begin{cases} \alpha = 1 \text{ à } 2,5 & \text{si } M < M_c \\ \alpha = 3,4 & \text{si } M > M_c \end{cases}$$

Avec η la viscosité (Pa.s), K une constante, M masse moléculaire (g.mol^{-1}) et M_c le poids moléculaire critique d'enchevêtrement (g.mol^{-1}).

La masse molaire critique d'enchevêtrement correspond à l'apparition d'enchevêtrements entre les chaînes de polymères. Il s'agit d'une force intermoléculaire supplémentaire qui s'opposera au mouvement et augmentera la friction entre les chaînes macromoléculaires. On peut poser :

$$M_c \approx 2 \cdot M_e$$

Avec M_e la masse moyenne entre chaque enchevêtrements.

En général, la masse moléculaire critique se situe entre 1000 et 10000 g.mol^{-1} . Lorsque la masse moléculaire se trouve en dessous de M_c alors les chaînes macromoléculaires se relaxent grâce au processus de Rouse. Au delà de ce point, les macromolécules ont tendance à se relaxer par un phénomène de reptation et de fluctuations.

Le modèle de Rouse

Il s'agit de la modélisation dynamique des chaînes non enchevêtrées proposée par Rouse qui vise à expliquer le comportement des polymères fondus en dessous de M_c . Les chaînes polymères sont assimilées à des successions de billes reliées par des ressorts. Le phénomène viscoélastique rencontré par les polymères fondus est caractérisé, premièrement, par le mouvement des billes générant un frottement visqueux. Ces forces de frottement hydrodynamique avec le solvant tendent à étirer le polymère dans le sens de l'écoulement. Puis l'agitation thermique produit une force supplémentaire qui va s'opposer aux forces visqueuses et désorganisera chaîne. Enfin les forces de rappel ramèneront la chaîne sous forme de pelote stable créée par la partie élastique des ressorts.

En faisant le bilan de ces forces, on obtient une équation du type Maxwell généralisée permettant de définir le module et le temps le plus long de relaxation du polymère fondu et finalement la viscosité limite de celui-ci :

$$\tau_1 = \zeta_0 \frac{n^2 \cdot b^2}{3 \cdot \pi^2 \cdot k_b \cdot T}$$

Avec τ_1 : temps de relaxation le plus long, ζ_0 : coefficient de friction d'un monomère, n : le nombre de monomère, b : la longueur du monomère, T : la température et k_b : la constante de Boltzmann.

Ce temps de relaxation correspond à la diffusion du centre de gravité de la chaîne macromoléculaire. Et au final on peut conclure sur la viscosité limite qui est proportionnelle à la masse moléculaire du monomère :

$$\eta_0 = \rho \frac{n^2 \cdot \zeta \cdot N_a}{36 \cdot m_0^2}$$

Si on passe l'équation au logarithme décimal on peut alors déterminer le coefficient de masse moléculaire α pour chaque polymère :

$$\log(\eta) = \log(K) + \alpha \cdot \log(M)$$

Cette viscosité déterminée pour la loi de Fox, Gratch et Loshaek (FGL) correspond au plateau newtonien mesurée, en Figure III.VI pour la masse 6000 g.mol⁻¹ par exemple. La masse moléculaire correspond, en règle générale, à la masse moléculaire en masse

M_w . Toutefois, suivant l'indice de polydispersité, la masse moléculaire en nombre peut être également utilisée. En effet, si on prend un indice de polydispersité identique pour tous les PA étudiés, le coefficient α restera alors inchangé comme le montre les équations ci dessous :

$$\alpha = \frac{d \log(\eta)}{d \log(M)}$$

Soit lorsque la pente est une droite :

$$\alpha = \frac{\log(\eta') - \log(\eta)}{\log(M') - \log(M)}$$

Avec η' la viscosité pour un polyamide de masse moléculaire donnée M' et η la viscosité pour un polyamide de masse moléculaire donnée M .

L'indice de polydispersité est donné par :

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Donc si on utilise la masse moléculaire en nombre dans la loi empirique de FGL on a le coefficient α :

$$\alpha = \frac{\log(\eta') - \log(\eta)}{\log(M_w') - \log(M_w)} = \frac{\log(\eta') - \log(\eta)}{\log(M_n' \cdot I) - \log(M_n \cdot I)}$$

Or si $I'=I$ alors :

$$\alpha = \frac{\log(\eta') - \log(\eta)}{\log(M_n') - \log(M_n)} = \frac{\log(\eta') - \log(\eta)}{\log(M_w') - \log(M_w)}$$

Donc α reste bien inchangé si l'indice de polydispersité est le même pour chaque masse moléculaire utilisée.

Cependant l'influence de la distribution de masse moléculaire joue un rôle important si la polydispersité est différente. Dans ce cas précis, la masse moléculaire choisie est de préférence la masse moléculaire en poids pour des distributions étroites. Cependant, la masse moléculaire en poids n'a pas été mesurable pour les faibles

masses moléculaires exceptées pour le BMFO. Donc la masse moléculaire en nombre a été utilisée. Toutefois, l'indice de polydispersité du BMFO a été estimé par GPC à environ 2 et ARKEMA prédit un indice I proche de 2 également pour les polyamides limités. Il n'y a donc aucune différence d'utilisation entre M_n ou M_w .

Un autre paramètre peut influencer le coefficient de masse moléculaire α : les ramifications. Afin de comprendre l'impact de ces branchements sur les polymères, le plus simple a été d'utiliser un polymère en étoile dont les caractéristiques sont bien définies. La longueur et le nombre de bras sont contrôlés et sa masse moléculaire est identique au polymère linéaire comparé. Les deux régimes de la courbe sont présents, cependant les ramifications modifient l'allure de la courbe du $\log \eta = f(\log M)$. La masse moléculaire critique tend à être décalée vers les valeurs supérieures pour un polymère de plus en plus branché. La courbe ci-dessous est représentative de ce comportement. On peut également remarquer que lorsque la M_c est dépassée les valeurs du coefficient α augmentent. Il est par ailleurs possible de modéliser par une exponentielle la viscosité en fonction du nombre de bras.

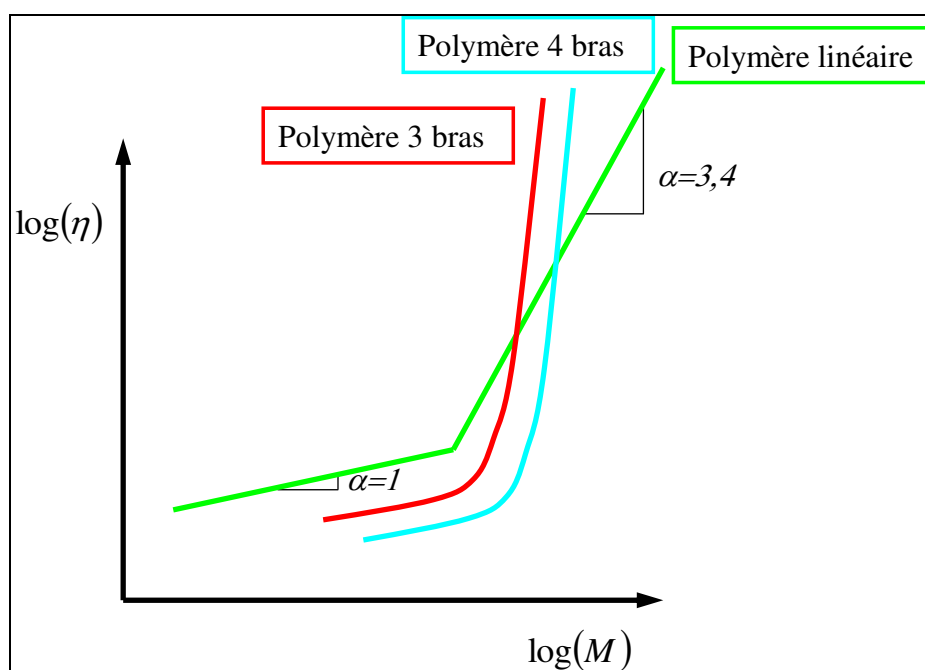


Figure III.IX : Impact des ramifications sur la loi de Fox, Gratch et Loshaek

Le polyamide étudié est un polyamide aliphatique avec une chaîne linéaire sans aucune ramification auquel le modèle proposé devrait corrélérer parfaitement. La palette de masse moléculaire étudiée est de 2500 g.mol⁻¹ à 15700 g.mol⁻¹ en masse moléculaire en nombre. Le résultat de la loi de FGL est présenté sur le graphique ci-dessous.

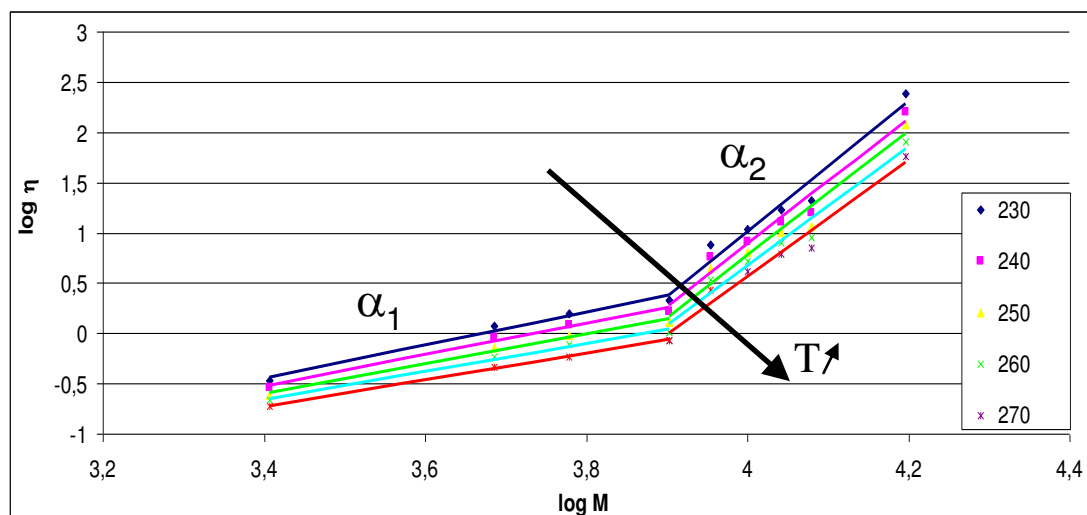


Figure III.X : Loi de Fox, Gratch et Loshaek du polyamide 11 en fonction de la température (230°C à 270°C).

On constate que la masse moléculaire critique d'enchevêtrement se situe aux alentours de $M_n = 8000 \text{ g.mol}^{-1} = M_c$.

De plus, le tableau ci-dessous est un récapitulatif des valeurs de coefficient de masse moléculaire en fonction de la température. On peut le représenter également graphiquement en traçant $\alpha = f(T)$.

Tableau III-4 : Evolution du coefficient de masse moléculaire α en fonction de la température.

Température (°C)	α_1	α_2
230°C	1,64	6,50
240°C	1,56	6,27
250°C	1,49	6,21
260°C	1,39	5,96

270°C 1,34 5,79

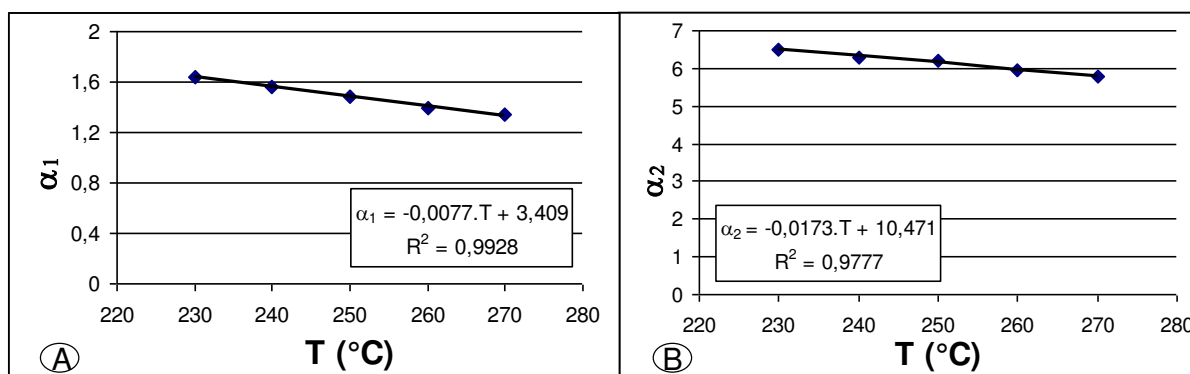


Figure III.XI : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α .

Le résultat obtenu montre la diminution du coefficient lorsque la température augmente. Mais avant interprétation, on peut rappeler que le polyamide 11 possède des liaisons hydrogènes, très présentes à l'état fondu (Chocinski-Arnault et al. 2002), créant ces remarquables propriétés physiques. Ces liaisons intermoléculaires vont créer une structure effective qui peut, d'un point de vue rhéologique, différer du modèle de polymère linéaire proposé par Bueche dans la loi empirique de Fox, Gratch et Loshaek.

Cette structure effective pourrait être comparée à un phénomène de ramification même si la nature des liaisons intermoléculaires reste physique et non chimique. Ce phénomène de structure effective explique le coefficient de masse moléculaire supérieur à la théorie. Que ce soit au dessus ou en dessous de la masse moléculaire critique, le coefficient α augmente avec le nombre de branchement (cf Figure III.IX). C'est pourquoi les coefficients trouvés se situent au-delà de 1 pour $M < M_c$ et au-delà de 3,4 pour $M > M_c$.

D'autre part, il est rapporté dans la publication de Yong He, Bo Zhu et Yoshio Inoue (He et al. 2004), qu'en général, le nombre de ponts hydrogènes pour un système donné diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène est d'autant plus accentué lorsque l'on passe le point de fusion pour être dans l'état fondu ou les fortes

liaisons intermoléculaires de la partie cristalline sont fortement fragilisées (Skrovanek et al. 1986).

En poursuivant cette réflexion, il devient possible d'expliquer l'évolution de α avec la température. Si la force, le nombre et la longueur des ponts hydrogènes sont diminués alors la structure effective aura tendance à devenir linéaire par suppression de la plupart des « ramifications ». Au final, la température fera tendre le polymère vers une structure linéaire et par conséquent vers un coefficient α proche de la loi empirique de FGL.

A noter que la publication de Khanna et al. (Khanna et al. 1996) conclut sur le fait qu'ils n'observent aucune dépendance d'exposant moléculaire pour les polyamides avec la température, même pour le PA12 proche des propriétés physiques du PA11. Il faut néanmoins préciser que leur travail a été effectué dans une plage de température différente de la celle de cette étude. En effet, il se trouvait entre une température aux alentours de T_m et $T_m+30^\circ\text{C}$ ou il semblerait que les forces intermoléculaires sont encore bien présentes. Au contraire de leur étude, on approche certainement dans notre cas de la zone où la température de travail, plus élevée (entre $T_m+40^\circ\text{C}$ et $T_m+80^\circ\text{C}$), impacte directement sur les liaisons hydrogènes.

V Conclusions

La cellule sous pression a permis d'effectuer des mesures de viscosité représentatives des conditions d'extrusion en terme d'équilibre thermodynamique entre le produit et son humidité puisqu'aucun mécanisme de séchage n'est venu interférer durant l'expérience.

Au delà de reproduire le procédé, la cohérence des résultats de viscosité newtonienne obtenue a permis de connaître au mieux le polyamide 11, sans réaction extérieure pouvant influencer les résultats. L'impact majeur des liaisons intermoléculaires sur les propriétés rhéologiques a été approfondi grâce à l'application de modèles comme la loi d'Arrhénius, de Fox, Gratch et Loashaek ou des concepts de reptation. Leur interprétation a montré l'effet des bouts de chaînes,

lié aux interactions intermoléculaires, sur le mouvement inter-chaîne en fonction de la température. De plus, les résultats ont montré comment les ponts hydrogènes entre chaînes créent des ramifications ou des branchements effectifs et combien la température diminue ces forces d'interactions intermoléculaires. En conclusion, cela explique pourquoi ce polyamide 11 a une viscosité élevée par rapport à d'autres polymères linéaires de masse équivalente.

Pour finir, toutes ces données ont permis d'établir une cartographie, présentée ci-dessous, de la viscosité en fonction de la température et la masse moléculaire. Ainsi, lorsque les conditions d'atomisation du produit ont bien été déterminées, avec comme paramètre essentiel la viscosité, on peut ainsi choisir le degré de polymérisation approprié et les conditions de température adaptées.

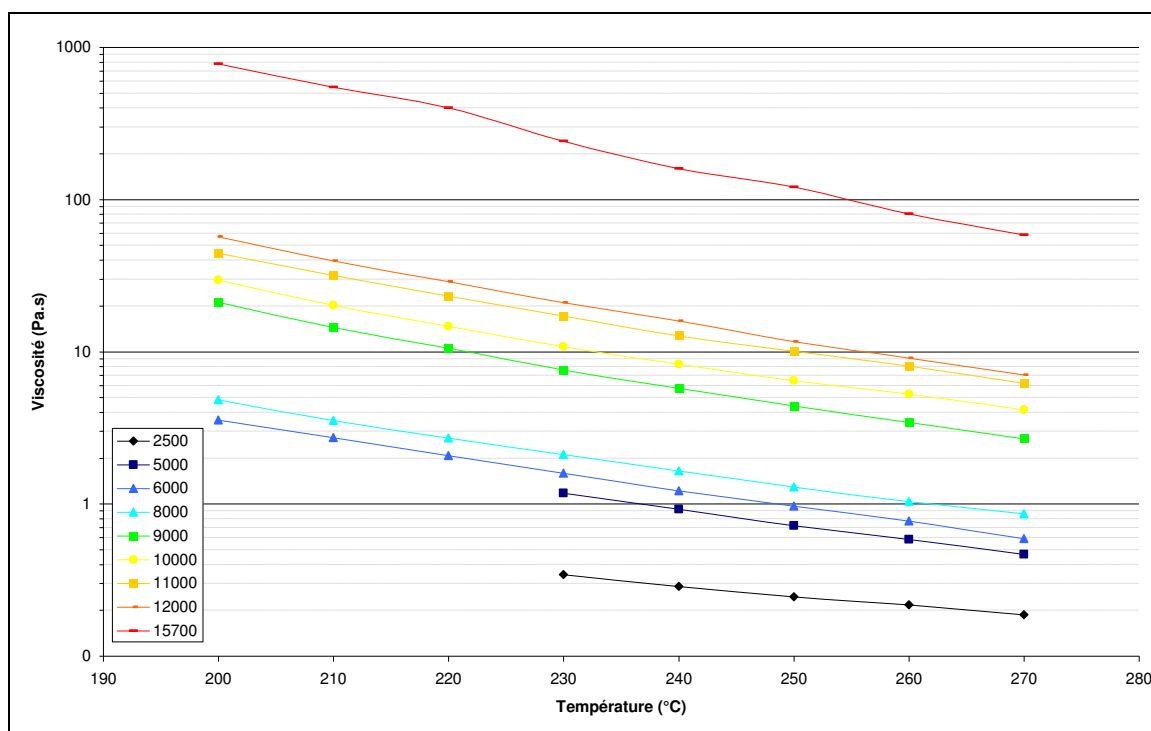


Figure III.XII : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 brut.

Chapitre IV: Le PA11 sous pression de vapeur d'eau

« L'imagination est plus importante que le savoir »

Albert Einstein (1879→1955)

I Introduction

Le chapitre qui va suivre a pour objectif de comprendre l'impact de la pression de vapeur d'eau sur les propriétés rhéologiques du polyamide. Quel facteur entre la pression et la plastification va être le plus important ? Quel sera l'impact de la molécule d'eau sur les chaînes de polymère ? L'influence de la masse moléculaire va-t-elle être modifiée par la plastification ? La comparaison et la compréhension de ces phénomènes restent toujours dans l'optique de pouvoir améliorer le procédé. Cependant il est important d'insister sur la molécule utilisée pour la plastification. L'eau est un élément particulier pour le PA11 car celle-ci peut réagir par post polycondensation modifiant les chaînes macromoléculaires. La connaissance de l'évolution de la viscosité avec la vapeur d'eau est la première étape pour savoir si l'eau est un plastifiant pertinent.

II Effets antagonistes de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité.

La première question à se poser est l'impact que la pression de vapeur d'eau peut avoir sur la viscosité ? Deux effets antagonistes sont attendus : la pression et la plastification.

II.I L'effet de pression

L'effet de pression peut être décrit par deux théories relativement proches. La première concerne la théorie des volumes libres que l'on a pu voir dans l'encadré du Chapitre III:III.I. Lorsque B. Le Neindre (Le Neindre 2006) démontre dans les techniques de l'ingénieur que la fraction du volume libre peut être définie pour un liquide de faible masse moléculaire par l'équation ci-dessous, on s'aperçoit que lorsqu'on se place sur une isotherme à masse volumique constante, on peut voir que lorsque la pression augmente le volume libre va diminuer.

$$\text{Équation IV-1 : } f_f = \frac{v_f}{v} = \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{E_0 + \left(\frac{P \cdot M}{\rho} \right)} \right)^{3/2}$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température (K), E_0 l'énergie d'activation que doit franchir la molécule pour diffuser (soit l'énergie d'activation d'écoulement), M la masse molaire, ρ la densité et P la pression.

De manière à illustrer l'impact du volume libre sur la viscosité on peut utiliser l'équation de Doolittle suivante :

$$\text{Équation IV-2 : } \eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{f_f}\right)$$

Grâce à cette dernière équation, on constate que la viscosité du produit se verra augmenté lorsque la pression sera augmentée.

On peut également intégrer la pression et la température dans l'équation de Doolittle et on obtient ainsi :

$$\text{Équation IV-3 : } \eta = A \cdot \exp\left(B \cdot \frac{\left(E_0 + \left(\frac{P \cdot M}{\rho} \right) \right)^{3/2}}{2 \cdot R \cdot T} \right)$$

A noter : l'équation donnée par Doolittle montre bien la dépendance de la viscosité avec la température. Il est donc possible d'associer les théories d'activation à la théorie des volumes libres.

La seconde approche est empirique. Elle décrit la viscosité comme une fonction de la température et de la pression pour de faibles vitesses de cisaillement. Tirée de (Macosko 1994) elle est présentée ci-dessous :

$$\text{Équation IV-4:} \quad \eta(T, P) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \cdot \exp(\Gamma \cdot P)$$

Avec B un coefficient de température (K) et Γ coefficient de pression (Pa^{-1}) défini par :

$$\text{Équation IV-5:} \quad \Gamma = \frac{d \ln \eta}{dP}$$

Au final on obtient la même tendance décrivant l'augmentation de viscosité lorsque la pression est augmentée.

Il est important de préciser que ces théories s'appliquent pour une pression hydrostatique qui ne prend pas en compte l'éventuel effet plastifiant que peut impliquer la vapeur d'eau ou du CO_2 supercritique.

II.II L'effet de plastification

L'effet de plastification peut être relié à deux théories : le volume libre et la lubrification.

La théorie de lubrification est régie par la diminution des forces intermoléculaires par l'incorporation du plastifiant entre les chaînes. Cette théorie est principalement appliquée pour les polymères à une température de travail juste en dessous de leur point de fusion.

La seconde théorie, déjà présentée, est basée sur l'augmentation du volume libre par le plastifiant. De manière générale, il existe plusieurs méthodes pour plastifier. On peut jouer sur la mobilité des groupements terminaux ou encore sur la diminution de la longueur des chaînes. Une autre possibilité est de jouer sur la mobilité de la chaîne principale en y greffant des segments de faible encombrement stérique défini par la plastification interne. Enfin, il s'agit d'ajouter le plastifiant entre les chaînes de polymère diminuant ou remplaçant l'interaction inter-chaîne. La plastification sera dépendante de l'affinité du plastifiant avec le polymère et il devra avoir une masse moléculaire faible. Ce phénomène définit la plastification externe. Ces trois méthodes sont montrées ci-dessous. Mais la plastification la plus usitée est l'augmentation de la température qui induit l'augmentation du volume libre.

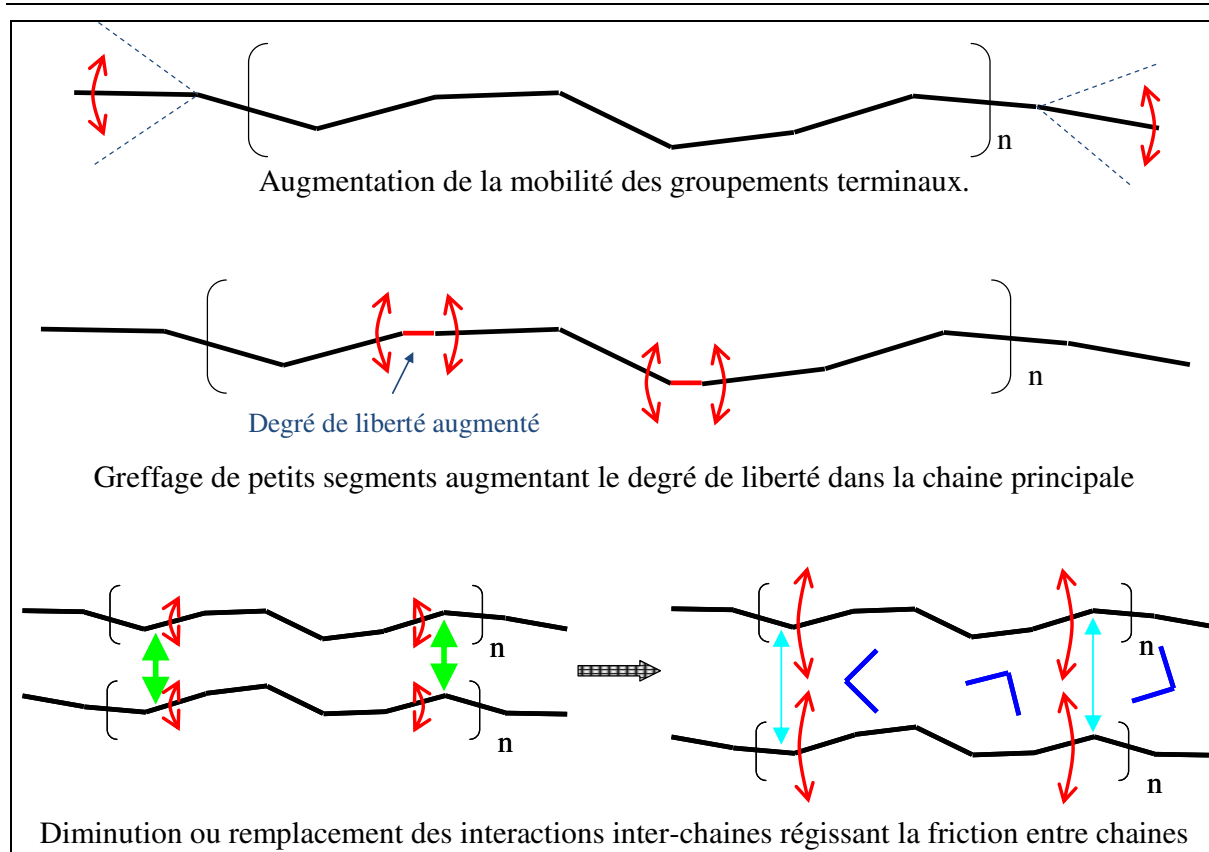


Figure IV.1 : Schéma explicatif des différents mécanismes de plastification

II.II.i La plastification par l'eau

La plastification par la molécule d'eau se trouve particulièrement efficace pour les polymères hydrophiles comme le polyamide. Il s'agit d'une plastification externe qui vient modifier la force d'interaction intermoléculaire au niveau des groupements polaires. Le mécanisme proposé dans le Chapitre I:II décrit ce phénomène à l'état solide et les conséquences qui en découlent. A l'état fondu, on a pu constater que les liaisons hydrogènes étaient encore présentes et avaient pour conséquence la viscosité élevée du PA11. Donc le mécanisme décrit à l'état solide est toujours valable à l'état fondu. Le schéma de rupture des chaînes de PA11 est présenté ci-dessous. En conclusion, la diminution des forces et l'augmentation de la longueur des ponts hydrogènes vont augmenter le volume libre des chaînes. Par conséquent, la plastification diminue la viscosité. D'autre part, tout comme le vieillissement hydrolytique chimique du PA11, la plastification doit être réversible à l'état fondu si les molécules d'eau sont retirées. Cependant, les réactions secondaires de post-

polycondensation peuvent intervenir notamment au-delà du point de fusion. Le mécanisme ci-dessous a été proposé par Khana et al. (Khanna et al. 1996) pour la plastification du N6 avec la molécule d'eau pendant la mise en écoulement.

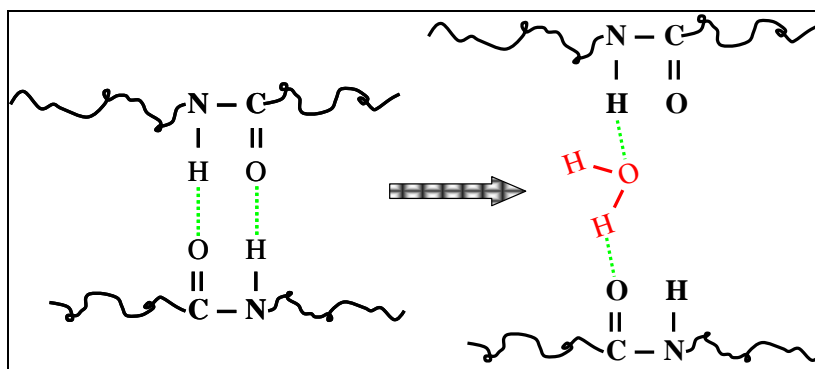


Figure IV.II : schéma du mécanisme proposé par Khana et al. pour la rupture des liaisons H sous écoulement du Nylon 6

A noter que la plastification peut avoir également deux autres conséquences :

- Diminution de la T_g induite par l'augmentation du volume libre (voir Chapitre I:II)
- Un gonflement de la matrice de polymère.

II.II.ii Protocole opératoire des mesures sous pression de vapeur d'eau :

Afin de réaliser ces expériences un protocole opératoire particulier a été mis en place. Une fois le protocole à "ciel ouvert" effectué, la cellule sous pression est refroidie jusqu'à température ambiante en présence du polymère fondu. Le polymère s'est alors solidifié et il devient impossible d'ouvrir la cellule (décrit par le nettoyage de la cellule dans Chapitre II:). Toutefois, il est possible d'injecter de l'eau à température ambiante à l'aide d'une seringue en démontant le manomètre. Avant la fermeture de la cellule en remplaçant le manomètre, il est indispensable d'effectuer un balayage d'azote pour retirer l'oxygène de l'espace de tête. La cellule contenant la quantité

d'eau nécessaire pour monter à la pression désirée étant prête, on peut alors effectuer la montée en température pour réaliser la mesure de viscosité du polymère fondu sous pression de vapeur d'eau. Lorsque la température imposée est atteinte, il est indispensable d'attendre l'équilibre thermodynamique entre le PA11 et la pression de vapeur d'eau. Cet équilibre est atteint à partir du moment où la pression devient constante. Néanmoins pour être certain de l'homogénéité, nous laissons un temps supplémentaire de 15min après cet état stationnaire.

Les conditions de procédé étant aux alentours de 10 bars, l'expérience des ingénieurs d'ARKEMA fut nécessaire pour connaître la quantité d'eau à ajouter au polyamide 11 pour obtenir au final cette pression dans la cellule de rhéologie. La quantité préconisée est de 1g d'eau pour environ 10g de polymère et le volume d'espace de tête trouvé dans le Chapitre II:I. Grace à ces informations, on essaiera ensuite de le corréler aux nombres de liaisons hydrogènes existantes dans les chaînes de monomères.

II.III Calcul thermodynamique approximatif de l'échange eau/polymère

Ce calcul va permettre de connaître la quantité d'eau échangée avec le PA11 grâce aux données opératoires connues. Comme il a été décrit dans le protocole, l'eau est tout d'abord à l'état liquide et passe à l'état de vapeur avant que le polymère ne soit fondu ensuite (cf. Figure IV.III). Lorsque l'état d'équilibre est atteint, pour approximer l'échange eau/polymère, l'équation d'état de Van der Waals pour les gaz réels peut être appliquée ou plus simplement l'équation des gaz parfaits.

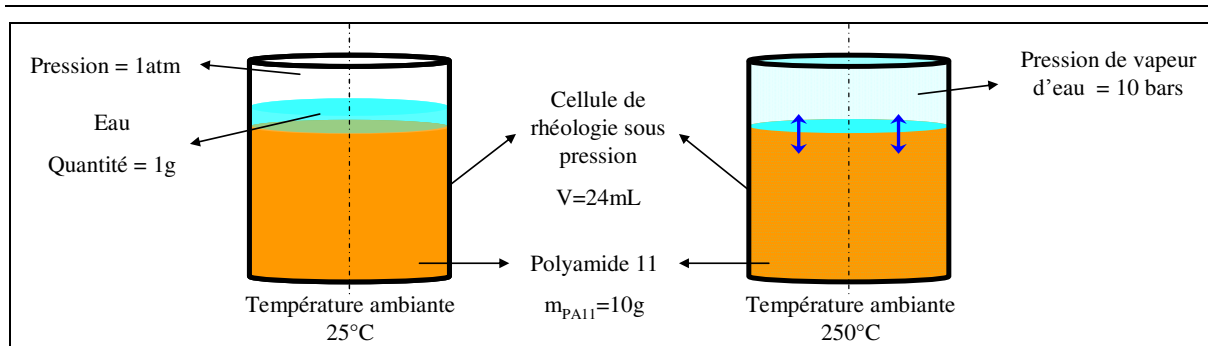


Figure IV.III : mélange thermodynamique de l'eau dans le polymère sous pression de vapeur.

L'approximation employée va se faire en quatre étapes :

- Calcul du volume d'espace de tête restant après gonflement du polymère avec la température.
- Calcul du nombre de moles ajouté dans la cellule initialement à température ambiante.
- Calcul du nombre de mole pour une pression de vapeur d'eau mesurée dans l'espace de tête.
- Comparatif avec la quantité initialement injectée pour obtenir le rapport d'échange.

II.III.i Calcul du volume de l'espace de tête

Que ce soit avec la température ou en présence d'eau, il y a augmentation du volume libre impliquant un gonflement. Ce gonflement par la plastification par l'eau n'est pas répertorié dans la littérature et n'a pas été entrepris lors de cette étude. Cependant Patrick A. Rodgers (Rodgers 1993) a étudié la relation pression-volume-température (P-V-T) du PA11 Rilsan Besno TL+ seul (masse moléculaire plus élevée que dans notre étude). Il a notamment utilisé l'équation de Tait pour déterminer le volume en fonction de la pression et de la température du PA11. Nous utilisons cette méthode pour effectuer le calcul du volume de l'espace de tête. La forme générale est

donnée, ci-dessous, dans l'équation P-V-T basée sur un modèle de compressibilité isotherme:

$$\text{Équation IV-6 : } \quad V(P,T) = V(0,T) \cdot \left[1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right]$$

Avec C une constante (0,0894), P la pression, T la température, $V(0,T)$ le volume à la pression zéro sur une isotherme, et $B(T)$ le paramètre de Tait.

$V(0,T)$ et $B(T)$ sont définis ci-dessous :

$$\text{Équation IV-7 : } \quad V(0,T) = V_0 \cdot \exp(\alpha \cdot T)$$

Avec α le coefficient d'expansion thermique et V_0 une constante.

$$\text{Équation IV-8 : } \quad B(T) = B_0 \cdot \exp(-B_1 \cdot T)$$

Avec B_0 et B_1 paramètres expérimentaux de Tait.

Dans cette publication, les coefficients $V(0,T)$ et $B(T)$ ont été déterminés pour l'état solide et fondu du PA11 et PVDF. Seuls les paramètres de Tait pour le PA11 sont décrits dans le tableau suivant.

Tableau IV-1 : Paramètres de Tait pour le PA11 à l'état fondu et solide [Patrick A. Rodgers]

Plage de Température (°C)	$V(0,T)$ (cm ³ /g)	$B(T)$ (bar)	ΔV moyen (10 ⁴ cm ³ /g)
30-179	0,9515 exp (4,247 10 ⁻⁴ T)	3026 exp (-5,063 10 ⁻³ T)	6,2
205-269	0,9581 exp (6,664 10 ⁻⁴ T)	2547 exp (-4,178 10 ⁻³ T)	4,2

T en °C, équation valide pour une pression jusqu'à 2000 bars.

Dans notre cas, le calcul s'effectuera au-delà du point de fusion c'est-à-dire à partir de 205°C. Les conditions choisies pour cette approximation sont une température de 250°C, une quantité d'eau ajoutée à froid $m_{eau} = 1g$ donnant une pression en espace de tête de $P = 10bars$, une masse de PA11 égale à 10g et un volume de cellule total $V=24mL$. A l'aide de ces données on peut d'abord calculer $V(0,T)$ et $B(T)$.

Soit pour $T=250^{\circ}\text{C}$ alors $B(T) = 2547 \cdot \exp(-4,178 \cdot 10^{-3} \cdot T) \approx 896 \text{ bars}$.

On peut alors considérer pour $P = 10 \text{ bars}$ que :

$$\text{Équation IV-9: } \frac{P}{B(T)} \ll 1$$

Soit $V(P,T) \approx V(0,T) = 0,9581 \cdot \exp(6,664 \cdot 10^{-4} \cdot T)$.

Ainsi le volume du polymère calculé après gonflement est résumé dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres de Tait $B(T)$ et $V(0,T)$ pour les différentes températures

Température ($^{\circ}\text{C}$)	$B(T)$ (bar)	$V(0,T)$ (cm^3/g)
200 $^{\circ}\text{C}$	1104	1,09
210 $^{\circ}\text{C}$	1059	1,10
220 $^{\circ}\text{C}$	1016	1,11
230 $^{\circ}\text{C}$	974	1,12
240 $^{\circ}\text{C}$	934	1,12
250 $^{\circ}\text{C}$	896	1,13
260 $^{\circ}\text{C}$	859	1,14
270 $^{\circ}\text{C}$	824	1,15

En faisant la moyenne de ces valeurs on obtient :

$$\bar{V}(P,T) \approx 1,12 \text{ cm}^3 / \text{g} \pm 0,03$$

La masse introduite dans la cellule est de $10\text{g} \pm 0,5\text{g}$. Donc le volume occupé par le polyamide entre 200°C et 270°C est approximé à $V_{PA\ g} = 11,2 \text{ mL}$ car $V_{PA\ g} = V(P,T) \cdot m_{PA11}$.

L'incertitude sur $V_{PA\ g}$ est :

$$dV_{PAg} = \frac{\partial V_{PAg}}{\partial m_{PA11}} dm_{PA11} + \frac{\partial V_{PAg}}{\partial V(P,T)} dV(P,T)$$

$$\Delta V_{PAg} = V(P,T) \cdot \Delta m_{PA11} + m_{PA11} \cdot \Delta V(P,T) = 0,9mL$$

Avec $\Delta m_{PA11}=0,5g$; $\Delta V(P,T)=0,03mL$ et $V(P,T) \approx 1,12 \text{ cm}^3 / g$.

De plus, on peut en déduire le volume de l'espace de tête disponible grâce au volume connu de la cellule. Ainsi on a :

$$\underline{V_{et} = V_{cell} - V_{PAg} = 23,3 - 11,2 = 12,1 \text{ mL}}$$

Avec V_{et} volume de l'espace de tête, V_{cell} volume de la cellule de rhéologie Chapitre II:I et V_{PAg} volume du PA11 gonflé à la température étudiée.

Incertitude :

$$dV_{et} = \frac{\partial V_{et}}{\partial V_{cell}} dV_{cell} + \frac{\partial V_{et}}{\partial V_{PAg}} dV_{PAg}$$

$$\Delta V_{et} = \Delta V_{cell} + \Delta V_{PAg} = 0,9mL$$

Avec $\Delta V_{cell} = 0,01g$.

II.III.ii Calcul du nombre de mole ajouté initialement à $T_{ambiant}$

Lorsque l'eau est ajoutée, le polymère a été refroidi préalablement jusqu'à la température ambiante. La quantité ajoutée est de $1g \pm 0,6g$. En conséquence, on peut définir le nombre de mole d'eau initialement mis dans l'espace de tête de manière à le comparer ensuite avec l'estimation du nombre de mole à $250^\circ C$ dans l'espace de tête V_{et} .

Soit :

$$\underline{n = \frac{m}{M} = \frac{1g}{18g \cdot mol^{-1}} \approx 55,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Incertitude : $dn = \frac{\partial n}{\partial m} dm \Rightarrow \Delta n = \Delta m / 18 = 0,03 \text{ mol}$ avec $\Delta m = 0,6 \text{ g}$.

II.III.iii Estimation de la quantité de mole d'eau dans l'espace de tête à 250°C

a) Première approximation simple : l'équation d'état des gaz parfaits

L'hypothèse du modèle du gaz parfait :

- Les molécules composant le gaz doivent être négligeables en comparaison de la distance moyenne qui les sépare.
- Aucune interaction n'est présente à l'exception des collisions.
- A l'équilibre, une molécule est régie par le "chaos moléculaire" distribuant aléatoirement sa position et son vecteur de quantité de mouvement.

De manière à obtenir la résolution la plus simple de notre problème, on considère que la vapeur d'eau de l'espace de tête est un gaz parfait.

L'équation d'état appliquée aux gaz parfaits décrivant la relation entre pression-volume-température est présentée ci-dessous :

$$\text{Équation IV-10 :} \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

On détermine ainsi le nombre de mole dans l'espace de tête ($V_{et} = 12,1 \text{ mL}$) à $P = 10 \text{ bar}$ et $T = 250^\circ \text{C}$.

$$\text{Équation IV-11 :} \quad n_{et \text{ GP}} = \frac{P \cdot V_{et}}{R \cdot T} = \frac{10 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{0,0831 \cdot (250 + 273,15)} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Avec $R = 0,0831 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tableau IV-3 : Tableau récapitulatif du nombre de mole trouvé par la méthode des GP pour la plage de température

Température (°C)	$n_{et\ GP}$ (10 ⁻³ mol)	$\Delta n_{et\ GP}$ (10 ⁻³ mol)
200°C	3,08	0,40
210°C	3,01	0,39
220°C	2,95	0,38
230°C	2,89	0,38
240°C	2,84	0,37
250°C	2,78	0,36
260°C	2,73	0,35
270°C	2,68	0,35

Incertitude sur $n_{et\ GP}$:

$$\text{Équation IV-12 : } dn_{et\ GP} = \frac{\partial n_{et\ GP}}{\partial P} dP + \frac{\partial n_{et\ GP}}{\partial V_{et}} dV_{et} + \frac{\partial n_{et\ GP}}{\partial T} dT$$

$$\text{Équation IV-13 : } \Delta n_{et\ GP} = \frac{V_{et}}{R \cdot T} \Delta P + \frac{P}{R \cdot T} \Delta V_{et} + \frac{P \cdot V_{et}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \Delta T$$

Avec $\Delta P = 0,5$ bar (incertitude du manomètre), $\Delta V_{et} = 1$ mL et $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ (donné dans le Chapitre II:1).

Au final l'estimation de la quantité de moles d'eau contenues dans l'espace de tête de volume $V_{et} = 12,1$ mL pour une pression de 10 bars à 250°C par la méthode des gaz est de :

$$\text{Équation IV-14 : } n_{et\ GP} = 2,76 \cdot 10^{-3} \pm 0,36 \text{ mol}$$

b) Approximation par l'équation d'état de Van der Waals

L'équation des gaz parfaits n'est valable que dans une plage de pression réduite permettant de négliger les forces d'interactions entre chaque molécule. Pour s'approcher un peu plus des gaz réels comme la vapeur d'eau, Van der Waals introduisait le concept des interactions moléculaires dans un gaz réel qui lui valut le prix Nobel en 1910. Il définit deux interactions opposées délimitées par une distance minimale possible entre deux molécules. Lorsque les molécules sont sur une courte portée, celles-ci s'attirent jusqu'à cette distance minimale et au delà de cette distance elles se repoussent. Il ajouta donc deux termes correctifs à l'équation d'état des gaz parfaits : le covolume (correction du volume) et la correction de pression.

Le covolume :

Les molécules sont considérées comme des sphères impénétrables se repoussant en dessous de la distance limite. Il en déduit que le volume accessible pour l'ensemble des molécules est : $V-nb$

Avec V le volume de l'enceinte, n le nombre de molécule dans cette enceinte et b le coefficient de covolume molaire ($b = 4/3 \cdot \pi \cdot N_a \cdot r^3$).

La correction de pression :

A distance suffisante, il y a attraction mutuelle des molécules qui va provoquer le ralentissement des molécules lors de leurs collisions à la paroi et par conséquent diminuer la pression du gaz réel. On peut donc décrire la pression réelle par :

$$\text{Équation IV-15 : } P = P_{GP} - P_I$$

Avec P : pression réelle, P_{GP} : pression des gaz parfaits et P_I : pression interne.

P_I a été défini par Van der Waals comme :

$$\text{Équation IV-16 : } P_I = \left(\frac{n}{V} \right)^2 \cdot a$$

Avec a : coefficient de pression de cohésion

Soit

$$\text{Équation IV-17:} \quad P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 \cdot a$$

Au final, l'équation d'état de Van der Waals est :

$$\text{Équation IV-18:} \quad \left(P + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Remarque :

- Le point critique du gaz étudié, en fonction des paramètres a et b, peut être déterminé par dérivation première et seconde de l'Équation IV-17 par rapport à V et à température constante.
- a et b sont des coefficients indépendants de la pression et de la température.
- Si le volume tend vers l'infini alors on peut considérer que le gaz devient parfait.

De l'Équation IV-18 découle le polynôme du 3^{ème} ordre suivant :

$$\text{Équation IV-19:} \quad \frac{-a \cdot b}{V^2} \cdot n^3 + \frac{a}{V} \cdot n^2 - (R \cdot T + P \cdot b) \cdot n + P \cdot V = 0$$

Afin de déterminer la quantité de moles dans l'espace de tête par la méthode de Van der Waals, on doit effectuer la résolution de ce polynôme.

Plusieurs méthodes peuvent être employées avec notamment la méthode de Cardan ou de Sotta. Cependant, la résolution de ce polynôme s'est orientée vers une résolution numérique. Le logiciel libre "Scilab" pour les calculs numériques permettant ce type de résolution a été choisi. La commande attribuée à ce calcul est "roots". Les commandes sont décrites dans les lignes suivantes :

Ligne 1 :	$A=-a*b/V^2$	// coefficient de n^3
Ligne 2 :	$B=a/V$	// coefficient de n^2
Ligne 3 :	$C=-(R*T+P*b)$	// coefficient de n
Ligne 4 :	$D=P*V$	// coefficient de n^0
Ligne 5 :	$eq=[A B C D]$	// détermination du polynôme par un vecteur
Ligne 6 :	$roots(eq)''$	// résolution du polynôme par la commande roots

Pour résoudre cette équation, les coefficients de covolume (b) et de pression (a) sont présentés dans le tableau ci-dessous tirés du Handbook (Lide 2004).

Tableau IV-4 : données des coefficients d'interaction de Van der Waals (Handbook)

Composé chimique	T_{eb} (K)	a (bar.L ² .mol ⁻²)	b (L.mol ⁻¹)	T_c (K)	P_c (bar)
H ₂ O	373,2	5,537	0,0305	674,14	220,6
CO ₂	194,2	3,658	0,0429	304,13	73,75

Bien entendu, l'équation étant du 3^{ème} ordre, le résultat aura trois racines possibles. Si on prend les conditions suivantes : $T=250^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{bar}$, $R=0,0831\text{ bar.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $V=V_{et}$ alors on obtient les trois racines qui suivent :

$$\text{Équation IV-20 : } \begin{cases} n_1 = 0,0028463 \\ n_2 = 0,1530219 \\ n_3 = 0,2408531 \end{cases}$$

En comparant la valeur $n=55,55 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$, représentant la quantité d'eau injectée à température ambiante, il n'est pas réaliste d'avoir une quantité supérieure à la quantité d'eau ajoutée initialement. Par conséquent, la seule valeur de $n_{et\text{ VDW}}$ retenue sera n_1 .

Ainsi on peut dresser le tableau suivant pour l'ensemble des valeurs $n_{et\ VDW}$ aux différentes températures requises correspondant à la quantité de moles estimée dans l'espace de tête dans ces conditions.

Tableau IV-5 : Récapitulatif des quantités de mole d'eau estimées par VDW dans les conditions de mesures.

Température (°C)	$n_{et\ VDW}$ (10^{-3} mol)	$\Delta n_{et\ VDW}$ (10^{-3} mol)
200°C	3,17	0,42
210°C	3,10	0,41
220°C	3,03	0,40
230°C	2,96	0,39
240°C	2,90	0,38
250°C	2,85	0,37
260°C	2,79	0,37
270°C	2,74	0,36

Incertitude :

L'incertitude sur n peut être obtenue à partir de l'Équation IV-19 :

$$\text{Équation IV-21 :} \quad R \cdot T = \frac{-a \cdot b}{V^2} \cdot n^2 + \frac{a}{V} \cdot n + \frac{P \cdot V}{n} - P \cdot b$$

Soit la différentielle totale de T alors :

$$R \cdot dT = \frac{\partial \left(\frac{-a \cdot b}{V^2} \cdot n^2 + \frac{a}{V} \cdot n + \frac{P \cdot V}{n} - P \cdot b \right)}{\partial V} dV + \frac{\partial \left(\frac{-a \cdot b}{V^2} \cdot n^2 + \frac{a}{V} \cdot n + \frac{P \cdot V}{n} - P \cdot b \right)}{\partial P} dP + \frac{\partial \left(\frac{-a \cdot b}{V^2} \cdot n^2 + \frac{a}{V} \cdot n + \frac{P \cdot V}{n} - P \cdot b \right)}{\partial n} dn$$

Donc

$$R \cdot dT = \left(\frac{2 \cdot a \cdot b}{V^3} \cdot n^2 - \frac{a}{V^2} \cdot n + \frac{P}{n} \right) dV + \left(\frac{V}{n} - b \right) dP + \left(\frac{-2 \cdot a \cdot b}{V^2} \cdot n + \frac{a}{V} - \frac{P \cdot V}{n^2} \right) dn$$

Alors

$$dn = \frac{\left(\frac{2 \cdot a \cdot b}{V^3} \cdot n^2 - \frac{a}{V^2} \cdot n + \frac{P}{n} \right) dV + \left(\frac{V}{n} - b \right) dP - R \cdot dT}{\left(\frac{2 \cdot a \cdot b}{V^2} \cdot n - \frac{a}{V} + \frac{P \cdot V}{n^2} \right)}$$

Au final, on a l'incertitude de la quantité de mole d'eau estimée :

$$\text{Équation IV-22 : } \Delta n = \frac{\left(\frac{2 \cdot a \cdot b}{V^3} \cdot n^2 - \frac{a}{V^2} \cdot n + \frac{P}{n} \right) \Delta V + \left(\frac{V}{n} - b \right) \Delta P \oplus R \cdot \Delta T}{\left(\frac{2 \cdot a \cdot b}{V^2} \cdot n - \frac{a}{V} + \frac{P \cdot V}{n^2} \right)}$$

Au final l'estimation de la quantité de molécule d'eau contenue dans l'espace de tête de volume $V_{et}=12,1\text{mL}$ pour une pression de 10bars à 250°C par la méthode de Van der Waals est de :

$$\underline{n_{et\ VDW} = 2,85 \cdot 10^{-3} \pm 0,35\ mol}$$

Remarque :

On constate que les quantités d'eau estimées par l'équation d'état de Van der Waals ou des gaz parfaits restent proches l'une de l'autre.

II.III.iv Calcul du rapport d'échange entre la vapeur d'eau et le PA11

Dans un premier temps, on peut calculer le rapport entre la quantité de moles d'eau injectée initialement et la quantité de moles d'eau mesurée à $T=250^\circ\text{C}$, $P=10\text{bar}$ dans un espace de tête de volume V_{et} identique. Ainsi on peut observer approximativement le pourcentage d'eau incorporée dans le PA11.

Calcul du pourcentage restant dans l'espace de tête :

$$\text{Équation IV-23 : } P_{\text{restant}} = \frac{n_{et\ VDW}}{n} = \frac{2,85 \cdot 10^{-3}}{55,55 \cdot 10^{-3}} = 0,05$$

Comme l'espace de tête contient 5% de l'eau initiale alors il y a 95% de cette eau qui a été échangée avec le PA11.

A partir de ce calcul, le rapport entre la quantité de moles d'eau dans le polymère sur la quantité de moles de PA11 va permettre de définir approximativement combien de moles d'eau il y a par chaîne de monomère de PA11.

Soit n_{PA11} la quantité de moles de PA11 contenue dans les $10 \pm 0,5g$ introduits dans la cellule.

$$\text{Équation IV-24 : } n_{PA11} = \frac{m_{PA11}}{M_{PA11}} = \frac{10g}{183g \cdot mol^{-1}} = 54,46 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \text{ mol}$$

Incertitude sur n_{PA11} :

$$dn_{PA11} = \frac{\partial n_{PA11}}{\partial m_{PA11}} dm_{PA11}$$

$$\Delta n_{PA11} = \frac{1}{M_{PA11}} \Delta m_{PA11} = \frac{0,5}{183} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'autre part on a :

$$\text{Équation IV-25 : } n_{\text{eaudansPA11}} = n - n_{\text{etVDW}} = 52,70 \cdot 10^{-3} \pm 0,45 \text{ mol}$$

Incertitude sur $n_{\text{eau dans PA11}}$:

$$dn_{\text{eaudansPA11}} = \frac{\partial n_{\text{eaudansPA11}}}{\partial n} dn - \frac{\partial n_{\text{eaudansPA11}}}{\partial n_{\text{etVDW}}} dn_{\text{etVDW}}$$

$$\Delta n_{\text{eaudansPA11}} = \Delta n + \Delta n_{\text{etVDW}} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Normalement Δn_{etVDW} varie avec la température, l'incertitude retenue est la plus élevée c'est-à-dire celle à $T=200^\circ\text{C}$ soit $\Delta n_{\text{etVDW}}=0,042 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On a donc le ratio :

$$\text{Équation IV-26 : } \text{Ratio}_H = \frac{n_{\text{eaudansPA11}}}{n_{PA11}} = \frac{52,70 \cdot 10^{-3}}{54,46 \cdot 10^{-3}} = 0,97$$

Incertitude du Ratio_H :

$$d\text{Ratio}_H = \frac{\partial \text{Ratio}_H}{\partial n_{\text{eaudansPA11}}} dn_{\text{eaudansPA11}} + \frac{\partial \text{Ratio}_H}{\partial n_{PA11}} dn_{PA11}$$

$$\Delta \text{Ratio}_H = \frac{1}{n_{PA11}} \Delta n_{\text{eaudansPA11}} + \frac{n_{\text{eaudansPA11}}}{n_{PA11}^2} \Delta n_{PA11} = 0,05$$

On obtient donc au final :

$$\text{Équation IV-27: } \underline{Ratio_H = 0,97 \pm 0,05}$$

Par souci de précision, on a utilisé le calcul de Van der Waals. Cependant pour une approximation plus simple, les tendances des ratios obtenus auraient pu être déterminées par l'équation d'état des gaz parfaits.

En conclusion, le rapport $Ratio_H$ de $97\% \pm 5\%$ soit environ 1 signifie qu'il y a approximativement une molécule d'eau par chaîne de monomère. Or, une chaîne de polymère possède un site pour la création de pont hydrogène (groupement -NH), donc on a deux molécules d'eau pour deux chaîne de monomère liées par ponts hydrogènes. Si on fait l'analogie au mécanisme d'absorption de l'eau décrit dans le Chapitre I:II, on imagine que les molécules d'eau auront un comportement similaire.

Après l'estimation faite précédemment, l'expérience va permettre de comprendre au mieux l'impact de ces molécules d'eau sur les propriétés rhéologiques du polymère.

III Impact de la pression de vapeur d'eau sur la viscosité

L'influence de la pression de vapeur d'eau a été évaluée pour chaque masse moléculaire du PA11 fourni. Il est essentiel de rappeler qu'il y a deux types de produits : celui non-limité chimiquement qui évoluera avec l'eau par post-polycondensation au delà du point de fusion et ceux limités chimiquement par ajout de bouts chaînes.

Les mesures effectuées, une fois l'équilibre thermodynamique atteint entre l'eau et le PA11, comme décrit dans le protocole ci-dessus, ont été réalisées dans les gammes de contraintes et de températures identiques aux mesures faites sur le produit brut Chapitre III:II. Les 15min de mise en équilibre sont suffisantes pour atteindre l'équilibre en pression. Le résultat de la viscosité du polymère en fonction du balayage en température n'est pas présenté dans ce chapitre mais joint en Annexe 6.

Cependant une comparaison entre la viscosité brute et la viscosité sous pression du PA11 diCOOH 5000 a été privilégiée pour identifier l'impact de la pression de vapeur d'eau.

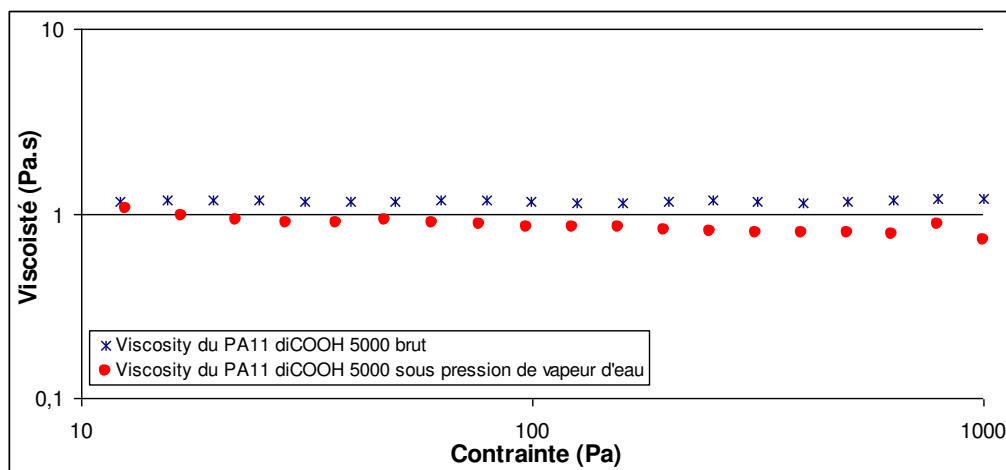


Figure IV.IV : Comparaison de la viscosité brut du PA11 diCOOH 5000 et celle sous 8 bars de pression de vapeur d'eau à $T=230^{\circ}\text{C}$

Premièrement, on constate que la viscosité sous pression de vapeur d'eau du PA11 est newtonienne sur cette gamme de contraintes tout comme le produit brut. Cette caractéristique est vraie pour chaque température étudiée (présentée en [Annexe 6](#)). La Figure IV.IV montre que le plateau newtonien du PA11 diCOOH 5000 en présence de pression de vapeur d'eau est inférieur à celui du produit brut. Pour rappel, à l'exception du PA11 BMFO tous les polymères sont résistants à la dépolymérisation par l'eau. Par conséquent, la diminution de la viscosité ne peut pas être expliquée par un phénomène de dépolymérisation.

Dans ce cas, la plastification est expliquée par la modification des liaisons interchaînes. Le mécanisme proposé par Khanna et al. (Khanna et al. 1996) pour le Nylon 6 correspond donc également au polyamide 11 (cf. Figure IV.II).

L'essentiel de cette mesure a été de prouver que pour les polyamides, l'impact de la plastification est, dans ces conditions, plus important que celui de la pression.

Maintenant observons le comportement du PA11 BMFO, seul polymère à ne pas être limité chimiquement.

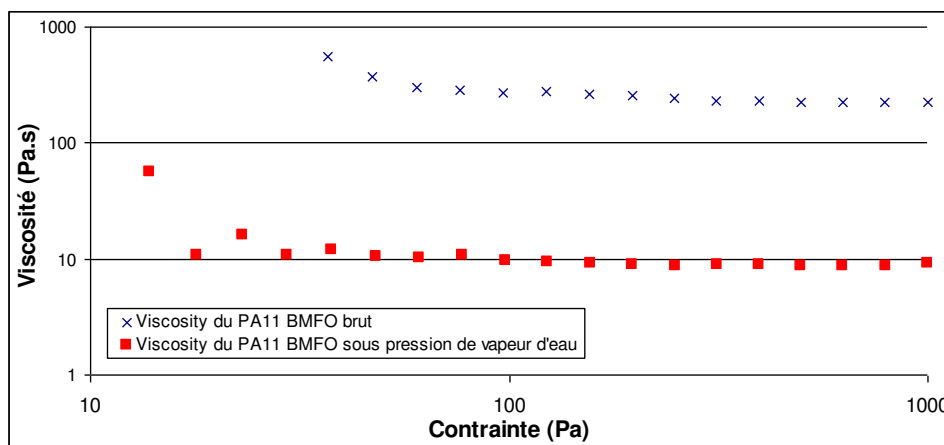


Figure IV.V : Comparaison de la viscosité brute du PA11 diCOOH 5000 et celle sous 10 bars de pression de vapeur d'eau à $T=230^{\circ}\text{C}$.

Cette Figure IV.V révèle également une diminution de la viscosité en présence de pression de vapeur d'eau. Cependant, on constate que l'écart de viscosité est nettement plus important. Ceci peut s'expliquer par la réaction de post-polycondensation engendrée par l'eau au delà de T_m . Cette réaction va diminuer le degré de polymérisation du polymère et donc la longueur de ces chaînes. L'impact de la longueur des chaînes du polymère sur les propriétés rhéologiques de celui-ci est très connu. En conséquence, la dépolymérisation a un impact drastique sur la viscosité du polymère à l'état fondu.

Ces résultats sont en accord avec la publication de Khanna et al. (Khanna et al. 1996) même si il s'agit de produit équilibré à une humidité donnée et non pas de mise sous pression de vapeur d'eau. Les quantités d'eau mise en jeu ne sont pas les mêmes. Cette publication justifie l'augmentation de la viscosité lors du séchage du nylon en général. La première hypothèse est la polycondensation. Le séchage retire l'eau et implique une polycondensation augmentant la viscosité. Cependant dans notre cas la plupart des PA11 sont limités chimiquement donc ils évolueront très peu par réaction de polycondensation. Mais au-delà de la polycondensation il propose un mécanisme (présenté en Figure IV.II de ce chapitre) de rupture des liaisons hydrogènes établies entre les chaînes de PA11 par la molécule d'eau impliquant la diminution de la viscosité.

De manière à quantifier cet impact, on réalisera le rapport suivant pour chaque PA11.

$$\text{Équation IV-28 : } R_{\text{plastification}} = \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{\text{brut}}}$$

Avec pour incertitude :

$$dR_{\text{plastification}} = \frac{\partial R_{\text{plastification}}}{\partial \eta_{H_2O}} \cdot d\eta_{H_2O} + \frac{\partial R_{\text{plastification}}}{\partial \eta_{\text{brut}}} \cdot d\eta_{\text{brut}}$$

$$\Delta R_{\text{plastification}} = \frac{1}{\eta_{\text{brut}}} \cdot \Delta \eta_{H_2O} + \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{\text{brut}}^2} \cdot \Delta \eta_{\text{brut}}$$

Avec $\Delta \eta_{H_2O} = \eta_{H_2O} \cdot 0,05$ et $\Delta \eta_{\text{brut}} = \eta_{\text{brut}} \cdot 0,05$, le facteur multiplicatif correspond au 5% de l'incertitude moyenne de la mesure de rhéologie avec la cellule sous pression.

Précisons que le rapport pour le BMFO sera noté $R_{\text{dépolymérisation}}$ (seul polymère non-limité chimiquement).

Ce ratio est déterminé pour l'ensemble des masses moléculaires et pour chaque température. Cependant le présent tableau montre uniquement les masses moléculaires extrêmes (le mono NH₂ avec une $M_n = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$ et le BMFO avec une $M_n = 15700 \text{ g.mol}^{-1}$) et le PA 11 diCOOH 9000 de $M_n = 9000 \text{ g.mol}^{-1}$. Les données pour les autres masses moléculaires avec un bout de chaîne diCOOH sont fournies en Annexe 7.

Tableau IV-6 : tableau récapitulatif des rapports de viscosité pour différentes masses moléculaires inférieures de M_c .

Température (°C)	PA 11 mono NH ₂ 2500			PA11 diCOOH 6000		
	$R_{\text{plastification}}$	ΔR	P(bar)	$R_{\text{plastification}}$	ΔR	P(bar)
200°C				0,91	0,09	4
210°C				0,83	0,08	5,5
220°C				0,83	0,08	6
230°C	0,87	0,09	5,6	0,78	0,08	7
240°C	0,86	0,09	6,1	0,79	0,08	8
250°C	0,83	0,08	7,5	0,80	0,08	8,5
260°C	0,79	0,08	8,3	0,79	0,08	9
270°C	0,76	0,08	9,5	0,81	0,08	9,5

Tableau IV-7 : tableau récapitulatif des rapports de viscosité pour différentes masses moléculaires supérieure à M_c .

Température (°C)	PA 11 diCOOH 9000			PA11 BMFO		
	$R_{\text{plastification}}$	ΔR	$P(\text{bar})$	$R_{\text{dépolymérisation}}$	ΔR	$P(\text{bar})$
200°C	0,74	0,07	4			
210°C	0,74	0,07	4,5			
220°C	0,72	0,07	5			
230°C	0,73	0,07	5,5	0,04	0,004	11
240°C	0,74	0,07	6	0,03	0,003	11,5
250°C	0,74	0,07	7	0,03	0,003	13
260°C	0,68	0,07	8	0,03	0,003	14
270°C	0,68	0,07	9	0,03	0,003	14

Ces tableaux permettent de mettre en évidence la différence de rapport entre la dépolymérisation et la plastification. Mais avant toute discussion, il semble important de montrer les $RatioH$ pour un volume de dilatation fixe dans les différentes conditions suivantes (calcul effectué sous Scilab, exemple attaché en Annexe 8) :

- Pour $T=200^\circ\text{C}$ et $P=5\text{bar}$ alors $RatioH=99\%$
- Pour $T=270^\circ\text{C}$ et $P=10\text{bar}$ alors $RatioH=96\%$

Ces températures et pressions correspondent aux conditions relevées lors de l'expérimentation. On remarque que la tendance de ce $RatioH$, nombre de moles d'eau par molécule de monomère de PA11, diminue lorsque le couple pression température augmente.

Ce phénomène est explicable car l'équilibre thermodynamique se fait à volume initial constant et non pas à pression constante (10bars par exemple). C'est pourquoi lorsque l'on va chauffer, l'eau aura tendance à se désorber avec la température. Etant donné que le nombre de moles d'eau diminue dans le PA11, on a moins de molécules d'eau par liaison hydrogène.

On s'attend donc à observer une augmentation du rapport de plastification avec la température. Cependant, l'incertitude du $RatioH$ étant d'environ 5%, on considère que ce ratio est toujours de 1 pour 1. Il n'y a donc aucune tendance qui puisse se dégager au niveau de $R_{plastification}$.

Si on effectue une moyenne du rapport de plastification par 10bars de vapeur d'eau à toutes les températures, on obtient un ratio d'environ $0,76 \pm 0,07$. Cette moyenne a été effectuée sur les PA11 2500, 5000, 6000, 9000 et 11000 car les rapports (**Annexe 7**) des PA11 10000 et 12000 ont des rapports de plastification trop importants liés à une pression plus élevée (ceci est dû à la quantité d'eau initiale ajoutée plus importante que pour les autres). On peut comparer ce rapport à celui de plastification par la température. Ce dernier exprime le rapport entre la viscosité à 270°C et celle à 230°C présentée ci-dessous. Il est effectué sur une même masse moléculaire et sur, séparément, le produit brut et le produit plastifié par l'eau.

$$\text{Équation IV-29 :} \quad R_{température} = \frac{\eta_{T=270^{\circ}C}}{\eta_{T=230^{\circ}C}}$$

Si on effectue la moyenne de $R_{température}$ pour toutes les températures on obtient un rapport de $0,38 \pm 0,07$ et $0,34 \pm 0,08$ pour respectivement les produits bruts et les plastifiés par pression de vapeur.

Pour conclure, la plastification par la température est plus efficace que celle par la vapeur d'eau. Pour faire une équivalence il faut augmenter la température de 10-20°C pour obtenir le même ratio de 0,76.

La compréhension de l'impact de plastification par l'eau va pouvoir être étendue grâce à aux énergies d'activation déterminées à partir des données précédentes.

IV Effet de température couplé à l'effet de pression.

IV.I La loi de type Arrhénius

De la même manière qu'à l'état fondu, la loi de type Arrhénius est applicable pour modéliser l'impact de la température sur la viscosité et on peut en déduire les énergies d'activation d'écoulement pour chacune des masses moléculaires. L'intérêt

est de les comparer à celle du produit brut. La figure ci-dessous présente la loi de type Arrhénius pour le PA11 diCOOH 6000.

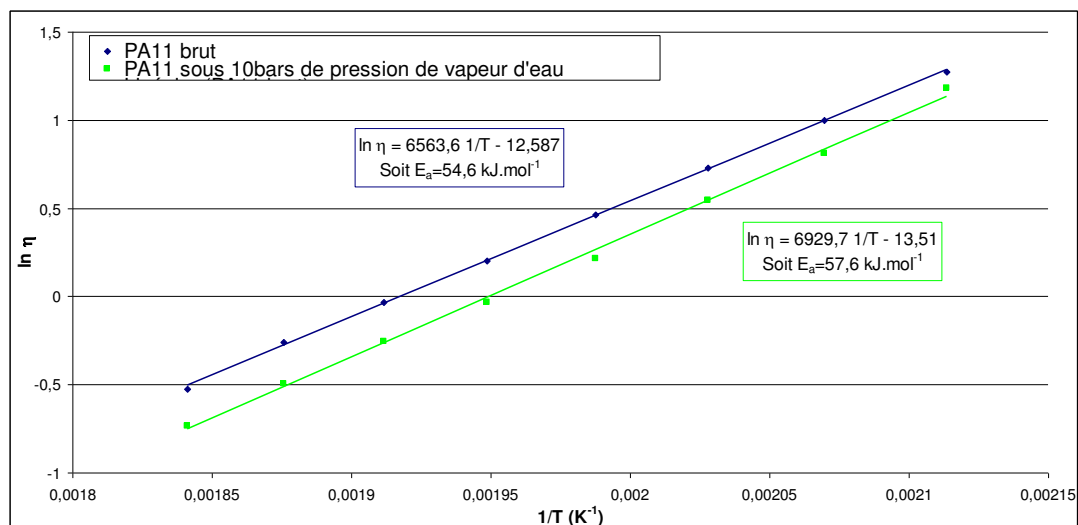


Figure IV.VI : Comparaison de la loi de type Arrhénius pour le PA11 diCOOH 6000 brut et sous 10 bars de pression de vapeur d'eau.

Ainsi, comme pour les polymères fondus bruts, on obtient pour l'ensemble des masses moléculaires, l'ensemble des énergies d'activation résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV-8 : Comparatif des énergies d'activation avec ou sans pression de vapeur d'eau pour les différentes masses moléculaires.

Polymère	E_a brut kJ.mol ⁻¹	E_a sous PH ₂ O kJ.mol ⁻¹
PA11 Mono NH ₂ 2500	34,3	43,8
PA11 diCOOH 5000	52,6	53,9
PA11 diCOOH 6000	54,6	57,6
PA11 diCOOH 8000	52,8	60,2
PA11 diCOOH 9000	62,6	64,7
PA11 diCOOH 10000	59,7	80,7
PA11 diCOOH 11000	59,8	68,3
PA11 diCOOH 12000	63,7	71,5
PA11 BMFO	77,8	83,8

Il est important de différencier le PA11 mono NH_2 , le PA11 di COOH et le BMFO. Ce dernier est presque exclu car il est non limité chimiquement, quant aux deux autres ils possèdent des bouts de chaînes différents impliquant un comportement différent avec l'eau. Par ailleurs, nous avons évalué l' E_a de la molécule d'eau à environ $16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce résultat est présenté ci-dessous grâce aux données de (Bird 1960). Cette E_a de l'eau aurait laissé présager une diminution significative de l' E_a du polyamide lors de la plastification par l'eau. Au final, la nature des liaisons intermoléculaires reste inchangée avec simplement l'insertion de la molécule d'eau qui produit un effet peu considérable.

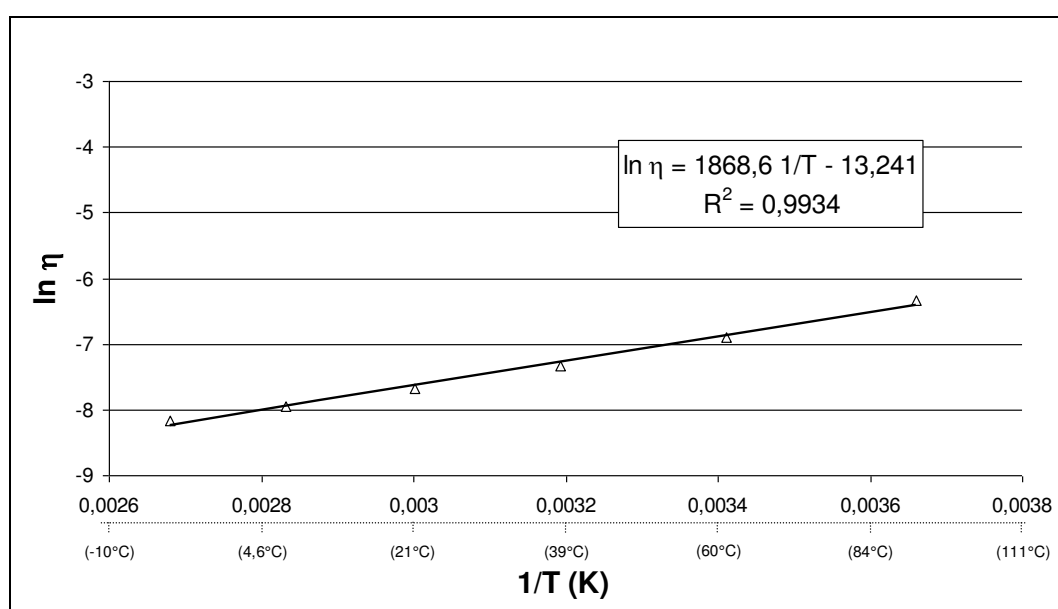


Figure IV.VII : Mesure de l'énergie d'activation d'écoulement de la molécule d'eau. Les données de viscosité en fonction de la température ont été prises dans [BIRD].

Dans un premier lieu, l'analyse des résultats du PA11 mono NH_2 , montre que son E_a augmente légèrement passant de $34,3$ à $43,8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tableau IV-8). Comme on a conclu dans le Chapitre III, les bouts de chaînes jouent un rôle important dans l'impact de l'énergie d'activation. Initialement, les bouts de chaînes mono NH_2 n'ont pas d'affinité particulière pour créer des liaisons hydrogènes. Cependant comme décrit ci-dessus, on a RatioH de 2 par liaison H créée entre deux monomères, en conséquence une molécule reste libre pour éventuellement aller en bout de chaîne.

On peut alors imaginer que la molécule vient consolider les groupements mono NH_2 en bouts de chaînes et ainsi par interaction intermoléculaire (pont H) créer une barrière plus grande à franchir par la température (soit une E_a plus grande).

Dans le cas du BMFO, la variation de l'énergie en présence d'eau (77,8 à 83,8 kJ.mol⁻¹) est moins importante que pour le PA11 mono NH_2 . On pouvait s'attendre, par ailleurs, à avoir une diminution de l'énergie d'activation dans son cas puisque ses chaînes de polymère sont diminuées par la réaction de post-polycondensation. On peut donc ainsi conforter l'idée de la plus grande importance des bouts chaînes présentée en Chapitre III:.

Finalement regardons le résultat des PA11 diCOOH où la masse moléculaire est contrôlée tout en possédant des bouts de chaînes identiques. On a deux tendances en fonction de la masse moléculaire critique d'enchevêtrement.

Son augmentation de l'énergie d'activation d'écoulement non significative pour $M < M_c$ ($M_c = 8000 \text{ g.mol}^{-1}$) peut être expliquée avec la même explication que pour les bouts de chaînes du mono NH_2 donnée deux paragraphes plus haut. Le changement est cependant moins grand car ces bouts de chaînes sont déjà liés par liaison intermoléculaire (voir Figure III.VIII dans le Chapitre III:).

Au-delà de M_c , la tendance est accentuée vers une augmentation plus importante de E_a . On peut noter que les PA11 10000 et 12000 sont d'autant plus particuliers qu'une quantité d'eau plus importante a été ajoutée (*ratioH* plus important).

Cette tendance à observer l'augmentation d'énergie d'activation d'écoulement peut sembler contradictoire avec le fait que le polymère fondu ait été plastifié. Ce renforcement des bouts de chaînes qui vont avoir tendance à diminuer la rigidité de la chaîne devrait augmenter la viscosité au lieu de la diminuer en présence d'eau. Cette idée est d'ailleurs corrélée avec l'expression du volume donné par (Allal et al. 2001) et formulé par l'Équation IV-1 car l'énergie E_0 est proche de E_a . En effet, si l' E_0 de cette équation augmente alors le volume libre diminue et par conséquent la viscosité augmente.

Néanmoins, le résultat final obtenu est une diminution de la viscosité. Précédemment expliquée par le mécanisme de Khanna et al., cette théorie reste cohérente. En effet, quand deux molécules sont disponibles la deuxième molécule vient couper les liaisons hydrogènes et ainsi diminuer l'interaction avec une autre chaîne. Ceci impliquera une augmentation du degré de liberté du cœur de la chaîne (rigidité diminuée) et diminuera la friction entre chaîne donc la viscosité.

En conclusion, la plastification par la vapeur d'eau diminue la friction entre les chaînes de polymères synonyme de viscosité par la diminution de leurs interactions. Ce phénomène l'emporte donc sur l'énergie des bouts de chaînes nécessaire à leur diffusion dans l'espace libre le plus proche. On verra que ces théories sont confirmées dans le paragraphe suivant grâce à l'étude de l'influence de la masse moléculaire.

V Effet de la masse moléculaire couplé à la pression de vapeur d'eau.

Ce paragraphe porte sur l'étude de l'influence de la masse moléculaire sur la viscosité en présence de pression de vapeur d'eau.

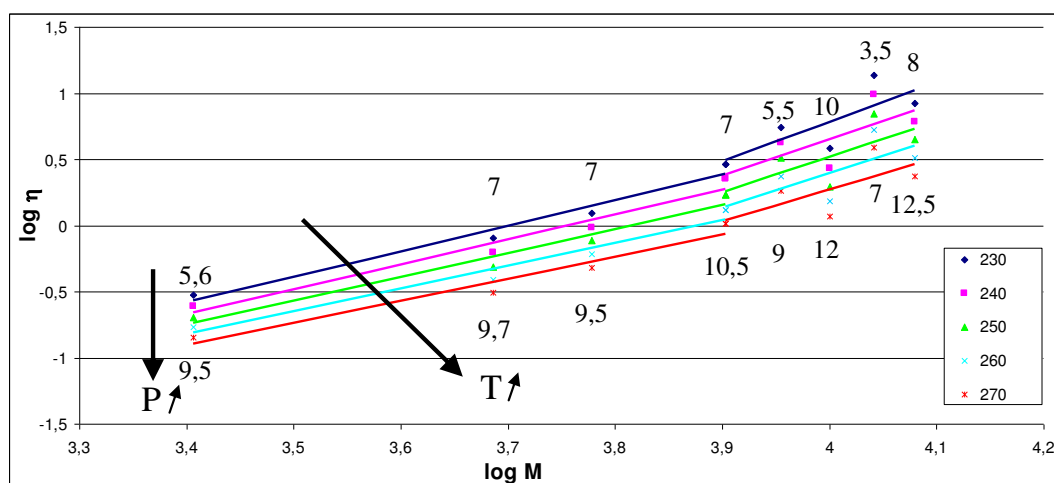


Figure IV.VIII : Influence de la masse moléculaire sur la viscosité en présence de pression de vapeur d'eau pour le PA11 (les chiffres en dessous et au dessus des points correspondent aux valeurs de pression minimale et maximale pour chaque masse moléculaire).

D'après les résultats de la Figure IV.VIII, il semble que la loi empirique de Fox, Gratch et Loshaek reste applicable. On constate cependant que la variation de pression au-delà de la masse d'enchevêtrement est importante rendant l'interprétation de la masse d'enchevêtrement critique difficile. On peut toutefois l'estimer aux alentours de la masse moléculaire d'enchevêtrement critique du produit pur brut (c.à.d. 8000 g.mol^{-1} , voir Chapitre III:IV).

La raison des variations de pression rencontrées au cours des mesures est expliquée par la variation des données thermodynamiques mises en jeu. Les deux facteurs les plus importants, sont :

- la quantité d'eau ajoutée dans la cellule
- la quantité du produit lui-même

D'autre part, les paramètres de température ainsi que la polydispersité du produit vont également jouer un rôle. Néanmoins l'incertitude relative portée sur la pente de la courbe, inférieure à M_c , ne varie pas beaucoup plus que pour celle des courbes du produit brut présentées en Figure III.X. La deuxième partie des courbes montre une grosse incertitude et confirme l'impact qu'a la pression de vapeur d'eau sur le PA11 (vu dans le paragraphe précédent).

Au regard de ces résultats, on a tout de même tenu à présenter la tendance de l'ensemble de ces points et bien entendu plus particulièrement le coefficient α . Deux zones très distinctes sont à étudier :

- en-dessous de M_c
- au-dessus de M_c

Comme pour le produit brut, nous obtenons une valeur de α à chaque température. Le tableau ci-dessous récapitule ces différents coefficients et la Figure IV.IX montre la linéarité obtenue en fonction de la température.

Tableau IV-9 : récapitulatif des valeurs de α_1 et α_2 en fonction de la température sous pression de vapeur d'eau.

Température (°C)	α_1	α_2
230°C	1,93	3,0
240°C	1,87	2,77
250°C	1,80	2,67
260°C	1,72	2,61
270°C	1,66	2,40

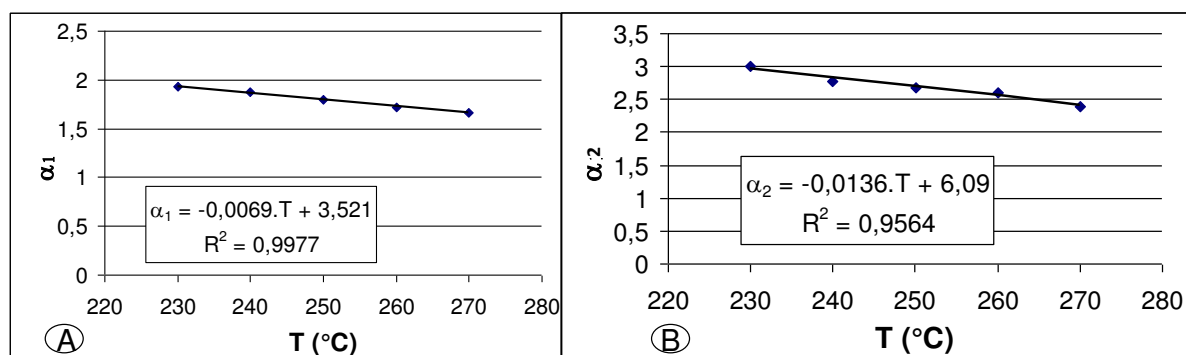


Figure IV.IX : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α sous pression de vapeur d'eau.

Comparons les points situés en dessous de M_c , c.a.d. α_1 . On constate que les coefficients obtenus sous pression de vapeur d'eau se trouvent légèrement plus élevés que pour les produits bruts. Or comme on a pu le voir dans l'encadré "Le modèle de reptation" (Chapitre III:), le coefficient α est sensible aux bouts de chaîne, sensibilité exprimée par la différence entre la valeur théorique et empirique. L'hypothèse du renforcement des bouts de chaînes par une molécule d'eau viendrait augmenter les contraintes au bout de chaîne et par conséquent augmenter de la même façon le coefficient α .

Le cas de $M > M_c$ est différent car l'enchevêtrement est représentatif d'une interaction intermoléculaire résistant au déplacement des molécules.

Les nœuds rencontrés pour le polymère brut vont être modifié et « délié » ou « désenchevêtré » par la présence de molécules d'eau de manière à avoir une chaîne qui semblerait plus linéaire et moins « ramifiée » par les ponts H. Un effet stérique pourrait être pris en compte dû à la plastification.

De toute évidence cette chaîne effective tend à être plus linéaire dans le sens ou, contrairement à α_1 , α_2 est diminué en présence de vapeur d'eau. Il est vrai, qu'au-delà de $M > M_c$, on a une incertitude plus importante du fait de la différence de pression appliquée lors de la mesure. C'est pourquoi, le graphique et le tableau ci-dessous représentent les coefficients obtenus à des pressions de mesures voisines.

Tableau IV-10 : Comparaison des coefficients α_2 à des pressions identiques (pression de α_2' comprise entre 3,5 et 9/ pression de α_2'' comprise entre 7 et 12,5)

Température (°C)	α_2'	α_2''
230°C	4,81	2,55
240°C	4,53	2,36
250°C	4,36	2,31
260°C	4,34	2,18
270°C	4,15	1,98

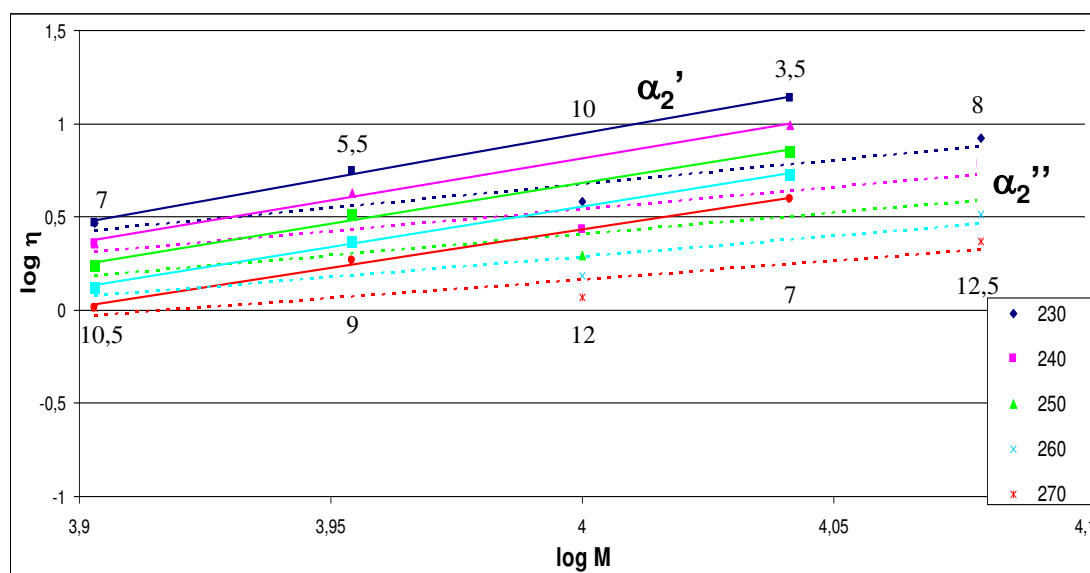


Figure IV.X : Représentation des courbes estimées pour des pressions voisines. Le coefficient α_2' (ligne continue) correspond à des valeurs de pression comprises entre 3,5 et 9 bars et α_2'' (ligne pointillée) correspond à des valeurs de pression comprises entre 7 et 12 bars.

Sur ces courbes, on a constaté que le exposant est plus faible pour les pressions plus hautes. Cela vient donc confirmer notre hypothèse que plus les molécules d'eau sont nombreuses plus elles vont faire tendre le polymère vers une chaîne effective linéaire.

Dans le paragraphe précédent, on a vu que l'énergie d'activation était plus grande lorsque nous avons une pression ou simplement une quantité d'eau plus importante (cf Tableau IV-8 pour les PA11 10000 et 12000). Donc par rapport à notre hypothèse précédente, cela signifie que la mobilité de la chaîne diminue ce qui contredit la diminution de la viscosité, car plus la mobilité diminue plus la viscosité va augmenter. Or les résultats de plastification obtenus pour ces deux polymères est du même ordre de grandeur ($R_{\text{plastification}}=0,76$) voire inférieure (cf **Annexe 7**) que ceux obtenus pour des pressions comprises entre 3,5 et 9 bars. Mais un autre paramètre doit être pris en compte, la linéarité de la chaîne. Plus une chaîne va être désenchevêtré voire linéaire, plus sa viscosité diminue.

Il semble donc, qu'en compensation de l'augmentation de rigidité et de la diminution de mobilité des bouts de chaînes, la linéarité et la plastification ou plutôt la diminution des interactions au cœur de la chaîne (friction) sont plus prépondérantes.

A noter, que Khana et al. (Khanna et al. 1996) observent aussi l'augmentation du coefficient α lorsque la teneur en eau est réduite par séchage ce qui va dans le sens de cette réflexion.

Jusqu'à présent nous n'avons pu parler du PA11 BMFO du fait qu'il réagit à une post-polycondensation en présence d'eau. Sa masse moléculaire est donc modifiée (diminuée en fait). Ainsi si nous inversons la loi de Bueche (Chapitre III:IV) appliquée au produit brut, on peut obtenir l'approximation de la masse moléculaire grâce à la valeur de la viscosité du BMFO en présence de vapeur d'eau. Cependant un effet de plastification peut venir s'ajouter mais ne peut être estimé, c'est pourquoi il s'agira simplement d'une approximation.

Dans tout les cas d'un point de vue procédé il est très intéressant de connaître la valeur finale de la masse moléculaire de manière à pouvoir déterminer ses caractéristiques physiques (mécanique et chimique) finales à l'état solide.

On peut donc conclure que le polymère après son passage en extrusion sous 10 bar de pression de vapeur d'eau possède un masse moléculaire d'environ : 9300 g.mol^{-1} .

VI Conclusions

Ce chapitre a montré que l'effet de plastification pour les polymères limités chimiquement a été plus fort, dans ces conditions, que son antagoniste : la pression.

Bien entendu, l'effet de dépolymérisation sur le BMFO a eu un effet drastique, attendu, sur ses propriétés rhéologiques. Par conséquent, les résultats obtenus n'ont pas pu être interprétés au même titre que les autres. Toutefois, l'estimation de sa masse moléculaire après dépolymérisation a pu être estimée grâce au chapitre III précédent.

Grâce à une approximation thermodynamique (de Van der Waals et des gaz parfaits), Le rapport de molécule d'eau par monomère de PA11 a été estimé à 1 pour 1 ce qui a permis l'interprétation de l'effet de plastification. Il avait été mentionné dans le chapitre précédent, que les ponts hydrogènes entre les chaînes de polymère justifiaient la haute viscosité du produit. Mais la présence de molécules d'eau s'insérant entre ces chaînes de polymères grâce à leur forte affinité avec elles explique pourquoi il y a diminution de la viscosité. Ces molécules d'eau ont, par ailleurs, tendance au-delà de la masse critique d'enchevêtrement à linéariser la chaîne ou à la désenchevêtrer entraînant la diminution de la viscosité.

Au final, une nouvelle cartographie a été établie pour des pressions comprises entre 5 et 10 bars. En la confrontant à la cartographie du Chapitre III, cela va permettre d'augmenter la palette de produit final. On pourra ainsi choisir, pour une viscosité fixée, paramètre important du procédé, le produit que l'on souhaite transformer en jouant sur les autres paramètres du procédé : la plastification et la température.

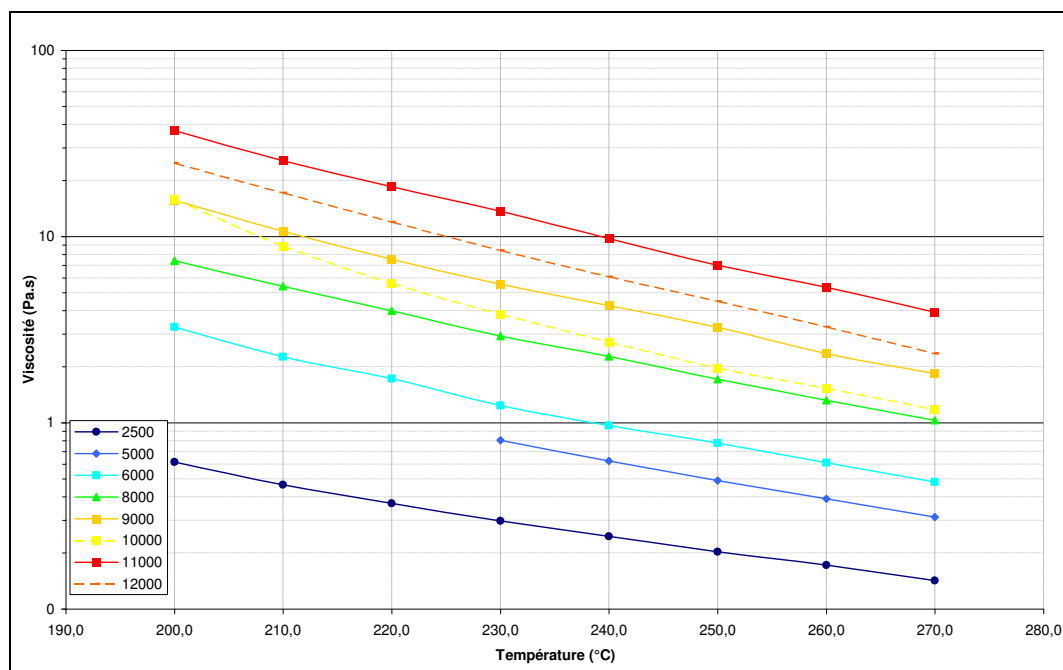


Figure IV.XI : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 en présence de 10 bars de vapeur d'eau

Chapitre V: Le PA11 sous CO₂ supercritique

« Le temps met tout en lumière »

Thalès (625 av. JC. → 547 av. JC.)

I Introduction

Le but de ce chapitre est définir si l'utilisation du CO₂ supercritique va être déterminante pour la mise en œuvre du futur procédé. Bien que certaines de ces propriétés et l'impact qu'il peut avoir sur les polymères fondus soient relativement attendus, la quantification est moins prédictible. L'affinité entre la nature du polymère et ce plastifiant va jouer un rôle déterminant.

Est-ce que la plastification par le CO₂ va être plus importante que la plastification par l'eau ? Y a-t-il des modifications de structure à craindre comme pour les réactions de polymérisation rencontrées par le PA11 BMFO en présence d'eau ?

Quelles que soient les réponses, la plastification par le CO₂ supercritique apporte un avantage certain pour la formation de poudres grâce à la diminution de tension interfaciale et la mise sous pression plus forte qui permettra une meilleure dispersion lors du dégazage.

II Suivi visuel des points de fusion en présence de CO₂-SC

Ce premier paragraphe présente la tendance du comportement du polymère en présence de CO₂ supercritique grâce à la cellule "2 fenêtres" sur le PA11 diCOOH 5000.

A noter qu'au cours de l'observation visuelle de l'impact du CO₂ supercritique, on a pu relever le point de fusion et voir son évolution entre sa forme en l'absence et en présence de CO₂ supercritique. Le protocole de chaque mesure est détaillé dans le Chapitre II:.

Le choix du PA11 5000 est purement contextuel. Il s'agissait du produit fourni en plus grande quantité par ARKEMA.

Pour confirmer l'observation du point de fusion, la première étape a été de corrélérer le point de fusion visuel à des mesures de DSC (differential scanning calorimetry).

II.I Point de fusion visuel du PA11 diCOOH

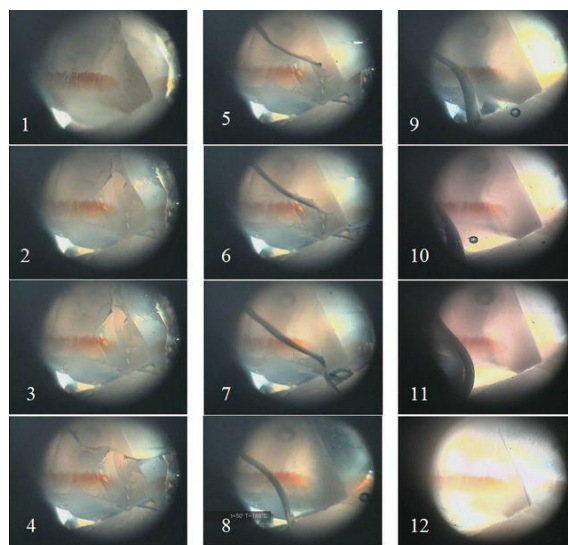


Figure V.I : Observation visuelle du point de fusion du PA11 diCOOH 5000.

T_m relevé = 187°C.

Le PA11 a été séché pendant une nuit (15h) à 80°C sous vide. Une première purge de la cellule est effectuée à température ambiante, puis on applique une température de consigne de 90°C. Une fois la température stabilisée, on effectue une deuxième purge et on augmente la température jusqu'à une consigne supérieure à T_m . Dans ce cas, la mesure a permis de relever une température de fusion pour le PA11 diCOOH aux alentours de $186 \pm 2^\circ\text{C}$ sur trois mesures. Ce résultat est en corrélation avec des mesures de DSC effectuées sur le même polymère et présentées ci-dessous.

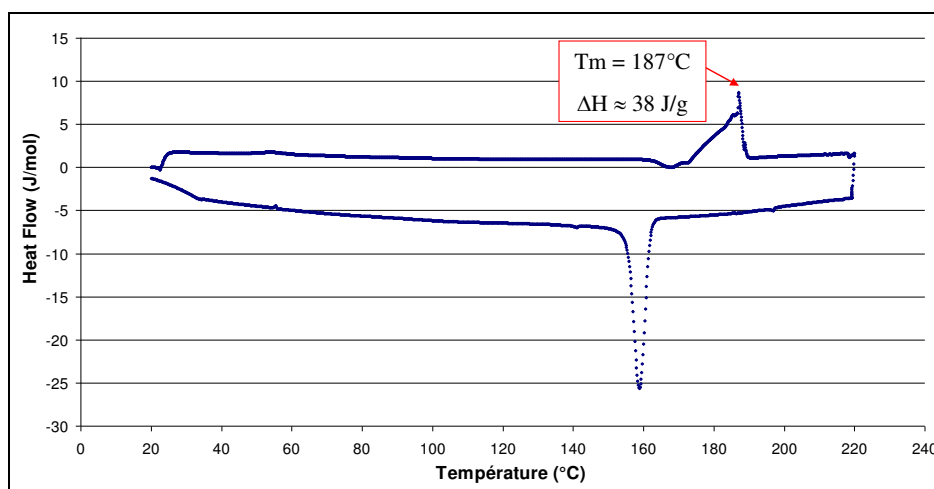


Figure V.II : Thermogramme de DSC du polyamide 11 diCOOH 5000

Protocole de la mesure DSC :

- Un balayage aller a été effectué entre 20°C et 220°C à une vitesse de 5°C/min.
- Un balayage retour a été réalisé à une vitesse de 10°C/min de 220°C à 20°C.

Etant donné, que l'on obtient une température de fusion de 187°C par la mesure de DSC, la technique visuelle permet d'approximer le point de fusion correctement. Cette méthode va donc permettre de quantifier l'impact du CO₂ supercritique sur le point de fusion.

A titre d'information, la mesure DSC du produit BMFO a été réalisée [[Annexe 9](#)]. Une température de fusion de 192°C a été mesurée. Cela signifie que le degré de polymérisation modifie également la température de fusion confirmant la plage de température de fusion donnée dans le Polymer Data Handbook (Mark 2009).

Il existe, par ailleurs, une théorie proposée par Flory-Huggins qui permet de prédire le comportement du point de fusion. Reprise dans la publication de Bin li et al. elle est présentée ci-dessous :

$$\text{Équation V-1 : } T_m = T_m^0 \cdot \left[1 - \frac{V_{dp}}{V_{ig}} \left(\frac{R \cdot T_m^0}{\Delta H_m^0} \right) \cdot \left(\frac{V_{ru}}{V_l} \right) \cdot \rho \cdot H \cdot P \right]$$

Avec T_m^0 : la température de fusion à l'équilibre du produit brut,

V_{dp} : volume molaire du CO₂ dissout dans le polymère,

V_{ig} : volume molaire du gaz idéal,

R : constante des gaz parfaits,

ΔH_m^0 : enthalpie de fusion d'équilibre du produit brut,

V_{ru} : volume molaire d'une unité de monomère,

V_l : le volume molaire du CO₂,

ρ : la masse volumique du polymère,

H la constante d'Henry

P la pression du système.

La tendance donnée par cette équation est une diminution du point de fusion avec l'augmentation de pression. Cette hypothèse avait été évoquée dans le chapitre CO₂ supercritique (Chapitre I:III).

Néanmoins, il existe également un plateau où la pression de CO₂ n'a plus d'effet comme le décrit *Zhuoyang Lian et al.* (Lian et al. 2006) dans le graphique suivant.

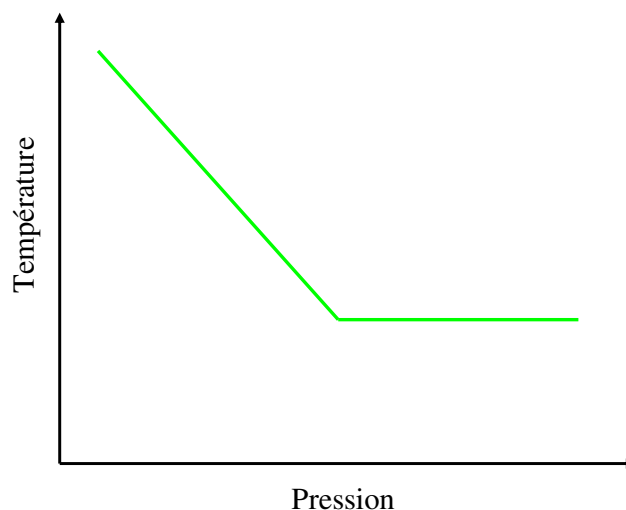


Figure V.III : Tendance de la chute de température de fusion en fonction de la pression de CO₂.

Ce plateau dépend de la compressibilité de la phase condensée décrite par l'équation d'état de Sanchez-Lacombe.

Dans cette étude, l'objectif est uniquement de connaître la diminution du point de fusion dans les conditions de procédé demandées. Les photographies ci-dessous montrent la fonte du PA11 en présence de CO₂. Précisons que la température et la pression initiales, avant la rampe de température, sont fixées respectivement à $T=90^{\circ}\text{C}$ et $P=80 \pm 4$ bars.

Au final, lorsque le point de fusion est atteint, la pression a atteint 120 ± 4 bars.

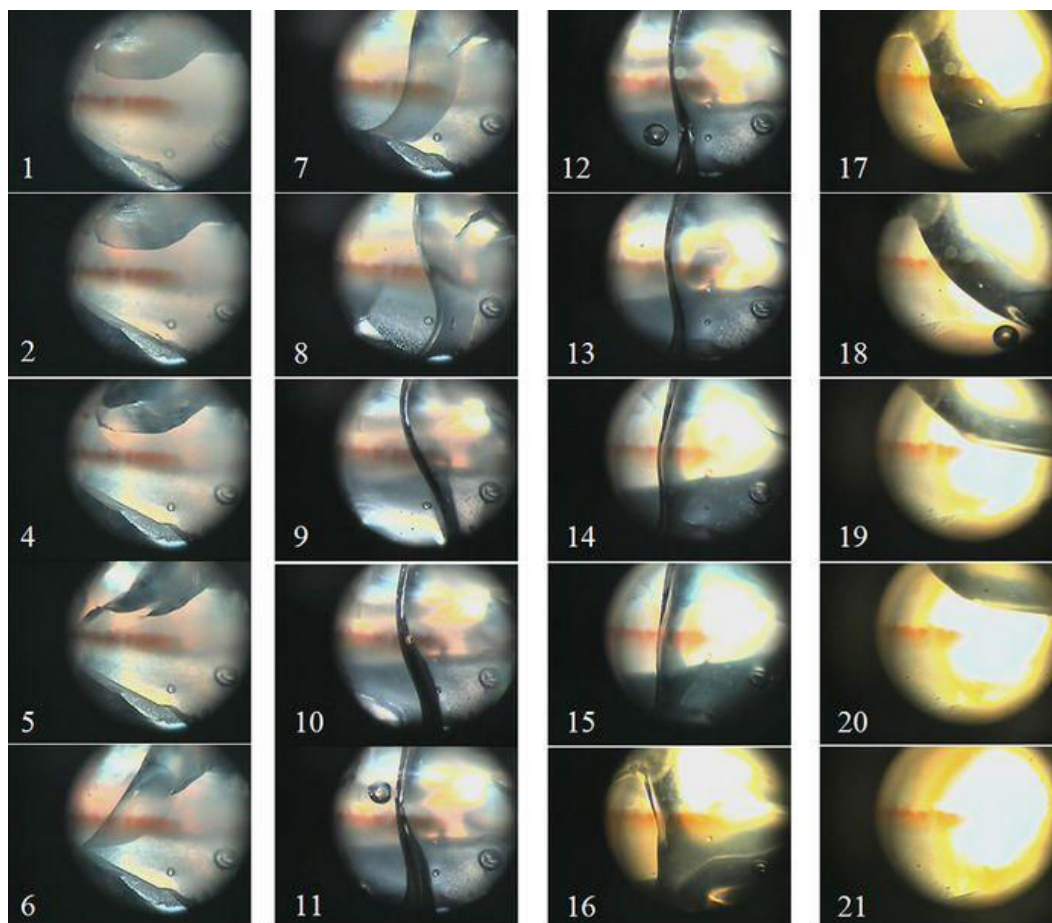


Figure V.IV : Observation visuelle du point de fusion du PA11 diCOOH 5000 en présence de CO₂ supercritique. T_m relevé = 181°C

La température de fusion déterminée en présence de CO₂ supercritique est en moyenne de 181°C ± 2°C sur trois mesures.

Si on effectue une comparaison des températures de fusion moyennes du produit brut et en présence de CO₂ supercritique, on constate une diminution de 6°C. Il y a donc bien chute de T_m induite par le CO₂, comme la formule Flory-Huggins (Équation V-1) le prévoyait.

D'un point de vue procédé, l'avantage de diminuer le point de fusion du polymère est de permettre de travailler avec des conditions énergétiques plus favorables.

Bien que la chute de T_m ne soit pas liée à la plastification, la tendance de ces résultats laisse penser que l'interaction entre le CO₂ supercritique et le PA11 sera favorable à la plastification. Néanmoins, il reste à quantifier cet effet ce qui sera le but des paragraphes suivants.

III Mesure de l'évolution de la viscosité avec la géométrie classique

Bien que le paragraphe précédent ait montré une tendance à la plastification, la question de la prédominance entre l'effet de plastification et l'effet de pression est à nouveau posée, comme pour la pression de vapeur d'eau.

Les interactions entre le CO₂ et les chaînes de PA11 sont différentes de celles que l'on a pu rencontrer avec la molécule d'eau et les pressions de travail seront plus élevées car le CO₂ est supercritique à partir de 74 bars.

Pour pouvoir confirmer la plastification, les premières mesures présentées ci-dessous ont été réalisées en géométrie Couette (cylindre coaxiaux) à contrainte imposée constante. Le fait d'utiliser la géométrie Couette nécessite d'appliquer le "protocole à ciel ouvert" comme précédemment.

La contrainte choisie se situe sur le plateau Newtonien du produit brut que l'on a observé dans le Chapitre III:

La mesure s'est déroulée en trois étapes.

En premier lieu, la viscosité du produit brut a été déterminée à la température de 200°C. Il s'agit de la phase I de la Figure V.V. Ensuite vient l'étape d'injection à 150 bars de CO₂ supercritique (phase II). Puis enfin, on a observé l'évolution de la viscosité en fonction du temps (phase III).

A noter que ces conditions ont été choisies de manière à s'approcher au plus près du procédé qui souhaite minimiser les dépenses énergétiques tout en facilitant et améliorant les propriétés finales des poudres obtenues. Par ailleurs la majorité des courbes présentées sont celles du PA11 BMFO correspondant au polymère commercialisé, dont une est présentée ci-dessous.

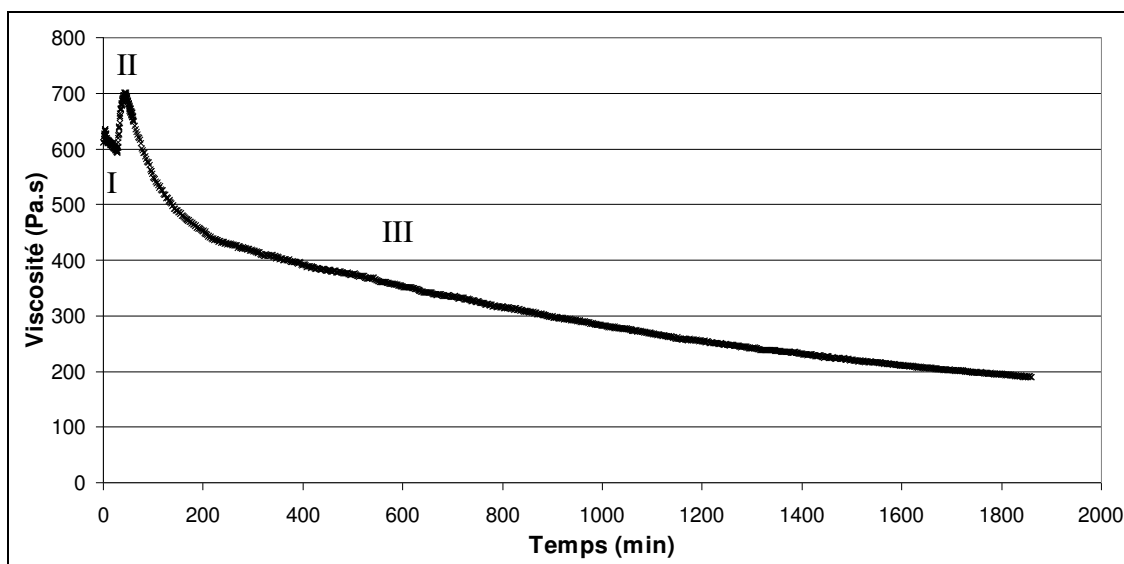


Figure V.V : Suivi de la viscosité lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO₂ supercritique dans du PA11 BMFO fondu à 200°C ($\sigma=600$ Pa avec protocole à ciel ouvert)

La confirmation que l'effet de plastification l'emporte sur l'effet de pression est bien identifiée sur cette courbe. Cette plastification se traduit non seulement par la baisse du point de fusion évoquée dans le paragraphe précédent mais également par la diminution de la viscosité du polymère en présence de CO₂.

Commentons la Figure V.V.

On observe dans un premier temps un plateau de viscosité du produit brut (phase I). Ensuite il y a une augmentation de la viscosité (phase II). Cette évolution pouvait être expliquée par deux phénomènes mais seul l'un d'entre eux s'est avéré exact.

La première hypothèse était l'augmentation de pression provoquant l'augmentation de viscosité dû à la diminution du volume libre des chaînes de polymère. Néanmoins cette hypothèse a été abandonnée car d'un point de vue quantitatif et cinétique, que ce soit avec la géométrie hélicoïdale de procédé présentée dans le sous chapitre suivant ou avec cette géométrie Couette, il n'existe aucune reproductibilité entre ces augmentations.

Une seconde hypothèse peut être avancée : la solidification du polymère lors de l'injection. Lors de l'entrée du CO₂ supercritique dans l'espace de tête, le polymère se trouve être à une température inférieure à celle de son point de fusion. Par

conséquent, la surface en contact devient solide ce qui implique une augmentation de la viscosité. Enfin la phase III est un peu plus complexe du fait de la solidification partielle. La première partie de cette courbe en phase III correspond à la fusion de la partie solidifiée du polymère. Puis vient ensuite la partie correspondant à l'incorporation du CO₂ supercritique dans le polymère.

Le résultat de cette première expérience n'est pas très probant vis-à-vis du procédé. On constate en effet, qu'au bout de 1800 min soit 30h, l'équilibre n'est toujours pas atteint. En comparaison, le temps de séjour en extrusion est de l'ordre de quelques minutes.

L'absence d'équilibre est-elle liée au temps de mesure trop court ou à un artéfact de mesure généré par le protocole. Pour rappel, la présence à l'état fondu d'oxygène couplé au CO₂ supercritique peut créer une réaction d'acidolyse. De plus, n'oublions pas que l'air ambiant chargé en humidité peut également générer une réaction de dépolymérisation. Non seulement cette hypothèse expliquerait la dérive de la courbe précédente mais remettrait en cause également le protocole à ciel ouvert utilisé jusqu'à présent avec la géométrie Couette.

De manière à répondre à toutes ces questions, on a décidé d'effectuer un changement de géométrie en remplaçant le système Couette par une géométrie de procédé.

Ces résultats sont décrits et présentés dans le paragraphe suivant.

IV Mesure de l'évolution de la viscosité avec la géométrie de procédé

Le but premier est d'accélérer la cinétique d'incorporation du CO₂ supercritique dans le polymère.

Pour cela on a changé la géométrie standard Couette par un mobile d'agitation de type ruban hélicoïdal. C'est un agitateur de proximité dont la capacité à mélanger des fluides complexes n'est plus à démontrer et sera parfaitement mise en évidence ici.

Grâce à la méthode de l'analogie Couette (Aït-Kadi et al. 2002), la viscosité réelle du polymère peut être déterminée pour ce mobile d'agitation après calibration. Cette méthode est présentée dans le Chapitre II.

De la même façon que lors de l'injection du CO₂ avec la géométrie Couette, la mesure a été effectuée à la température constante de 200°C. La pression injectée est de 150 bars et la contrainte est restée constante tout au long de l'expérience. La contrainte imposée par le rhéomètre était de 1300Pa. Néanmoins, l'expérience montrée en Annexe 10 confirme que le plateau newtonien est toujours vrai jusqu'à cette contrainte. Le graphique (ci-dessous) représentatif de cette mesure a été réalisé avec le protocole "Héli".

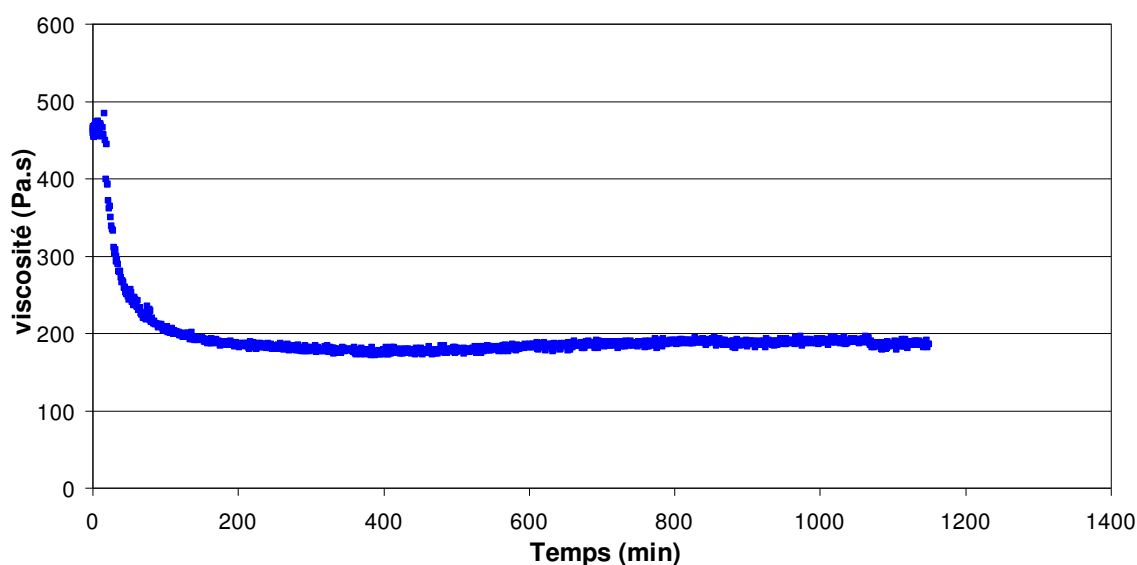


Figure V.VI : Suivi de la viscosité lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO₂ supercritique dans du PA11 BMFO à 200°C (fondu) et $\sigma=1300$ Pa avec protocole Héli

Comme précédemment, la mesure a été effectuée en trois étapes. Néanmoins les étapes étant plus courtes, elles ne sont pas visibles sur le graphique.

On observe dans un premier temps la mesure de viscosité du produit sans CO₂ et l'augmentation de la viscosité ensuite liée à la solidification partielle. Pour confirmer cette hypothèse revenons à l'explication avancée dans le sous-chapitre précédent.

Contrairement à la situation antérieure, on constate que l'augmentation de viscosité est nettement moins importante que pour la géométrie Couette. Ceci est dû à la recirculation et au mélange du polymère, provoqué par le ruban hélicoïdal, qui minimise la solidification en surface. Si la pression avait provoqué cette augmentation lors de l'injection, alors l'augmentation de viscosité aurait été identique quelle que soit la géométrie (seule la cinétique aurait changée).

La principale conclusion de cette courbe est l'obtention d'un plateau d'équilibre avec l'incorporation du CO₂ dans le PA11 BMFO. Néanmoins, il est important de différencier les Figure V.V et Figure V.VI car le protocole de mesure a été changé. La description et par conséquent la différence entre ces protocoles se situent en Chapitre II: Le "protocole Héli" est décrit comme étant plus sûr pour l'inertage que le "protocole à ciel ouvert".

Dans ce cadre, l'hypothèse des dégradations supposées pour la mesure avec la géométrie Couette (dans le paragraphe précédent) ne peut être confirmée ou infirmée par les expériences visualisées avec la figure ci-dessus.

Le seul moyen de comparer les deux protocoles, a été d'opérer une mesure avec le ruban hélicoïdal suivant le "protocole à ciel ouvert". La comparaison des courbes est présentée ci-dessous.

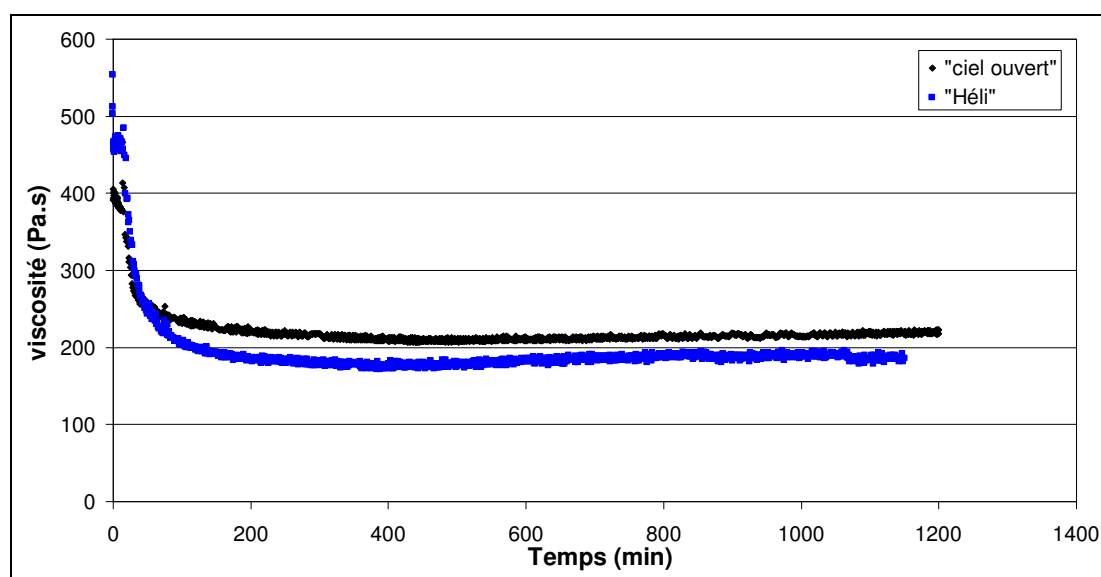


Figure V.VII : Comparatif des cinétiques d'incorporation avec les différents protocoles. Les conditions de pression et température sont identiques $T=200^{\circ}\text{C}$ et $P=150$ bars

Au vu du résultat, on peut conclure que le protocole n'induit aucune différence. La superposition des courbes et le plateau atteint avec le protocole à ciel ouvert, permet de conclure sur la validité des résultats obtenus avec le "protocole à ciel ouvert" ainsi que sur la validité de l'ensemble des mesures présentées jusqu'ici.

Ceci tend à confirmer que la courbe de la Figure V.V n'atteint pas de plateau d'équilibre, non pas à cause d'un artéfact expérimental lié au protocole, mais tout simplement en raison d'une cinétique d'incorporation plus longue.

Pour conforter cette hypothèse, une mesure en géométrie Couette a été réitérée pour des temps plus longs (présentée ci-dessous).

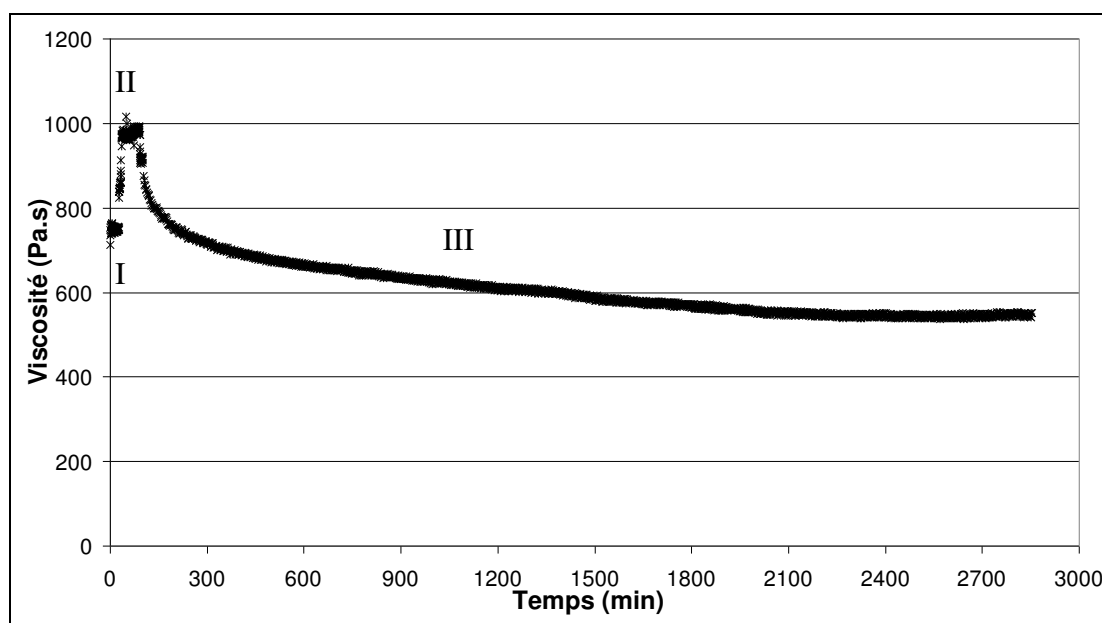


Figure V.VIII : Suivi de la viscosité à temps long lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO₂ supercritique dans du PA11 BMFO à 200°C (fondu) et $\square=600$ Pa avec protocole à ciel ouvert

Le résultat obtenu comportant les trois phases de l'expérience, révèle l'existence du plateau d'équilibre au temps long. Si on compare, les mesures obtenues en géométrie Couette et en géométrie hélicoïdale, la cinétique d'équilibre prouve que le mélange est bien accéléré avec le mobile d'agitation. On peut par ailleurs établir un rapport de plastification par :

$$\text{Équation V-2 : } \text{Ratio}_{CO_2} = \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{brut}}$$

Etant donné que la viscosité du produit brut est donnée par la phase I, il est facile de normer les deux courbes de manière à les comparer. Le graphique ci-dessous en est l'illustration. Le choix de normer ces courbes permet de mettre en évidence immédiatement le rapport à l'équilibre entre les deux géométries. En effet, la valeur finale du plateau obtenu correspond directement à Ratio_{CO_2} .

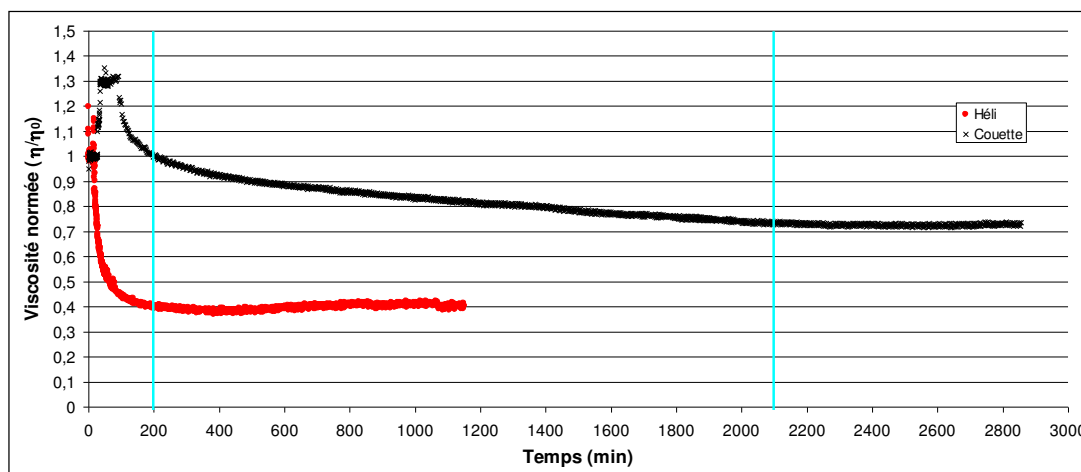


Figure V.IX : Comparaison des évolutions de la viscosité normée par rapport à la viscosité du produit brut entre les deux géométries ($T=200^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bars}$)

Cette comparaison montre que le temps d'équilibre avec la géométrie Couette est 10 fois plus long que celui en géométrie hélicoïdale. En effet, la cinétique avec la géométrie classique est de 2100min soit environ 35h et de 200min soit 3h20 pour le mobile d'agitation. Mais on peut également remarquer que les Ratio_{CO_2} ne sont pas identiques. La géométrie hélicoïdale incorpore donc plus de CO₂ supercritique.

Bien que la géométrie hélicoïdale ait permis de se rapprocher un peu plus des conditions opératoires du procédé visé, la géométrie classique, quant à elle, permet d'estimer des temps de diffusion comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

Néanmoins avant de passer à l'aspect diffusionnel on constate que les courbes en géométrie hélicoïdale ont un plateau du produit sans CO₂ plus bas que celui en géométrie Couette. L'explication la plus probable concerne le produit et le protocole utilisé. On a montré que le produit, notamment BMFO utilisé pour ces expériences,

est très sensible au séchage. D'autre part, étant donné que la température est proche du point de fusion l'effet est amplifié. Ceci étant, la cinétique et une meilleure incorporation du CO₂-SC restent acquises, prouvées par la viscosité normée illustrée en Figure V.IX.

V Aspect diffusional de la géométrie Couette

Réaliser une mesure de diffusion du CO₂ supercritique dans le PA11 avec une géométrie Couette nécessite quelques hypothèses.

La première d'entre elles est l'absence de mélange engendrée par des cylindres coaxiaux. Néanmoins, il est possible que des phénomènes de recirculation soient engendrés tels que des rouleaux de Taylor par exemple (cf Figure V.X). Ces rouleaux sont créés par la force centrifuge déstabilisante (force inertielle) engendrée par le cylindre intérieur, cette dernière pouvant être compensée par les forces visqueuses du produit. Pour estimer l'influence relative de ces deux effets, on peut calculer le nombre de Taylor défini par l'Équation V-3. Ce nombre, proche du nombre de Reynolds, est défini par le rapport des forces inertielles et les forces visqueuses (Macosko 1994).

$$\text{Équation V-3:} \quad T_a = \frac{\rho^2 \cdot \Omega^2 \cdot (R_o - R_i)^3 \cdot R_i}{\eta(\dot{\gamma})^2}$$

Avec ρ : la densité du produit étudié, Ω : la vitesse de rotation, R_o : le rayon extérieur, R_i : le rayon intérieur et η la viscosité fonction de la vitesse de cisaillement.

Les rouleaux apparaissent pour un nombre de Taylor critique répondant à l'équation suivante :

$$\text{Équation V-4:} \quad T_a < 3400$$

Si on se trouve en dessous de cette valeur critique de 3400, il y a absence de rouleaux de Taylor et au-delà il y a formation. L'Équation V-3 montre que la formation des rouleaux est favorisée par une vitesse de rotation élevée et une viscosité faible. C'est

pourquoi on calculera ce nombre avec le PA11 mono NH₂ pour une vitesse de rotation élevée. On a alors $\eta_{mono\ NH_2}(270^\circ\text{C})=0,19\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ (indépendant de la vitesse de cisaillement car le PA11 est newtonien dans la gamme de contraintes étudiés) $\rho=1,15\text{g}\cdot\text{cm}^3$, $\Omega=10\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et (R_0-R_i) le gap égal à 1mm et $R_i=13\text{mm}$. On obtient alors : $Ta\approx 5\cdot 10^{-2}$

Au-delà du fait que la condition de formation de rouleaux de Taylor n'est pas remplie, ce nombre de Taylor (tout comme le nombre de Reynolds $\approx 10^{-6}$) est très faible impliquant qu'il n'y a aucune recirculation avec cette géométrie pour le cas qui serait le plus favorable à l'apparition d'écoulements secondaires. Ainsi, compte tenu de la symétrie axiale de la cellule de mesure, on peut supposer que la diffusion du CO₂ sera uni-axiale selon l'axe des z (Figure V.X).

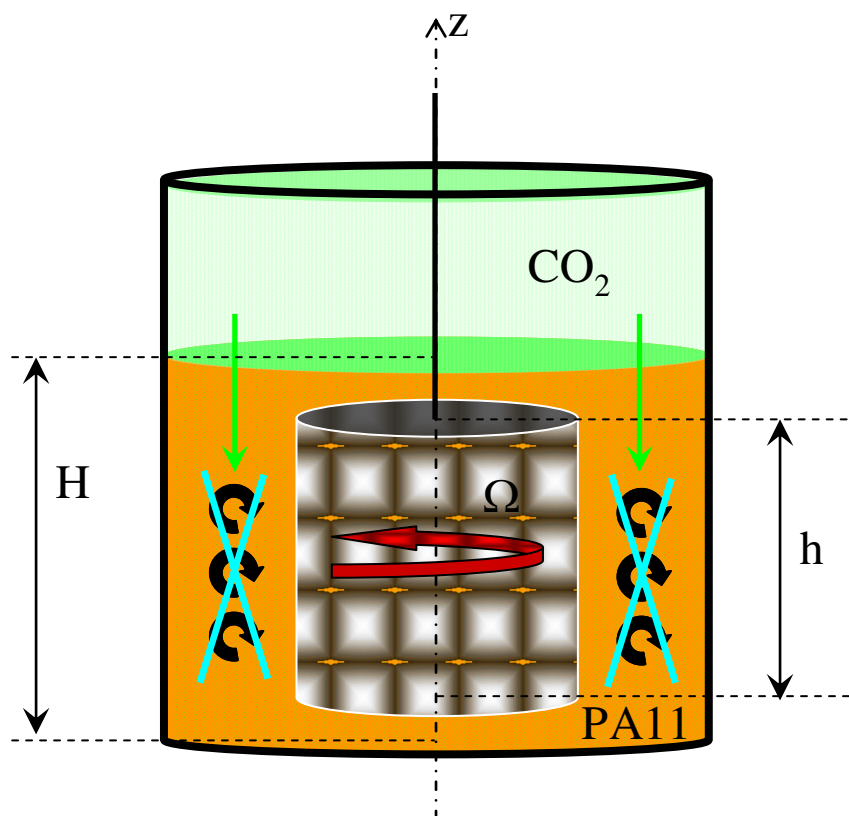


Figure V.X : Schéma du processus diffusiel au sein de la géométrie Couette

Au final, sur la base de ces hypothèses on peut considérer alors que la cinétique d'évolution de la viscosité en géométrie Couette est le reflet de la cinétique de

diffusion du CO₂ au sein du polymère. En conséquence, le temps d'équilibre atteint par le plateau de la Figure V.VIII correspond à un temps de diffusion de 35h.

Ce résultat peut être comparé au calcul du temps de diffusion décrit classiquement (Feynman et al. 1979) par l'équation ci-dessous :

$$\text{Équation V-5 :} \quad t = \frac{H^2}{6 \cdot D}$$

Où H est la distance parcourue et D le coefficient de diffusion.

La hauteur H correspond à la hauteur de polymère, le cylindre étant immergé d'environ 5mm dans le PA11. Par conséquent on a $H=4,4+0,5=4,9\text{cm}$.

D'autre part la publication détaillée dans le Chapitre I:IV.V donne comme valeur du coefficient de diffusion du PA11 $D=4.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. On obtient alors : $t \approx 28\text{h}$.

On constate que ce temps de diffusion est proche des 35h trouvées par le plateau d'équilibre en géométrie Couette. Sachant que le coefficient, D , a été déterminé pour une température de 215°C, supérieure à la température de mesure de notre étude, l'adéquation entre le calcul et l'expérience pourrait être améliorée.

En conclusion, ce protocole expérimental permet de déterminer avec une relative précision les temps de diffusion du CO₂ dans le PA11.

VI Comparaison du BMFO avec les autres PA11 sous CO₂-SC.

Bien que le PA11 BMFO soit le produit commercial, nous avons profité de deux des polyamides également fournis pour approfondir notre étude. On a utilisé un produit situé en deçà de la masse critique d'enchevêtrement (soit le PA11 diCOOH 5000) ainsi que sur le PA11 diCOOH 8000 situé à la masse critique d'enchevêtrement.

Etant donné que la différence de viscosité est importante entre les chaînes sous enchevêtrement et au dessus, on a choisi de représenter la viscosité normée par

rapport à la valeur initiale, et ce pour comparer les valeurs des rapports après injection de CO₂ supercritique. Le résultat est présenté ci-dessous en géométrie Couette.

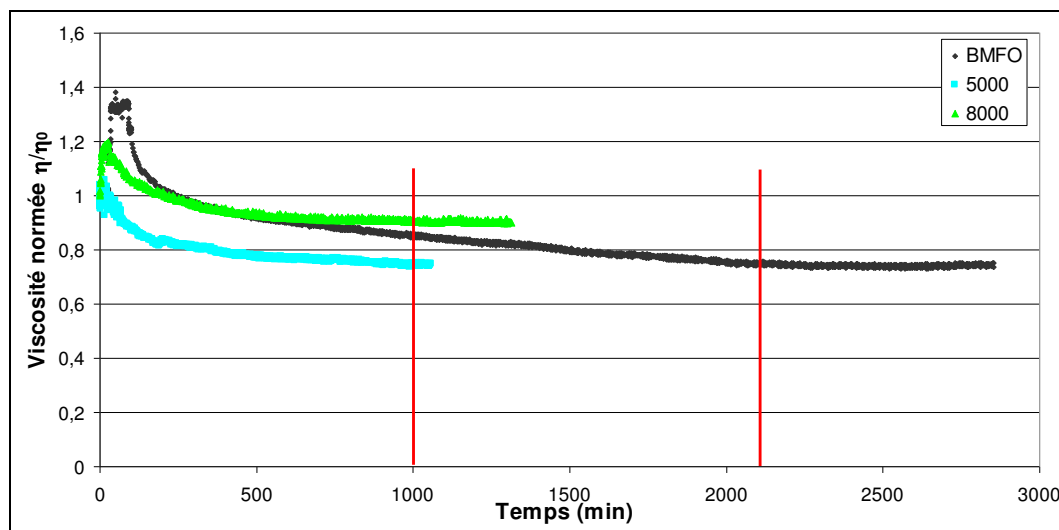


Figure V.XI : Comparaison des cinétiques de diffusion en géométrie Couette et du rapport de viscosité après incorporation de différents PA11 ($T=200^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bars}$)

On peut ainsi déterminer les temps de diffusion de ces deux PA11 diCOOH 5000 et 8000. Si on agrandit suffisamment, on peut différencier les deux temps de diffusion. Néanmoins, ils restent indicatifs au vu de la précision de la mesure de diffusion. On obtient :

$$t_{5000} \approx 16\text{h}30 \text{ pour le PA11 diCOOH 5000}$$

Et

$$t_{8000} \approx 21\text{h} \text{ pour le PA11 diCOOH 8000}$$

Ainsi on peut obtenir D_{5000} et D_{8000} :

$$D_{5000} \approx 7.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Et

$$D_{8000} \approx 5,5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Ces valeurs relevées sur le graphique ci-dessus sont cohérentes avec la théorie. En effet, lorsque la masse moléculaire augmente, la viscosité est plus élevée et la diffusion est plus lente ce qui rallonge les temps de diffusion. Cependant, ces résultats restent approximatifs et indicatifs d'une tendance en complément de la mesure de plastification. Une étude thermodynamique détaillée pourrait être entreprise afin de définir avec plus de précision des coefficients de diffusion.

Par ailleurs cette mesure de plastification possède un rapport $Ratio_{CO_2}$ compris entre 0,7 et 0,9 après équilibre. Les mesures ont également été faites avec la géométrie de procédé. Les résultats sont présentés ci-dessous.

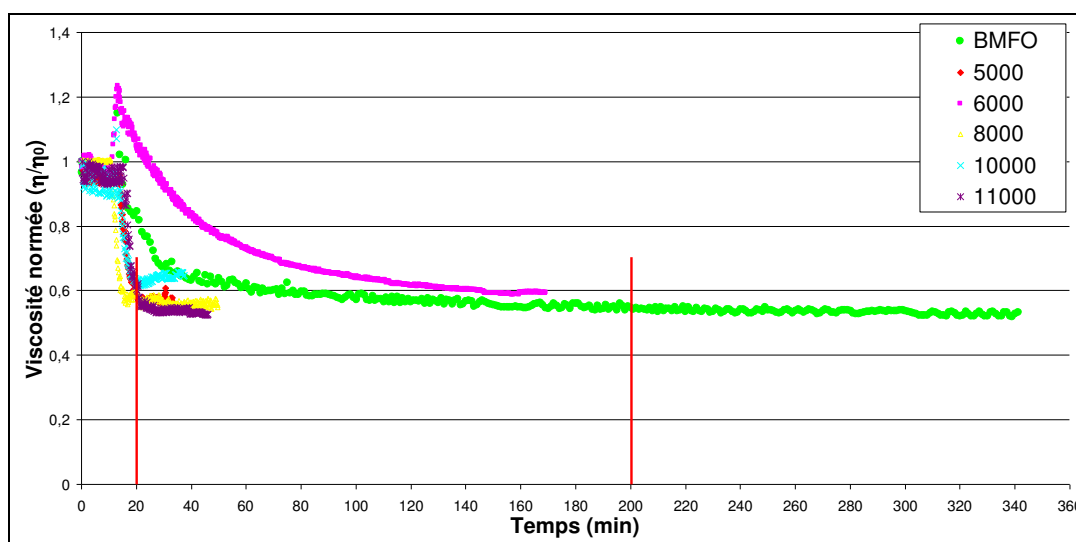


Figure V.XII : Comparaison des cinétiques d'incorporation avec le ruban hélicoïdal et pour différents PA11 ($T=200^\circ\text{C}$; $P=150\text{bar}$)

Dans un premier temps on constate que pour la majorité des produits le mélange s'effectue très rapidement (ordre de grandeur : 10min). Néanmoins, on peut constater que lorsque le produit subit une forte solidification (explication de la phase II en Figure V.V), le 6000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par exemple, celui-ci met plus de temps pour se mélanger. Cependant le gain reste notable puisque les temps les plus longs ne prennent que quelques heures en comparaison des 15h minimum pour la mesure de diffusion.

D'autre part, les rapports $Ratio_{CO_2}$ obtenus sont nettement plus conséquents que pour la géométrie Couette. On peut donc conclure que le ruban hélicoïdal incorpore plus de CO₂ dans le polymère probablement du fait de sa plus grande efficacité de mélange. Ce phénomène n'a pu être approfondi faute de temps mais entre dans les perspectives pour améliorer la compréhension de l'incorporation du CO₂ supercritique dans les chaînes de polymères de PA11.

Au final, pour explorer l'application des loi de Fox, Gratch et Loshael ainsi que la loi de type Arrhénius présentée dans le prochain paragraphe, il a été décidé de travailler sur les produits mis à l'équilibre par le ruban hélicoïdal. Ce choix s'appuie sur deux réflexions.

La première concerne la durée de vie de l'échantillon. En effet, on préfère minimiser les expérimentations longues de manière à ne pas faire évoluer le polymère.

Le second point de vue concerne l'objectif premier d'ARKEMA. On cherche avant tout à pouvoir plastifier le plus possible le polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques à la sortie d'extrusion afin de fabriquer des poudres monodisperse et de morphologie contrôlée. Cela nécessitant de plastifier au mieux le polymère, le ruban hélicoïdal permettant d'atteindre un $Ratio_{CO_2}$ plus favorable que par la géométrie Couette.

Enfin, de manière à pouvoir finaliser la partie cinétique de l'incorporation du CO₂ supercritique dans le PA11, la suite du paragraphe concerne le mélange CO₂ supercritique et PA11 monoNH₂. La même opération que pour les PA11 a été effectuée avec toutefois un résultat différent présenté ci-dessous.

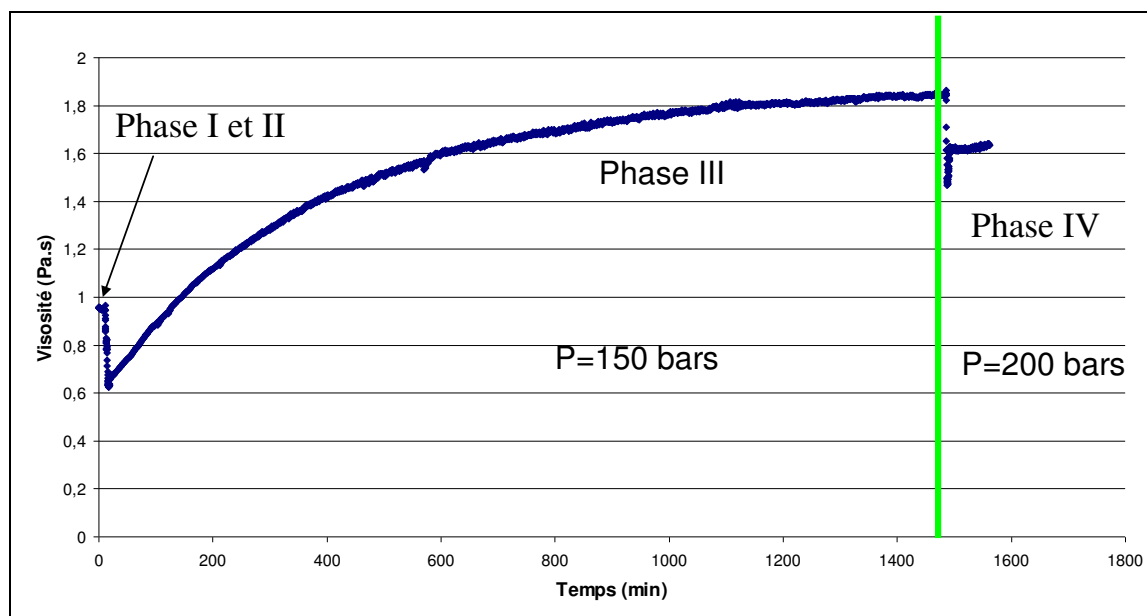


Figure V.XIII : Suivi de l'incorporation du CO₂ supercritique dans le polymère PA11 possédant des limiteurs de chaînes mono NH₂ à l'aide la géométrie de procédé. (T=200°C)

L'expérience s'est effectuée presque de la même manière que les précédentes, néanmoins une partie est venue s'ajouter aux trois premières.

La phase I correspond à la mesure de la viscosité du produit pur. La phase II représente l'injection du CO₂ supercritique. La partie III suit l'évolution de la viscosité à une pression de 150 bars. Enfin la dernière étape IV est démarrée lorsqu'un équilibre semble être atteint. On injecte alors une pression de 50 bars supplémentaires et on continue à observer la viscosité.

Les phases I et II sont les répliques de ce que l'on a pu observer pour les autres PA11 avec le ruban hélicoïdal. Néanmoins, la suite de la mesure est très différente puisqu'elle montre une augmentation de la viscosité, contrairement aux précédentes. Pensant au départ avoir affaire à un artéfact de mesure, l'expérience a été réitérée et a permis de reproduire à l'identique le comportement présenté ici. C'est-à-dire une augmentation de la viscosité avec le temps. Ce résultat conduit à deux hypothèses qui auront un impact bien différent.

Dans un premier cas, cette évolution s'expliquerait par une simple réaction secondaire comme un désaminage ou la création de liaison covalente urée, à priori rendue possible par la dégradation des bouts de chaîne créant une chaîne plus

longue mais non réellement formée de monomère de PA11. C'est pourquoi ces mécanismes peuvent engendrer une augmentation de la viscosité en fonction du temps de la réaction.

En deuxième analyse, nettement plus séduisante, l'hypothèse d'une polymérisation peut être avancée. En effet, la polymérisation en milieu supercritique est connue (Nalawade et al. 2006). D'autre part si on reprend la Figure III.V du Chapitre III; on constate que l'allure de la courbe possède un aspect identique à celle obtenue ici. On pourrait donc avoir une augmentation de la viscosité due à une augmentation de la masse moléculaire (M_n) par augmentation du degré de polymérisation du produit.

Pour terminer, lorsque l'équilibre semble être atteint en phase IV, on a appliqué une pression de 50 bars supplémentaires sur le produit. Cette injection supplémentaire après avoir atteint l'état stationnaire permettra de confirmer la fin de la réactivité. Ainsi tout comme lorsque le CO₂ est introduit en phase II, on constate une diminution de la viscosité interprétée par la plastification immédiate du produit et atteint un état d'équilibre synonyme de fin de réactivité. On remarque par ailleurs que ce soit en phase II ou en phase IV la plastification est très rapide avec cette géométrie de procédé, notamment du fait que les chaînes de polymères sont plus courtes que les celles des autres PA11. Enfin, pour revenir sur la phase IV et la mise sous pression de 200 bars, on constate une légère ré-augmentation de viscosité durant quelques minutes puis celle-ci devient très stable et ne dépasse pas le plateau atteint sous 150 bars. On peut donc conclure qu'il y a plastification en phase IV sur le produit final issu de la réaction engendrée en phase III.

Cette partie d'observation de la cinétique a permis de comprendre au mieux les phénomènes liés à la cinétique de plastification. La méthode s'est approchée au plus près du problème en extrusion grâce à la géométrie de procédé. Bien entendu, la plage de contraintes appliquées est différente de celle en extrusion. Néanmoins, comme on a pu le constater, la modification des outils de mélange et de la contrainte imposée n'ont pas simplement accéléré la cinétique mais ont permis de plastifier plus. Dans le prochain paragraphe, on analysera le comportement du PA11 en présence de

CO₂ supercritique par les méthodes de Fox, Gratch et Loshaek employées précédemment ainsi que par la loi de type Arrhénius.

VII Impact de la température sur le PA11 en présence de CO₂-SC

Dans le paragraphe précédent, on a montré l'effet de la pression de CO₂ supercritique sur la viscosité du PA11. On a vérifié, comme pour la pression de vapeur d'eau, que la plastification engendrée par cette incorporation est plus forte que l'effet de pression seul.

Maintenant, de la même façon que dans les chapitres précédents, nous allons observer l'impact de la température sur le polymère ayant atteint le plateau d'équilibre après incorporation du CO₂ supercritique.

De manière à ne pas laisser le PA11 trop longtemps à haute température et risquer des dégradations par réaction des bouts de chaînes ou avec l'espace de tête environnante (ici le CO₂), l'ensemble de ces mesures a été effectué avec le ruban hélicoïdal.

Le détail de la mesure est le suivant :

- le polymère est d'abord fondu suivant le "protocole Héli",
- ensuite on effectue les trois phases pour observer la cinétique (qui est par la même occasion enregistrée)
- lorsque l'équilibre est atteint, on mesure la viscosité avec un balayage en contrainte à différentes températures (200°C à 270°C).

On peut ainsi obtenir un graphique similaire à celui obtenu pour le PA11 6000 diCOOH dans le Chapitre III. Il est présenté en [[Annexe 11](#)].

On remarque que dans la gamme de contraintes étudiées le PA11 reste newtonien en présence de CO₂ supercritique. Les valeurs de ces viscosités newtoniennes sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-1 : tableau récapitulatif des viscosités pour le PA11 BMFO après incorporation du CO₂ supercritique pour la géométrie hélicoïdale

Température (°C)	Viscosité (Pa.s)
200°C	100,4
210°C	73,3
220°C	52,4
230°C	38,3
240°C	28,7
250°C	20,8
260°C	15,6
270°C	11,6

En reportant ces valeurs de plateaux newtoniens en fonction de la température on obtient le graphique en Figure V.XIV. L'ensemble des valeurs d'énergie d'activation d'écoulement pour chaque polymère est récapitulé dans le tableau ci-dessous à l'exception du mono NH₂ qui a subi une réaction.

Tableau V-2 : récapitulatif des énergies d'activation pour les produits en équilibres avec le CO₂ supercritique ainsi que sous pression de vapeur d'eau et du produit brut

Polymère	DP	<i>E_a</i> en kJ.mol ⁻¹		
		Brut	PH ₂ O	CO ₂ -SC
PA11 diCOOH 5000	26	52,6	53,9	45,4
PA11 diCOOH 6000	33	54,6	57,6	48,9
PA11 diCOOH 8000	44	52,8	60,2	43,3
PA11 diCOOH 10000	55	59,7	80,7	56,9
PA11 diCOOH 11000	60	59,8	68,3	49,6
PA11 BMFO	86	77,8	83,8	65,9

On peut ainsi le comparer aux autres énergies d'activation trouvées, pour un même PA11 (BMFO par exemple, Figure V.XIV).

Cela va nous permettre d'émettre quelques hypothèses sur la plastification des chaînes de PA11 par le CO₂ supercritique.

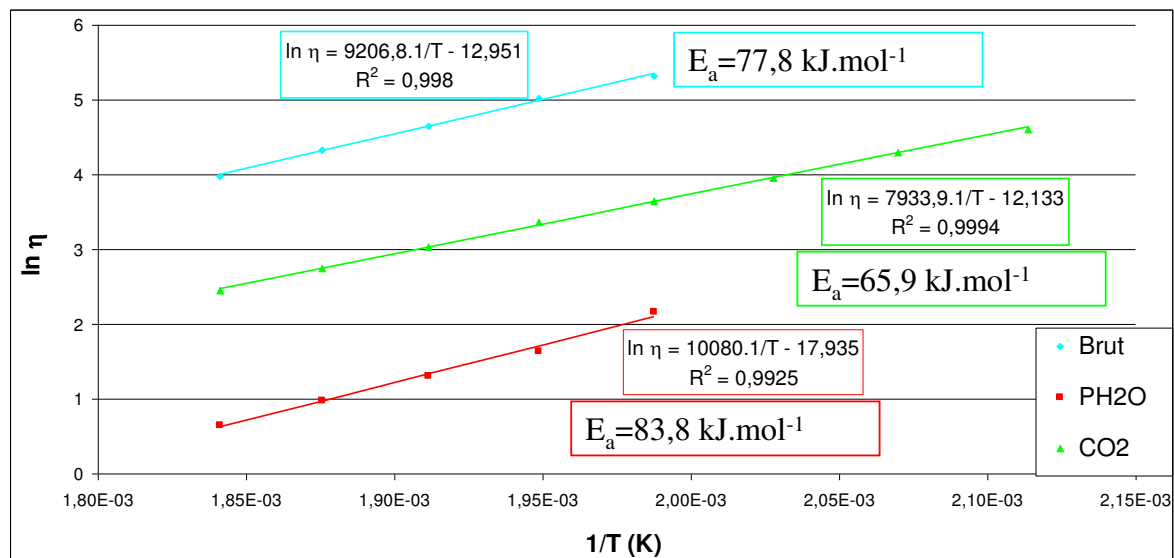


Figure V.XIV : Comparatif des énergies d'activation du PA11 BMFO brut, sous pression de vapeur d'eau et en présence de CO₂ supercritique.

Au contraire, de la pression de vapeur d'eau les énergies d'activation sous CO₂-SC ont diminué. Compte tenu du fait que la molécule de CO₂ n'est pas polaire la plastification se produit de façon différente. La rupture des liaisons hydrogènes ne peut plus être avancée de la même manière. Il faut que le CO₂ possède une bonne affinité avec le polymère pour qu'il puisse le plastifier. Or, il est connu que les groupes amines (-NH) ont une très bonne affinité avec le CO₂ puisque l'amine était envisagé comme alternative écologique au captage du CO₂.

Liling Zhang et al. (Zhang et al. 2010) ont montré que le CO₂ avait une affinité particulière pour le groupe amine et le groupe carboxyle d'un polyimide. Cela signifie que le CO₂ aurait tendance à effectuer sa sorption sur ces sites.

De plus, comme on a pu le voir dans Chapitre I:II, le polyamide 11 possède ce groupement de façon opposé (figure ci-dessous), donc la molécule de CO₂ créera une interaction attractive avec le groupement amine.

Ainsi en suivant cette orientation de molécule de PA11 et CO₂ on peut proposer le mécanisme suivant de sorption du CO₂ sur les chaînes de PA11.

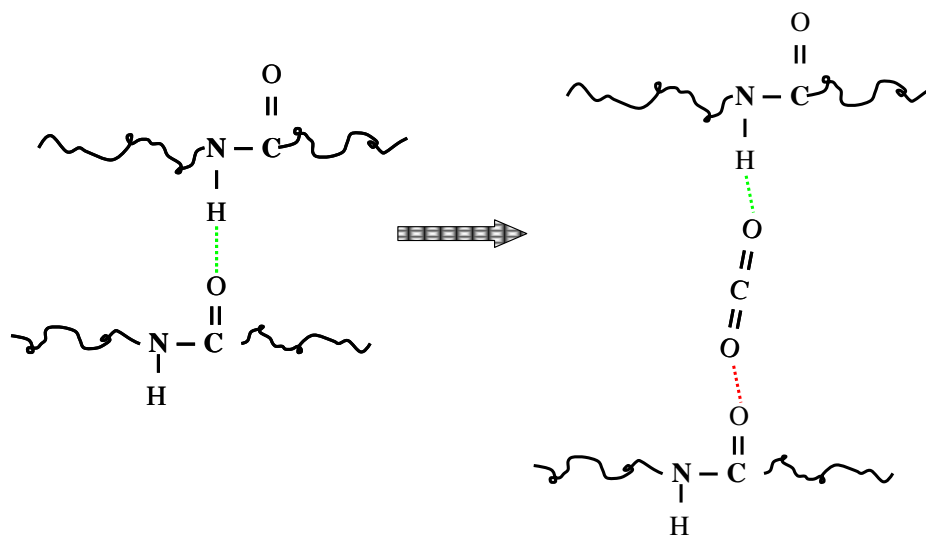


Figure V.XV : Proposition de mécanisme de la sorption de la molécule de CO₂ générant la plastification (vert=attraction).

Une fois le groupe CO₂ en interaction avec ces sites, les molécules vont agir par effet stérique. Même si la taille des molécules de CO₂ et H₂O sont proches, la présence de liaisons intermoléculaires, formées par les ponts H, vont fortement disparaître jusqu'à créer de la répulsion.

D'autre part, les interactions supplémentaires créées en bout de chaîne, comme les groupements -diCOOH ou avec la présence de la molécule d'eau comme il a été proposé en Chapitre IV:, vont fortement diminuer par l'éloignement des chaînes créée par l'effet stérique. Ainsi le degré de liberté du bout de chaîne sera augmenté. Cette augmentation de volume libre autour du bout de chaîne va diminuer les contraintes appliquées sur celle-ci et par conséquent l'énergie d'activation en écoulement diminuera également.

On constate que cette plastification se comporte différemment de la plastification par l'eau notamment du fait de la différence de polarités de ces plastifiants. Après avoir conclu sur l'impact de la température qui a permis de comprendre encore mieux le

mécanisme de plastification par CO₂ supercritique, on va regarder l'impact de la masse moléculaire en présence de CO₂-SC et les informations complémentaires qu'elles apportent. A noter que l' E_a du PA11 mono NH₂ n'a pas été exploré en raison de la réaction engendrée en présence de CO₂ supercritique.

VIII Impact de la masse moléculaire sur le PA11 en présence de CO₂-SC

Dans ce paragraphe, on regardera l'impact de la molécule de CO₂ supercritique sur cette même chaîne de PA11.

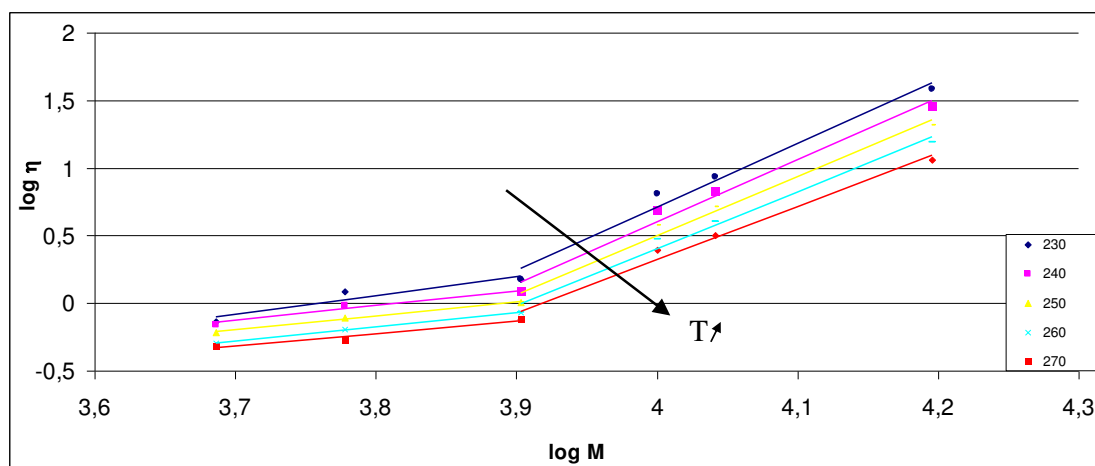


Figure V.XVI : Influence de la masse moléculaire sur la viscosité en présence CO₂-SC pour le PA11 à une pression de 150bar.

Tableau V-3 : récapitulatif des valeurs de α_1 et α_2 en fonction de la température en présence de CO₂-SC

Température (°C)	α_1	α_2
230°C	1,41	4,68
240°C	1,09	4,59
250°C	1,01	4,39
260°C	1,04	4,22
270°C	0,93	3,95

La forme de la courbe est identique au produit brut et au produit sous pression de vapeur d'eau. Tout comme sous pression de vapeur d'eau il est difficile de déterminer la masse d'enchevêtrement critique du fait du peu de points expérimentaux dans cette zone. Néanmoins, on constate qu'elle se situe aux alentours de M_c celle du produit brut c'est-à-dire à environ $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La variation de α avec la température reste toujours décroissante avec la température. Le graphique ci-dessous permet de le mettre en évidence.

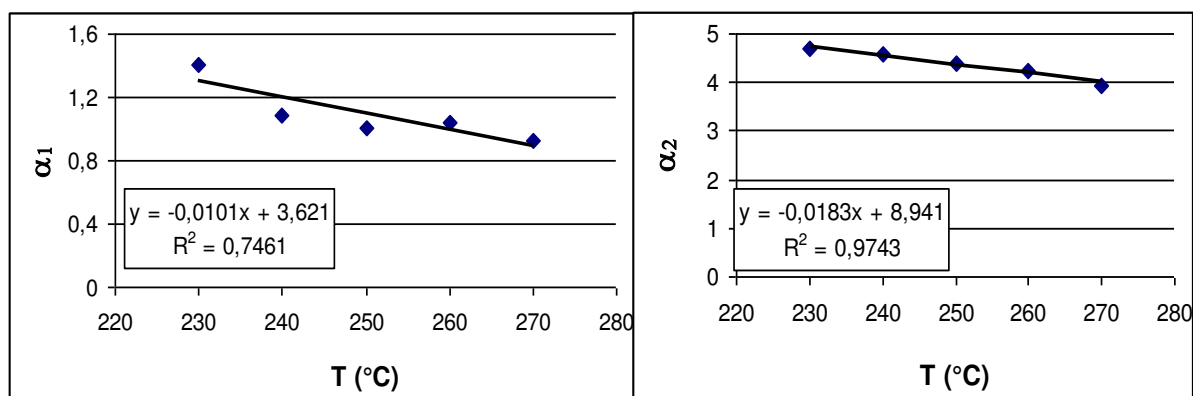


Figure V.XVII : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α sous pression de CO₂ supercritique.

Tout d'abord, observons la zone de $M < M_c$. Contrairement à la plastification par la molécule d'eau, on observe une diminution du coefficient en comparaison du produit brut. Comme nous l'avions supposé, hypothèse du Chapitre IV; le coefficient α est affecté par les interactions des bouts de chaîne. Si on se réfère aux résultats obtenus dans le Chapitre IV; l'éloignement des chaînes de polymère dû à l'effet stérique engendré par la molécule de CO₂ diminue les interactions en bout de chaîne. Ainsi on a l' E_n ainsi que l'exposant moléculaire α_1 qui diminuent.

Regardons maintenant la zone au dessus de M_c . En comparaison avec les produits bruts le coefficient α_2 a diminué. Dans le cas de la molécule d'eau, il semble que la

molécule d'eau se désenchevêtre en plus de diminuer les interactions entre chaînes, notamment lorsque la quantité d'eau disponible est augmentée (ou plutôt la pression). Ceci est démontré notamment par la valeur du coefficient α_2 qui descend jusqu'à 1,98, synonyme de valeur inférieure à celle empirique de 3,4 (même de celle théorique de 3) pour les hautes pressions. On a donc bien la chaîne qui tend vers un modèle linéaire non enchevêtré. Bien entendu les ramifications effectives créées par les ponts hydrogènes diminuent et tendent vers le coefficient empirique de 3,4 (observé pour les pressions plus faibles). Dans le cas de l'injection de CO₂ supercritique, on se trouve dans le cas des pressions faibles. Le coefficient ne diminue pas en dessous de 3,4 mais est bien inférieur à la valeur de l'exposant moléculaire du produit brut. Ceci est expliqué par la « dé-ramification » des chaînes effectives.

IX Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux appréhender l'affinité entre le polyamide 11 et le CO₂ supercritique. Il a été identifié en premier lieu que le CO₂ plastifiait bien les chaînes de polyamide grâce à l'observation de la diminution du point de fusion.

Ensuite les propriétés rhéologiques ont été explorées avec plusieurs résultats à la clé. On a identifié dans un premier temps l'impact de la géométrie de procédé sur l'incorporation du CO₂ supercritique. Comme attendu, cette géométrie hélicoïdale permet d'accélérer grandement la cinétique et de s'approcher du procédé d'extrusion, mais surtout on a pu remarquer que cette géométrie améliorait la plastification. En contre partie, la géométrie cylindrique s'est avérée pertinente pour aborder les processus diffusionnels. Étant donné que les conditions de mélanges sont inexistantes, elle a permis de déterminer des temps de diffusion approximatif du CO₂ dans le PA11.

La plastification l'a encore emporté sur l'effet de pression, quelle que soit la géométrie. La viscosité se retrouve diminuée en raison notamment de la "linéarisation" de la chaîne de polymère et de la diminution des interactions

intermoléculaires par insertion de la molécule de CO₂ créant un effet stérique et une diminution des énergies d'interaction. Cette plastification par le CO₂ présente un avantage en comparaison de la plastification par l'eau puisqu'elle ne provoque aucune dépolymérisation. En revanche, il est possible qu'elle engendre une réaction de polymérisation qui reste à confirmer.

Au final, un mécanisme de plastification a été suggéré pour expliquer la diminution des interactions par l'introduction des molécules de CO₂ entre chaînes synonyme de la diminution de la viscosité. Une dernière cartographie vient s'ajouter à celles des deux autres chapitres permettant d'accroître encore plus le panel des propriétés finales de la poudre produite.

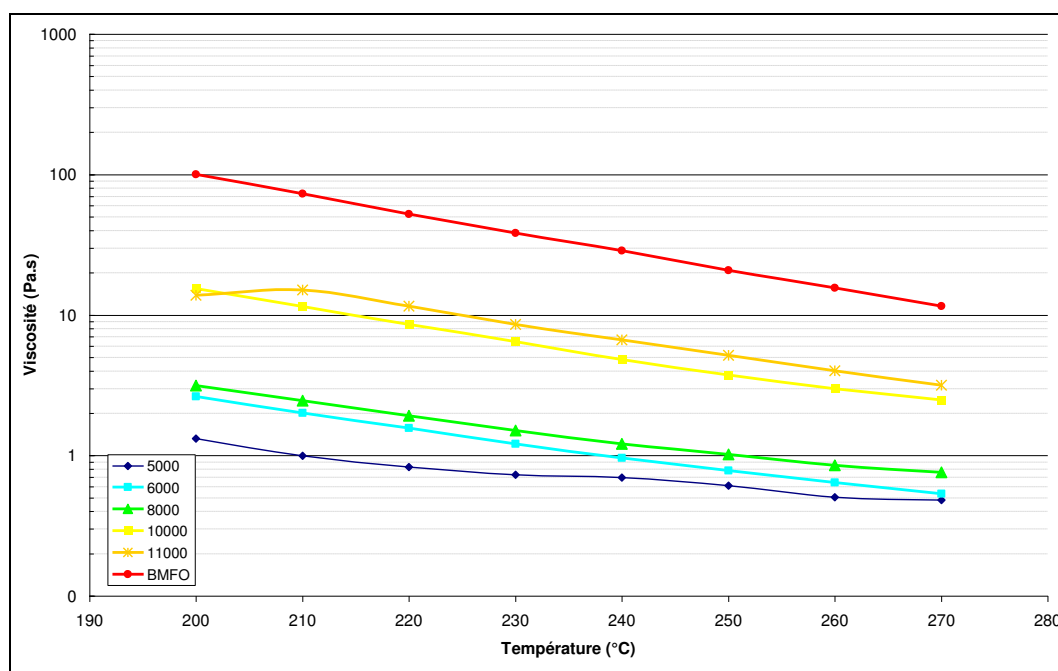


Figure V.XVIII : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 en présence de 150bars de CO₂ supercritique.

Conclusions et perspectives

« Rien ne vaut la recherche lorsqu'on veut trouver quelque chose »

J.R.R. Tolkien (1892→1973)

Dans ce travail de recherche, une grande variété de problématiques ont été abordés dans le cadre de l'amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11.

C'est ainsi que la première partie de l'étude s'est concentrée sur le développement d'une nouvelle cellule de rhéologie sous pression. Ce nouveau dispositif expérimental a ensuite permis d'améliorer la compréhension de l'impact de deux plastifiants, que sont l'eau et le CO₂ supercritique, sur le polyamide 11. Dimensionnée pour s'approcher des conditions de procédé qui comporte une extrudeuse et une chambre d'atomisation sous haute pression et haute température, la cellule, une fois calibrée, a permis d'atteindre les objectifs fixés dans cette thèse en ce qui concerne la caractérisation du PA11. En s'appuyant sur les travaux de bibliographie, l'étude de la rhéologie du polymère fondu a ainsi constitué une base de données solide pour la suite.

En particulier, l'importance des ponts hydrogènes entre les chaînes de polyamide 11 a été mise en évidence et a permis d'expliquer la valeur relativement élevée de la viscosité du polymère. On a pu constater que la force de ces liaisons intermoléculaires, encore très présentes à l'état fondu, diminue lorsque la température de travail augmente. Ces sites, favorisant les ponts hydrogènes, expliquent également la forte affinité du polymère avec la molécule d'eau et la sensibilité des ses propriétés physico-chimiques vis-à-vis de la teneur en eau. Cette sensibilité peut entraîner la plastification des polymères limités chimiquement mais également une réaction de dépolymérisation due à la réversibilité de la réaction de polycondensation. Cette réversibilité peut, dans le cas d'un séchage, être synonyme d'augmentation de la viscosité. Au final, une cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire constitue l'outil indispensable pour la maîtrise du procédé de manière à adapter la viscosité aux conditions de température et de masse moléculaire considérée.

De manière à élargir la palette de produits finale, le polymère a été testé sous pression de vapeur d'eau. La forte affinité du produit pour la molécule d'eau explique que l'effet de plastification est supérieur à l'effet antagoniste de pression impliquant par conséquent la diminution de la viscosité. A noter que l'on parle de plastification uniquement pour les polymères limités chimiquement qui ne peuvent dépolymériser. Cette plastification induite par la pression de vapeur d'eau, s'explique notamment par la rupture des ponts hydrogènes entre chaînes de polymères et leur remplacement par la molécule d'eau. La quantité de molécules d'eau mise en jeu a, par ailleurs, été estimée par un calcul thermodynamique à un rapport de une molécule d'eau par chaîne de monomère du polyamide 11 aux pressions et températures étudiées. Au final, une cartographie de la viscosité sous 10bars de vapeur d'eau en fonction de la température et la masse moléculaire a été établie de manière à pouvoir adapter le procédé avec la plastification.

Enfin, un second plastifiant a été étudié pour ces propriétés plastifiantes : le CO₂ supercritique. Cependant, l'affinité de celui-ci avec le PA11 n'était pas bien connue. Par conséquent, dans un premier temps, des mesures du point de fusion en présence du CO₂ supercritique ont été réalisées et ont confirmé la capacité de plastification du CO₂. Fort de ce résultat, la plastification a été étudiée plus en détail, quantifiée et un mécanisme moléculaire a été proposé.

Au final, il s'est avéré que le potentiel de plastification est plus important avec le CO₂ qu'avec l'eau. De plus, ce plastifiant a l'avantage de ne présenter aucun risque de dépolymérisation. Néanmoins, a contrario, il se peut qu'une réaction de polymérisation intervienne lorsque le polyamide possède des bouts de chaîne mono NH₂. Quoi qu'il en soit, une dernière cartographie a été dressée de manière à définir l'ensemble de la palette possible pour le procédé.

Enfin, mise en exergue dans cette étude, la nouvelle cellule de rhéologie permet grâce à la géométrie Couette, de faire une mesure du temps de diffusion, ouvrant ainsi son utilisation vers de nouvelles perspectives.

A l'issue de ce travail, si un certain nombre de résultats est venu enrichir la compréhension et la connaissance sur la plastification, de nombreuses questions sont apparues et restent ouvertes.

La première perspective proposée concerne la plastification par la vapeur d'eau. Quel serait l'impact de l'augmentation du rapport entre le nombre de molécule d'eau par monomère de PA11 ? Est-ce que la force intermoléculaire diminuerait par effet stérique ou la pression viendrait elle compenser la plastification ?

La deuxième perspective concerne l'utilisation de la cellule Couette pour déterminer des temps, voire des coefficients de diffusion via la cinétique d'évolution de la viscosité. Une étude plus approfondie de la thermodynamique du système polymère/CO₂ permettrait certainement d'améliorer la technique.

L'avant dernière perspective se rapporte à l'augmentation de la quantité de CO₂ incorporé dans les chaînes de polymère grâce au mélange généré par la géométrie de procédé. Ce phénomène peut être accentué en extrudeuse qui va favoriser, elle aussi, l'incorporation du CO₂ supercritique offrant au final, une plastification plus importante. Cette idée pourrait être confirmée par l'obtention de données de rhéologie capillaire en sortie d'extrudeuse sur les produits identiques à ceux utilisés dans cette étude.

Enfin, une dernière perspective et non moins prometteuse, concerne la possibilité de polymériser durant l'extrusion. Si tel était le cas, l'extrudeuse pourrait non seulement servir de transport pour alimenter la chambre d'atomisation mais elle pourrait être une chambre de réaction offrant encore une palette supplémentaire pour obtenir de nouveaux produits.

En conclusion, au-delà des résultats obtenus pour l'amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11, les travaux menés permettent d'ouvrir le champ vers de nouvelles investigations grâce à la nouvelle cellule de rhéologie et les perspectives esquissées apportent les premiers éléments de réflexion dans ce sens. Il reste, bien entendu, à les confirmer en espérant que ce travail y aura contribué favorablement.

Références Bibliographiques

- Acierno, S. & Puyvelde, P.V., 2005. Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(2), p.666-670.
- Aït-Kadi, A. et al., 2002. Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(6), p.1166-1174.
- Allal, A., Moha-Ouchane, M. & Boned, C., 2001. A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Physics and chemistry of liquids*, 39(1), p.1-30.
- ARKEMA, 2005. RILSAN PA 11: CREATED FROM A RENEWABLE SOURCE. Available at: http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical_polymers/rilsan/Rilsan_PA11_Renewable.pdf [Consulté septembre 19, 2011].
- Barnes, H.A., 2000. *A handbook of elementary rheology*, University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- Bird, R.B., 1960. *Transport phenomena*, Wiley.
- Briscoe, B. & Kelly, C., 1993. Optical studies of polymers in high pressure gas environments. *Materials Science and Engineering: A*, 168(1), p.111-115.
- Briscoe, B. & Kelly, C., 1995. The plasticization of a polyurethane by carbon dioxide at high pneumatic stresses. *Polymer*, 36(16), p.3099-3102.
- Chocinski-Arnault, L. et al., 2002. Memory effect and crystalline structure in polyamide 11. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 41 B(4-6), p.777-785.
- Choplin, L. et al., 2010. Rhéologie et produits formulés complexes.
- Feynman, R.P., Leighton, R.B. & Sands, M.L., 1979. *Le Cours de physique de Feynman: Mécanique 2*, Interéditions.
- Fried, J. & Li, W., 1990. High-pressure FTIR studies of gas-polymer interactions. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(5-6), p.1123-1131.
- He, Y., Zhu, B. & Inoue, Y., 2004. Hydrogen bonds in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 29(10), p.1021-1051.

- Khanna, Y.P., Han, P.K. & Day, E.D., 1996. New developments in the melt rheology of nylons. I: Effect of moisture and molecular weight. *Polymer Engineering & Science*, 36(13), p.1745-1754.
- Kohan, M.I., 1973. *Nylon plastics*, Wiley.
- Kumar, N.G., 1980. Viscosity-molecular weight-temperature-shear rate relationships of polymer melts: A literature review. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 15(1), p.255-325.
- Laun, S. et al., 2008. Molar mass analysis of polyamides-11 and -12 by size exclusion chromatography in HFiP. *Polymer*, 49(21), p.4502-4509.
- Lian, Z. et al., 2006. Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(1), p.107-117.
- Lide, D.R., 2004. *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press.
- Macosko, C.W., 1994. *Rheology*, Wiley-VCH.
- Mark, J.E., 2009. *Polymer data handbook*, Oxford University Press.
- Martinache, J.D. et al., 2001. Processing of Polyamide 11 with Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), p.5570-5577.
- Mendelson, R., 1969. Flow properties of polyethylene melts. *Polymer Engineering & Science*, 9(5), p.350-355.
- Nalawade, S.P., Picchioni, F. & Janssen, L.P.B.M., 2006. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(1), p.19-43.
- Le Neindre, B., 2006. Estimation de la viscosité des liquides sous pression.
- Odian, G.-G. & Franta, É., 1994. *La polymérisation*, Polytechnica.
- Rodgers, P.A., 1993. Pressure-volume-temperature relationships for poly(vinylidene fluoride) and polyamide-11. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(12), p.2075-2083.
- Skrovanek, D.J., Painter, P.C. & Coleman, M.M., 1986. Hydrogen bonding in polymers. 2. Infrared temperature studies of nylon 11. *Macromolecules*, 19(3), p.699-705.
- Xavier Lefebvre, 2002. *Fissuration Fragile Lente du Polyamide 11: Mécanismes et Durées de Vie en Fluage*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Zhang, L. et al., 2010. Mechanistic understanding of CO₂-induced plasticization of a polyimide membrane: A combination of experiment and simulation study. *Polymer*.

Nomenclatures

PA11	Polyamide 11, Rilsan 11, Nylon 11, N11
PA6	Polyamide 6
PA12	Polyamide 12
PP	Polypropylène
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₂ -SC	Dioxyde de carbone supercritique
H ₂ O	Molécule d'eau
T	Température (°C)
P	Pression (bar)
T_m	Température de fusion (°C)
T_g	Température de transition vitreuse
T_c	Température critique (°C)
P_c	Pression critique (bar)
\overline{DP}_n	Degré de polymérisation moyen
\overline{M}_n	Masse moléculaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)
\overline{M}_0	Masse moléculaire moyenne du monomère (g.mol ⁻¹)
M_n	Masse moléculaire en nombre (g.mol ⁻¹)
M_w	Masse moléculaire en masse (g.mol ⁻¹)
M_0	Masse moléculaire du monomère (g.mol ⁻¹)
x_c	Taux de cristallinité (%)
M_{cr}	Masse de la partie cristalline (g.mol ⁻¹)
M_{tot}	Masse total de polymère (g.mol ⁻¹)
$\rho_{cristalline}$	Densité cristalline (g.cm ⁻³)
$\rho_{amorphe}$	Densité amorphe (g.cm ⁻³)
d	Diamètre du tube de reptation
D	Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)
k_b	Constante de Boltzmann

n_e	Nombre d'enchevêtrement
ζ_0	Coefficient de friction
τ_{rept}	Temps de reptation
K	Constante
M_c	Masse d'enchevêtrement critique
b	Longueur de monomère
N_a	Nombre d'Avogadro
α	Exposant moléculaire de FGL
I	Indice de polydispersité
E_a	Energie d'activation d'écoulement (kJ.mol ⁻¹)
E_0	Energie d'activation
Γ	Coefficient de pression (Pa ⁻¹)
B	Coefficient de température (T ⁻¹)
$V(P,T)$	Volume à pression P et température T (cm ³ .g ⁻¹)
C	Constante
$B(T)$	Paramètre de Tait (bar)
B_0, B_1	Paramètre de Tait expérimentaux
V_{et}	Volume de l'espace de tête
V_{cell}	Volume de vide dans la cellule
V_{PA11}	Volume occupé par le PA11
$\vec{\nabla}$	Opérateur divergence
\vec{f}	Force (N)
τ	Contrainte (Pa)
k	Constante de la loi de puissance
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s ⁻¹)
n	Indice d'écoulement
R_i	Rayon intérieur équivalent
R_e	Rayon extérieur de la cuve d'agitation
σ	Contrainte (Pa)
\overline{X}_n	Degré de polymérisation en nombre
$[M]_0$	Nombre total de molécules de monomères
k	Constante de vitesse

t	Temps (s)
f_v	Fraction de volume libre
M	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
L	Longueur totale de la chaîne
M_e	Masse moléculaire d'enchevêtrement (g.mol ⁻¹)
N	Nombre de segments par chaîne
l	Longueur entre enchevêtrement
η	Viscosité (Pa.s)
τ_{mes}	Contrainte mesurée (Pa)
cst	Constante
κ_τ	Facteur géométrique de la géométrie Couette (m ⁻³)
M_{mes}	Couple mesuré (N.m)
$M_{friction}$	Couple de friction (N.m)
$M_{visqueux}$	Couple visqueux du produit (N.m ⁻¹)
$M_{réel}$	Couple réel (N.m)
$\tau_{réel}$	Contrainte réelle (Pa)
T_{cons}	Température de consigne (°C)
$T_{réel}$	Température réelle (°C)
κ_τ	Facteur géométrique de contrainte
$\kappa_{\dot{\gamma}}$	Facteur géométrique de vitesse de cisaillement
M_T	Couple (N.m ⁻¹)
r^*	Coordonnées de mesure pour le Couette équivalent
Ω	Vitesse de rotation (rad.s)
$\langle \tau \rangle$	Champ de contrainte moyen
$\langle \dot{\gamma} \rangle$	Champ de vitesse de cisaillement moyen
ρ	Densité (g.cm ⁻³)
\vec{v}	Champ de vitesse (m.s ⁻¹)
n	Mole (mol)
m	Masse (g)
M	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)

$N_{et GP}$	Mole dans l'espace de tête par la méthode des gaz parfait
$N_{et VDW}$	Mole dans l'espace de tête par la méthode de Van der Waals
b	Co-volume molaire
a	Coefficient de pression de cohésion
P_I	Pression Interne
T_a	Nombre de Taylor
H	Hauteur de polymère dans la cellule de rhéologie
h	Hauteur de la géométrie de la cellule de rhéologie

Liste des figures

Figure I.I: Diagramme réactionnel de la synthèse de l' amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11).....	22
Figure I.II : Réaction de polycondensation du PA11.	23
Figure I.III : Représentation du polyamide 11 en 3D.....	23
Figure I.IV : conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le polyamide 11. (A) conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle.....	27
Figure I.V : organisation des chaînes de polyamides. Phase lamellaire cristallisée avec la phase amorphe inter-lamellaire.	28
Figure I.VI : Vue tridimensionnelle de l'interaction intermoléculaire entre deux chaînes de polyamide 11. Tiret vert représente les ponts hydrogènes entre ces chaînes.	38
Figure I.VII : Formule et représentation graphique du dioxyde de carbone (CO ₂)	39
Figure I.VIII : Diagramme d'état du dioxyde de carbone.	40
Figure I.IX : Schéma du futur procédé de production de poudre de polyamide.....	51
Figure I.X : Principe d'une buse bifluide. Le polymère fondu est cisailé par un bifluide.	53
Figure I.XI : Schéma du procédé PGSS pour la production de particules	55
Figure II.I : Photographie de la cellule d'origine de T.A. Instruments	60
Figure II.II : Adaptation de la cellule de T.A. Instruments pour les conditions de procédé et du polymère étudié.....	62
Figure II.III : Collier chauffant de chez CETAL avec son matelas calorifuge.....	63
Figure II.IV : Photographie des "Smart Swap" fabriqués par l'atelier de mécanique de l'ENSIC	64

Figure II.V : Vue éclatée de la géométrie Couette avec le couplage magnétique interne.....	65
Figure II.VI : Correction de la friction de la cellule sous pression. Mesure de la viscosité de la glycérine à température ambiante. ■ bleu : viscosité en géométrie Plan/Plan ; ▲ vert : viscosité non corrigée avec la cellule sous pression (Couette) et ● rouge : viscosité corrigée de la cellule sous pression (Couette).....	66
Figure II.VII : Schéma complet de la cellule sous pression.....	68
Figure II.VIII : Calibration de la température. Relation linéaire entre la T_{cons} et $T_{\text{réel}}$	69
Figure II.IX : Photographie du montage de l'alimentation de la cellule de rhéologie sous pression en CO_2 supercritique.	71
Figure II.X : Schéma du montage de l'alimentation de la cellule de rhéologie sous pression en CO_2 supercritique	73
Figure II.XI : Principe de l'analogie Couette	75
Figure II.XII : Détermination de la position r^* , dans l'entrefer Couette, pour laquelle est indépendant de n	76
Figure II.XIII : du "protocole à ciel ouvert".....	78
Figure II.XIV : Description du "protocole Héli"	78
Figure II.XV : Photographie du montage de la cellule d'observation "2 fenêtres" du laboratoire LRGP (Danielle Barth).....	82
Figure II.XVI : schéma complet avec alimentation en CO_2 supercritique de la cellule d'observation "2 fenêtres".	83
Figure II.XVII : Cellule d'observation "2 fenêtres" de chez T.O.P. Industrie.	85
Figure III.I : rhéogramme des comportements rhéologiques possibles	93
Figure III.II : Rhéogramme du polyamide 11 di COOH 5000 à 240°C préalablement séché pendant 10h à 80°C sous vide.....	93

Figure III.III : Mesure de la viscosité en fonction de la contrainte du polyamide 11 di COOH 5000 à 240°C préalablement séché pendant 10h à 80°C sous vide.....	94
Figure III.IV : Tendence de la viscosité complexe en fonction du temps présentée par S. Acierno et P. Van Puyvelde	95
Figure III.V : tendance du degré de polymérisation en fonction du temps.....	97
Figure III.VI : Viscosité du PA 11 diCOOH 6000 avec balayage en température (200°C à 270°C) après séchage.....	98
Figure III.VII : Loi de type Arrhénius pour le PA11 diCOOH 6000 entre 200°C et 270°C.....	102
Figure III.VIII : Liaisons hydrogènes intermoléculaires entre deux groupements carboxyliques.....	107
Figure III.IX : Impact des ramifications sur la loi de Fox, Gratch et Loshaek	111
Figure III.X : Loi de Fox, Gratch et Loshaek du polyamide 11 en fonction de la température (230°C à 270°C).	112
Figure III.XI : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α	113
Figure III.XII : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 brut.....	115
Figure IV.I : Schéma explicatif des différents mécanismes de plastification.....	121
Figure IV.II : schéma du mécanisme proposé par Khana et al. pour la rupture des liaisons H sous écoulement du Nylon 6	122
Figure IV.III : mélange thermodynamique de l'eau dans le polymère sous pression de vapeur.	124
Figure IV.IV : Comparaison de la viscosité brut du PA11 diCOOH 5000 et celle sous 8 bars de pression de vapeur d'eau à T=230°C.....	137

Figure IV.V : Comparaison de la viscosité brut du PA11 diCOOH 5000 et celle sous 10 bars de pression de vapeur d'eau à T=230°C.	138
Figure IV.VI : Comparaison de la loi de type Arrhénius pour le PA11 diCOOH 6000 brut et sous 10 bars de pression de vapeur d'eau.	142
Figure IV.VII : Mesure de l'énergie d'activation d'écoulement de la molécule d'eau. Les données de viscosité en fonction de la température ont été prises dans [BIRD].	143
Figure IV.VIII : Influence de la masse moléculaire sur la viscosité en présence de pression de vapeur d'eau pour le PA11 (les chiffres en dessous et au dessus des points correspondent aux valeurs de pression minimale et maximale pour chaque masse moléculaire).	145
Figure IV.IX : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α sous pression de vapeur d'eau.	147
Figure IV.X : Représentation des courbes estimées pour des pressions voisines. Le coefficient α_2' (ligne continue) correspond à des valeurs de pression comprises entre 3,5 et 9 bars et α_2'' (ligne pointillée) correspond à des valeurs de pression comprises entre 7 et 12 bars.	148
Figure IV.XI : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 en présence de 10 bars de vapeur d'eau.	151
Figure V.I : Observation visuelle du point de fusion du PA11 diCOOH 5000.	155
Figure V.II : Thermogramme de DSC du polyamide 11 diCOOH 5000.	155
Figure V.III : Tendence de la chute de température de fusion en fonction de la pression de CO ₂	157
Figure V.IV : Observation visuelle du point de fusion du PA11 diCOOH 5000 en présence de CO ₂ supercritique. T _m relevé = 181°C.	158

Figure V.V : Suivi de la viscosité lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO ₂ supercritique dans du PA11 BMFO fondu à 200°C ($\sigma=600$ Pa avec protocole à ciel ouvert).....	160
Figure V.VI : Suivi de la viscosité lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO ₂ supercritique dans du PA11 BMFO à 200°C (fondu) et $\sigma=1300$ Pa avec protocole Héli.....	162
Figure V.VII : Comparatif des cinétiques d'incorporation avec les différents protocoles. Les conditions de pression et température sont identiques T=200°C et P=150 bars.....	163
Figure V.VIII : Suivi de la viscosité à temps long lors l'injection d'une pression de 150 bars de CO ₂ supercritique dans du PA11 BMFO à 200°C (fondu) et $\sigma=600$ Pa avec protocole à ciel ouvert	164
Figure V.IX : Comparaison des évolutions de la viscosité normée par rapport à la viscosité du produit brut entre les deux géométries (T=200°C ; P=150bars).....	165
Figure V.X : schéma du processus diffusionnel au sein de la géométrie Couette.....	167
Figure V.XI : Comparaison des cinétiques de diffusion en géométrie Couette et du rapport de viscosité après incorporation de différents PA11 (T=200°C ; P=150bars).....	169
Figure V.XII : Comparaison des cinétiques d'incorporation avec le ruban hélicoïdal et pour différents PA11 (T=200°C ; P=150bar)	170
Figure V.XIII : Suivi de l'incorporation du CO ₂ supercritique dans le polymère PA11 possédant des limiteurs de chaînes mono NH ₂ à l'aide la géométrie de procédé.(T=200°C).....	172
Figure V.XIV : Comparatif des énergies d'activation du PA11 BMFO brut, sous pression de vapeur d'eau et en présence de CO ₂ supercritique.	176

Figure V.XV : Proposition de mécanisme de la sorption de la molécule de CO ₂ générant la plastification (vert=attraction).....	177
Figure V.XVI : Influence de la masse moléculaire sur la viscosité en présence CO ₂ -SC pour le PA11 à une pression de 150bar.....	178
Figure V.XVII : Relation entre la température et le coefficient de la masse moléculaire α sous pression de CO ₂ supercritique.....	179
Figure V.XVIII : Cartographie de la viscosité en fonction de la température et de la masse moléculaire pour chaque PA11 en présence de 150bars de CO ₂ supercritique.....	181


Liste des tableaux

Tableau I-1 : Stabilité dimensionnelle du PA11 et PA6 en immersion dans de l'eau à 20°C pendant 25 semaines.....	24
Tableau I-2 : Récapitulatif des différents PA11 utilisés durant cette étude.....	25
Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques du PA11	32
Tableau I-4 : Ordres de grandeurs comparés entre les propriétés du gaz, du liquide et des fluides supercritiques	41
Tableau II-1 : Caractéristiques techniques de cellule d'origine de T.A. Instruments	61
Tableau II-2 : Tableau récapitulatif entre la température intérieure réelle et la température de consigne à donner.....	70
Tableau II-3 : Récapitulatif des caractéristiques techniques de la pompe à bras de chez TOP Industrie S.A.....	72
Tableau II-4 : Récapitulatif des caractéristiques techniques de la cellule d'observation "2 fenêtres" de chez T.O.P. Industrie.	84
Tableau II-5 : Résumé des conditions opératoires pour la méthode de GPC.....	87
Tableau III-1 : tableau récapitulatif des viscosités et leurs incertitudes du PA11 diCOOH 6000 après séchage en fonction de la température	101
Tableau III-2 : Exemple d'énergie d'activation d'écoulement (tableau récapitulé par Kumar de Mendelson).....	103
Tableau III-3 : résultat des énergies d'activation pour l'ensemble des degrés de polymérisation.....	104
Tableau III-4 : Evolution du coefficient de masse moléculaire a en fonction de la température.....	112
Tableau IV-1 : Paramètres de Tait pour le PA11 à l'état fondu et solide [Patrick A. Rodgers]	125

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres de Tait B(T) et V(0,T) pour les différentes températures.....	126
Tableau IV-3 : Tableau récapitulatif du nombre de mole trouvé par la méthode des GP pour la plage de température	129
Tableau IV-4 : données des coefficients d'interaction de Van der Waals (Handbook).....	132
Tableau IV-5 : Récapitulatif des quantités de mole d'eau estimées par VDW dans les conditions de mesures.....	133
Tableau IV-6 : tableau récapitulatif des rapports de viscosité pour différentes masses moléculaires inférieures de M_c	139
Tableau IV-7 : tableau récapitulatif des rapports de viscosité pour différentes masses moléculaires supérieure à M_c	140
Tableau IV-8 : Comparatif des énergies d'activation avec ou sans pression de vapeur d'eau pour les différentes masses moléculaires.....	142
Tableau IV-9 : récapitulatif des valeurs de α_1 et α_2 en fonction de la température sous pression de vapeur d'eau.	147
Tableau IV-10 : Comparaison des coefficients α_2 à des pressions identiques (pression de α_2' comprise entre 3,5 et 9/ pression de α_2'' comprise entre 7 et 12,5).....	148
Tableau V-1 : tableau récapitulatif des viscosités pour le PA11 BMFO après incorporation du CO ₂ supercritique pour la géométrie hélicoïdale	175
Tableau V-2 : récapitulatif des énergies d'activation pour les produits en équilibres avec le CO ₂ supercritique ainsi que sous pression de vapeur d'eau et du produit brut.....	175
Tableau V-3 : récapitulatif des valeurs de α_1 et α_2 en fonction de la température en présence de CO ₂ -SC.....	178

Annexe 2 : dosage potentiométrique des polyamides 11 diCOOH et mono NH2.

Dosage des fonctions amines :

 <p>TITRATION : DOSAGE DES FONCTIONS AMINES</p>		
1 - OBJET		2 - DOMAINE D'APPLICATION
Rhodo pour quantifier les fonctions amines		Les Polyamides sont les principaux concernés. On peut imaginer d'étendre cette méthode à d'autres produits sous réserve de précautions. Pour les renseignements voir MCOLE/EM/Amalim-0113
3 - MODIFICATIONS		
Version n°		Date d'application
1	Création de la procédure sous cette forme	05 / 01 / 2001
2	Actualisation	04 / 01 / 2003
3	Actualisation dont plus hautes températures	05 / 03 / 2007
4 - SOMMAIRE		5 - DIFFUSION
Avertissement et précaution de sécurité		Dans Klein pour surti Insite an cours.
Introduction, objet		
Domaine d'application		
Principe et réactions de la méthode		
Appareillage		
Réactifs		
Échantillonnage et échantillon		
Mode opératoire		
Expression des résultats		
Exactitude de la mesure		
Remarques et interférences		
Références bibliographiques		
Annexe		
6 - RÉFÉRENCES		
DIAE MCOLE/001 et PD CAE MCOLE/002 de rap 1993		
Rédacteur	Examinateur	Approbateur
TECHNICIEN LEM	TECHNICIEN LEM	RESPONSABLE activité

7. AVERTISSEMENT ET PRECAUTION DE SECURITE
 Il faut éviter le contact des réactifs avec la peau et les muqueuses.
 Il faut porter des gants appropriés et des lunettes pour toute manipulation et travailler sous hottes.
 Le métacrésol est très corrosif.

8. INTRODUCTION ET OBJET
 Dosage des groupements terminaux NH₂ par de l'acide perchlorique (HClO₄) dans l'acide acétique.

9. DOMAINE D'APPLICATION
 Les polyamides et dérivés.
 Pour des polymères dont la Mn est supérieure à 2000 l'acide perchlorique doit être 0.02N
 La limite de la méthode est 0.01 meq/g dans le phénol et meilleure dans le métacrésol.
 Pour des polymères dont la Mn est inférieure à 2000 l'acide perchlorique doit être 0.1N
 La limite de la méthode est 0.05 meq/g.

10. PRINCIPE ET REACTIONS DE LA METHODE
 Dans les cas les plus courants le dosage des groupements terminaux NH₂ s'effectue en milieu solvant phénol + chloroforme à l'aide de l'HClO₄.
 $R-NH_2 + HClO_4 \longrightarrow (R-NH_3^+) + (ClO_4^-)$
 Pour les masses élevées, il faut dissoudre le PA dans du métacrésol et doser par l'HClO₄ 0.02 N.

11. APPAREILLAGE
 Balance affichant au moins le dixième de mg.
 fioles jaugées.
 pipettes.
 petits matériels de laboratoire (spatule...)
 Bêchers de 100 ml
 Bain-marie avec agitation pour le dosage
 Plaque chauffante sous agitation permanente pour la dissolution
 Electrode de verre combinée classique ou à gel pressurisé (par exemple METTLER-TOLEDO, désignation HA 405-DPA-SC-SB120, réf. 10405 4476)
 Potentiomètre enregistrateur.

12. REACTIFS
 Tous les réactifs sont de qualité analytique.
 HClO₄ 0.1N dans l'acide acétique anhydre (ex. VWR 30 110 264)
 Phthalate acide de potassium C₈H₄O₄ PKM = 204
 Phénol
 Chloroforme
 Métacrésol qui ne donne pas un blanc.
 Acide acétique glacé
 Solutions tampons références

SOLUTIONS PREPAREES:
HClO₄ 0.02N dans l'acide acétique.
 200 ml HClO₄ 0.1N dans l'acide acétique anhydre
 800 ml d'acide acétique glacé

13. ECHANTILLONNAGE ET ECHANTILLON
 Il est conseillé de bien homogénéiser le produit avant le prélèvement ou de prélever à différents endroits.

14. MODE OPERATOIRE
14.1 Etat de l'appareil
 Vérifier la pente de l'électrode avec les solutions tampons selon le protocole de contrôle de l'appareil.

14.2 Mesure du titre de l'HClO₄ 0.02N
1.1
 Peser exactement environ 1 g de phthalate acide de potassium (soit P en gramme la prise)
 Dissoudre dans une fiole jaugée de 50 ml avec de l'acide acétique et ajuster le volume.
 Prélèver 1 ml dans un bol de titrage, ajouter environ 50 ml d'acide acétique.
 Titrer par la solution d'HClO₄ avec la Burette du potentiomètre.
 Soit V ml le volume au point d'équivalence.
 le titre du HClO₄ (t) est donné par la formule suivante :
 $t = (1000 * P) / (204.23 * V)$

1.2 204.23 REPRESENTE LA MASSE MOLECULAIRE DU PHTALATE ACIDE DE POTASSIUM.
 Faire de même en pesant exactement environ 0.1g... ajuster à 50 ml
 Prélèver 1 ml et titrer comme ci-dessus.
 le titre du HClO₄ (t) est donné par la formule suivante :
 $t = (1000 * P10) / (204.23 * V)$

14.3 Mesure du titre de l'HClO₄ 0.1N
 Peser exactement environ 0.100 g de phthalate acide de potassium dans le bol de titration.
 Dissoudre dans environ 50 ml d'acide acétique.
 Titrer par la solution d'HClO₄ avec la burette du potentiomètre.
 Soit V ml le volume au point d'équivalence.
 le titre du HClO₄ (t) est donné par la formule suivante :
 $t = (1000 * P) / (204.23 * V)$

14.4 Analyse des échantillons
Peste
 Dans le vase de titration, peser avec précision (au mg près) la prise d'essai (P grammes).
 Celle-ci est fonction :

de la Mn théorique du polymère analysé.
 Du type des terminaisons (mono, di-NH₂...)
 Plus la Mn théorique sera forte, plus la prise d'essai devra être grande.
 La prise d'essai la plus couramment utilisée est de 1 gramme.

Exemples :	Mn théorique	Prise d'essai (mg)
	4000	200
	10000	500
	20000	1000

Ajouter 50 ± 1g de phénol.
 Couvrir le vase de titration avec une coupelle de verre.
 Laisser dissoudre sous agitation (1 H à 130°C) et refroidir jusqu'à 60°C et ajouter 15 à 25 ml de chloroforme. Homogénéiser.
 Analyser la solution à 60° C par l'HClO₄ précédemment étalonné (soit V₁ ml versé).
 Réaliser un blanc (50 g de phénol + même volume de chloroforme) rigoureusement dans les mêmes conditions analytiques (soit V₀ ml d'HClO₄ versé).

Cas des masses élevées
 Il faut appliquer la variante au métacrésol.
 Plus la masse est élevée plus il faut augmenter la prise d'échantillon. Jusqu'à trois grammes la solution reste limpide.
 Peser avec précision la prise d'échantillon, ajouter environ 50 ml de métacrésol, chauffer environ 1 heure à 130 °C (1 heure max.) pour dissoudre le PA.
 Laisser refroidir un peu et doser à 60 °C par l'acide perchlorique 0.02 N dans l'acide acétique. Utiliser l'électrode à gel pressurisé et bien agiter.
 Faire un blanc du métacrésol dans les mêmes conditions opératoires.
 Du fait de la viscosité de la solution, il faut bien agiter et couler lentement le réactif titrant.

Cas des prépos PA6 mono NH2
 Prise d'essai : 0.15 à 0.20 gramme pour le METTLER DL40 : incrément 0.1 ml avec une coupée de 10 ml.
 Le mode dynamique est utilisé préférentiellement. Si la courbe présente un aspect insatisfaisant, une vérification par le mode monotrique est réalisée.

15. EXPRESSION DES RESULTATS
 Les résultats de groupements terminaux NH₂ sont déterminés de la façon suivante :
 $INDICE\ NH_2\ en\ meq/g = [(V_1 - V_0) * f] / P$
 V₁ : Volume d'HClO₄ de litre 1 versé pour l'essai (ml)
 V₀ : Volume d'HClO₄ versé pour l'essai à blanc (ml)
 f : Normalité de la solution d'HClO₄
 P : Masse de polymère dissous en grammes

Faire deux mesures.
 La nécessité de refaire ou non d'autres analyses dépend de l'écart relatif et du besoin du demandeur (ordre de grandeur, valeur plus précise) . Ceci ne peut être clairement écrit et suit, principalement les échanges avec le demandeur ou l'habitué.
 1) Pour les prépos mono NH2 du SPS de masse # 2500 il est convenu maintenant d'alléger la validation des mesures selon le principe suivant :
 Une première mesure est réalisée.
 0,377 < Si valeur < 0,407 ce qui correspond à M = 2650 / 2450 le résultat est donné
 Sinon une deuxième mesure est réalisée pour confirmer la première valeur.

16. EXACTITUDE DE LA MESURE
 L'analyse régulière d'une nouvelle référence réalisée entre le 11/09/02 et le 16/01/03 donne les rendances suivantes :
 96 mesures dont deux écartées (valeurs anormalement basses suite à des Pb de manipulation).
 N=34 : moyenne = 0.3886 (2570) ; écart type = 0.00634

17. REMARQUES ET INTERFERENCES
 Afin d'obtenir une précision acceptable, il est important de :
 - Introduire le chloroforme lentement afin d'éviter toute projection.
 - Il est prudent de s'assurer que la balance utilisée est contrôlée dans la zone de pesée effectuée.
 - Veiller au bon positionnement de l'électrode : la plus éloignée de la pointe d'ajout selon le sens de rotation de l'agitation.
 - Veiller au bon fonctionnement de l'électrode : inspection visuelle et pente correcte au test des tampons.
 - Introduire le réactif lentement.
 - Agiter correctement.
 - S'assurer que tout le polymère est bien dissous.

18. ANALYSE DES RESULTATS
 - Il faut hydrater le bulbe de l'électrode par une immersion pendant au moins deux minutes dans l'eau, suivie d'un rinçage à l'alcool puis d'un essuyage doux entre chaque dosage.
 - Les températures mentionnées sont indicatives, non strictes et surtout à adapter aux polymères en fonction des critères suivants :
 * solubilité et stabilité thermique de l'échantillon (ex. ne pas chauffer si soluble à froid)
 * point d'ébullition des solvants
 * limites d'utilisation de l'électrode
 - D'autres solvants peuvent être utilisés à la condition qu'ils ne génèrent ni blancs importants ni interaction avec des références connues ou l'échantillon. Par son savoir-faire l'opérateur sera garant de l'adaptation de la méthode.
 1) On peut envisager de repousser les limites en utilisant un titrant plus dilué, une prise d'essai plus grande et de faire le dosage à une température plus élevée (110°C). Dans ce cas il faut avoir une électrode compatible et diluer le titrant avec solvant de point d'ébullition adapté.
 2) **Attention :**
 les basicités autres que NH2 sont aussi dosées si elles réagissent avec le titrant.
 Certains additifs ne sont pas neutres dans ce dosage et interdisent toute exploitation des valeurs obtenues.

18. BIBLIOGRAPHIE

18. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
 D'après documents internes.

Dosage des fonctions acides :

TITRATION : DOSAGE DES FONCTIONS ACIDES

1 - OBJET rhode pour quantifier les indices d'acide exprimés en % (g par le tétrabutylammonium hydroxyde (TBAOH).	2 - DOMAINE D'APPLICATION tous les produits ou polymères solubles dans les conditions décrites et d'indice d'acide comprise entre 0,01 et 10 meq/g	
3 - MODIFICATIONS		
Titron n°	Date d'application	
Nom de fabrication pour usage externe		
4 - SOMMAIRE AVERTISSEMENT ET PRECAUTION DE SECURITE INTRODUCTION - SÉLÉC DOMAINE APPLICATION PRINCIPE ET REACTIONS DE LA METHODE APPAREILLAGE REACTIFS ECHANTILLONNAGE ET ECHANTILLONS PROCEDE DE MESURE PRATIQUE MODE OPERATOIRE EXPRESSION DES RESULTATS EXACTITUDE DE LA MESURE REMARQUES ET INTERFERENCES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	5 - DIFFUSION Denis Klein pour suivi thèse	
6 - REFERENCES		
Rédacteur	Examinateur	Approbateur
TECHNICIEN LEM	TECHNICIEN LEM	RESPONSABLE secteur

7. AVERTISSEMENT ET PRECAUTION DE SECURITE
Il faut éviter le contact des récipients avec la peau et les muqueuses.
Il faut porter des gants appropriés et des lunettes pour toute manipulation et de travailler sous hotte.

8. INTRODUCTION ET OBJET
Dosage des groupements terminaux COOH par du tétra-n-butylammonium hydroxyde (TBAOH) en solution alcoolique. Selon l'indice le titre du récifil sera 0.1N ou 0.02N.

9. DOMAINE D'APPLICATION
Celle méthode sera utilisée pour des produits solubles dans les conditions décrites (ex polymères : PEBAX...). Le résultat est exprimé en meq / g.
La limite accessible d'indice d'acide est 0,01 meq / g.
1.3 LA REDACTION DE LA METHODE EST PLUS AXEE POUR LE DOSAGE DES FINS DE CHAÎNE DES PA ET PEBAX.
Les monomères suivent le MOD/LEM/ANACHIM-010.

10. PRINCIPE ET REACTIONS DE LA METHODE
Le dosage des groupements terminaux COOH s'effectue en milieu solvant à l'aide du TBAOH.
 $R-COOH + (C_4H_9)_4N^+ OH^- \rightarrow (R-COO^-) + [(C_4H_9)_4N^+] + H_2O$

11. APPAREILLAGE
- Bêchers de 100 ml ou tout récipient en verre apte au chauffage
- verre de montre ou équivalent
- Balance affichage au moins au 1/10^{ème} mg
- Bain chauffant ou plaque chauffante avec agitation
- Électrode de verre combinée classique ou à référence à gel pressurisé (plus apte à la chaleur : par exemple METTLER-TOLEDO, désignation HA 405-DPA-SC-SB120, réf. 10405 4476)
1 - Potentiomètre METTLER enregistré apte à tracer la courbe.
2 - laboratoire (spatule, éprouvette, chron...) Matériel courant de

12. REACTIFS
Tous les réactifs sont de qualité analytique.
Alcool benzylique (solvant usuel) PM = 108 ; Eb = 205 °C qualité analyse MERCK RM. 109626.1000
Éthanol PM = 46 ; Eb = 78 °C
Méthanol PM = 32 ; Eb = 65 °C
Isopropanol ou propanol-2 PM = 60 ; Eb = 82 °C
Acide benzoïque PM = 122,12
TBAOH
TBAOH 0.1N dans le propanol-2/méthanol (ex. Merck réf. 9162.1000) ; PM = 259,48

Préparation du TBAOH 0.02N:
2 - Utilisation normale entre 60 et 80°C. Diluer 200 ml de TBAOH 0.1N avec 400 ml Isopropanol et 400 ml d'éthanol.
3 - Utilisation haute température (>80°C) : Diluer 16 g de TBAOH pur dans 1 litre d'alcool Benzyleque Merck

13. ECHANTILLONNAGE ET ECHANTILLONS
1 - Les échantillons à analyser ne nécessitent aucun conditionnement particulier.

14. MODE OPERATOIRE

14.1 Contrôle de l'appareil de mesure.
Vérifier le bon fonctionnement de l'électrode et du potentiomètre selon les préconisations du constructeur et le mode op. De contrôle du potentiomètre.
Utiliser de préférence pour les dosages à chaud l'électrode à gel pressurisé.

1.1 Etalonnage du TBAOH 0.02 N
- Peser exactement environ 0,5 g d'acide benzoïque (soit P en gramme la prise)
- Dissoudre dans de l'éthanol et ajuster au 50 ml.
- Prélever 1 ml dans un bol de titrage, ajouter 50 ml d'éthanol
- Titrer par le TBAOH avec la burette du potentiomètre.
- Soient V ml le volume au point d'équivalence et V₀ le volume pipeté pour le dosage.
Faire de même en pesant exactement environ 0.1g , ajuster à 50 ml
Prélever 5 ml et titrer comme d-hessus
- Le titre du TBAOH (t) est donné par la formule suivante :
 $t = (1000 * P * V_0) / (122.12 * V) ; 122.12 = \text{la masse molaire de l'acide benzoïque.}$

14.3 Etalonnage du TBAOH 0.1 N
Pour la solution 0.1 N - Peser exactement environ 0.100 g (si 0.1N) d'acide benzoïque
- Dissoudre dans environ 50 ml d'éthanol.
- Titrer par le TBAOH avec la burette du potentiomètre.
- Soit V ml le volume au point d'équivalence.
- Le titre du TBAOH (t) est donné par la formule suivante :
 $t = 1000 * P / (122.12 * V) ; 122.12 = \text{la masse molaire de l'acide benzoïque.}$

blanc du solvant = L'éthanol ne présente généralement pas de blanc. En cas de doute, il est préférable de vérifier la qualité du solvant.

14.4 Préparation des échantillons
Traiter une référence connue (n mesures) en parallèle et dans les mêmes conditions.
Faire au moins deux mesures par échantillon et blancs.

14.4.1 Pesée
Dans le vase de titration, peser en prenant la valeur du 1/10^{ème} mg la prise d'essai (P grammes). Celle-ci est fonction de la Mn théorique du polymère analysé. Plus la Mn théorique sera forte, plus la prise d'essai devra être grande. La prise d'essai la plus couramment utilisée est de 1 gramme pour des PA et de 0.2g pour des prépos. Se fier au tableau :

Meq/g	Mn théorique d'un dicarboxyle (mg)	Pesée environ (mg)	Normalité du Titrant (N)
2	1000	250	0,1
	1500	375	0,1
1	2000	500	0,1
	4000	250	0,02
	10000	500	0,02
0,1	20000	1000	0,02

14.4.2 Mise en solution et dosage
Il faut distinguer 2 méthodes de dosage selon la solubilité du polymère :
La méthode classique qui est décrite ci dessous :
- Verser 60ml d'alcool benzylique sur la prise d'essai et chauffer sous agitation.
- Si le polymère se dissout mal ou colle aux parois du récipient il faut décomposer l'action : Dans un bêcher de 100 ml verser 30 ml sur la prise d'essai. Laisser dissoudre et verser les 30 ml restant.
- Température maximale 130°C. Ne pas dépasser une heure.
- Refroidir jusqu'à 70°C sous agitation magnétique (80°C = température utilisée pour les polymères qui reprécipitent à 70°C, comme les PEBAX 7033 et 6333).
- Titrer la solution stabilisée à 70°C par le TBAOH précédemment étalonné (soit V, ml versé).
- Rincer l'électrode avec de l'alcool et l'essuyer délicatement.
- Rajeunir l'électrode en la laissant tremper dans l'eau pendant 2 min, la rincer à l'eau et l'essuyer délicatement.
- Réaliser un blanc (60 ml d'alcool benzylique) traité rigoureusement dans les mêmes conditions analytiques (soit V₀ ml de TBAOH versé).
- Le blanc sera refait à chaque campagne, changement de bouteille de solvant, en cas de doute, ceci est important.
- Il peut arriver de devoir refuser un lot d'alcool benzylique si les blancs sont trop élevés.

Le mode dynamique est utilisé préférentiellement. Si la courbe présente un aspect insatisfaisant, une vérification par le mode monotonique est réalisée.

15. EXPRESSION DES RESULTATS
Les résultats de groupements terminaux COOH sont déterminés de la façon suivante :
INDICE COOH en meq/g = (V₁ - V₀) * f / P
V₁ : Volume du TBAOH de titre f versé pour l'essai (ml)
V₀ : Volume de TBAOH versé pour l'essai à blanc (ml)
f : Normalité de la solution de TBAOH
P : Masse de polymère dissous en grammes

16. INCERTITUDE DE LA METHODE
La référence utilisée pour valider le fonctionnement de l'appareillage donne une indication sur la précision de la méthode.
Un suivi des mesures de référence est fait et viable au labo.

17. REMARQUES ET INTERFERENCES
Afin d'obtenir une précision acceptable, il est important de :
- Il est prudent de s'assurer que la balance utilisée est contrôlée dans la zone de pesée effectuée.
- La qualité de l'alcool benzylique est importante : il faut qu'il donne un blanc faible (<=0.001 meq/g)
- Veiller au bon positionnement de l'électrode : la plus éloignée de la pointe d'ajout selon le sens de rotation de l'agitation.
- Veiller au bon fonctionnement de l'électrode : inspection visuelle et pente correcte au test des tampons.

Introduire le réactif lentement.
Agiter correctement.
- S'assurer que tout le polymère est bien dissous. Il faut absolument ne pas dépasser 1h à 130°C ou 45 min à 150°C pendant la dissolution.
- Il faut hydrater le bulbe de l'électrode par une immersion pendant au moins deux minutes dans l'eau suivie d'un rinçage à l'alcool puis d'un essuyage doux entre chaque dosage.
- Les températures mentionnées sont indicatives, non strictes et surtout adaptées aux polymères.
Il faut les adapter en fonction des critères suivants :
- solubilité et stabilité thermique de l'échantillon (ex. ne pas chauffer si soluble à froid)
- point d'ébullition des solvants
- limites d'utilisation de l'électrode
- D'autres solvants peuvent être utilisés à la condition qu'ils ne génèrent ni blancs importants ni interaction avec des références connues ou l'échantillon. Par son savoir-faire l'opérateur sera garant de l'adaptation de la méthode.

Attention :
Les acides autres que COOH sont aussi dosés si elles réagissent avec le titrant.
Certains additifs ne sont pas neutres dans ce dosage et interfèrent toute exploitation des valeurs obtenues.

18. BIBLIOGRAPHIE
1.1 DOCUMENTS INTERNES.

Annexe 3 : Fiche MSDS du polypropylène pour une masse moléculaire comprise entre 5000 et 12000 g.mol⁻¹.

SIGMA-ALDRICH

sigmaaldrich.com

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006
Version 4.0. Revision Date 20.07.2010
Print Date 19.09.2011

GENERAL EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

Product name : Polypropylene
 Product Number : 428116
 Brand : Aldrich
 Company : Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l.
 L'Île D'Abeau Cheimes
 F.38297 ST. QUENTIN FALLAVIER
 Telephone : +33 (0)4 74 82 28 40
 Fax : +33 (0)4 74 95 06 08
 Emergency Phone # : I.N.R.S. +33 (0)1 45 42 59 59
 E-mail address : eurtechserv@sigal.com

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Classification of the substance or mixture
 Not a dangerous substance according to GHS.
 This substance is not classified as dangerous according to Directive 67/548/EEC.
 Label elements
 Caution - substance not yet tested completely.
 Other hazards - none

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Formula : C₃H₆

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Classification	Concentration
1-Propane, homopolymer	-	-	-	-
9003-07-0	-	-	-	-

4. FIRST AID MEASURES

If inhaled
 If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration.
 In case of skin contact
 Wash off with soap and plenty of water.
 In case of eye contact
 Flush eyes with water as a precaution.
 If swallowed
 Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media
 Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

Aldrich - 428116

Page 1 of 4

Special protective equipment for fire-fighters
 Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions
 Avoid dust formation. Avoid breathing vapors, mist or gas.
 Environmental precautions
 Do not let product enter drains.
 Methods and materials for containment and cleaning up
 Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

7. HANDLING AND STORAGE

Precautions for safe handling
 Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.
 Conditions for safe storage
 Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Store in cool place.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Personal protective equipment
 Respiratory protection
 Respiratory protection is not required. Where protection from nuisance levels of dusts are desired, use type N95 (US) or type P1 (EN 143) dust masks. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).
 Hand protection
 Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.
 The selected protective gloves have to satisfy the specifications of EU Directive 89/686/EEC and the standard EN 374 derived from it.
 Eye protection
 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 186(EU).
 Skin and body protection
 Choose body protection in relation to its type, to the concentration and amount of dangerous substances, and to the specific work-place. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.
 Hygiene measures
 General industrial hygiene practice.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance
 Form pellets
 Safety data
 pH no data available
 Melting point 157 °C
 Boiling point no data available
 Flash point no data available
 Ignition temperature no data available

Aldrich - 428116

Page 2 of 4

Lower explosion limit no data available
 Upper explosion limit no data available
 Density 0,9 g/mL at 25 °C
 Water solubility no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY

Chemical stability
 Stable under recommended storage conditions.
 Conditions to avoid
 no data available
 Materials to avoid
 Strong oxidizing agents, Chlorine, permanganates, e.g. potassium permanganate
 Hazardous decomposition products
 Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Carbon oxides, Acrolein, formaldehyde-like
 Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Nature of decomposition products not known.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute toxicity
 LD50 Intrapitoneal - rat -> 110.000 mg/kg
 Remarks: Sense Organs and Special Senses (Nose, Eye, Ear, and Taste) Eye: Lacrimation. Sense Organs and Special Senses (Nose, Eye, Ear, and Taste) Eye: Ptosis. Behavioral: Convulsions or effect on seizure threshold.
 LD50 Intravenous - rat -> 99.000 mg/kg
 Remarks: Behavioral: Tremor. Cyanosis Nutritional and Gross Metabolic: Changes in: Body temperature decrease.
 Skin corrosion/irritation
 no data available
 Serious eye damage/eye irritation
 no data available
 Respiratory or skin sensitization
 no data available
 Germ cell mutagenicity
 no data available
 Carcinogenicity
 IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.
 Reproductive toxicity
 no data available
 Specific target organ toxicity - single exposure
 no data available
 Specific target organ toxicity - repeated exposure
 no data available
 Aspiration hazard
 no data available
 Potential health effects
 Inhalation May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.
 Ingestion May be harmful if swallowed.
 Skin May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.

Aldrich - 428116

Page 3 of 4

Eyes May cause eye irritation.

Additional Information
 RTECS: no data available

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Toxicity
 no data available
 Persistence and degradability
 no data available
 Bioaccumulative potential
 no data available
 Mobility in soil
 no data available
 PBT and vPvB assessment
 no data available
 Other adverse effects
 no data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product
 Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company.
 Contaminated packaging
 Dispose of as unused product.

14. TRANSPORT INFORMATION

ADR/RID
 Not dangerous goods
 IMDG
 Not dangerous goods
 IATA
 Not dangerous goods

15. REGULATORY INFORMATION

This safety datasheet complies with the requirements of Regulation (EC) No. 1907/2006.

16. OTHER INFORMATION

Further information
 Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Aldrich - 428116

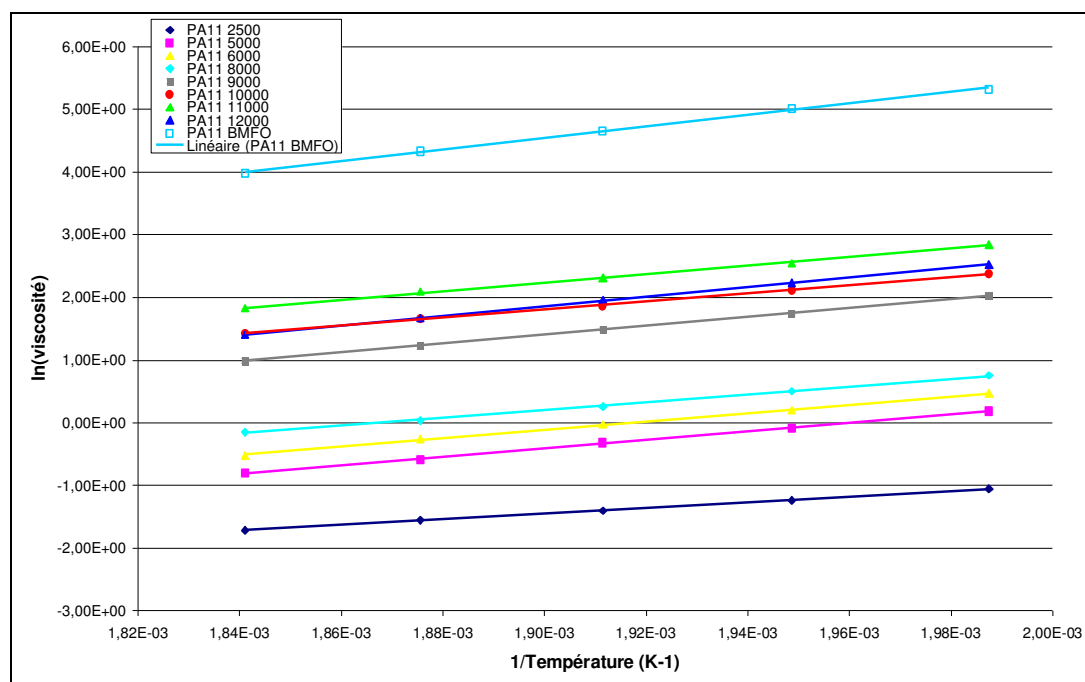
Page 4 of 4

Annexe 4 : 5 Répétitions de mesure de viscosité sur le PA11 diCOOH 5000

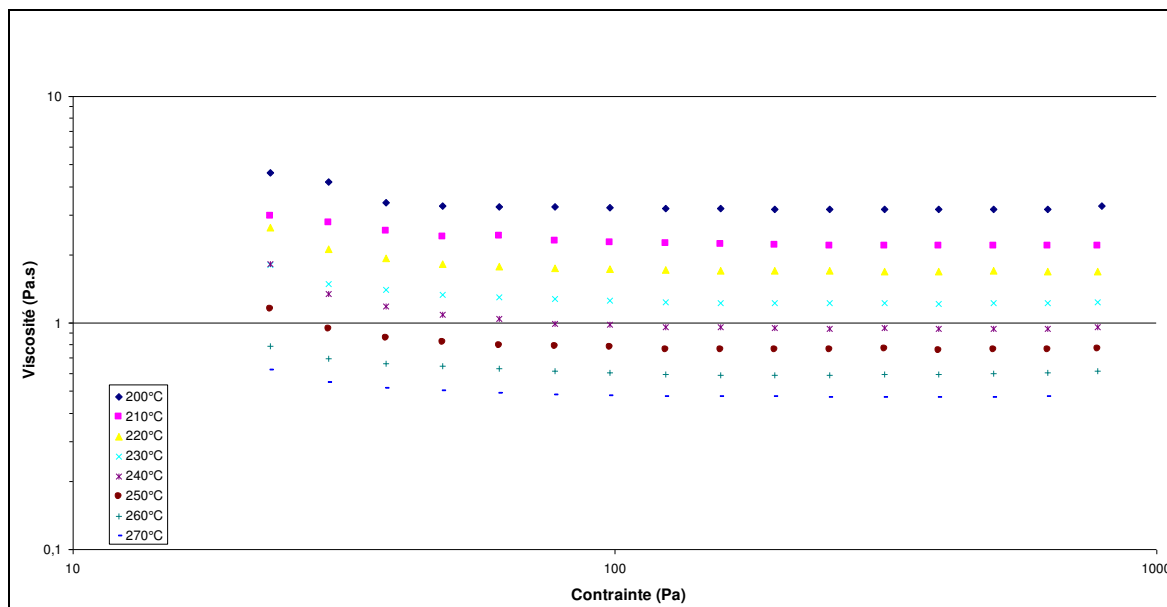
Température	1er Essai		2e Essai	
	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)
T=230°C	1,12	1,49%	1,14	4,79%
T=240°C			0,88	3,62%
T=250°C	0,66	2,84%	0,69	6,95%
T=260°C			0,56	7,86%
T=270°C	0,44	4,25%	0,44	6,28%

Température	3e Essai		4e Essai	
	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)
T=230°C	1,23	5,88%	1,24	4,04%
T=240°C	0,94	4,85%	0,96	3,81%
T=250°C	0,75	3,74%	0,78	3,59%
T=260°C	0,60	6,81%	0,63	5,87%
T=270°C	0,50	5,14%	0,52	6,14%

Température	5e Essai		Moyenne	
	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)	Viscosité (Pa.s)	Incertitude (%)
T=230°C	1,21	3,54%	1,18	5,24%
T=240°C	0,92	4,75%	0,93	3,31%
T=250°C	0,73	5,93%	0,72	6,10%
T=260°C	0,55	7,35%	0,58	5,77%
T=270°C	0,45	7,04%	0,47	6,85%

Annexe 5 : loi de type Arrhénius du PA11 brut aux les différents degrés de polymérisation

Annexe 6 : Ensemble du balayage en température du PA11 diCOOH 5000 sous 10 bars de vapeur d'eau.



Annexe 7 : Tableau récapitulatifs des rapports de plastification.

Rapport de plastification par la pression de vapeur d'eau :

Température (°C)	PA 11 diCOOH 5000			PA 11 diCOOH 8000			PA 11 diCOOH 10000		
	R _{plastification}	DR	P(bar)	R _{plastification}	DR	P(bar)	R _{plastification}	DR	P(bar)
200°C				1,53	0,15	5,0	0,54	0,05	7,5
210°C				1,53	0,15	6,5	0,44	0,04	8,5
220°C				1,48	0,15	7,0	0,38	0,04	9,0
230°C	0,69	0,07	7,0	1,38	0,14	7,0	0,35	0,04	10,0
240°C	0,67	0,07	8,5	1,38	0,14	8,0	0,33	0,03	10,0
250°C	0,68	0,07	9,1	1,32	0,13	9,0	0,30	0,03	10,5
260°C	0,67	0,07	9,5	1,28	0,13	9,5	0,29	0,03	11,5
270°C	0,67	0,07	9,7	1,20	0,12	10,5	0,28	0,03	12,0

Température (°C)	PA 11 diCOOH 11000			PA 11 diCOOH 8000		
	R _{plastification}	DR	P(bar)	R _{plastification}	DR	P(bar)
200°C	0,83	0,08	2,0	0,43	0,04	5,8
210°C	0,81	0,08	2,5	0,43	0,04	6,8
220°C	0,80	0,08	3,0	0,41	0,04	7,5
230°C	0,80	0,08	3,5	0,40	0,04	8,0
240°C	0,77	0,08	4,0	0,38	0,04	9,0
250°C	0,69	0,07	4,5	0,38	0,04	10,0
260°C	0,66	0,07	6,5	0,36	0,04	11,0
270°C	0,63	0,06	7,0	0,33	0,03	12,5

Rapport de plastification par le CO₂ supercritique :

Température (°C)	PA 11 diCOOH 5000	PA 11 diCOOH 6000	PA 11 diCOOH 8000
	R _{plastification}	R _{plastification}	R _{plastification}
200°C		0,74	0,65
210°C		0,74	0,69
220°C		0,75	0,71
230°C	0,62	0,76	0,71
240°C	0,75	0,79	0,74
250°C	0,85	0,81	0,79
260°C	0,87	0,83	0,82
270°C	1,03	0,90	0,88

Température (°C)	PA 11 diCOOH 10000	PA 11 diCOOH 11000	PA 11 BMFO
	R _{plastification}	R _{plastification}	R _{plastification}
200°C	0,52	0,31	0,13
210°C	0,57	0,48	0,13
220°C	0,59	0,50	0,13
230°C	0,60	0,50	0,16
240°C	0,58	0,53	0,18
250°C	0,58	0,51	0,17
260°C	0,57	0,50	0,19
270°C	0,60	0,51	0,20

Annexe 8 : Exemple de fichier Scilab pour la résolution thermodynamique.

Résultat Scilab

Code Texte

03/07/11 14:21:23 Console Scilab

```

scilab-4.1.2
Copyright (c) 1989-2007
Consortium Scilab (INRIA, ENPC)

Startup execution:
loading initial environment
-->scipad();
--> n1 -
0.0026294
dn1 -
0.0003981
dn2 -
0.0008190
n3 -
0.0529261
dn3 -
0.0031759
nPA -
0.0546448
dnPA -
0.0016393
ratio -
0.9685478
dratio -
0.0871758
    
```

```

Scilab_calcul thermo.txt
clear();
// Conditions expérimentales et données thermodynamiques pour l'eau
R=83.144*10^(-3); //bar.L.mol-1.K-1 //Constante des gaz parfaits
V=1*10^(-3); //L //Volume de l'espace de tête
T=23+15+230; //K //Température de 230°C
a=5.537; //bar.L.mol-2 //Coefficient d'interaction
b=0.0305; //L.mol-1 //de Van der Waals
P=10; //bar //Pression de l'espace de tête
n=2*10^(-3); //mol //Quantité
dPr=1; //bar
dV=0.5*10^(-3); //L
dT=3; //K
dms=0.05; //g
dmPA=0.3; //g
nPA=10; //g
MPA=103; //g.mol-1

//Méthode des gaz parfaits
//n1 : mol d'eau contenu dans l'espace de tête pour 230°C et 10bar
n1=Pr*V/(R*T) // gaz parfait

//Incertitude G.P
dn1=V*dPr/(R*T)+Pr*dV/(R*T)+Pr*V*dT/(R*T^2)
//Attention changement de signe pour dérivé dT car prise de l'écart le plus important

// Equation thermodynamique de VDW
// Equation: A n^3 + B n^2 + C n + D =0
//A=a*(b/V^2);
//B=b*V;
//C=-R*(T+Pr*b);
//D=Pr*V;

//Incertitude n vdw
E=(2*a*b*n^2/V^3-a*n*V+Pr*V/n^2);
F=V/n-b;
G=2*a*b*n^2/V^2-a*V+Pr*V/n^2;
dn2=(2*a*b*n^3-3*a*n*V+Pr*V/n^2)*dV+(V/n-b)*dPr+R*dT/(2*a*b*n^2/V^2-a*V+Pr*V/n^2)
//Attention changement de signe pour dérivé dT car prise de l'écart le plus important
dn22=E*dV+4*dPr+R*dT/G

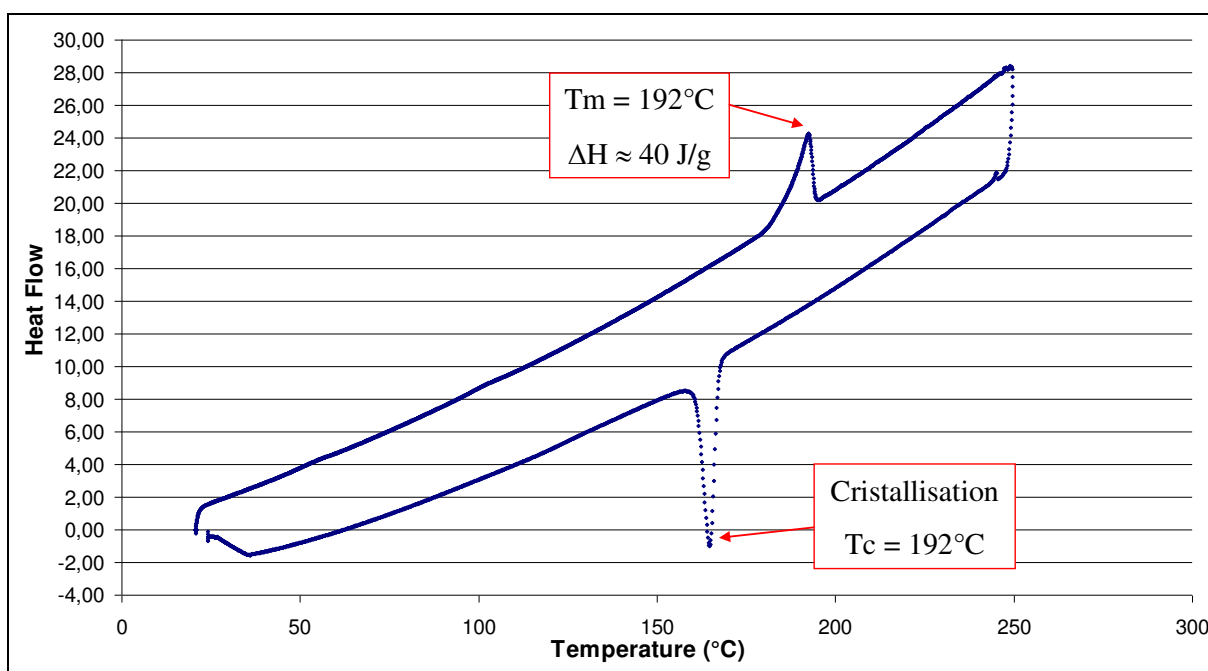
//n3 = n eau ajouté espace de tête - n1
n3=1/18-n1

// Incertitude
dn3=dm/18+dn1
//Attention changement de signe pour dérivé dn1 car prise de l'écart le plus important

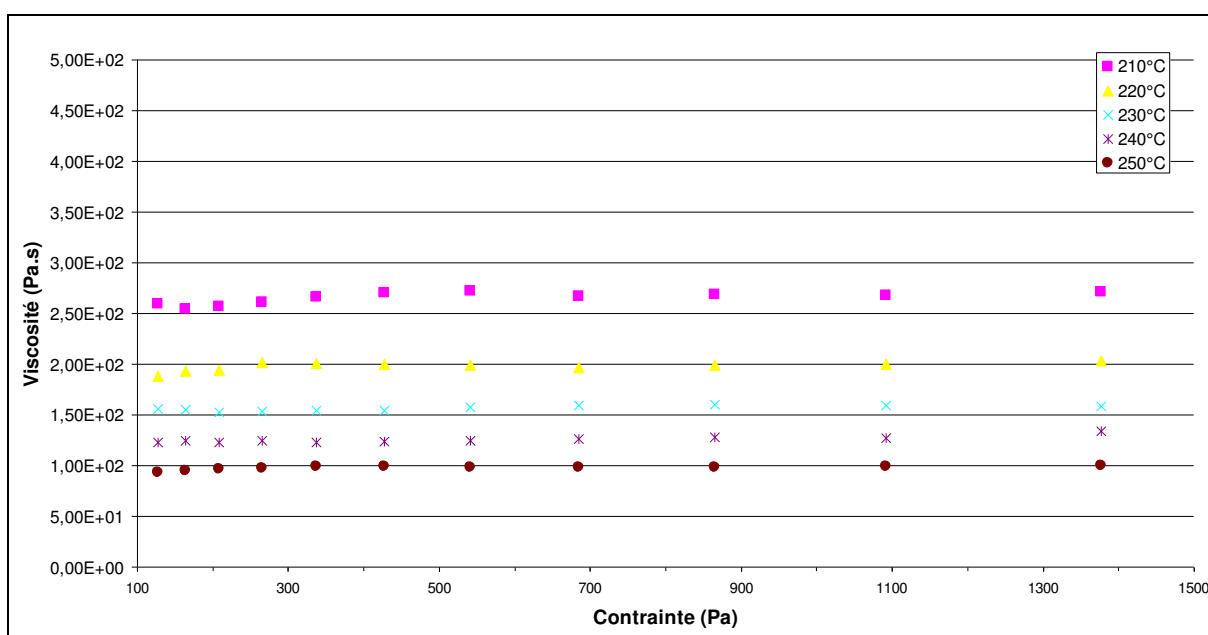
// Quantité de polymère dans la cellule (10g)
nPA=mPA/MPA
dnPA=dmPA/MPA

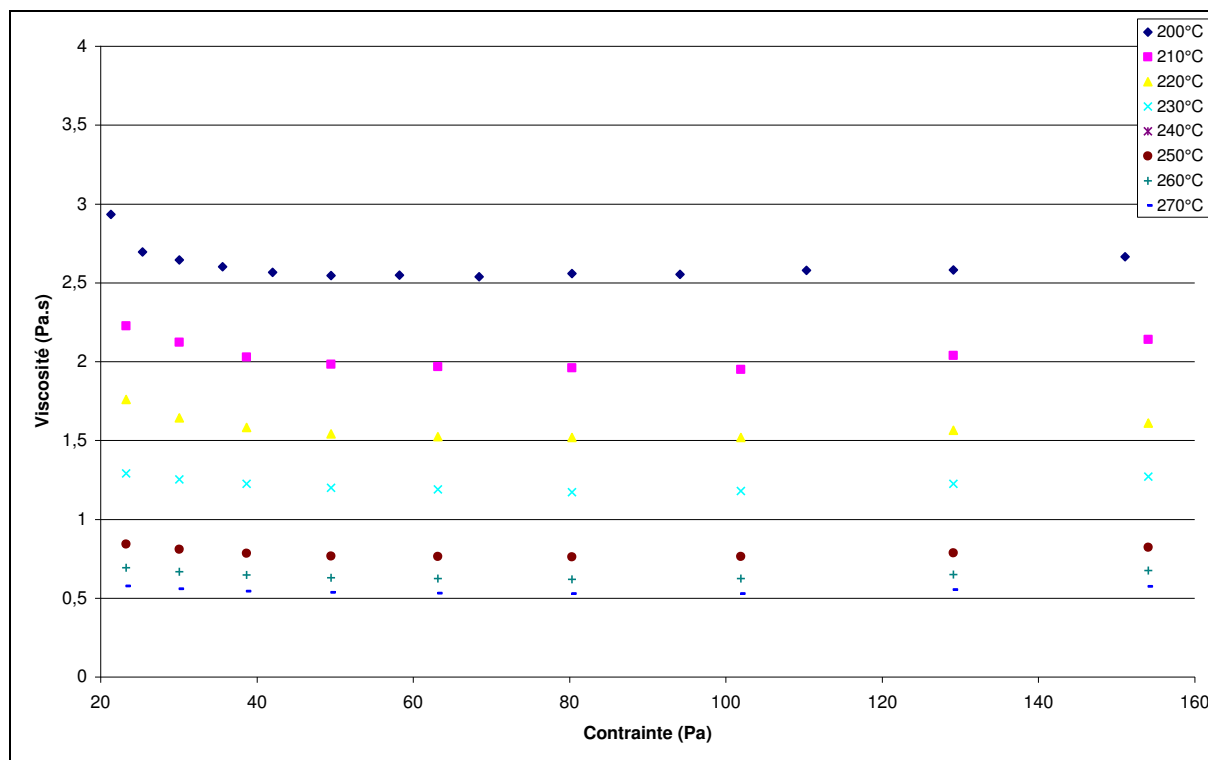
// Ratio définissant le nombre de molécule d'eau par mol de PA
ratio=n3/nPA
dratio=dn3/nPA+n3*dnPA/nPA^2 //Attention changement de signe pour dérivé de 1/nPA car prise de l'écart le plus important
    
```

Annexe 9 : DSC du polyamide 11 BMFO.



Annexe 10 : Balayage en contrainte jusqu'à 1300Pa avec la géométrie Hélicoïdale du le PA11 BMFO



Annexe 11 : PA11 diCOOH 6000 à différentes températures sous pression de CO₂ supercritique

Green Improvement of Polyamide 11 Powder Production Process

Keys words: viscosity, polymer melt, steam pressure, process geometry, supercritical carbon dioxide, plasticization.

Mastering extrusion and synthesis processes of melt polymers means to understand their physical properties and, more especially, their rheological behavior. However, these processes operate, sometimes, at particularly high temperature and pressure which are difficult to reach with a classical rheometer (in this thesis the range is between 200°C and 270°C and between 10bars and 200bars).

This PhD thesis suggests a new method to understand rheological properties of melt polyamide 11 above its melting point (185°C) and, also, under steam or supercritical carbon dioxide pressure. Moreover, the possibility to replace the classical Couette geometry by a helical ribbon impeller, in order to mimic somehow the mixing process, allows being closer to the extrusion process and opens new perspectives:

At first, thanks to this new pressure cell, the high viscosity of the polyamide 11 is explained by the important impact of hydrogen bond, involved by the polyamide 11 structure. Secondly, beyond the plasticization quantification, the plasticization knowledge as a function of temperature, steam and supercritical carbon dioxide pressure is improved. Furthermore, a mechanism, based on hydrogen bond interaction with water and carbon dioxide molecules, is presented and strengthened thanks to the use of different thermodynamical laws and equations of state to describe the steam pressure. To conclude, the geometry change allows obtaining different information. On the one hand, a kinetics incorporation of supercritical carbon dioxide in the polyamide 11, closer to the future process, is determined. On the other hand, their comparison combined to the no-mixing condition encountered in the Couette geometry leads to approach the diffusion time of the CO₂ in the polymer.

Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11

Mots-clés : Viscosité, polymère fondu, pression de vapeur, géométrie de procédé, dioxyde de carbone supercritique, plastification.

La connaissance des propriétés physiques, et plus particulièrement le comportement rhéologique, est un paramètre essentiel pour contrôler la mise en forme de polymère fondu dans des procédés tels que la synthèse ou l'extrusion. Cependant, il est parfois difficile de reproduire les conditions de température et de pression rencontrées (ici entre 200°C et 270°C et entre 10bars et 200bars) dans ces procédés par des méthodes de rhéologie standard.

C'est pourquoi, ce doctorat propose un important travail expérimental sur le développement d'une cellule de rhéologie sous pression permettant de travailler au-delà du point de fusion du polymère (185°C) mais également sous pression de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone supercritique. De plus, de manière à pouvoir améliorer le mélange dans la cellule et se rapprocher des conditions d'extrusion, une géométrie hélicoïdale a été mise à disposition.

Premièrement, grâce à cette nouvelle cellule sous pression, l'importance des liaisons hydrogènes, créées par la configuration du polyamide 11, est mise en évidence et explique la viscosité élevée de celui-ci.

Deuxièmement, la quantification de la plastification, lorsque le polymère est exposé à de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone supercritique, est mesuré. Ce résultat, combiné à différentes lois, à des approximations thermodynamique et à la compréhension de l'interaction entre les liaisons hydrogènes du polymère et la molécule d'eau ou de dioxyde carbone, conduit à un mécanisme de plastification.

Finalement, les différentes géométries permettent de donner différentes informations; un coté procédé qui détermine des cinétiques d'incorporation proches de celles du futur procédé et un aspect diffusionnel avec l'approximation de temps de diffusion grâce à la géométrie Couette.

