



HAL
open science

Synthèse par extrusion réactive de polycondensats de polyamides

Jean-Marie Boissière

► **To cite this version:**

Jean-Marie Boissière. Synthèse par extrusion réactive de polycondensats de polyamides. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL062N . tel-01754528

HAL Id: tel-01754528

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754528v1>

Submitted on 23 Jul 2021

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>

SYNTHESE PAR EXTRUSION REACTIVE DE POLYCONDENSATS DE POLYAMIDES

THÈSE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

JEAN-MARIE BOISSIERE
Ingénieur ENSIC

Soutenue à huis clos le 6 novembre 2008

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	M. P. CASSAGNAU	Professeur (Université Lyon 1)
	M. C. SERRA	Maître de Conférences (ECPM)
<i>Examineurs :</i>	M ^{me} V. BOSSENEC	Ingénieur (Rhodia)
	M. A. DURAND	Professeur (ENSIC)
	M ^{me} S. HOPPE	Chargée de Recherche (CNRS)
	M. F. PLA	Professeur (ENSIC)

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration entre le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon (CRTL) du Groupe Rhodia et l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation (GP2) dirigée par Monsieur le Professeur Fernand Pla au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy.

Je remercie Monsieur Michel SARDIN, directeur du LSGC, pour son accueil.

Je remercie Monsieur Fernand PLA et Madame Sandrine Hoppe, mes directeurs de thèse, qui m'ont accueilli au sein de l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation. Je leur suis très reconnaissant de leurs conseils avisés et de la confiance qu'ils m'ont témoignée au long de ces travaux.

Le sujet de thèse faisant appel à de nombreux domaines de recherche (chimie, génie des procédés...), j'ai particulièrement apprécié la complémentarité et la pluridisciplinarité des différents laboratoires présents sur le site de l'ENSIC. Différentes personnes m'ont apporté leur aide spontanée et précieuse : M. Cornélius Schrauwen, M. Hervé Muhr, M. Kévin Mozet, M. Jérôme Sol, M. Henri Lenda, M. Olivier Fabre, M. Richard Lainé. Je suis aussi très reconnaissant de l'aide apportée par toute l'équipe de l'Atelier Mécanique, par toute l'équipe du SECMI, par les services administratifs et logistiques du LSGC et de l'ENSIC. Je les remercie tous pour leur disponibilité.

J'exprime ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont accueilli au CRTL: M. Jean-François Estur, M^{me} Véronique Bossennec, M. Jacques Dubois, M^{me} Véronique Bastiani, M. Daniel Duchêne, M. René Rossin, M. Michel Sorin, M. Koichi Yamaguchi.

Je tiens à remercier Messieurs Christophe Serra, Maître de Conférences à l'ECPM et Philippe Cassagnau, Professeur à Lyon 1, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie Monsieur Alain Durand d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse, et Mesdames Véronique Bossennec et Sandrine Hoppe ainsi que Monsieur Fernand Pla pour avoir examiné ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement mes plus proches camarades sans qui la vie au laboratoire aurait été différente :

- Christian, Le Romagnien (fais moi penser à te rendre la saison 3 de 24 h) (message pour Sofia: on m'a censuré pour la carte de Chris),
- nos Latinos Girls: Lety (dit bonjour au Petit Suisse de ma part), Paola (ou Paolo ou José) et Marina (Fofu)
- Thierry (et Peggy) (merci pour les barbec)
- Georges (et ses réseaux Libanais)
- Clémence (notre Blonde Vénitienne; l'accès du bureau au rdc t'es toujours interdit)
- Sara (prend soin du ficus et continue à regarder la Star Ac)
- Yuan et Shan-Shan (merci de nous faire partager votre culture),
- Les thésards du Cegep: Neïla (je suis meilleur que toi au bowling), Abdou et Meriem
- Et enfin la Momie (tu es ma momie préférée)

Je remercie enfin mes parents qui m'ont toujours fait avancer.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'ajout de sel nylon à un polyamide (PA) par un procédé d'extrusion réactive. Dans ce cadre, l'ajout de sel 6T comprenant des motifs aromatiques à du PA 66 est réalisé dans le but de synthétiser du PA 66/6T. En effet, ce dernier répond à la demande actuelle en polymères à haute résistance thermique. Le taux d'avancement de la réaction et le taux de motifs 6T insérés doivent dès lors être maximisés.

Le travail comprend les synthèses et les analyses du sel 6T, du PA 6T et du PA 66/6T. Le sel 6T est produit puisqu'il n'est pas commercialisé. Le PA 6T est synthétisé pour permettre l'identification des hydrogènes aromatiques du PA 66/6T. Le travail sur ce dernier nécessite la mise au point et l'étude du procédé d'extrusion. Pour ce faire, les influences d'un certain nombre de paramètres opératoires sont étudiées comme, par exemple, le niveau de vide sur les événements de l'extrudeuse.

Les meilleures conditions opératoires du procédé permettent d'obtenir un taux d'avancement de 93 mol% et un taux d'insertion de motifs 6T de 15,3 mol%. Néanmoins, le PA 66/6T produit présente un fort excès de fonctions terminales acides.

Mots clés: polyamide, sel nylon, extrusion réactive, motifs aromatiques

ABSTRACT

The aim of this work is to study the feasibility of addition of nylon salt to polyamide (PA) by a reactive extrusion process. As example, the addition of 6T salt, which includes aromatic monomers, to PA 66 is performed in order to synthesize PA 66/6T. This latter replies to demand of high resistance temperature polymer. Consequently, the progress rate of the reaction and the rate of 6T motifs insertion have to be maximized.

This work includes the synthesis and the analysis of 6T salt, PA 6T and PA 66/6T. 6T salt synthesis is performed since it is not commercialised. PA 6T is synthesized in order to identify aromatic hydrogen in PA 66/6T molecule. About this latter, it is necessary to adjust and to study the extrusion process. So, the influences of few process parameters are studied as, for example, pressure level on vent gas of the extruder.

With the best process parameters, the progress rate is 93 mol% and the rate of 6T motifs insertion is 15,3 mol%. Yet, PA 66/6T presents a significant excess of acidic end group.

Key words: polyamide, nylon salt, reactive extrusion, aromatic monomers

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	5
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I: ETAT DE L'ART	13
I. Introduction	14
II. Polyamides	14
II.1. Nomenclature	14
II.2. Polyamides aliphatiques	15
II.3. Polyamides aromatiques	15
II.4. Polyamides semi-aromatiques	16
III. Copolyamides semi-aromatiques à base de PA 66	18
III.1. Copolymères aux propriétés particulières	18
III.2. Copolymères présentant de meilleures propriétés thermiques que le PA 66	19
IV. PA 66/6T	21
IV.1. Synthèses	21
IV.2. Propriétés	29
IV.3. Formulations	31
IV.4. Producteurs	35
V. Conclusion	37

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES _____ 39

I. Produits	40
I.1. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du sel 6T	40
I.2. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 6T	40
I.3. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 66/6T	41
II. Dispositifs expérimentaux	42
II.1. Synthèse du sel 6T	42
II.2. Synthèse du PA 6T	44
II.3. Synthèse du PA 66/6T	45
III. Méthodes d'analyses et de caractérisations	49
III.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	49
III.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	50
III.3. Chromatographie de perméation de gel (GPC)	50
III.4. Teneur en eau des polyamides	52
III.5. Dosage potentiométrique des groupements terminaux (GT) des PA	53
III.6. Mesure de viscosités en solution	54
III.7. Microscope électronique à balayage (MEB)	55

CHAPITRE III : SEL 6T ET PA 6T _____ 59

I. Sel 6T	60
I.1. Etat de l'art	60
I.2. Synthèses et analyses du sel 6T	61
I.3. Conclusion	70
II. Poly(hexaméthylène téréphtalamide) (PA 6T)	71
II.2. Etat de l'art	71
II.1. Synthèses et analyses du PA 6T	72
II.2. Conclusion	81

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE PA 66/6T PAR AJOUT DE SEL 6T A DU PA 66 PAR EXTRUSION – MISE AU POINT DU PROCÉDÉ _____ 83

I. Réactions au sein de l'extrudeuse _____	84
I.1. Transamidification _____	84
I.2. Polycondensation _____	86
II. Mise au point du procédé d'extrusion _____	87
II.1. Etat de l'art : extrusion de sels nylon _____	87
II.2. Séchage des réactifs _____	87
II.3. Mise au point de la configuration de l'extrudeuse _____	88
II.4. Mise au point du profil de température _____	91
II.5. Vitesse de rotation des vis _____	92
III. Validation de l'expérience, suivi de la réaction et co-produits _____	92
III.1. Validation de l'expérience _____	92
III.2. Suivi de la réaction _____	92
III.3. Analyses des co-produits _____	97
IV. Conclusion _____	100

CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE PA 66/6T PAR AJOUT DE SEL 6T A DU PA 66 PAR EXTRUSION – RESULTATS _____ 103

I. Modes opératoires des analyses _____	104
I.1. Couple et température matière _____	104
I.2. Détermination de temps de séjour au sein de l'extrudeuse _____	104
I.3. DSC _____	104
I.4. RMN du proton _____	104
I.5. Autres analyses _____	104
II. Détermination des meilleures conditions opératoires _____	105
II.1. Récapitulatif des conditions opératoires fixées _____	105
II.2. Etude de l'influence de divers paramètres opératoires _____	106
II.3. Amélioration des conditions expérimentales _____	120
II.4. Compromis entre la température de consigne et la quantité de catalyseur _____	125
III. Conclusion _____	128

CONCLUSION _____ 131

REFERENCES _____ 135

NOMENCLATURE

Symbole	Signification	Unité
A1	Aire relative aux H aromatiques des motifs T libres et en bouts de chaînes	-
A2	Aire relative aux H aromatiques des motifs T incorporés	-
A3	Aire relative aux H des N-CH ₂ des motifs amines incorporés	-
A4	Aire relative aux H des N-CH ₂ des motifs amines en bouts de chaînes	-
C	Concentration massique de sel dans l'eau	wt%
c _i	Concentration	-
C _p	Concentration de la solution en polymère	g.dl ⁻¹
C _L	Entraxe	m
D	Diamètre des vis	m
\overline{DP}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre	-
H	Profondeur du chenal des vis	m
L _{filière}	Longueur de la filière	m
L _{fourreau}	Longueur d'un élément de fourreau	m
L _{vis}	Longueur totale des vis	m
m _{AT}	Masse d'acide téréphtalique	g
m _{HMD}	Masse d'hexaméthylène diamine	g
m _{excèsHMD}	Masse d'hexaméthylène diamine en excès	g
M	Masse molaire	g.mol ⁻¹
M _A	Masse molaire du motif amide	g.mol ⁻¹
M _i	Masse molaire	g.mol ⁻¹
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre	g.mol ⁻¹
N _{max}	Vitesse maximale de rotation des vis	min ⁻¹
p	Nombre de filets	-
P	Pression	Pa
P _{atm}	Pression atmosphérique	Pa
P _{max}	Pression maximale	Pa
P _{min}	Pression minimale	Pa
r	Taux de récupération	-
r'	Taux de récupération	-
t	Temps de réaction	s
t _p	Temps d'écoulement de la solution de polymère	s
t ₀	Temps d'écoulement du solvant	s
T	Température	°C
T _{amb}	Température ambiante	°C
T _c	Température de consigne	°C
T _{cr}	Température de cristallisation	°C
T _{eb}	Température d'ébullition	°C
T _f	Température de fusion	°C
T _{finale}	Température finale	°C
T _g	Température de transition vitreuse	°C
T _m	Température matière	°C
T _{min}	Température minimale	°C
T _{max}	Température maximale	°C

Symbole	Signification	Unité
T1	Nombre de moles de motifs T insérés dans la chaîne du PA par ses deux fonctions acides	mol
T2	Nombre de moles de motifs T insérés dans la chaîne du PA par une des deux fonctions acides	mol
T3	Nombre de moles de motifs T libres	mol
V_r	Volume de rétention	ml
V_{ri}	Volume de rétention	ml

Symbole grec	Signification	Unité
ΔH_f	Enthalpie de fusion	$J.g^{-1}$
η_{inh}	Viscosité inhérente	$dl.g^{-1}$

Abréviations (Molécules/polymères)	Signification
6(3)	Mélange 2,2,4- et de 2,4,4-triméthylhexaméthylène diamine
AA	Acide adipique
AM	Anhydride maléique
AT	Acide téréphtalique
ATFA	Anhydride trifluoroacétique
BCMPO	Bis(2-carboxyphényl)méthylphosphine
D	2-méthylpentaméthylène diamine
DCM	Dichlorométhane
DSS	2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate
I	Isophtalique
HMD	Hexaméthylène diamine
P	Phénylène diamine
P	Phosphore
PA	Polyamide
PA MXD 6	Poly(métaxylène adipamide)
PA 46	Poly(tétraméthylène adipamide)
PA 6	Polycaproamide
PA 6I	Poly(hexaméthylène isophtalamide)
PA 6T	Poly(hexaméthylène téréphtalamide)
PA 66	Poly(hexaméthylène adipamide)
PA 610	Poly(hexaméthylène sébacamide)
PA 11	Poly(11-aminoundecanoamide)
PA 12	Polylaurylactame
PE	Polyéthylène
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
PP	Polypropylène
PPA	Polyphthalamide
PPO	Poly(phénylène oxide)
PPS	Poly(phénylène sulfide)
PS	Polystyrène
T	Téréphtalique
TFA	Acide trifluoroacétique

Abréviations (Autres)	Signification
CRTL	Centre de Recherches et de Technologies de Lyon du Groupe Rhodia
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
FDA	Food and Drug Administration
IV	Indice de viscosité
GP2	Génie des Procédés de Polymérisation
GPC	Chromatographie de perméation de gel
GT	Groupements terminaux
GTa	Groupements terminaux amines
GTc	Groupements terminaux carboxyliques
HDT	Température de fléchissement sous charge
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
MEB	Microscope électronique à balayage
PID	Proportionnel-intégral-dérivé
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Rayons X
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SMT	Surface mount technology
UV	Ultraviolet

INTRODUCTION

Cette thèse CIFRE est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon (CRTL) du Groupe Rhodia et l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation (GP2) dirigée par Monsieur le Professeur Fernand Pla au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy.

Les polyamides suscitent un grand intérêt industriel. En effet, ils combinent, entre autres, de bonnes propriétés mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion...), de bonnes propriétés électriques et une bonne tenue aux produits chimiques. Leur relative facilité de mise en forme permet la production de différents objets comme des films, fibres et pièces massiques.

Les polyamides (PA) les plus couramment utilisés sont le PA 6 et le PA 66 qui possèdent un bon équilibre entre leur processabilité, leurs propriétés et leur prix. Ces deux polyamides sont commercialisés par le Groupe Rhodia. Leurs principaux domaines d'application sont les secteurs de l'automobile, du textile, de l'électrique/électronique et de l'emballage.

La fabrication des polyamides comprend généralement les principales étapes suivantes :

- Synthèse puis concentration d'une solution aqueuse de sel nylon obtenue par réaction entre une diamine et un diacide,
- Prépolycondensation sous pression,
- Décompression,
- Finition.

Cette polycondensation peut être conduite en procédé continu ou discontinu.

Les procédés continus les plus classiques utilisent plusieurs dispositifs différents en série, à savoir :

- Un réacteur équipé d'un évaporateur,
- Un réacteur de polycondensation,
- Un flasher,
- Un finisseur.

Parmi les autres procédés continus, on peut citer l'extrusion réactive qui permet de réaliser les étapes de prépolycondensation, de décompression et de finition dans un seul et même appareil: une extrudeuse. Par rapport aux procédés continus classiques, ce procédé permet aussi :

- de mettre facilement en œuvre des milieux visqueux,
- de réaliser des réactions rapides et d'ajuster le temps de séjour dans l'extrudeuse,
- de fonctionner à des températures et des pressions élevées (400°C maximum et 300 bar maximum respectivement).

Ces indéniables avantages du procédé d'extrusion ont conduit à quelques brevets qui font référence à l'extrusion de sels nylon. Néanmoins, les PA synthétisés de cette manière sont des prépolymères, qui ne présentent pas de propriétés intéressantes.

Dans ce cadre, la Société Rhodia a proposé d'étudier la possibilité d'ajouter par extrusion réactive des molécules de sel nylon à des macromolécules de polyamide, cette modification chimique visant, *in fine*, à dépasser, en continu, le stade des prépolymères précédents.

A cette fin, comme exemple d'étude, il a été convenu d'enrichir en motifs 6T du PA 66 afin d'obtenir le copolymère PA 66/6T (cf figure 1).

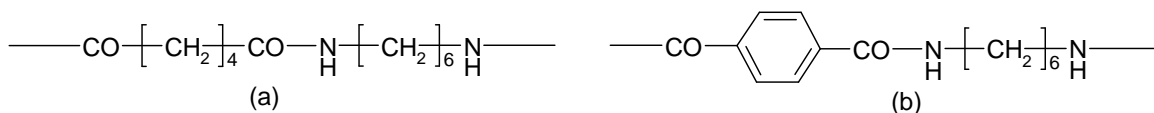


Figure 1 : Motifs à la base du PA 66/6T : motifs 66 (a) et motifs 6T (b)

L'objectif du présent projet est donc d'étudier le potentiel de l'extrusion réactive pour réaliser la synthèse d'un copolymère présentant des propriétés similaires à celles obtenues par une synthèse classique.

Le présent mémoire se présente sous la forme de cinq chapitres :

Le *premier chapitre* sera consacré à une synthèse bibliographique relative à l'ensemble des polyamides (aliphatiques, semi-aromatiques et aromatiques) avec une attention plus particulière portée au PA 66/6T. Cette synthèse visera à montrer l'intérêt de ce copolymère.

Le *deuxième chapitre* présentera ensuite les différents produits et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude, ainsi que l'ensemble des techniques d'analyses ayant permis de caractériser les produits obtenus.

Le *troisième chapitre* s'intéressera à la synthèse du sel 6T, nécessaire pour l'étude en extrudeuse puisque ce dernier n'est pas commercialisé, et à la synthèse du PA 6T, effectuée afin de faciliter l'analyse des spectres RMN proton du PA 66/6T.

Le *quatrième chapitre* abordera ensuite la mise au point du procédé d'extrusion réactive pour l'ajout de sel 6T au PA 66. Le suivi de la réaction sera, entre autres, expliqué.

Enfin, le *cinquième chapitre* résumera les différents résultats expérimentaux obtenus. Le but de ce chapitre sera de déterminer empiriquement les meilleures conditions opératoires permettant d'insérer le maximum de motifs 6T dans les chaînes de PA 66 et de minimiser le taux de monomères résiduels.

CHAPITRE I: ETAT DE L'ART

I. Introduction	14
II. Polyamides	14
II.1. Nomenclature	14
II.2. Polyamides aliphatiques	15
II.3. Polyamides aromatiques	15
II.4. Polyamides semi-aromatiques	16
III. Copolyamides semi-aromatiques à base de PA 66	18
III.1. Copolymères aux propriétés particulières	18
III.2. Copolymères présentant de meilleures propriétés thermiques que le PA 66	19
IV. PA 66/6T	21
IV.1. Synthèses	21
IV.1.1. Polycondensation interfaciale	22
IV.1.2. Synthèses dont la première étape s'effectue en phase fondue	22
IV.1.3. Procédé retenu pour la synthèse du PA 66/6T	28
IV.2. Propriétés	29
IV.3. Formulations	31
IV.3.1. Formulations et domaines d'utilisations	31
IV.3.2. Exemple : formulation à base de PA 66/6T et de fibres de verre	34
IV.4. Producteurs	35
V. Conclusion	37

I. Introduction

Suite à la première commercialisation du PA 66 en 1939, de nouveaux grades de ce polymère, adaptés aux besoins de la société, sont apparus régulièrement sur le marché. Or, à l'heure actuelle, la demande en polymères à résistance thermique élevée est importante surtout dans le domaine de l'automobile et de l'électronique. En effet, dans le domaine automobile, cette propriété est nécessaire à cause de l'augmentation croissante de la densité d'objets près du moteur. Par conséquent, les éléments près du moteur sont soumis à des températures plus élevées [1]. Dans le domaine de l'électronique, les polymères doivent résister à des températures de soudure croissante par exemple pour le procédé de SMT (Surface Mount Technology) [1]. De fait, il est nécessaire d'améliorer les propriétés thermiques du PA 66 tout en conservant sa processabilité en phase fondue.

L'objectif de ce chapitre est de démontrer que le polyamide PA 66/6T, où T est le motif aromatique téréphtalique, permet de répondre à cette demande. En outre, en s'appuyant sur l'état de l'art actuel, il sera possible de proposer la composition optimale de ce polymère et de démontrer l'intérêt d'ajouter du sel 6T à du PA 66 par extrusion.

Dès lors, la première partie de ce chapitre récapitule les différents types de polyamides semi-cristallins commercialisés. Les copolyamides semi-aromatiques à base de PA 66, et plus particulièrement le PA 66/6T sont, quant-à eux, présentés dans les deux parties suivantes.

II. Polyamides

Dans cette partie, ne seront présentés que les PA semi-cristallins. Les différents types de PA aliphatiques, aromatiques ou semi-aromatiques commercialisés sont récapitulés ci-après afin de présenter les avantages et les inconvénients de chaque type.

II.1. Nomenclature

L'unité répétitive des polyamides est du type $-\text{[CONH]}-$. Ces derniers peuvent être regroupés en deux groupes suivant leur structure chimique :

- Les polyamides de type AB obtenus à partir d'acides aminocarboxyliques, où A représente une fonction acide et B une fonction basique,
- Les polyamides de type AABB obtenus à partir de diacides (AA) et de diamines (BB).

La nomenclature des polyamides aliphatiques non ramifiés est basée sur le nombre d'atomes de carbone contenus dans les monomères. Les polyamides de type AB sont notés PA Z, où Z représente le nombre d'atomes de carbone de l'acide aminocarboxylique. Dans le second cas, ils sont notés PA XY, où X et Y sont respectivement les nombres d'atomes de carbone contenus dans la diamine et dans le diacide.

La nomenclature des autres types de polyamides est définie au cas par cas.

Le copolymère du PA X_1Y_1 et du PA X_2Y_2 est noté PA X_1Y_1/X_2Y_2 où X_i et Y_i peuvent être, entre autres, des chiffres ou des lettres. Dans ce mémoire, l'écriture PA X_1Y_1/X_2Y_2 ne signifie pas que les motifs X_1Y_1 sont majoritaires.

II.2. Polyamides aliphatiques

Il existe un grand nombre de polyamides aliphatiques commercialisés tels que le PA 6, le PA 66, le PA 12 et le PA 46. Outre les propriétés particulières de chaque polyamide, les principales propriétés de cette famille [2] sont:

- Une bonne résistance aux chocs,
- Une bonne tenue aux produits chimiques,
- Une bonne processabilité.

On peut donner comme exemple le PA 66 dont les monomères sont :



Figure I.1: Monomères du poly(hexaméthylène adipamide) (PA 66) : l'hexaméthylène diamine (a) et l'acide adipique (b)

Le PA 66 présente notamment de bonnes propriétés mécaniques (bonne résistance à l'abrasion, bonne rigidité, bonne tenue thermique) et une bonne résistance électrique. Il peut être à la base de produits dans le domaine électrique/électronique (connecteurs, moteurs...) et est commercialisé notamment par le groupe Rhodia sous la marque Technyl®.

II.3. Polyamides aromatiques

Les polyamides totalement aromatiques, qui ne contiennent donc aucun motif aliphatique, qui sont des polymères à hautes performances, présentent grâce à l'introduction du cycle benzénique [3]:

- de meilleures propriétés thermiques (températures de fusion (T_f) et de transition vitreuse (T_g) plus importantes),
- une absorption réduite à l'humidité et une bonne résistance chimique par rapport aux PA aliphatiques.

Ces produits sont fabriqués par polycondensation interfaciale ou par polycondensation en solution, sous forme de fibres et ne peuvent, contrairement aux PA aliphatiques, être travaillés en phase fondue. En effet, ils se décomposent pendant ou même avant la fusion [4].

- *Les polyamides aromatiques couplés en méta*

Le poly(m-phénylène isophthalamide) fait partie de cette catégorie [4]. Ses monomères sont donnés dans la figure I.2.

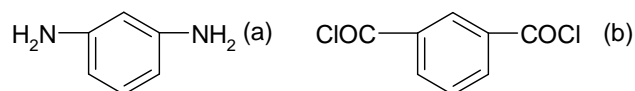


Figure I.2: Monomères du poly(m-phénylène isophthalamide) : la m-phénylène diamine (a) et le chlorure d'isophthaloyle (b)

Il présente d'excellentes propriétés thermiques. Ses fibres sont par exemple à la base de vêtements pour sapeurs pompiers. Les sociétés Dupont et Teijin commercialisent ce produit respectivement sous les marques Nomex® et Teijinconex®.

- *Les polyamides aromatiques couplés en para*

Le poly(p-phénylène téréphtalamide) est un polyamide aromatique couplé en para [4] dont les constituants sont donnés dans la figure I.3.



Figure I.3: Monomères du poly(p-phénylène téréphtalamide) : la p-phénylène diamine (a) et le chlorure de téréphtaloyle (b)

En plus d'excellentes propriétés thermiques, il présente aussi de très bonnes propriétés mécaniques. Il est, par exemple, utilisé dans les gilets pare-balles et dans les équipements pour sapeurs pompiers et est commercialisé sous les marques Kevlar[®] (Dupont) et Twaron[®] (Teijin).

II.4. Polyamides semi-aromatiques

Ils possèdent des propriétés intermédiaires entre celles des PA aliphatiques et celles des PA aromatiques. En effet, ils peuvent généralement être travaillés en phase fondue et possèdent, sous certaines conditions, des propriétés thermiques meilleures que celles des PA aliphatiques. Il existe deux grands types de polyamides semi-aromatiques commercialisés: le poly(métaxylène adipamide) et les copolymères à base de motifs téréphtaliques et/ou isophtaliques.

- *Le poly(métaxylène adipamide): le PA MXD 6*

Les monomères à la base de ce polymère sont présentés en figure I.4. :

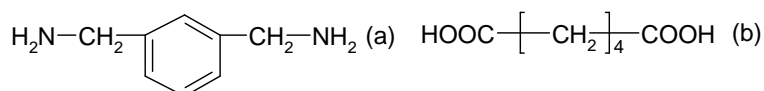


Figure I.4: Monomères du poly(métaxylène adipamide) (PA MXD 6) : la m-xylène diamine (a) et l'acide adipique (b)

Les produits fabriqués à partir du PA MXD 6 sont rigides et possèdent un très bel aspect de surface [Solvay]. Le PA MXD 6 sert notamment à la fabrication de matériaux barrières dans le domaine automobile. Le groupe Solvay fabrique ce PA sous la marque Ixef[®].

- *Les copolymères à base de motifs téréphtaliques et/ou isophtaliques*
 - Les polyphthalamides

Les PPA (polyphthalamides) sont des copolyamides dont les motifs téréphtaliques (T) et/ou isophtaliques (I) constituent au moins 55 mol% de l'ensemble des motifs diacides du polymère (selon la norme ASTM D5336-03).

Le cas particulier du PA 66/6T sera traité dans le paragraphe IV.

Souvent les producteurs/distributeurs de ce type de résine présentent leurs produits comme des PPA sans préciser le(s) comonomère(s) des motifs T et/ou I. Une liste non exhaustive est fournie dans le tableau I.1.

<i>Société</i>	<i>Exemple de produit</i>
Albis Plastic GmbH	Alcom [®] PPA 930/1 GF30 PTFE15
DuPont Company	DuPont [™] Zytel [®] HTNFE150004 BK083
EMS	Grivory [®] HTV-3H1
EPIC Polymers Ltd.	TRIBOCOMP [®] PPA GF30 TS3
FACT GmbH	FACTOR [®] PPA LGF50 EP
GE Plastics	LNP Lubricomp Compound Grades BGU
LANXESS	Durethan [®] T 40 000000
LATI	LARAMID [®] G/45
LG Chem Ltd.	Lucon [®] PA-2250
Mitsui	Arlen [™] C230
Montsinger Technologies, Inc.	ThermoStran [®] PPA-50G
PolyOne Corporation	Edgetek [™] AM-20CF/000
RTP Company	RTP 4000
Samsung	Starsen XF-4150
Solvay	Amodel [®] AT-1116 HS
Technical Polymers, LLC	Thermec [™] 4301R45H
TP Composites, Inc.	HiFill [®] PPA GF45 HS L X BK

Tableau L.1: Différents PPA commercialisés ([sites internet ides], [sites internet des différentes sociétés] et [5])

Néanmoins, à partir de certaines sources bibliographiques, il est possible de préciser dans certains cas les comonomères utilisés.

<i>Produit</i>	<i>Société</i>	<i>Exemple de produit</i>	<i>Référence</i>
6T/6I	EMS Mitsui	Grivory [®] HTV-3H1 Arlen [®] A	[EMS] [5]
6T/6I/66	Solvay	Amodel [®] A 1000	[5]
6T/DT	DuPont	Zytel [®] HTN51G35HSL	[3]
6I	LANXESS	Durethan [®] T 40 000000	[Lanxess]

Tableau L.2: Différents PPA commercialisés dont le(s) comonomère(s) du motif 6T et/ou 6I est (sont) connu(s)

Dans le tableau I.2, le monomère D est la 2-méthylpentaméthylène diamine dont la formule est donnée ci-dessous :

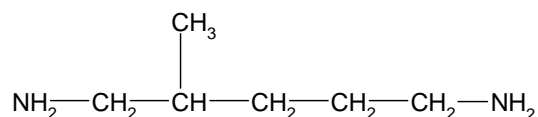


Figure I.5: 2-méthylpentaméthylène diamine

○ Copolymères non spécifiés PPA

D'autres produits sont à base de motifs 6T. Cependant, il n'est pas possible de vérifier s'ils répondent à la norme définissant les PPA (cf tableau I.3).

<i>Produit</i>	<i>Société</i>	<i>Exemple de produit</i>	<i>Référence</i>
6T/6	BASF	Ultradid [®] T KR 4355 G7	[BASF]
6T/X	TOYOBO	TY-502NZ	[TOYOBO]

Tableau I.3: Différents producteurs de PA 6T/X

Où :

- le 6 du 6/6T correspond au motif suivant :

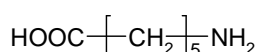


Figure I.6: Monomère à la base du polycaproamide (PA 6)

- X correspond à un (des) comonomère(s) non identifié(s).

Les PA semi-aromatiques à base de PA 66 permettent de répondre aux besoins actuels de la société en polymères thermoplastiques à résistance thermique élevée. En effet, sous certaines conditions qui seront détaillées par la suite, ils allient les bonnes propriétés thermiques des PA aromatiques et la processabilité en phase fondue du PA 66. Afin de déterminer quel type de polyamide répond réellement à la demande en polymères à résistance thermique élevée, la partie suivante récapitule les principaux copolymères semi-aromatiques à base de poly(hexaméthylène adipamide).

III. Copolyamides semi-aromatiques à base de PA 66

Les polymères semi-aromatiques à base de PA 66 peuvent être séparés en deux groupes : ceux qui possèdent des propriétés particulières et ceux qui présentent de meilleures propriétés thermiques que le PA 66.

III.1. Copolymères aux propriétés particulières

Le tableau suivant regroupe un certain nombre de copolymères décrits dans la littérature à base de PA 66 qui présentent des propriétés très spécifiques grâce à la présence de comonomères.

Référence	[6]	[7]
Année	1980	2004
Société	Toyobo Co., Ltd.	
Polymère synthétisé	6(3)T/66/6T (60/20/20 wt%)	66/6I (81,2/18,8 mol%)
Procédé et étapes de synthèse	A. Synthèse en phase fondue en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T=260°C, P=0,8 MPa, t=4 h) 2. <u>Dépressurisation</u> (T=260°C, P=P _{atm} , t=1 h)	A. Synthèse en phase fondue en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T _{max} =220°C, P _{max} =1,9 MPa, t=1 h) 2. <u>Maintien de la pression</u> (T _{max} =260°C, t=2 h) 3. <u>Arrêt chauffage</u> (T _{min} =T _{amb} , 8 h) 4. <u>Pulvérisation</u> B. Polycondensation en phase solide en réacteur fermé (T=200°C, t=10 h)
Propriétés du copolymère	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne transparence par rapport au PA 66/6T (20/80 wt%) • Bonne résistance à l'eau par rapport au PA 66/6T (20/80 wt%) 	Formulation à base de ce polymère : <ul style="list-style-type: none"> • Excellente résistance aux conditions atmosphériques par rapport au PA 66 • Excellente apparence par rapport au PA 66
Références complémentaires		[8] et [9]

Tableau I.4: Différents copolymères à base de PA 66

Dans le tableau I.4, la diamine 6(3) est un mélange de 2,2,4- et de 2,4,4-triméthylhexaméthylène diamine.

Bien que ces polymères présentent des propriétés intéressantes pour certaines applications, ces copolymères ne permettent pas de répondre à la demande croissante en polymères à résistance thermique élevée, contrairement à certains présentés dans le paragraphe suivant.

III.2. Copolymères présentant de meilleures propriétés thermiques que le PA 66

Les tableaux I.5 et I.6 regroupent plusieurs copolymères possédant de meilleures propriétés thermiques que le PA 66.

Référence	[10]	[12]	[14]
Année	1970	1986	1995
Société	Unitika, Ltd.		
Polymère synthétisé	PA 66/PXD 6 (30 mol% maximum de PXD 6)	PA 66/PT (30 mol% maximum de PT)	PA 66/6BCMPO (30 wt% maximum de 6BCMPO)
Procédé et étapes de synthèse	A. Synthèse en réacteur fermé en phase fondue 1. <u>Condensation</u> ($T_{\max}=220\text{ °C}$, $P_{\max}=1,8\text{ MPa}$) 2. <u>Maintien de la pression</u> ($T_{\max}=243\text{ °C}$) 3. <u>Dépressurisation</u> ($P_{\min}=P_{\text{atm}}$, $t=25\text{ min}$) 4. <u>Finition</u> ($T=T_f + 15\text{ °C}$, $P=P_{\text{atm}}$, $t=30\text{ min}$)	A. Synthèse en réacteur fermé en phase fondue 1. <u>Condensation</u> ($T=260\text{ °C}$, $t=2\text{ h}$) 2. <u>Dépressurisation</u> ($T=280\text{ °C}$)	A. Synthèse en réacteur fermé en phase fondue 1. <u>Condensation</u> ($T_{\max}=260\text{ °C}$, $P_{\max}=2,4\text{ MPa}$) 2. <u>Maintien de la pression</u> ($t=2-3\text{ h}$) 3. <u>Dépressurisation</u> ($T_{\max}=280\text{ °C}$, $P_{\min}=P_{\text{atm}}$, $t=1\text{ h}$) 4. <u>Finition</u> ($T_{\max}=280\text{ °C}$, $t=1-2\text{ h}$)
Propriétés du copolymère	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la T_g avec la proportion de motifs PXD 6 • T_f analogue au PA 66 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la T_g avec la proportion de motifs PT (95 °C maximum vs 56 °C pour le PA 66) • T_f inférieure ou équivalente au PA 66 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la T_g avec la proportion de motifs 6BCMPO (104°C pour 20 wt% vs 81°C pour 0 wt% de 6BCMPO) • Diminution de la T_f avec la proportion du comomère
Références complémentaires	[11]	[13]	[15]

Tableau I.5: Copolymères à base de PA 66 possédant de meilleures propriétés thermiques que ce dernier

Les monomères PXD et BCMPO sont fournis dans la figure I.7.

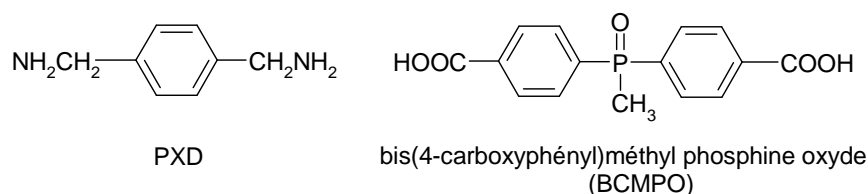


Figure I.7: Monomères paraxylène diamine (PXD) et bis(4-carboxyphényl)méthyl phosphine oxyde (BCMPO)

	T_g (°C)	T_f (°C)	HDT(°C) ISO 75 f	Reprise d'eau ISO 62
PA 66 Zytel® 33-35% GR PA 66	65	263	252	1,2 wt%
PA 66/6T Zytel® HTN52G35HSL	90	310	285	0,5 wt%
PA 66/6T/6I	125	312	278	0,5 wt%

Tableau I.6: Comparatif des propriétés de grades à base du PA 66, du PA 66/6T et du PA 66/6T/6I (33/35 wt% de fibres de verre) (selon [3])

Ainsi, d'après ces tableaux, il apparaît que le PA 66/6T et le PA 66/6T/6I peuvent répondre à la demande actuelle sous certaines conditions. Dans le cadre de notre travail, il a été décidé de travailler avec un copolymère et non un terpolymère afin de simplifier l'étude. De surcroît, le PA 66/6T peut être produit à partir de matières premières peu coûteuses (l'acide téréphtalique : 0,9 €/kg vs 1,5 €/kg pour l'acide adipique). Il va, donc, être présenté en détail dans la partie suivante.

IV. PA 66/6T

Cette dernière partie a pour objectif de déterminer le procédé retenu pour synthétiser le PA 66/6T ainsi que sa composition optimale. Pour ce faire :

- le premier paragraphe résumera les différentes voies de synthèse de ce polymère,
- le paragraphe suivant traitera de ses propriétés en fonction de sa composition,
- des formulations à base de ce polymère seront ensuite présentées,
- enfin, les produits déjà commercialisés à base de PA 66/6T seront récapitulés.

IV.1. Synthèses

Le PA 66/6T peut être synthétisé par voie interfaciale, à partir du poly(éthylène téréphtalate) (PET), et d'une réaction à partir des sels nylon ou des monomères correspondants.

IV.1.1. Polycondensation interfaciale

La référence [16] décrit cette synthèse réalisée dans différents solvants.

Référence	[16]
Année	1977
66/6T (mol%)	60/40
Procédé et étapes de synthèse	<p>A. Synthèse en réacteur fermé</p> <ol style="list-style-type: none"> <u>Introduction</u> de 0,0032 mol d'un mélange de chlorures d'acyle dans du chloroforme (40 ml) <u>Ajout</u> 15 secondes après de 400 ml d'eau distillée contenant 0,0056 mol d'HMD et 0,0064 mol de KOH (T=4°C, t=5 mn) <p>B. Filtration</p> <p>C. Lavages/filtrations</p> <p>D. Séchage (T=60°C, sous vide)</p>
Propriété du polymère	Viscosité intrinsèque : 1,6 dl/g (0,1 g dans 10 ml d'acide sulfurique à 30°C)

Tableau I.7: Synthèse de PA 66/6T par voie interfaciale

Selon [16], les copolymères synthétisés sont, selon le solvant utilisé, des copolymères statistiques ou à caractère bloc plus ou moins marqué. En particulier, le PA 66/6T synthétisé dans CCl₄ possède de plus longues séquences que celui synthétisé dans CHCl₃. De plus, dans le premier cas, la T_g et le module élastique sont plus importants que dans le second, ce qui démontre l'intérêt des copolymères blocs à longues séquences. La référence [17] complète cette publication. Le brevet japonais [18], affirme que le signal RMN ¹³C des groupes carbonyles des motifs 6T liés à d'autres motifs 6T peut être séparé de celui des motifs 6T liés à des motifs 66. Les analyses par RMN sont effectuées dans un mélange hexafluoroisopropanol/benzène deutérié. De fait, suivant l'intensité des signaux respectifs, le polymère sera plus ou moins à caractère bloc. De surcroît, ils affirment que des propriétés (par exemple HDT élevée) obtenues pour un polymère statistique sont perdues lorsque le polymère est à caractère bloc. Dès lors, il semble nécessaire d'éviter la synthèse d'un PA 66/6T bloc.

IV.1.2. Synthèses dont la première étape s'effectue en phase fondue

IV.1.2.1. Synthèse à partir du PET

Le brevet de la société EMS-Polyloy [19] décrit l'obtention de PA 66/6T à partir de PET, ce qui offre l'avantage de recycler ce dernier.

Référence	[19]
Année	1999
Société	EMS-Polyloy GmbH
66/6T (mol%)	51/49
Procédé et étapes de synthèse	<p>A. Extrusion</p> <ol style="list-style-type: none"> <u>Ajout</u> à la trémie de PET et de PA 66 (T=290 °C) <u>Ajout</u> d'HMD après la zone de fusion (0,3 kg/kg de polymère) <p>B. Broyage</p> <p>C. Séchage (T=180°C, 4h)</p> <p>D. Polycondensation en phase solide en réacteur fermé (T=210°C, t=1 h)</p>
Propriété du polymère	T _f =290°C

Tableau I.8: Synthèse du PA 66/6T à partir de polyester

IV.1.2.2. Synthèse à partir des sels nylon ou des monomères correspondants

Cette synthèse peut se faire selon des procédés continus ou discontinus.

Les ppm de phosphore indiqués dans les tableaux correspondent à la masse de phosphore en grammes pour 1 million de grammes de polymère en supposant qu'à partir d'une mole d'acide deux moles d'eau sont synthétisées. Pour simplifier, nous n'avons pas tenu compte de la présence des agents bloquants et de l'excès de diamine. Sauf mention explicite dans les références, l'hypophosphite de sodium est supposé anhydre et les sels nylon sont supposés stoechiométriques.

- Procédé continu

Les différents procédés sont présentés dans le tableau I.9.

- Procédé discontinu

Les procédés discontinus de PA 66/6T sont analogues à ceux utilisés lors de la synthèse du PA 66 ou spécifiques à ce polymère.

- **Procédés classiques de polycondensation**

Dans la majorité des références trouvées (cf tableau I.10), la synthèse de PA 66/6T en procédé discontinu s'apparente à celle de la synthèse du PA 66. D'autres sociétés/instituts ont aussi travaillé sur des procédés similaires aux précédents; par exemple Mitsubishi Kasei Corp [30] ou encore l'organisme "Industrial Technology Research Institute of Taiwan" [31].

Dans tous les exemples ci-dessous (tableau I.10), l'hypophosphite de sodium est utilisé comme catalyseur sauf dans la référence [29] où aucun catalyseur n'est utilisé.

L'organisme "Industrial Technology Research Institute of Taiwan" propose différents catalyseurs pour la synthèse du PA 66/6T [32]. Par exemple, le système catalytique peut être composé de l'hypophosphite de sodium comme catalyseur et d'amine (par exemple la N-phényl-N'-(1,3-diméthylbutyl)-p-phénylène diamine) comme co-catalyseur.

Référence	[20]	[21]	[22]	[23]
Année	1988	1992	1994	2002
Société	Bayer	BASF	Toray Industries	DuPont
66/6T (mol%)	62/38	57/43	67/33	45/55
Catalyseur	Hypophosphite de sodium et bicarbonate de sodium			
Procédé et étapes de synthèse	A. Synthèse en continu 1. <u>Chauffage de la solution saline</u> (50 wt% de sel) à 80°C 2. <u>Pompage dans un réacteur tubulaire</u> ($T_{\max}=280^{\circ}\text{C}$, $P=7$ MPa, $t=9,5$ min, 3 kg/h) 3. <u>Transfert dans un second réacteur tubulaire</u> ($T=290^{\circ}\text{C}$, $P=3$ MPa) 4. <u>Séparation gaz/liquide dans un réacteur</u> ($T=280^{\circ}\text{C}$, $P=3$ MPa) B. Extrusion C. Polycondensation en phase solide en discontinu ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=8$ h)	A. Synthèse en continu 1. <u>Chauffage de la solution saline</u> à 295°C dans un réacteur ($t=40$ sec, degré de conversion 94%) 2. <u>Passage dans une zone de transfert</u> (contact intime entre le polymère et la phase vapeur) ($t=30$ sec) 3. <u>Séparation de la phase vapeur du polymère</u> ($P=0,5$ MPa, $t=10$ min) B. Extrusion C. Polycondensation en phase solide ($T=195^{\circ}\text{C}$, $t=30$ h)	A. Synthèse en continu en réacteur 1. <u>Condensation</u> ($T=270^{\circ}\text{C}$, $P=1,8$ MPa, $t=1$ h) 2. <u>Décompression</u> B. Extrusion ($T=325^{\circ}\text{C}$, $t=90$ sec)	A. Synthèse en continu en réacteur 1. <u>Chauffage de la solution saline</u> ($T=120^{\circ}\text{C}$) 2. <u>Condensation</u> ($T=235^{\circ}\text{C}$, $P=2$ MPa, $t=60$ min) 3. <u>Dépressurisation</u> ($T=320^{\circ}\text{C}$) 4. <u>Finition</u> ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=5 \cdot 10^{-2}$ MPa, $t=8-12$ min)
	Propriétés du copolymère	Viscosité relative=3 (1 wt% dans du m-crésol à 25°C)		Viscosité relative=2,5 (dans une solution d'acide sulfurique à 25°C)

Tableau I.9: Procédés continus de synthèse de PA 66/6T

Référence	[24]	[25]	[26]	[27]	[27]
Année	1991	1995	1996	1993	1993
Société	Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.	Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.	Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.	Amoco Corporation (Solvay)	Amoco Corporation (Solvay)
66/6T (mol%)	50/50	45/55	45/55	40/60	25/75
Élément phosphore (ppm)	260	205	260	410	205
Procédé et étapes de synthèse	<p>A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T=250 °C, P=3,4 MPa) 2. <u>Dépressurisation</u> B. Séchage C. Extrusion (T=340 °C)</p>	<p>A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T=250 °C, P=3,4 MPa, t=1 h) 2. <u>Dépressurisation</u> B. Séchage C. Extrusion (T=330 °C)</p>	<p>A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T=250 °C, P=3,4 MPa, t=1 h) 2. <u>Dépressurisation</u> B. Séchage C. Polycondensation en phase solide (T_{max}=240°C, t=1 h 41) D. Extrusion (T=350°C)</p>	<p>A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T_{max}=310°C, P_{max}= 0,8 MPa, t=1 h 48) 2. <u>Dépressurisation</u> (T=310°C, P=P_{atm}, t=16 min) B. Séchage</p>	<p>A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> (T_{max}=201°C, P_{max}= 0,9 MPa, t=1 h 20) 2. <u>Maintien de la pression</u> (T_{max}=258°C, P_{max}= 0,9 MPa, t=45 min) 3. <u>Dépressurisation</u> (P=0,8 MPa, t=11 min) 4. <u>Dépressurisation</u> (T=304°C, P=P_{atm}, t=3 min) B. Séchage C. Extrusion</p>
Propriétés du copolymère	T _f =308 °C Viscosité intrinsèque=1,02 dl.g ⁻¹ (acide sulfurique concentré à 30°C)	T _f =312 °C T _g =80 °C Viscosité intrinsèque=1,1 dl.g ⁻¹ (acide sulfurique concentré à 30°C)	T _f =310°C Viscosité intrinsèque =1,03 dl.g ⁻¹ (acide sulfurique concentré à 30°C)	Viscosité inhérente= 0,9 dl.g ⁻¹ (phénol/tetrachloro-éthane à 30°C)	Viscosité inhérente= 1,06 dl.g ⁻¹ (phénol/tetrachloro-éthane à 30°C)

Tableau I.10: Différents procédés de synthèse de PA 66/6T pour lesquels la première étape s'effectue en réacteur fermé

Référence	[1]	[28]	[29]	[18]
Année	2000	1998	1991	1997
Société	UBE Industries, Ltd.	EMS-Inventa AG	Toray Industries, Inc.	Toray Industries, Inc.
66/6T (mol%)	50/50	40/60	52/48	53/47
Elément phosphore (ppm)	675	130		175
Procédé et étapes de synthèse	A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> ($T_{\max}=240^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,2$ MPa) 2. <u>Maintien de ces conditions</u> (t=2h) 3. <u>Pulvérisation</u> B. Extrusion (T=330°C)	A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> ($T_{\max}=241^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,3$ MPa, t=1 h 30) 2. <u>Maintien de ces conditions</u> (t=30 min) 3. <u>Pulvérisation</u> ($T_{\max}=241^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,3$ MPa)	A. Synthèse en réacteur fermé 1. <u>Condensation</u> ($T_{\max}=220^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=1,8$ MPa, t=2h) 2. <u>Maintien de la pression</u> ($T_{\max}=240^{\circ}\text{C}$, t=1h) 3. <u>Pulvérisation</u> B. Séchage C. Polycondensation en phase solide ($T_{\max}=250^{\circ}\text{C}$, t=5 h)	A. Synthèse en réacteur fermé ($T_{\max}=290^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,1$ MPa) B. Séchage C. Extrusion ($T_{\max}=325^{\circ}\text{C}$, 150 rpm, vide (évents) : $6,7 \cdot 10^{-3}$ MPa)
	Propriétés du copolymère	$T_f=300^{\circ}\text{C}$ $T_g=80^{\circ}\text{C}$ Viscosité relative=2,4 (1 g dans 100 ml d'acide sulfurique concentré à 25°C, JIS K 6810)	$T_f=316^{\circ}\text{C}$ Viscosité relative=1,13 (solution de m-crésol, 20°C, DIN 53727)	$T_f=295^{\circ}\text{C}$ Viscosité relative=2,7 (solution d'acide sulfurique à 25°C)

Tableau I.10 (suite): Différents procédés de synthèse de PA 66/6T pour lesquels la première étape s'effectue en réacteur fermé

○ **Synthèse de PA 66/6T à partir de l'oligomère 6T**

Ce procédé [33] comporte une étape de synthèse de l'oligomère 6T, suivie d'une de synthèse du PA 66/6T à faible teneur en motifs 6T et enfin d'une de synthèse du PA 66/6T à haute teneur en motifs 6T par ajout de l'oligomère au copolymère PA 66/6T.

▪ Synthèse d'un oligomère PA 6T en réacteur fermé

Procédé	A. Condensation ($T_{\max}=226^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,3\text{ MPa}$) B. Maintien de la pression ($T_{\max}=240^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h }07$) C. Pulvérisation
Propriétés du polymère	T_f : 356°C (pic principal correspondant au PA 6T) T_f : 276°C (pic du sel 6T) Viscosité inhérente= $0,17\text{ dl/g}$ ($0,5\text{ g/l}$ dans du m-crésol à 25°C)

Tableau I.11: Procédé de synthèse de l'oligomère 6T

▪ Synthèse d'un polymère 66/6T (62/38 mol%) en réacteur fermé

Composition du polymère 66/6T (mol%)	62/38
Catalyseur	Hypophosphite de sodium
Procédé	A. Condensation ($T_{\max}=221^{\circ}\text{C}$, $P_{\max}=2,0\text{ MPa}$) B. Maintien de la pression ($T_{\max}=274^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h }57$) C. Dépressurisation ($P_{\min}=P_{\text{atm}}$, $T=298^{\circ}\text{C}$, $t=57\text{ min}$) D. Maintien de ces conditions ($t=2\text{ min}$)
Propriété du polymère	$T_f=276^{\circ}\text{C}$ Viscosité inhérente= $1,3\text{ dl/g}$ ($0,5\text{ g/l}$ dans du m-crésol à 25°C)

Tableau I.12: Procédé de synthèse du PA 66/6T à faible teneur en motifs 6T

▪ Synthèse d'un polymère 66/6T (50/50 mol%) par extrusion réactive du polymère 66/6T (62/38 mol%) (80 wt%) avec l'oligomère 6T (20 wt%)

La synthèse est réalisée dans une extrudeuse bivi corotatives non-interpénétrées d'entraxe de 20 mm, avec une vitesse de rotation des vis de 290 tours/min et un débit total de 4,5 kg/h. Le profil de températures en consigne utilisé est le suivant:

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Filière
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	254	316	329	329	329	329	332	332	338	332	332

Tableau I.13: Profil de températures de l'extrudeuse

L'oligomère et le polymère sont introduits directement dans la trémie. La température de la première zone est telle que la polycondensation ne peut s'effectuer. En effet, si elle se réalise à cet endroit, la vapeur d'eau résultante empêchera les granulés d'être convenablement convoyés [33].

La même procédure est appliquée afin de synthétiser un polymère 66/6T (35/65 mol%) à partir d'un copolymère 66/6T (45/55 mol%). Les températures de fusion des différents polymères obtenus sont les suivantes:

Polymère 66/6T (mol%)	62/38	50/50	45/55	35/65
T_f (°C)	276	297	301	319

Tableau I.14: Température de fusion des copolymères

Ainsi, plus le copolymère contient de motifs 6T, plus sa T_f est élevée.

La synthèse d'un PA 66/6T à haut taux de motifs 6T nécessite de travailler à de hautes températures ce qui ne peut être réalisé dans des réacteurs classiques de polycondensation. C'est pourquoi la référence [33] propose une synthèse de PA 66/6T à faible taux de motifs aromatiques dans un réacteur conventionnel puis l'enrichissement de ce polymère en motifs 6T par extrusion.

IV.1.3. Procédé retenu pour la synthèse du PA 66/6T

Plus le PA 66/6T est constitué de motifs 6T, plus sa T_f est importante, ce qui le rend d'autant plus intéressant. Il est donc nécessaire de produire un polymère à haut taux de motifs 6T. Ce polymère peut être produit par différents procédés.

La polycondensation interfaciale bien que présentant des avantages (comme le faible temps de réaction) fait appel à des matières premières coûteuses (chlorures d'acyle, solvant). Du point de vue industriel, ce procédé n'est donc pas économiquement viable pour la synthèse du PA 66/6T. Comme le Groupe Rhodia n'intervient pas dans la production ou la récupération du PET, le procédé de synthèse du PA 66/6T à partir de ce polyester n'est pas la méthode retenue pour notre étude.

La majorité des références trouvées font état d'une synthèse du PA 66/6T en procédés discontinus ou continus à partir de l'HMD, de l'AA et de l'AT. L'extrusion est aussi un procédé continu qui nécessite un équipement réduit par rapport aux procédés explicités dans les tableaux I.9 et I.10. De plus, l'extrudeuse possède d'autres avantages sur ces derniers:

- La mise en œuvre facile de milieux visqueux,
- La possibilité de réaliser des réactions rapides et d'ajuster le temps de séjour dans l'extrudeuse,
- La possibilité de fonctionner sous températures et sous pressions élevées (400°C et 300 bar maximum respectivement).

Vu les avantages de l'extrusion par rapport aux procédés présentés précédemment, il a été décidé d'ajouter du sel 6T à du PA 66 en phase fondue dans une extrudeuse. La composition du polymère synthétisé dépendra alors du taux maximum qui pourra être inséré lors de l'étape d'extrusion.

IV.2. Propriétés

L'isomorphisme entre les motifs 66 et 6T sera explicité dans le prochain paragraphe. Les propriétés thermiques, la structure cristalline et la cristallinité, la densité et le module élastique du PA 66/6T seront présentés par la suite.

• Isomorphisme

Des monomères sont isomorphes si et seulement s'ils présentent la même morphologie cristalline. Autrement dit, les distances entre les groupes fonctionnels et l'orientation des unités comonomères dans le réseau cristallin doivent être semblables. Ainsi, dans le cas de polyamides, deux monomères sont isomorphes s'ils présentent le même potentiel de liaison hydrogène dans les trois dimensions [34].

Dans la littérature, il existe deux explications sur les causes de l'isomorphisme des motifs adipique et téréphtalique (Yu et Evans [35], et Edgar et Hill [36]).

Selon Yu et Evans [35], la longueur des quatre groupes méthyles de l'acide adipique est de 5,08 Å et celle du noyau benzénique de l'acide téréphtalique de 4,17 Å. En inclinant ce cycle de 35°16' par rapport à l'axe de la chaîne (cf figure I.8), le réseau cristallin est peu perturbé par l'insertion du groupement téréphtalique : le potentiel de liaisons hydrogène entre les différentes chaînes n'est pas diminué. De ce fait, les motifs 66 et 6T sont isomorphes.

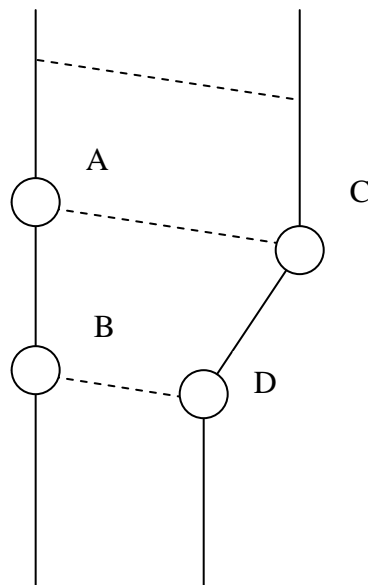


Figure I.8: Isomorphisme entre l'acide adipique (AB) et de l'acide téréphtalique (CD)

En revanche, Edgar et Hill [36] supposent que le cycle n'est pas incliné par rapport au motif 66. Selon eux, cette situation suffit pour que les deux motifs soient isomorphes.

L'isomorphisme entre les motifs 66 et 6T a des répercussions sur les propriétés du polymère.

• Propriétés thermiques

Selon la référence [34], la température de fusion de copolymères, dont les deux motifs sont isomorphes, change de façon monotone avec leur composition. De surcroît, elle augmente avec la proportion de motifs 6T, car la chaîne sera d'autant plus rigide (figure I.9). Ceci confirme l'intérêt d'insérer le maximum de motifs 6T dans la chaîne de PA 66.

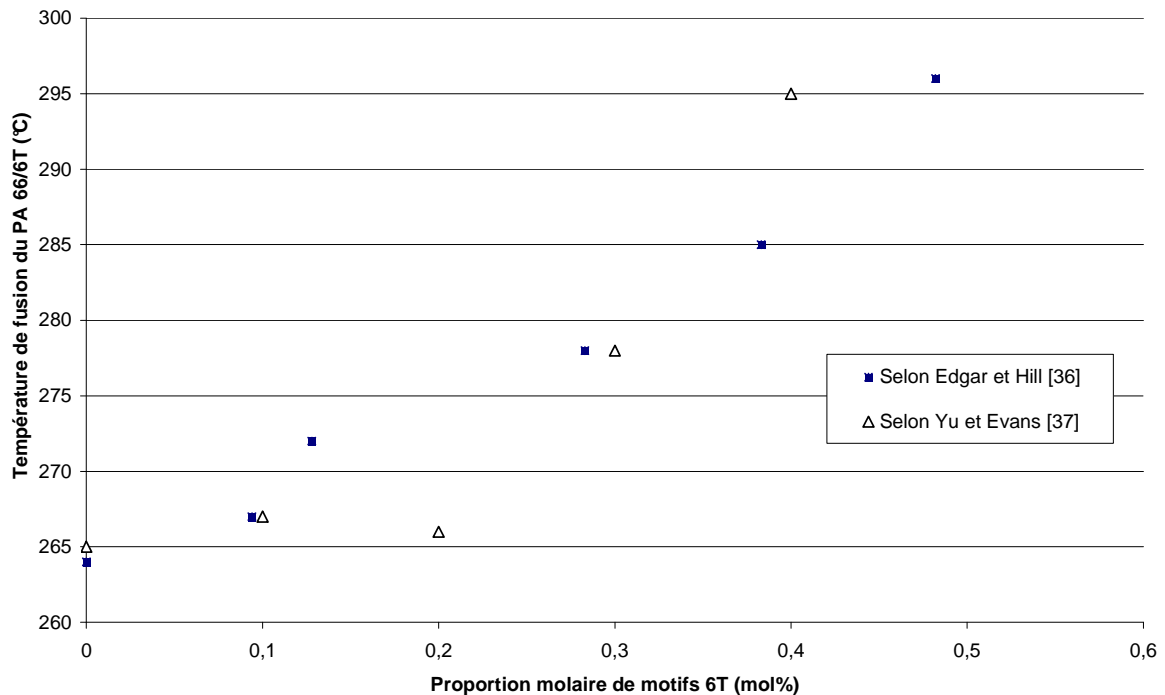


Figure I.9: Température de fusion du PA 66/6T en fonction de la composition du polymère ([36] et [37])

La référence [38] propose un modèle thermodynamique qui permet de relier la température de fusion à la composition du copolymère 66/6T.

Kiyotsukuri et Kanki [39] ont remarqué lors de mesures rhéologiques que la température du facteur de perte ($\tan\delta$) maximum augmente avec la proportion de motifs téréphtaliques ce qui est dû à l'insertion du cycle aromatique. Ceci prouve une nouvelle fois l'intérêt de synthétiser un PA 66/6T à haut taux de motifs 6T.

• Structure cristalline et cristallinité

L'insertion de motifs 6T perturbe le réseau cristallin selon Kiyotsukuri et Kanki [39]. En effet, la distance entre les plans (100) et (010) varie en fonction de la proportion de motifs 6T. De fait, le taux de cristallinité diminue avec la proportion de motifs 6T. Pour de faibles proportions de 6T, Harvey et Hybart [40] ont démontré que le taux de cristallinité décroît. De plus, selon eux, la vitesse de cristallisation est plus faible que celle du PA 66.

Enfin, Tranter [41] a démontré par analyse RX que le réseau de PA 66 est perturbé par l'insertion de motifs T.

Ainsi, bien qu'il soit admis que les motifs téréphtaliques et adipiques sont isomorphes, l'insertion des premiers perturbe la cristallisation de ces derniers.

- Densité

Selon Edgar et Hill [36], et Kiyotsukuri et Kanki [39] la densité du PA augmente avec la proportion de motifs 6T (cf figure I.10).

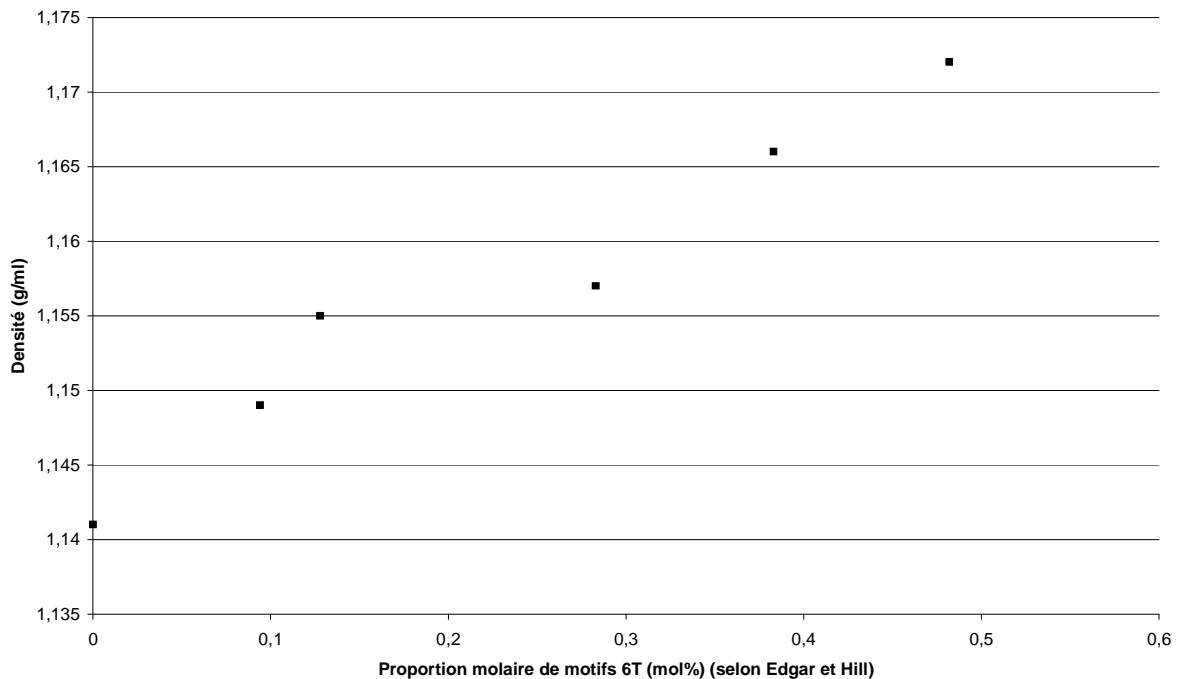


Figure I.10: Densité du PA 66/6T en fonction de la composition du polymère

En effet, selon Kiyotsukuri et Kanki [39], la faible baisse de cristallinité du polymère, due à l'insertion de motifs 6T, n'a pas de répercussion sur la densité.

- Module élastique

Selon ces mêmes auteurs [39], le module élastique diminue à température ambiante, augmente à 75°C et reste quasiment constant à 150°C lorsque la proportion de motifs 6T augmente.

Les propriétés du PA 66/6T peuvent être mises à profit dans différentes formulations.

IV.3. Formulations

De nombreuses sources font mention de formulations à base de PA 66/6T. Un récapitulatif de différents types de formulations décrites dans la littérature est donné dans le tableau I.15. Puis, l'accent sera mis sur une formulation comprenant, outre le PA 66/6T, des fibres de verre.

IV.3.1. Formulations et domaines d'utilisations

Référence	Société	Exemple de Formulation	Propriétés	Domaines d'utilisation
Mélange PA 66/6T et additifs				
[24]	Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.	60 wt% de PA 66/6T (50/50 mol%) 40 wt% de fibres de verre	Haute HDT Faible absorption d'eau Plage de températures de moulage importante	Automobile Electrique Electronique
[42]	Toray Industries, Inc.	100 parts en poids de PA 66/6T (55/45 mol%) 45 parts en poids de fibres de verre 8 parts en poids de noir de carbone	Bonne conductivité Bonne résistance à CaCl ₂	Automobile
[43]	DuPont	39,9 wt% de PA 66/6T (45/55 mole%) 30 wt% de fibres de verre 24 wt% de polydibromostyrène (ignifugeant) 4 wt% d' antimonate de sodium (ignifugeant) 1 wt% de résine Surlyn [®] 8920 0,9 wt% de borate de zinc (stabilisant de la couleur) 0,2 wt% du produit Hoechst PED521	Bonne résistance au feu Bonne stabilité de la couleur	Electrique
Mélange PA 66/6T et autres polymères				
[44]		76,65 parts en poids de PA 12 23 parts en poids de PA 66/6T (45/55 mol%) 0,35 parts en poids d' antioxydant , 0,04 parts en poids d' adhésif	Perméabilité réduite au pétrole par rapport au PA 12	Produits au contact de pétrole
[1]	Ube Industries, Ltd.	70 wt% de PA 66/6T (50/50 mol%) 30 wt% de PA 6T/6I (70/30 mol%) 4000 ppm de stabilisants thermiques 1000 ppm d' agent lubrifiant	Excellentes propriétés mécaniques Haute résistance à la température Bonne aptitude au moulage (cycle court)	Automobile Electrique Electronique
[45]	Toray Industries, Inc.	100 parts en poids du mélange 73 wt% de PA 66/6T (64/36 mol%) 25 wt% de PP/AM/peroxyde 2 wt% de copolymère PE/PP (75/25 mole%) 0,3 parts en poids d'un mélange AM/peroxyde	Bonne résistance à la chaleur Bonne dureté Bonne résistance à CaCl ₂	Automobile
[25]	Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.	70 parts en poids de PA 66/6T (45/55 mol%) 20 parts en poids de PE/PP (81/19 mol%) greffé AM (0,77 wt% d'AM) 10 parts en poids de PA 11	Excellente résistance à l'impact Résistance à la chaleur	Automobile Electrique

Tableau I.15: Différentes formulations à base de PA 66/6T

Référence	Société	Exemple de Formulation	Propriétés	Domaines d'utilisation
[46]	Toray Industries	85 wt% de polycarbonate 15 wt% de PA 66/6T (67/33 wt%)	Bonne aptitude à l'écoulement Bonne stabilité dimensionnelle Dureté élevée Résistance à l'eau élevée	Automobile Electrique Electronique
[47]	Toray Industries	50 wt% de PPS 42 wt% de PA 66/6T 5 wt% d' élastomère 3 wt% de cyanurate de mélamine	Bonne isolation Bonne résistance au feu	Automobile Electrique Electronique
[48]	Toray Industries	49 wt% de PA 66/6T (0,72/0,28 mol%) 30 wt% de fibres de verre 21 wt% de poly(phénylène sulfide sulfone)	Bonne mise en forme Bonne résistance thermique Bonne stabilité dimensionnelle Bonne résistance chimique	
[49]	Toray Industries	100 wt% du mélange de : 40 wt% de PA 66/6T 50 wt% de PA 610 10 wt% de polyphénylène oxyde 55 wt% de fibres de verre	Excellente résistance thermique Excellente rigidité Excellente dureté Excellente résistance à CaCl ₂	Automobile
[50]	Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha	100 parts en poids de PA 66/6T (60/40 mol%) 0,5 parts en poids de polycaprolactone	Excellentes aptitudes au moulage	Automobile Electrique Electronique

Tableau I.15 (suite): Différentes formulations à base de PA 66/6T

Ainsi, il existe de très nombreuses formulations à base de PA 66/6T ce qui permet de prétendre à une grande variété de propriétés. Ceci rend d'autant plus intéressant ce polymère. Ces formulations incluent des charges (fibres de verre, ignifugeants) ou d'autres polymères (polyoléfines, polyamides...).

Outre l'utilisation de formulations à base de PA 66/6T dans les domaines automobile, électrique et électronique, le PA 66/6T peut être employé dans le domaine alimentaire selon la FDA [51] et dans le domaine des fibres/filaments ([52] à [54]).

IV.3.2. Exemple : formulation à base de PA 66/6T et de fibres de verre

Afin de mettre plus en évidence les propriétés résultant d'une formulation à base de PA 66/6T (50/50 mol%) (60 wt%) et de fibres de verre (40 wt%) [24], les figures I.11 et I.12 présentent un certain nombre de propriétés mécaniques et thermiques du matériau issu de cette formulation. Cette référence a déjà été mentionnée dans le tableau I.15.

La figure I.11 présente des propriétés mécaniques en fonction de la proportion de motifs 6T. Plus cette dernière est importante, plus l'allongement au seuil d'écoulement est faible, et plus la résistance en flexion et la résistance en traction sont importantes. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la rigidité des chaînes provoquée par l'insertion des motifs aromatiques T, qui sont peu flexibles. En revanche, la résistance aux chocs augmente légèrement puis diminue avec la proportion de motifs 6T.

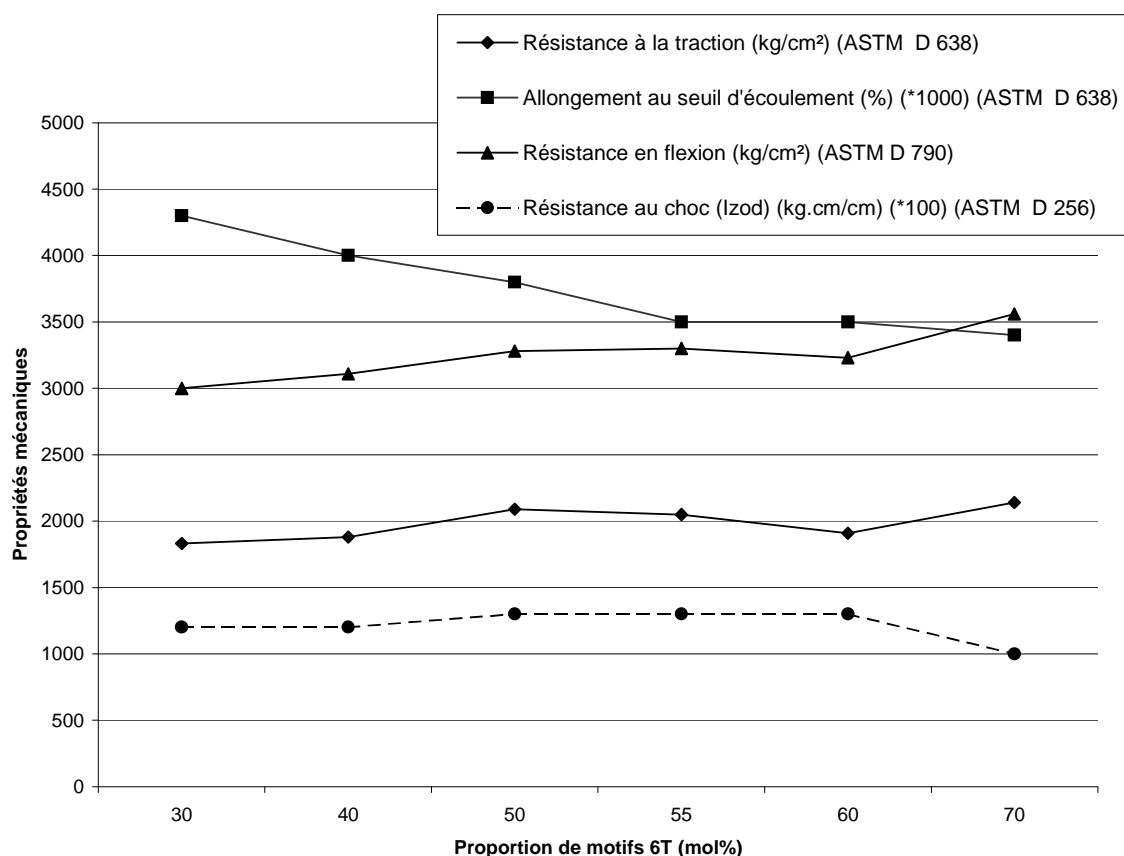


Figure I.11: Propriétés mécaniques en fonction de la proportion de motifs 6T

La figure I.12 résume les propriétés thermiques en fonction de la proportion de motifs 6T. On vérifie bien que plus la proportion de ces motifs est importante plus la température de fléchissement sous charge et la température de fusion augmentent.

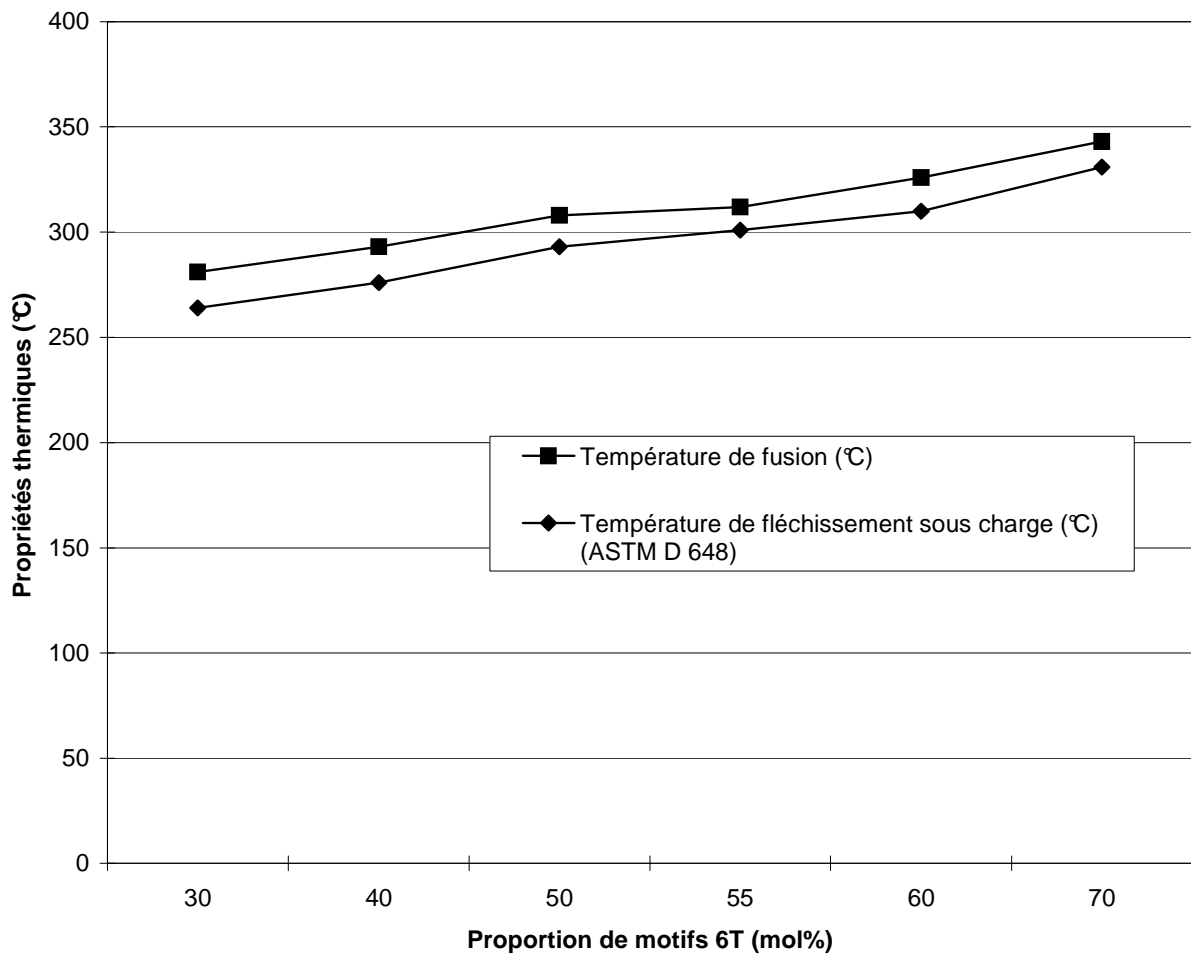


Figure I.12: Propriétés thermiques du PA 66/6T en fonction de la composition du polymère

En raison des propriétés intéressantes de ce polymère, différents groupes chimiques le commercialisent.

IV.4. Producteurs

Seules les sociétés EMS et DuPont spécifient clairement sur leur site internet que certains de leurs grades sont à base de PA 66/6T. D'autres sources bibliographiques (cf tableau I.16) mentionnent cependant d'autres grades à base de PA 66/6T.

<i>Société</i>	<i>Exemple de grades</i>	<i>Composition 66/6T (mole%)</i>	<i>Référence</i>
DuPont	Zytel [®] HTN52G35HSL		[3]
EMS	Grivory [®] HT XE 3774 NK	45/55	[55]
Mitsui	Arlen [®] C2000	45/55	[55]
Solvay	Amodel [®] A-4000	36/64	[56]
	Amodel [®] A-6000	45/55	[57]

Tableau I.16: Différents producteurs de PA 66/6T

Ainsi, afin que le polymère possèdent de meilleures propriétés thermiques que celles du PA 66, le taux de motifs 6T est d'au moins 55 mol% en accord avec les procédés de synthèse (cf § IV.1). Ces produits, ainsi que la gamme Zytel[®] HTN52, ont ainsi la dénomination de PPA.

De surcroît, d'autres sociétés japonaises ont commercialisé ce polymère :

- Ube: grades 8023X [58] et 8123X [59],
- Toray: grade HT 301 [47].

Néanmoins, leurs productions sont aujourd'hui arrêtées.

Différentes formulations commercialisées à base de PA 66/6T sont présentées dans le tableau ci-dessous :

<i>Société</i>	<i>Formulation : PA 66/6T</i>	<i>Exemple de produit</i>
DuPont	+ stabilisant à la chaleur + fibres de verre + lubrifiant	Zytel [®] HTN52G35HSL BK083
EMS	+ stabilisant à la chaleur + fibres de verre	Grivory [®] HT2V-33H
Mitsui	+ fibres de verre	Arlen [®] C230
	+ retardateur de flammes + fibres de verre	Arlen [®] C430N
Solvay	+ stabilisant à la chaleur + fibres de verre + lubrifiant	Amodel [®] A-4160 HSL BK324
	+ retardateur de flammes + fibres de verre	Amodel [®] FR-4133

Tableau I.17: Différentes formulations à base de PA 66/6T

Ainsi, dans quasiment tous les cas, les formulations à base de ce copolymère comprennent des fibres de verre afin d'augmenter les propriétés mécaniques et des additifs qui permettent d'augmenter la stabilité thermique et la résistance au feu du polymère.

V. Conclusion

Ce chapitre a montré que le PA 66/6T permet de répondre à la demande croissante en polymères possédant une haute résistance thermique (due à la présence des segments aromatiques 6T) et une bonne processabilité à chaud (apportées par les segments aliphatiques 66).

Le PA 66/6T est commercialisé à l'heure actuelle par plusieurs sociétés comme DuPont ou Solvay sous les marques Zytel[®] et Amodel[®] respectivement. En général, les procédés employés par ces sociétés comprennent une synthèse en réacteur fermé suivi d'une finition dans une extrudeuse ou des synthèses en continu. Ce polymère fait partie de nombreuses formulations qui comprennent aussi des additifs (fibres de verre...) et/ou d'autres polymères (PA, PP...) dans le but de fabriquer de nombreux produits notamment dans les domaines de l'automobile, de l'électricité et de l'électronique.

Comme les propriétés thermiques de ce polymère sont d'autant meilleures qu'il contient de motifs 6T, le but est d'obtenir un polymère avec un taux maximum de ce motif. Puisque l'extrusion présente beaucoup d'avantages par rapport aux synthèses classiques de PA 66/6T en continu et en discontinu, il a été décidé d'ajouter du sel 6T à du PA 66 dans une extrudeuse afin de synthétiser le PA 66/6T. Le challenge est donc d'insérer le maximum de motifs 6T lors de l'extrusion.

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Produits	40
I.1. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du sel 6T	40
I.2. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 6T	40
I.3. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 66/6T	41
II. Dispositifs expérimentaux	42
II.1. Synthèse du sel 6T	42
II.1.1. Réacteur de 10 litres	42
II.1.2. Réacteur de 190 litres	43
II.2. Synthèse du PA 6T	44
II.3. Synthèse du PA 66/6T	45
III. Méthodes d'analyses et de caractérisations	49
III.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	49
III.1.1. Principe	49
III.1.2. Préparation des échantillons	49
III.1.3. Appareils utilisés	50
III.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	50
III.2.1. Principe	50
III.2.2. Préparation des échantillons	50
III.2.3. Appareils utilisés	50
III.3. Chromatographie de perméation de gel (GPC)	50
III.3.1. Principe	50
III.3.2. Mode opératoire	51
III.3.3. Appareillage utilisé	52
III.4. Teneur en eau des polyamides	52
III.4.1. Principe	52
III.4.2. Préparation des échantillons	53
III.4.3. Appareil utilisé	53
III.5. Dosage potentiométrique des groupements terminaux (GT) des PA	53
III.5.1. Principe	53
III.5.2. Appareillage	54
III.6. Mesure de viscosités en solution	54
III.6.1. Principe	54
III.6.2. Indice de viscosité (IV) (CRTL)	54
III.6.3. Viscosité inhérente (PA 6T)	55
III.7. Microscope électronique à balayage (MEB)	55
III.7.1. Principe	55
III.7.2. Préparation des échantillons	56
III.7.3. Appareil utilisé	56

Ce chapitre comporte trois parties qui présentent respectivement:

- les produits utilisés pour la synthèse du sel 6T, de l'oligomère 6T et du PA 66/6T,
- les équipements de synthèse de ces derniers,
- les différentes méthodes de caractérisation de ces produits.

I. Produits

I.1. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du sel 6T

Le sel 6T est synthétisé à partir de deux monomères : l'acide téréphtalique et l'hexaméthylène diamine. L'eau lourde est, quant à elle, employée comme solvant du sel pour les analyses par RMN. Les caractéristiques de ces trois produits sont regroupées dans le tableau II.1.

	<i>1,6-Hexaméthylène diamine</i>	<i>Acide téréphtalique</i>	<i>Eau lourde</i>
Formule	$\text{H}_2\text{N}-\left[\text{CH}_2\right]_6\text{NH}_2$	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	$\text{D}-\text{O}-\text{D}$
T_f (°C)	38 - 41	300	
Masse molaire (g/mol)	116	166	20
Fournisseur	Acros	Acros	Acros
Pureté	<u>Pure</u> : 99,5+% <u>En solution dans de l'eau</u> : 59,6 wt%	99+%	100,0 % atomes D

Tableau II.1: Caractéristiques des produits pour la synthèse et l'analyse du sel 6T

I.2. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 6T

La synthèse du PA 6T a été réalisée à partir du sel 6T, de l'hypophosphite d'ammonium qui est un catalyseur de la réaction et de paraffine liquide comme solvant. Le N-heptane a été employé comme solvant de la paraffine résiduelle dans le PA 6T. Les analyses de ce polymère ont été effectuées dans de l'acide sulfurique deutérié ou non.

Certaines de leurs propriétés, hormis celles sur le sel 6T qui seront résumées dans le chapitre III, sont présentées dans le tableau II.2.

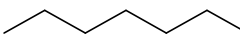
	<i>Hypophosphite d'ammonium</i>	<i>Huile de vaseline Rectapur</i>	<i>N-heptane</i>	H_2SO_4	D_2SO_4
Formule	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{DO}-\text{S}-\text{OD} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
T_f (°C)	155-160				
T_{eb} (°C)		300-500	98		
Masse molaire (g/mol)	83		100	98	100
Fournisseur	Acros	VWR	Acros	Acros	Acros
Pureté	97 %		99+%	95%	97% +/- 1% solution dans D ₂ O, atomes D=99,5+%

Tableau II.2: Caractéristiques des différents composés utilisés lors de la synthèse, du lavage et de l'analyse du PA 6T

I.3. Produits utilisés pour la synthèse et l'analyse du PA 66/6T

Le PA 66/6T est synthétisé dans notre cas à partir du PA 66 et du sel 6T. L'Asaclean[®] permet le nettoyage de l'extrudeuse. L'acide sulfurique deutérié est utilisé comme solvant pour les analyses de RMN comme dans le cas du PA 6T.

	<i>PA 66</i>	<i>Sel 6T</i>	<i>Hypophosphite de sodium</i>	<i>Asaclean[®]</i>	D_2SO_4
Formule			$\begin{array}{c} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{H}-\text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{DO}-\text{S}-\text{OD} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Fournisseur	Rhodia	Rhodia	Sigma-Aldrich [®]	AMP	Acros
Grade	STABAMID [™] 27AE1			Asaclean [®] grade EX	
N° de lots	B0734934 B0804643 B0813134	06DDP0328 06DDP0329			
Pureté					97% +/- 1% solution dans D ₂ O, atomes D=99,5 +%

Tableau II.3: Produits utilisés lors de la synthèse et de l'analyse du PA 66/6T

II. Dispositifs expérimentaux

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été employés. Les synthèses du sel 6T et du PA 6T ont été réalisées dans des réacteurs fermés alors que le PA 66/6T a été obtenu par extrusion réactive.

II.1. Synthèse du sel 6T

Deux réacteurs de capacités différentes ont été utilisés pour la synthèse du sel 6T : un de 10 l au LSGC et un de 190 l au CRTL.

II.1.1. Réacteur de 10 litres

Ce réacteur double enveloppe a été conçu et réalisé au LSGC ; il est présenté en figure II.1.



Figure II.1: Réacteur de 10 l

Il se compose des éléments suivants:

- un condenseur à eau,
- un moteur asynchrone triphasé avec variateur de fréquences et ventilateur (SEW-USOCOME),
- une ancre comme agitateur qui permet une bonne suspension du sel dans l'eau après la précipitation,
- une vanne "casse croûte" de sorte que le dépôt de sel au fond du réacteur est cassé par cette vanne ce qui rend possible la vidange de ce dernier,
- un système de chauffe/refroidissement (Lauda) du réacteur comprenant:
 - Un ultra thermostat haute température type USH 400,
 - Un refroidisseur régulé de type MVH,
 - Une sonde de température Pt 100.

Les fluides caloporteurs du cryothermostat sont de l'huile de type Ultra 350 de Lauda pour le chauffage, et de l'eau de ville pour le refroidissement.

Les paramètres PID utilisés sur le cryothermostat (nomenclature Lauda) sont les suivants :

	<i>Chauffe</i>	<i>Refroidissement</i>
Xp (°C)	4	0,3
Tn (s)	25	34,9
Tv (s)	5	2,1

Tableau II.4: Paramètres PID du cryothermostat

Les dimensions exactes du réacteur et du système d'agitation sont détaillées en ANNEXE 1.

Une fois la synthèse dans le réacteur de 10 l validée, des essais ont été réalisés sur un réacteur de 190 l.

II.1.2. Réacteur de 190 litres

La synthèse de sel 6T en réacteur de 190 l (réacteur Rhodia K23300) a été réalisée au CRTL. Le dispositif est schématisé en figure II.2:

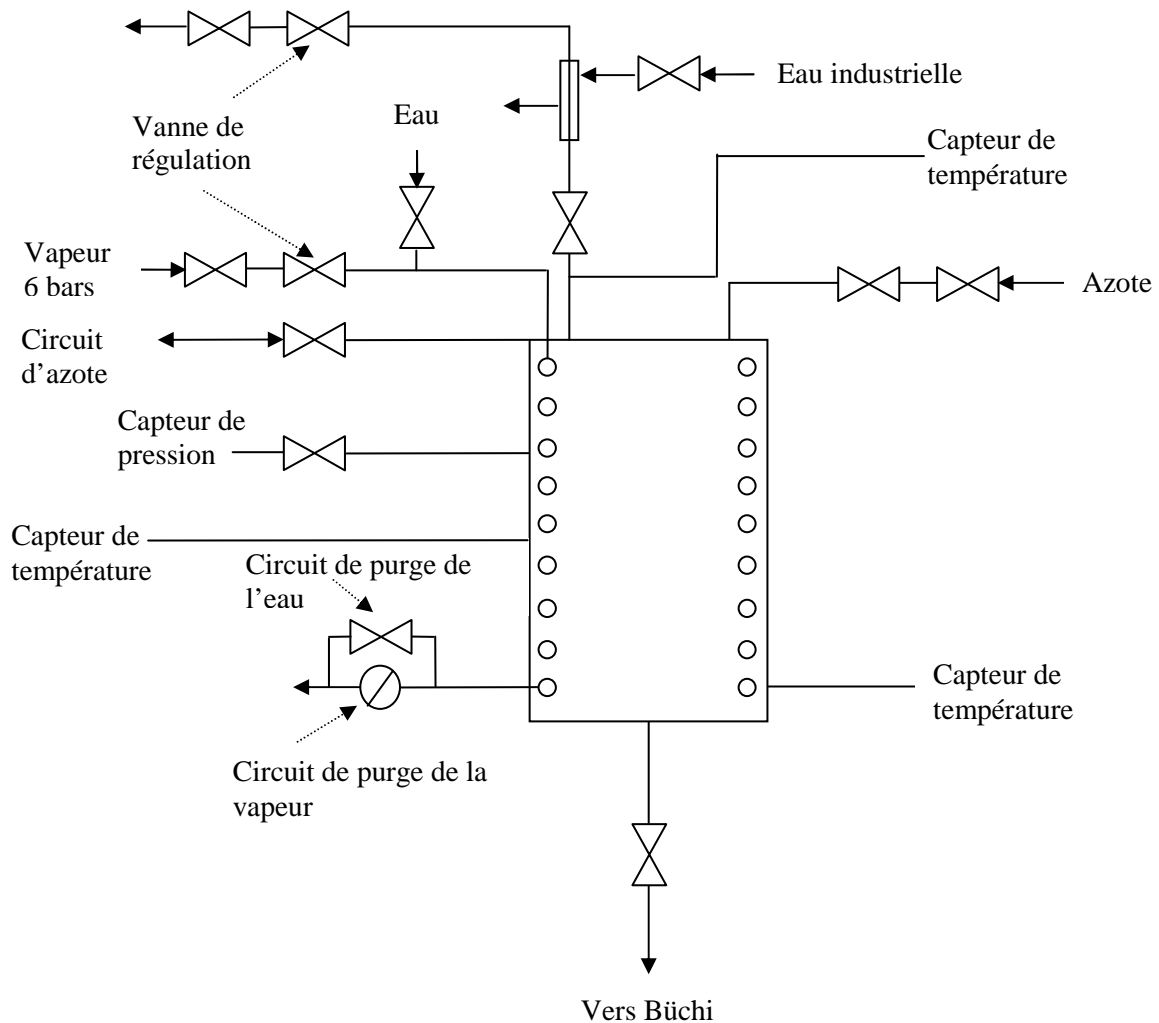


Figure II.2: Réacteur K23300

Le mobile d'agitation est une hélice.

II.2. Synthèse du PA 6T

Le montage expérimental conçu et réalisé au LSGC pour la synthèse du PA 6T en phase solide est représenté en figure II.3.

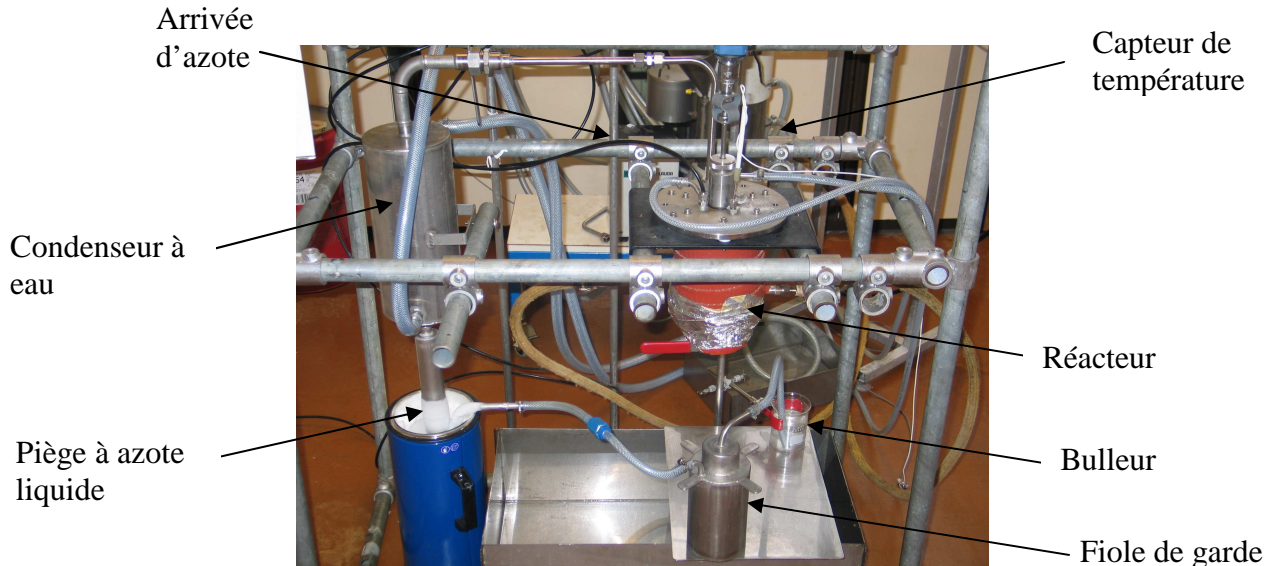


Figure II.3: Réacteur de polycondensation de PA 6T

Les principaux éléments utilisés lors de la synthèse du PA 6T sont :

- une hélice comme agitateur,
- une vanne quart de tour,
- un moteur RW 20 (IKA-Werk),
- un système de récupération des vapeurs comprenant notamment un piège à azote liquide et une fiole de garde,
- un cryothermostat identique à celui employé pour la synthèse du sel 6T en réacteur de 10 l.

Les paramètres PID du cryothermostat sont les suivants (nomenclature Lauda):

	<i>Chauffe</i>	<i>Refroidissement</i>
Xp (°C)	4	0
Tn (s)	25	34,9
Tv (s)	5	2,1

Tableau II.5: Paramètres PID du cryothermostat

Les dimensions exactes du réacteur et du système d'agitation sont fournies en ANNEXE 2.

II.3. Synthèse du PA 66/6T

L'extrudeuse utilisée est une bivis BC 21 (cf figure II.4) de la société Clextral à vis corotatives, interpénétrées et auto-nettoyantes.



Figure II.4: Extrudeuse BC 21

Elle est constituée d'un fourreau modulable dans lequel les éléments de vis sont positionnés bout à bout sur deux arbres cannelés. Les principales caractéristiques de l'extrudeuse sont données dans le tableau II.6.

<i>Désignation</i>	<i>Symbole</i>	<i>Dimension</i>
Diamètre des vis	D	25 mm
Entraxe	C_L	21 mm
Profondeur du chenal des vis	H	4 mm
Longueur d'un élément de fourreau	L_{fourreau}	100 mm
Longueur totale des vis	L_{vis}	900 mm
Longueur de la filière	$L_{\text{filière}}$	150 mm
Nombre de filets	p	2
Vitesse maximale de rotation des vis (en continu)	N_{max}	675 rpm

Tableau II.6: Caractéristiques de l'extrudeuse BC21

Le procédé employé est constitué de l'extrudeuse et du matériel environnant.

○ Extrudeuse

L'extrudeuse se compose essentiellement du fourreau et de la filière d'une part et des éléments de vis d'autre part.

▪ Fourreau et filière

Le fourreau est constitué d'éléments modulaires, chauffés par des résistances électriques et refroidis à l'aide d'un circuit d'eau froide. La zone utile de l'extrudeuse est composée de neuf fourreaux qui délimitent neuf zones correspondant à la longueur totale des vis, L_{vis} . Les trois dernières zones servent à réduire la section de passage de la matière et constituent la filière.

La température mesurée dans chaque zone est celle du fourreau. En outre, dans l'avant dernière zone, la température de la matière est mesurée directement par une sonde affleurante.

Certains éléments de fourreaux peuvent être ouverts afin de pouvoir effectuer un éventuel dégazage. Le fourreau modulable comporte dans notre cas deux événements reliés à des systèmes de vide.

- Éléments de vis

Les arbres de vis sont composés d'éléments de vis de différentes longueurs (10 à 50 mm) juxtaposables sur les arbres cannelés (cf figure II.5). Suivant leurs géométries, ces éléments peuvent remplir différentes fonctions. Ils constituent une gamme complète de pas et de formes qui permet, pour tout type d'expériences, d'utiliser un profil adapté.



Figure II.5: Éléments de vis et arbres cannelés de l'extrudeuse bivis (documentation Clextral)

On distingue, en général, deux types d'éléments de vis : les éléments de transport et les éléments de malaxage.

Les premiers, lorsqu'ils sont à pas direct, sont utilisés pour l'alimentation, le convoyage, la mise sous pression et le dégazage de la matière. Ces éléments peuvent également comporter des rainures destinées à diviser le flux de matière en créant un flux de retour opposé à celui de l'avancement de la matière. Les éléments de transport à pas inverse favorisent le mélange distributif ainsi que le cisaillement au sein de la matière. Ils permettent également de créer un bouchon dynamique de polymère, engendrant une montée en pression en amont de cet élément. Les éléments de malaxage permettent d'homogénéiser la matière et favorisent suivant leurs caractéristiques le mélange distributif ou dispersif. Les blocs de malaxage sont donc utilisés pour faciliter la fusion et le mélange. Le degré de cisaillement obtenu dépend de l'inclinaison des palettes qui les constituent. Par exemple, pour une inclinaison à 90° le cisaillement est plus intense et le transport nul tandis qu'à 45°, les éléments ont la double fonction de convoyage et de malaxage. Les représentations des différents éléments de vis utilisés, ainsi que leurs caractéristiques et désignations, figurent dans le tableau II.7.









	<i>Eléments de transport bifilet de type C2F</i>				
Représentation schématique					
Pas (mm)	16,66	16,66	25	33,33	50
Longueur (mm)	50	25	50	50	50
	<i>Eléments à pas inverse</i>		<i>Eléments de mélange (engrenage et blocs malaxeurs)</i>		
Représentation schématique					
Pas (mm)	25			Rotation	90°
Longueur (mm)	25	10		Longueur (mm)	25

Tableau II.7: Eléments de vis utilisés

○ Matériel environnant

L'environnement de l'extrudeuse comprend le système de broyage et de séchage, les doseurs d'alimentation, le système de vide et le système de granulation.

▪ *Système de broyage et de séchage*

Afin d'apporter le minimum d'eau à l'extrudeuse par l'intermédiaire du PA, ce dernier a été séché avec au préalable une étape de broyage dans certains cas.

• *Polymère non broyé*

Dans ce cas, les granulés ont été séchés avant extrusion dans un sécheur à air sec de type KT 50-100 de marque Simar pendant une trentaine d'heures à 110°C. Les polyamides contiennent après ce traitement au maximum 900 ppm d'eau.

• *Polymère broyé*

Le broyeur utilisé est un modèle SM 100 de la société Retsch®. Le tamis de fond est constitué de trous coniques (1,5 mm). Le broyage s'effectue en faisant passer dans le broyeur un mélange de polymère et de carboglace (50/50 en volume environ) afin que le polymère ne colle pas aux parois du broyeur.

Le système de séchage comprend trois étapes :

- Séchage à 70°C à l'atmosphère pour évaporer la carboglace,
- Séchage à 60°C à l'atmosphère pour évaporer une grande partie de l'eau,
- Séchage à 105°C sous vide sous faible balayage à l'azote pendant 72h pour atteindre des teneurs en eau de l'ordre de 600 ppm.

▪ Doseurs d'alimentation

L'alimentation de l'extrudeuse se fait à l'aide:

- d'un doseur pondéral de type K-CL-KT20 (débit: $0,04-2,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) de marque K-Tron (avec un pré-réducteur et des vis concaves jumelées), employé pour le sel 6T en poudre,
- d'un doseur volumique de type K2M-T20 de marque K-Tron, utilisé pour le PA 66 en granulés (la correspondance entre le débit massique et la vitesse de rotation des vis du doseur se faisant alors à l'aide d'une droite d'étalonnage).

▪ Système de vide

Le vide sur les événements est assuré par des pompes sèches à pistons 2585C-50 de la société Gardner Denver Welch Vacuum Technology. Le volume d'évacuation de la pompe en fonction de la pression d'aspiration est donné sur la figure II.6.

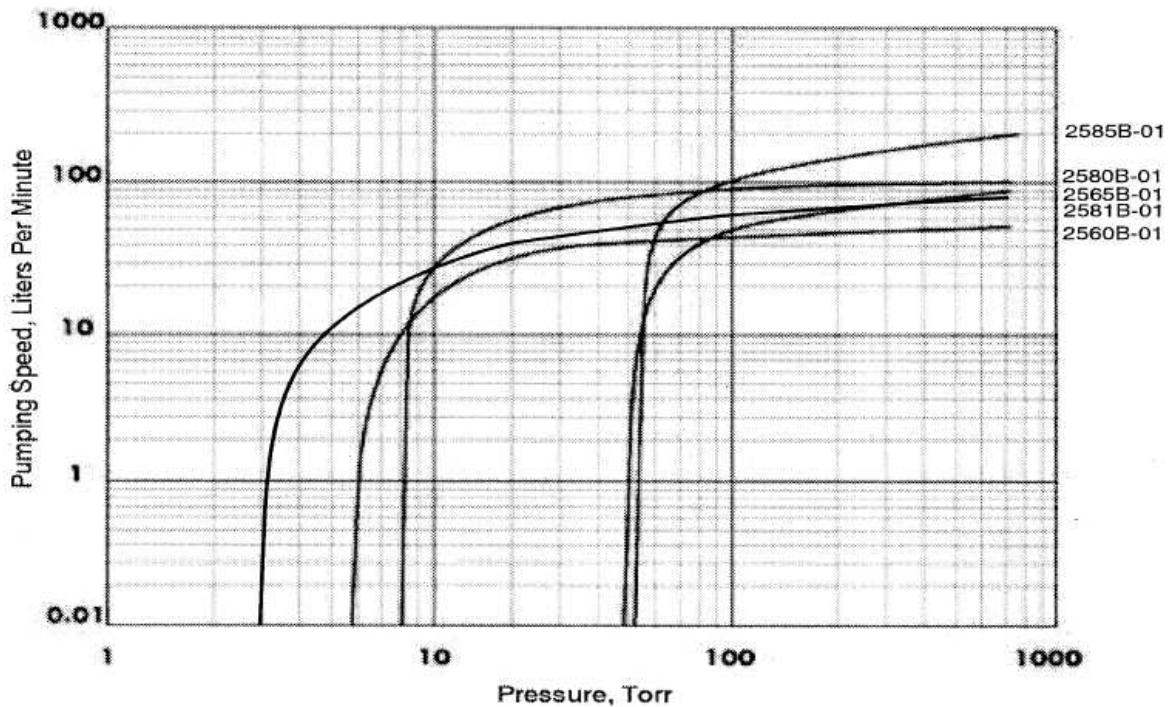


Figure II.6 : Volume d'évacuation de la pompe en fonction de la pression

Trois niveaux de vide ont été étudiés : 900 mbar, 500 mbar, 100 mbar (cf Chapitre V). Le tableau II.8 donne un ordre de grandeur du volume évacué par la pompe en fonction des ces niveaux de vide en se basant sur la figure II.6.

Niveaux de vide (mbar)	Volume d'évacuation (l/min)	Volume d'évacuation (m ³ /h)
900	200	12
500	175	10,5
100	80	4,8

Tableau II.8: Volume d'évacuation et niveau de vide

Afin de protéger les pompes, des filtres à poussières ITF 20K de la société Edwards ont été placés avant ces dernières sur les lignes de vide. Les deux vaccumètres sont des Barocel[®] 600 de la société Edwards. L'ensemble du système est présenté en figure II.7.

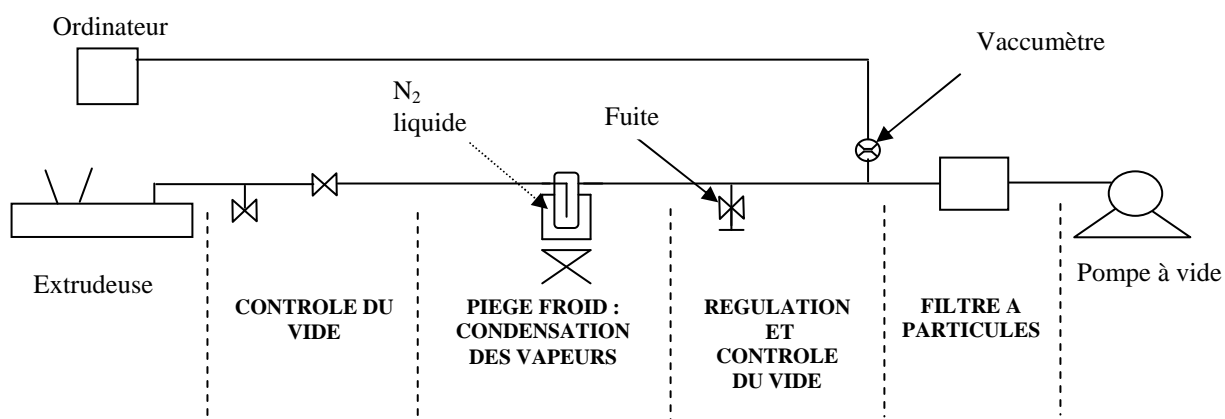


Figure II.7: Système de vide

▪ Granulateur

A la sortie de la filière le jonc tombe dans un bac à eau puis est granulé à l'aide d'un granulateur de la société Scamex.

III. Méthodes d'analyses et de caractérisations

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin d'analyser et de caractériser les produits obtenus. Le principe de ces dernières et les appareils afférents seront présentés dans les prochains paragraphes.

III.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées afin de déterminer les températures de fusion du sel 6T et des PA.

III.1.1. Principe

Le principe de la DSC repose sur la mesure de la différence entre l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser et celle apportée à une capsule vide (référence) pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Cette différence de comportement, induite par les propriétés thermiques de l'échantillon, permet de déterminer, entre autres, la température de fusion (T_f), de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_{cr}) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) du composé en question.

III.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont introduits dans des capsules qui sont serties. Les différents modes opératoires sont fournis dans les chapitres III et V.

III.1.3. Appareils utilisés

Deux calorimètres ont été utilisés pour l'analyse des produits :

- un calorimètre à flux de chaleur (DSC 131, SETARAM),
- un calorimètre à compensation de flux de chaleur (DSC Pyris 1, Perkin Elmer).

III.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Afin de déterminer la structure chimique des composés, des analyses par résonance magnétique nucléaire ont été effectuées sur le sel et les polymères.

III.2.1. Principe

La RMN, qui est une méthode d'analyse qui repose sur des transitions entre niveaux d'énergies différentes, permet une analyse structurale et une analyse quantitative des molécules.

III.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont dissous dans un solvant puis la solution résultante est introduite dans des tubes RMN. Les différents modes opératoires sont développés dans les chapitre III et IV.

III.2.3. Appareils utilisés

Les appareils utilisés sont

- au LSGC : un spectromètre Avance 300 de chez Bruker (300 MHz),
- au CRTL : un spectromètre Avance III 500 de chez Bruker (500 MHz).

Sauf mention contraire, toutes les expériences ont été menées sur le spectromètre 300 MHz.

III.3. Chromatographie de perméation de gel (GPC)

La chromatographie de perméation de gel encore appelée chromatographie d'exclusion stérique (SEC), qui permet de déterminer les masses molaires moyennes du polymère, a été réalisée au CRTL.

III.3.1. Principe

La chromatographie de perméation de gel est une méthode analytique qui permet de séparer les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique en solution. Une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire est éluée dans une colonne contenant, comme phase stationnaire, des grains de gel réticulé présentant une structure poreuse. Ces grains sont plus ou moins gonflés par le solvant du polymère qui sert d'éluant. La séparation est basée sur la différence de pénétration des molécules à l'intérieur des pores du gel. Les macromolécules de masses molaires élevées sont éluées les premières, leur taille étant supérieure à celle des pores. Les macromolécules, dont la taille est inférieure à la taille des pores, cheminent à l'intérieur de ces derniers suivant leur taille et présentent dès lors des temps de rétention (ou volume de rétention (V_r)) plus ou moins élevés.

L'étalonnage des colonnes est effectué à l'aide de fractions monomoléculaires de polystyrène (PS) de masses molaires différentes et connues. Dès lors, est obtenue la courbe de calibration $\log(M(\text{PS}))$ en fonction du volume de rétention, où $M(\text{PS})$ est la masse molaire en polystyrène.

Le logiciel Cirrus de Polymer Laboratories permet d'obtenir, grâce à un détecteur de concentration UV, notamment la courbe de distribution représentée par le profil de concentration en fonction de $\log(M(PS))$.

A partir de cette dernière, les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n et en poids \overline{M}_w peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} \quad (\text{II.1})$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i c_i}{\sum_i \frac{c_i}{M_i}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

- c_i : concentration de molécules ayant comme masse molaire M_i (déterminé grâce au détecteur de concentration),
- M_i : masse molaire des molécules ayant comme volume de rétention V_{ri} (déterminé grâce à la courbe d'étalonnage) (en g/mol).

III.3.2. Mode opératoire

• Solvant

Afin de rendre solubles les polyamides dans le dichlorométhane (DCM), ces polymères sont dérivatiser à l'aide d'anhydride trifluoroacétique (ATFA).

La réaction qui se produit en la supposant totale (avec comme exemple le PA 66) est la suivante:

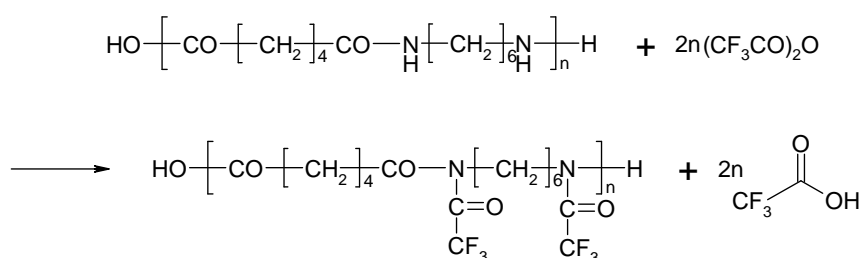


Figure II.8: Réaction entre le PA 66 et l'ATFA

Le polyamide est ainsi modifié chimiquement en polyimide trifluoroacétylé soluble dans le dichlorométhane sans dégradation du degré de polymérisation.

Au final, le solvant contient 95 v% de DCM, 5 v% d'ATFA.

• Eluant

L'éluant est du dichlorométhane HPLC anhydre et exempt d'alcool, la stabilisation étant apportée par 20 ppm d'amylène. Dans le cas inverse, avec du dichlorométhane stabilisé à l'éthanol, une partie des motifs imides trifluoroacétylés issus du polyamide dérivatisé comme décrit précédemment seraient hydrolysés en amide entraînant de l'adsorption sur les colonnes voire leur bouchage.

- Echantillon

- PA 66 ou PA 66/6T

La mise en solution est réalisée dans un flacon en verre hermétiquement bouché. La concentration en polyamide avoisine 2 g/l.

Suivant l'homogénéité (poudre) ou l'hétérogénéité (granulés postcondensés) du polymère, on effectuera des dilutions avec des volumes de solvant (95/5 v% DCM-ATFA) allant de 20 à 60 ml et des quantités de polyamide allant de 40 mg à 150 mg.

L'agitation (25°C) est maintenue jusqu'à dissolution complète (environ 3-4 h).

- PA 6T

La solubilisation du PA 6T est explicitée dans le chapitre III § II.

- Conditions de la GPC

Les longueurs d'ondes utilisées sont ajustées d'après la structure. Comme la concentration et le volume injectés restent fixés respectivement aux environ de 2 g/l et 100µl, l'absorbance UV à 270 nm (utilisée pour le PA66) est saturée pour des teneurs supérieures à 25 mol% en motifs 6T. Pour le PA 6T pur, l'absorbance UV est établie à 290 nm.

III.3.3. Appareillage utilisé

La chaîne de GPC comprend:

- une pompe 1100 séries d'Agilent,
- un injecteur automatique 405 87 de Midas,
- une précolonne PLgel 5 µm Guard (50*7,5 mm) de Polymer Laboratories,
- quatre colonnes PLgel 5 µm MIXED-C (300*7,5 mm) de Polymer Laboratories,
- un spectrophotomètre UV K2600 de Knauer,
- un viscosimètre PL120 (différentiel type viscotek) de Polymer Laboratories,
- un four ventilé (30°C) contenant les colonnes, le réfractomètre et la cellule UV.

III.4. Teneur en eau des polyamides

Afin de limiter au maximum l'apport d'eau par le PA lors de l'extrusion, un contrôle de la quantité d'eau contenue dans ce dernier est nécessaire. Cette mesure a été réalisée au CRTL.

III.4.1. Principe

La teneur en eau des polyamides est déterminée grâce à la méthode de Karl-Fischer. L'eau dégagée lors du chauffage de l'échantillon est entraînée par l'azote et est dosée à l'aide du réactif de Karl-Fischer.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes [Sigma-Aldrich] :

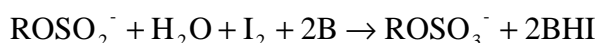
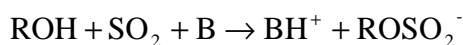
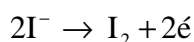


Figure II.9: Réaction entre l'iode et l'eau

où R est le groupe méthyl et B est une base.

La mesure de la quantité d'iode, qui réagit avec l'eau (1:1 mol), se fait alors par mesure de la quantité d'électricité nécessaire à sa production [60]. Après calcul, on arrive à la conclusion que 10,71 coulombs équivalent à 1 mg d'eau. Ainsi, la quantité d'électricité nécessaire à la production de I₂ permet de déterminer la quantité d'eau présente dans l'échantillon.

III.4.2. Préparation des échantillons

La prise d'essai (1 g) est chauffée sous un balayage à l'azote (100 ml/min) pendant 1 h à 210 °C.

III.4.3. Appareil utilisé

L'appareil utilisé est un coulomètre KF 737 et un four KF 707 de marque Metrohm.

III.5. Dosage potentiométrique des groupements terminaux (GT) des PA

Le dosage des groupements terminaux est effectué par potentiométrie. Il consiste en la détermination des concentrations des fonctions terminales acides et amines à partir desquelles il est possible de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DPn} et donc la masse molaire moyenne en nombre \overline{Mn} . La comparaison des concentrations des fonctions amines et acides permet également d'évaluer l'écart à la stoechiométrie du polymère. Ce dosage a été réalisé au CRTL.

III.5.1. Principe

Cette méthode présente l'avantage de doser simultanément à l'aide d'acide chlorhydrique les groupements terminaux amines GTa et les groupements terminaux acides GTc, ceci après la transformation des fonctions acides en fonctions carboxylates.

Cette méthode de dosage est une analyse réalisée en interne dans le Groupe Rhodia et n'est pas développée en conséquence dans ce mémoire.

Le \overline{DPn} et le \overline{Mn} peuvent être déterminées à l'aide de la somme des GT grâce aux équations (II.3) et (II.4).

$$\overline{DPn} = \frac{2 \times 10^6}{\sum GT \times M_A} \quad (II.3)$$

$$\overline{Mn} = \frac{2 \times 10^6}{\sum GT} \quad (II.4)$$

Où :

- $\sum GT$: somme des fonctions terminales (GTa et GTc) en meq/kg,
- M_A : masse molaire du motif amide en g/mol.

III.5.2. Appareillage

La chaîne de dosage potentiométrique utilisée est composée principalement de :

- un titreur modèle 736 de Metrohm équipé d'une burette de 10 ml,
- un passeur d'échantillons modèle 730 de Metrohm pouvant contenir quinze échantillons,
- une solvotrode LL,
- une burette Dosino 700 de 10 ml de Metrohm.

III.6. Mesure de viscosités en solution

L'indice de viscosité est une grandeur physique liée, entre autres, à la masse molaire moyenne des polymères. En effet, plus cet indice est élevé plus la masse molaire du polymère en question est grande tout autre paramètre opératoire étant constant.

III.6.1. Principe

La méthode de mesure de la viscosité est basée sur l'emploi d'un viscosimètre à tube capillaire de type Ubbelöhde placé dans une enceinte thermorégulée, lequel permet de mesurer les temps d'écoulements d'un volume de solvant pur et du même volume de la solution de polymère. Selon la loi de Poiseuille, la viscosité cinématique d'un liquide soumis à cet essai est proportionnelle à son temps d'écoulement à travers le tube capillaire. Selon le produit analysé, deux viscosités différentes ont été mesurées : l'indice de viscosité et la viscosité inhérente.

III.6.2. Indice de viscosité (IV) (CRTL)

L'indice de viscosité des PA 66/6T a été mesuré afin de le comparer aux résultats obtenus pour des grades classiques de PA 66 au CRTL.

La mesure de l'indice de viscosité est faite suivant la norme ISO 307 (Matières plastiques-Détermination de l'indice de viscosité des résines polyamides en solution diluée).

L'IV (ou viscosité réduite) est calculé à partir de la concentration de la solution de polymère et des deux temps d'écoulement selon l'équation (II.5).

$$\boxed{IV = \frac{t_p - t_0}{t_0 \times C_p}} \quad (II.5)$$

Où :

- t_p : temps d'écoulement de la solution de polymère (s),
- t_0 : temps d'écoulement du solvant (s),
- C_p : concentration de la solution en polymère (g/ml).

La solution de PA est de titre pondéral 5 g/l dans l'acide formique 90%.

L'appareil utilisé est un modèle Visco Système AVS Pro de Schott, comprenant principalement:

- un échantillonneur de 16 positions
- un système de prise d'échantillon et d'alimentation de quatre tubes viscosimétriques Ubbelöhde
- un bain thermostaté
- un système informatisé qui prend en charge notamment l'automatisation des opérations, l'acquisition des données et les calculs.

A partir de L'IV, nous pouvons calculer la somme des GT par une relation établie par le Groupe Rhodia (non divulguée ici).

Par différence entre la somme des GT dosés et la somme des GT calculée par IV, le nombre de moles de motifs T libres pour 100 moles de motifs amides peut être calculé. Les hypothèses suivantes ont été utilisées pour le calcul :

- la différence entre les sommes des GT est due uniquement aux motifs T libres,
- cette différence est égale à deux fois le nombre de moles des motifs T libres,
- la masse molaire d'un motif amide est de 226 g/mol.

III.6.3. Viscosité inhérente (PA 6T)

La viscosité inhérente des PA 6T synthétisés au laboratoire par la méthode de la référence [33] a été mesurée afin de la comparer à celle donnée dans cette référence.

Un tube Ubbelöhde de 1 mm de diamètre est utilisé. Les viscosités inhérentes ont été obtenues à 30°C en dissolvant environ 0,015 g de polymère dans 10 ml d'acide sulfurique concentré. Ces indices sont calculés à l'aide de l'équation (II.6):

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C_p} * \ln\left(\frac{t_p}{t_0}\right) \quad (II.6)$$

Où :

- η_{inh} : viscosité inhérente (dl/g),
- C_p : concentration de la solution en polymère (g/dl),
- t_p : temps d'écoulement de la solution de polymère (s),
- t_0 : temps d'écoulement du solvant (s).

III.7. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser l'aspect de surface des particules et d'évaluer la distribution de leurs tailles.

III.7.1. Principe

L'image de l'échantillon est formée par les électrons secondaires (électrons de faible énergie) générés par l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon avec les électrons émis par le filament de tungstène de l'appareil.

III.7.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont placés sur des plots à l'aide d'adhésif double face. L'observation de la surface des échantillons implique que ces derniers soient rendus au préalable conducteurs en les recouvrant d'une fine couche d'alliage d'or et de palladium. Tout d'abord, le vide est effectué sur les échantillons pendant 5 minutes. Puis, ces derniers sont métallisés (la tension étant de 1,2 kV et l'intensité de 5 mA pendant 5 min).

III.7.3. Appareil utilisé

Le microscope utilisé est un modèle JSM-T330A de marque JEOL. Il est composé :

- d'une enceinte à vide,
- d'une colonne optique,
- d'un ensemble de détecteurs,
- d'un dispositif porte échantillons.

Une fois que les plots sont placés dans le MEB, le vide est réalisé. Pendant l'expérience, la tension d'accélération des électrons est de 5kV, la pression est de 7.10^{-4} Pa.

CHAPITRE III : SEL 6T ET PA 6T

I. Sel 6T	60
I.1. Etat de l'art	60
I.1.1. Synthèses du sel 6T	60
I.1.2. Propriétés du sel 6T	60
I.2. Synthèses et analyses du sel 6T	61
I.2.1. Synthèses au LSGC	61
I.2.2. Synthèses au CRTL	68
I.3. Conclusion	70
II. Poly(hexaméthylène téréphtalamide) (PA 6T)	71
II.1. Etat de l'art	71
II.1.1. Synthèses	71
II.1.2. Propriétés du PA 6T et du PA 66	71
II.1.3. Utilisations et commercialisation	72
II.2. Synthèses et analyses du PA 6T	72
II.1.1. Synthèses en phase solide	72
II.1.2. Méthodes d'analyse du PA 6T	73
II.1.3. Résultats	74
II.3. Conclusion	81

Ce troisième chapitre comporte deux parties qui traitent respectivement de l'état de l'art et de la synthèse expérimentale:

- du sel 6T issu de la réaction entre l'hexaméthylène diamine (HMD) et de l'acide téréphtalique (AT),
- du PA 6T, le poly(hexaméthylène téréphtalamide).

Le sel 6T, qui n'est pas commercialisé, sera utilisé pour les synthèses du PA 66/6T et du PA 6T. Ce dernier a été produit afin de comparer ses propriétés à celles du PA 66.

I. Sel 6T

La figure III.1 présente la formule du sel 6T.

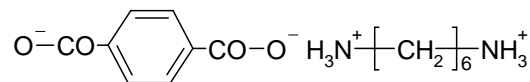


Figure III.1: Formule du sel 6T

I.1. Etat de l'art

I.1.1. Synthèses du sel 6T

La synthèse du sel 6T est réalisée en réacteur fermé à partir de l'HMD et de l'AT soit en phase organique ([61]) soit en phase aqueuse ([62] à [65]). Les différents modes opératoires correspondants sont résumés dans l'ANNEXE 3.

Ces différentes synthèses comprennent généralement, outre l'étape de chargement des réactifs, les étapes de :

- chauffage de la solution,
- fixation du pH de la solution au sein du réacteur,
- refroidissement,
- filtration,
- séchage.

I.1.2. Propriétés du sel 6T

• Etapas de synthèse et propriétés

○ Stoechiométrie

La valeur de fixation du pH au sein du réacteur varie selon les différentes références précédentes. Or, la stoechiométrie du sel utilisé détermine la masse molaire et le nombre de groupements terminaux (acide et basique) du PA synthétisé à partir de ce sel. De fait, afin de connaître précisément sa valeur, la détermination expérimentale du pH à l'équivalence du sel 6T a été réalisée au CRTL en phase aqueuse. Ce pH est de $7,9 \pm 0,1$ (10 wt%, 20°C), alors que le pH théorique est de 7,6 (cf ANNEXE 4).

- Refroidissement

La vitesse de refroidissement, non mentionnée dans les sources précédentes, est un paramètre clé car elle déterminera le nombre et la taille des cristaux de sel. Afin de limiter le nombre de fines et d'agrégats, ce qui facilitera d'autant l'étape de séchage, la vitesse de refroidissement employée doit être faible lorsque les cristaux apparaissent à l'œil nu.

- Séchage

Le séchage du sel est une étape cruciale car celui-ci est ajouté directement dans l'extrudeuse. Ainsi, moins il contiendra d'eau, plus l'équilibre de la réaction sera déplacé en faveur de la synthèse du PA.

- Température de fusion (T_f)

Le tableau III.1 récapitule un certain nombre de références faisant mention de la T_f du sel 6T. A titre de comparaison, la T_f du sel N, qui est à la base du PA 66, est de 197°C selon la référence [61].

Référence	[37]	[61]	[33]
Année	1960	1972	1999
T_f (°C)	279	280	276

Tableau III.1 : Température de fusion du sel 6T

Dès lors, la synthèse du sel en phase aqueuse a été entreprise, en tenant compte des différentes propriétés recherchées :

- Stoechiométrie,
- Faible nombre de fines et d'agrégats,
- Teneur en eau minimum.

I.2. Synthèses et analyses du sel 6T

La synthèse du sel 6T a d'abord été réalisée au LSGC dans un réacteur de dix litres. Elle a ensuite été entreprise au CRTL dans un réacteur de 190 l, afin d'obtenir des quantités de produit suffisantes pour la réalisation des essais en extrusion.

I.2.1. Synthèses au LSGC

Après une série d'essais préliminaires dans un réacteur d'un litre, les synthèses ont été réalisées dans un réacteur de 10 l.

I.2.1.1. Essais préliminaires

Ces essais ont montré :

- que les cristaux de sel apparaissent à l'œil nu vers 60°C pour une concentration initiale en sel de 33 wt% et un pH (10 wt% en sel, 20°C) de $7,9 \pm 0,1$. Afin de ne pas obtenir trop de fines, ce qui facilitera la filtration et le séchage ultérieurs du sel, il a été décidé de diminuer la vitesse de refroidissement entre 64 °C et 55 °C (passage de 23°C/h entre 95°C et 64°C, à 3°C/h entre 64°C et 55°C), autrement dit lors de l'apparition des cristaux,
- l'intérêt d'utiliser de l'HMD en solution au lieu d'HMD pure. En effet dans ce dernier cas, l'HMD doit être fondue avant utilisation ce qui entraîne sa dégradation si elle se réalise à l'air libre. Le sel résultant est alors jaune/orangé avant lavage ce qui n'est pas le cas du sel issu d'HMD en solution qui est blanc,
- l'intérêt d'employer comme agitateur une ancre afin de rendre homogène la suspension du sel dans l'eau et de récupérer l'ensemble du sel produit,
- l'intérêt d'utiliser une vanne "casse croûte" au lieu d'une vanne quart de tour afin de pouvoir récupérer le sel facilement par le système de vidange du réacteur. En effet, si une simple vanne quart de tour est utilisée, la croûte formée au fond du réacteur ne permet pas la récupération immédiate du sel.

A partir de ces informations, la synthèse du sel a alors été conduite dans un réacteur de 10 l.

I.2.1.2. Expériences dans le réacteur de dix litres

• Mode opératoire

Il comporte les étapes suivantes:

- Introduction de:
 - 6892 g d'eau distillée,
 - 2742 g d'HMD diluée (59,6 wt% en solution aqueuse) (14 mol environ),
 - 2320 g d'AT (14 mol environ),
- Chauffage à 95°C (temps de chauffe: 1 h 30),
- Mesure du pH d'un échantillon de la solution diluée à 10 wt% à 20°C (soit un prélèvement de 60 g de solution du réacteur auquel on ajoute 138 g d'eau déminéralisée). Si le pH est différent de $7,9 \pm 0,1$ ajout d'acide (AT) ou de base (HMD), afin d'ajuster le pH à la valeur requise,
- Refroidissement rapide de la solution jusqu'à 64°C (durée: 1 h 20),
- Refroidissement de la solution jusqu'à 55°C à 3°C par heure (durée: 3 h),
- Refroidissement rapide (durée: 2 h),
- Refroidissement par inertie pendant 17 h 30 ($T_{\text{finale}} = T_{\text{amb}}$),
- Filtration sur tamis,
- Lavage du produit avec de l'eau glacée (863 g d'eau) dans un bac puis filtration sur les tamis (opération répétée deux fois),
- Séchage sous hotte à l'air ambiant pendant 4/5 jours dans des tamis,
- Séchage à l'étuve sous vide à 90°C pendant un laps de temps tel qu'il n'est plus récupéré d'eau dans les pièges à azote liquide.

Le cycle de température est résumé ci-après :

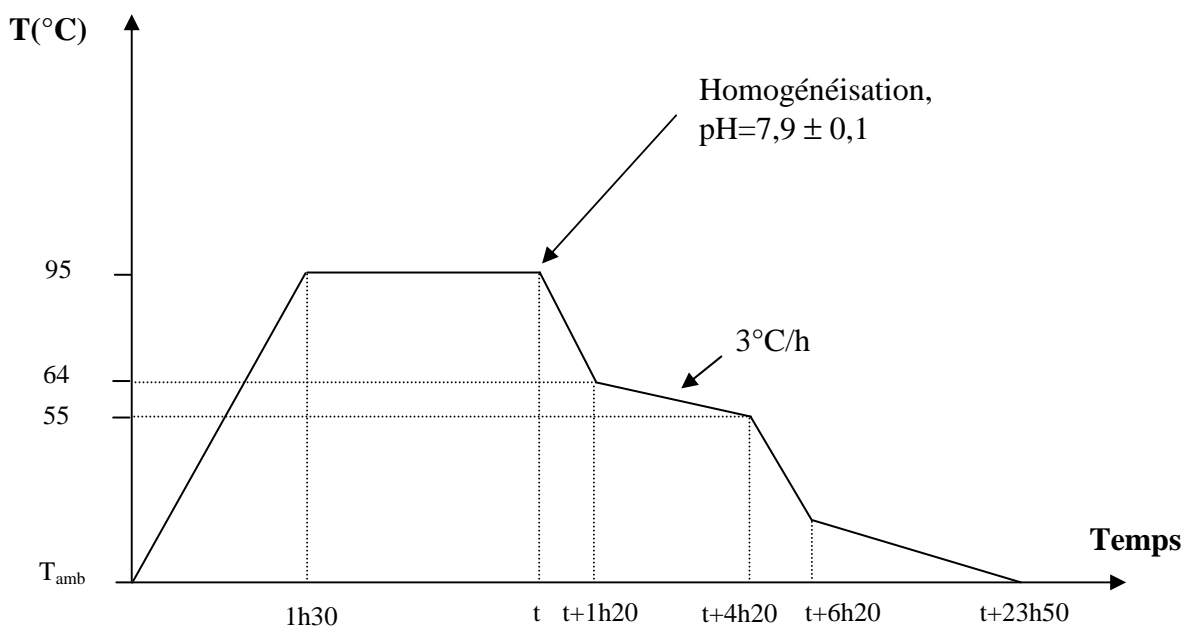


Figure III.2: Profil de température

La fiche de suivi des différents essais est donnée en ANNEXE 5.

• Définitions et mode opératoire des analyses

○ *Taux de récupération*

Le taux de récupération est défini comme le rapport :

$$r = \frac{\text{masse de sel obtenu}}{m_{\text{AT}} + m_{\text{HMD}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où :

- m_{AT} : masse d'AT introduit (g),
- m_{HMD} : masse d'HMD introduite (g).

○ *RMN*

Les échantillons utilisés pour l'analyse par RMN sont obtenus en dissolvant 0,05 g de sel dans 1,25 g de D₂O.

○ *Température de fusion*

Pour la détermination de la T_f , des creusets en inox supportant de hautes températures et de hautes pressions ont été employés puisque l'on s'attend à la polymérisation du sel lors de la fusion de ce dernier. L'appareil utilisé est un modèle DSC 131 de la société SETARAM (cf chapitre II § III.1).

Les capsules contenant 6 à 7 mg de sel sont soumises au programme de température suivant sous atmosphère inerte (azote) :

- chauffage de T_{amb} à 320°C,
- refroidissement de 320 à 70°C,
- pause de 1 minute,
- chauffage de 70 à 450 °C.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement employées pour l'ensemble du cycle sont égales à 10°C/min. Les T_f sont celles obtenues au sommet du pic des chromatogrammes lors de la première chauffe.

• Résultats

Le tableau III.2 regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur des échantillons issus des différents essais réalisés.

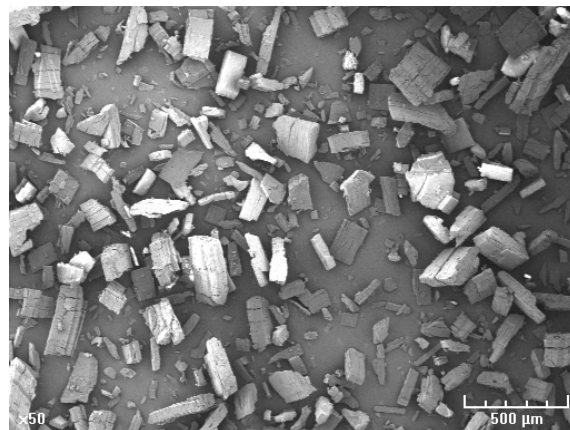
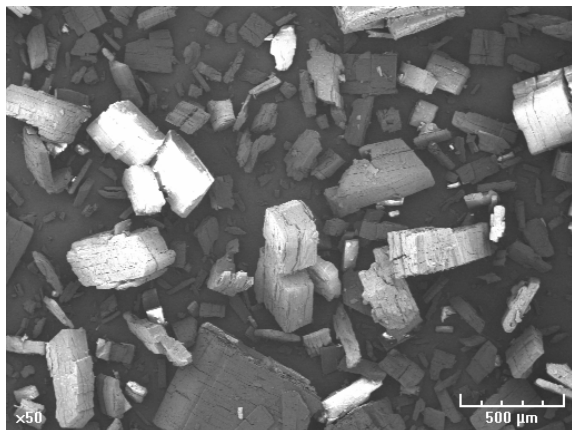
	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
Teneur en eau (gravimétrie, 48 h, 90°C, sous vide) (ppm)	500	600	200	600
Masse de sel récupéré (g)	2065	2050	2065	2015
Taux de récupération (pourcentages massiques)	52	52	52	51
	Contrôle du pH de la solution aqueuse à 20°C à 10% en poids en sel (soit 20 g de sel dissous dans 180 g d'eau)			
pH de redissolution	7,3	7,3	7,4	7,4
RMN (rapport entre l'aire des H aromatiques et celle des H des N-CH₂) (pourcentages molaires)	94	92	94	94
	T_f (°C) des sels (sommet du pic, première chauffe)			
T_f (°C)	285,1	284,2	285,0	284,9

Tableau III.2: Résultats de la synthèse de sel 6T

Ainsi :

- Après séchage, le sel contient moins de 600 ppm d'eau,
- Les expériences sont reproductibles du point de vue du taux de récupération (50 wt% environ),
- Les pH de redissolution de sel sont du même ordre de grandeur et sont inférieurs à la valeur fixée dans le réacteur, ce qui est sûrement dû au fait que de l'HMD est éliminée lors des lavages. En effet, cette amine est soluble dans l'eau à hauteur de 490g/l (à 20°C) [Acros],
- Les spectres RMN (celui de l'essai 4 est donné en exemple en figure III.3) démontrent que le motif téréphtalique est en léger défaut par rapport au motif diamine (de l'ordre de 90%),
- Les T_f sont quasiment identiques et voisines de 285°C ce qui est en accord avec les données de la bibliographie (cf tableau III.1). Il faut noter que les analyses de DSC ont permis de démontrer que les échantillons ne peuvent subir deux chauffes successives. En effet, lors de la deuxième chauffe, le pic vers 285°C disparaît au profit d'un pic vers 340-355°C, caractéristique de la fusion du PA 6T (cf § II de ce chapitre). Donc, les T_f données sont celles des sels dont l'histoire thermique n'a pas été effacée. Un exemple de graphe, représentatif de toute la série, est donné en figure III.4.

Des analyses par MEB ont été réalisées sur certains essais de cette série. Sont données en exemple des images de l'essai 4 qui est représentatif de tous les essais.



Photographies III.1 et III.2 : Images MEB de l'essai 4 (x 50)

Les échantillons obtenus contiennent peu de fines. La dimension maximale caractéristique des cristaux est de l'ordre de 500 μm , ce qui est en adéquation avec les données de la référence [64]. De plus, selon ces photographies, peu d'agglomérats/agrégats sont visibles.

- **Conclusion**

Tous les essais présentent une teneur en eau inférieure à 600 ppm, un taux de récupération de 50 wt% environ, un pH de redissolution vers 7,3, un faible défaut en motif téréphtalique et une T_f vers 285°C. La taille maximale caractéristique des cristaux est de l'ordre de 500 μm , ce qui permet une filtration et un séchage relativement faciles. Les essais sont ainsi reproductibles.

De fait, il a été décidé de synthétiser le sel sur un réacteur de capacité plus importante au CRTL, afin d'obtenir des quantités suffisantes pour le procédé de synthèse du copolymère 66/6T par extrusion.

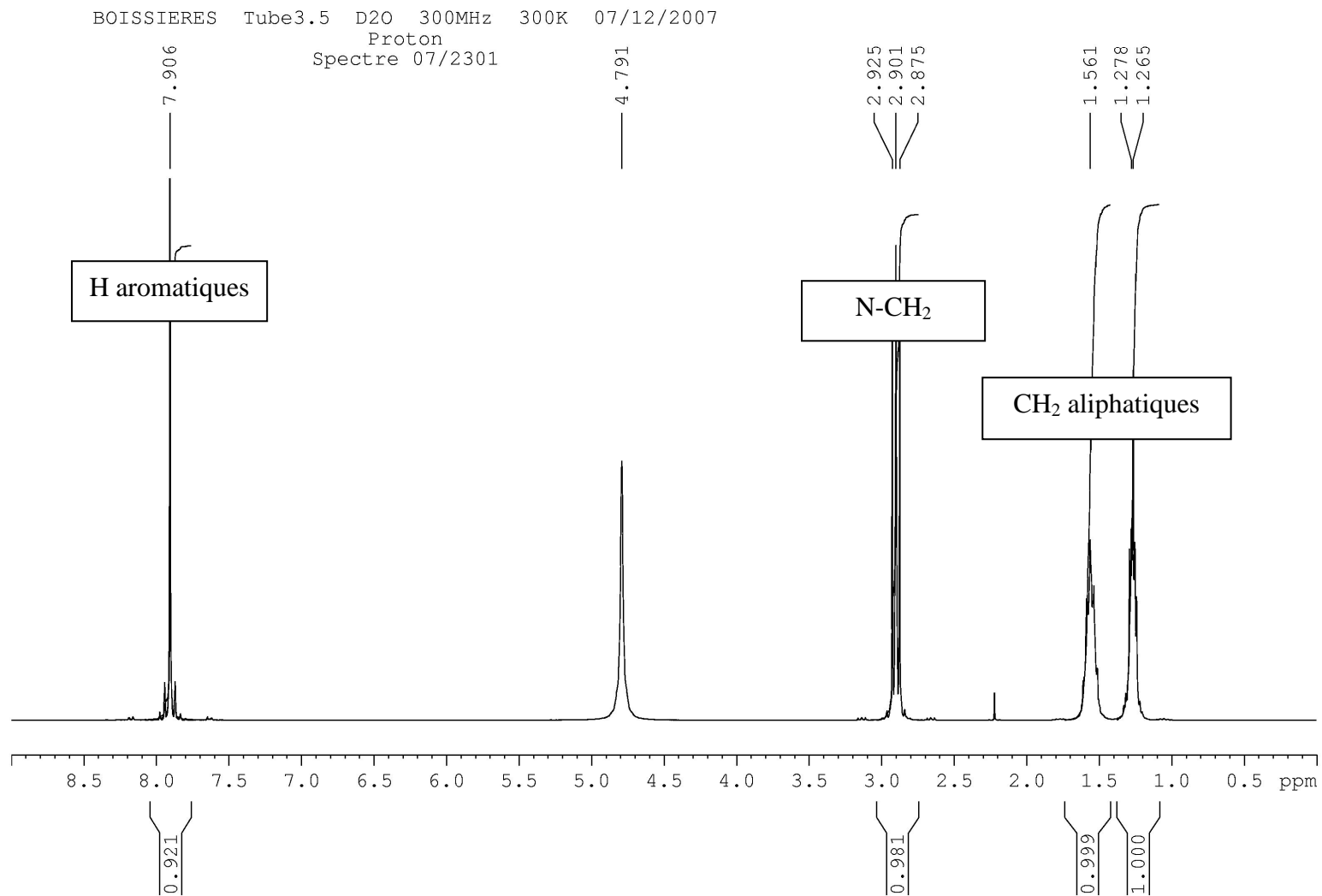


Figure III.3 : Spectre RMN de l'essai 4.

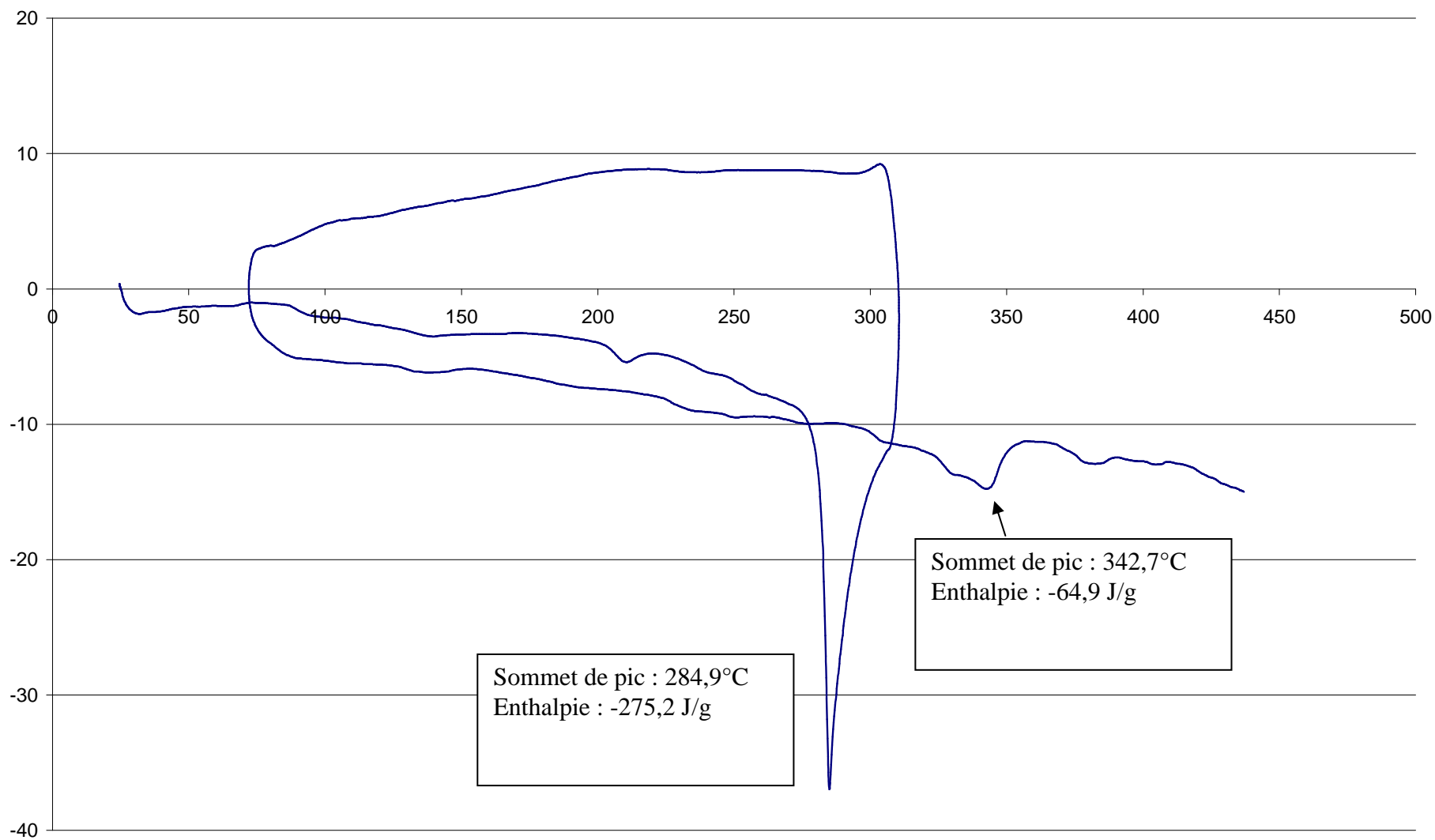


Figure III.4: Spectre DSC de l'essai 4

I.2.2. Synthèses au CRTL

Deux essais ont été réalisés au CRTL référencés sous les numéros 06DDP0328 et 06DDP0329.

• Mode opératoire

Le réacteur utilisé est un réacteur fermé en inox d'une capacité utile de 190 l (réacteur K23300). La concentration initiale en sel est de 52 wt%.

Le mode opératoire comprend principalement les étapes suivantes :

- Introduction à froid d'environ 125,6 kg d'HMD en solution (32,4 wt%) (soit 350 moles environ)¹,
- Mise en service de l'agitation,
- Introduction d'environ 57,2 kg d'AT (soit 345 moles environ),
- Rinçage avec 6,11 kg d'eau déminéralisée des contenants de l'HMD et de l'entonnoir,
- Purge du réacteur à l'azote,
- Chauffage du réacteur à 95°C (montée en température 36 min, maintien 1h 30), le réacteur étant sous une pression de 20 mbar d'azote,
- Coulée du réacteur sur un filtre Büchi alimenté en continu en glaçons d'eau déminéralisée,
- Lavage du gâteau jusqu'à que le pH des eaux de lavages soit de 7,8/7,9 environ (ainsi l'HMD en excès est éliminée avec l'eau de lavage, laissant un sel équimolaire d'HMD et d'AT),
- Récupération du filtrat qui est refroidi pendant une nuit et refiltré,
- Séchage des cristaux en étuve à cloche :
 - Sous balayage d'azote à 60°C et sous une pression de 100-110 mbar (pompe SIHI) (4 jours),
 - Sous balayage d'azote à 60°C sous une pression de 10-20 mbar (pompe à palettes) jusqu'à poids constant (3 jours).

• Résultats

- *Teneur en eau résiduelle*

La teneur en eau résiduelle, déterminée par gravimétrie, est inférieure à 1000 ppm.

- *Taux de récupération*

Ces synthèses ont été réalisées en présence d'un léger excès d'HMD de sorte que le taux de récupération r' est défini comme :

¹ L'HMD est en léger excès (1,67 mol%) dans le but de salifier tout l'acide téréphtalique et en cas de perte d'HMD puisque le réacteur est à l'atmosphère.

$$r' = \frac{\text{masse de sel obtenue}}{m_{AT} + m_{HMD} - m_{\text{excèsHMD}}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

où $m_{\text{excèsHMD}}$ est la masse en excès d'HMD, les autres paramètres étant définis comme précédemment.

Le taux de récupération moyen sur les deux essais (06DDP0328 et 06DDP0329) est de 56 wt% environ, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors des synthèses réalisées au LSGC.

- pH de redissolution

Le pH de redissolution du sel en solution aqueuse (10 wt%, 20°C) est de 7,5 pour les deux essais en adéquation avec les résultats obtenus précédemment.

- RMN

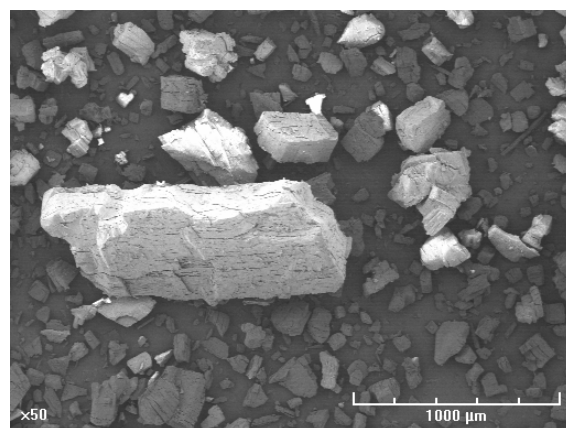
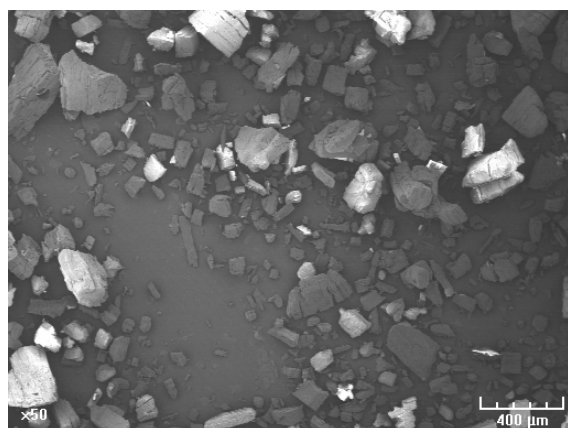
Comme précédemment, la stoechiométrie du sel 6T a été vérifiée par RMN dans D_2O . Les rapports entre l'aire du pic des H aromatiques et celle du pic des N- CH_2 sont égaux à 91% et 92% pour les essais 06DDP0328 et 06DDP0329 respectivement. Ces valeurs sont équivalentes à celles des essais réalisés au LSGC.

- T_f

La T_f de ces sels, déterminée par DSC dans les conditions précédentes, est de 285,3°C.

- MEB

Les photographies d'un échantillon de l'essai 06DDP0329, qui sont représentatives des deux essais réalisés au CRTL, obtenues à l'aide du MEB sont données ci-dessous :



Photographies III.3 et III.4 : Images MEB de l'essai 06DDP0329

Par rapport aux essais réalisés au LSGC, les particules sont plus hétérogènes en taille. La présence de plus de fines et d'agrégats qu'auparavant est due sûrement à la trempe (apparition brutale d'une sursaturation). La présence de particules de taille importante (1000 µm) est probablement la conséquence d'agglomérations se produisant lors du refroidissement des cristaux pendant une nuit entière.

- Comparaison avec les essais réalisés au LSGC

Les résultats des analyses des deux essais réalisés au CRTL sont analogues à ceux obtenus au LSGC. La seule différence notable est la taille maximale des particules et le nombre de fines plus importants dans le premier cas. Le sel issu des essais réalisés au CRTL sera donc broyé avant séchage et utilisation dans l'extrudeuse afin d'éliminer au maximum l'eau présente.

I.3. Conclusion

La plupart des références de l'état de l'art proposent la synthèse du sel 6T en milieu aqueux. Bien que la fixation du pH, à concentration en sel donnée, soit cruciale pour obtenir un PA de haute masse molaire à partir de ce sel, les données bibliographiques indiquent des pH à l'équivalence différents. Une étude au CRTL a démontré que ce pH est en réalité de $7,9 \pm 0,1$. En outre, selon la bibliographie, la T_f du sel 6T est comprise entre 276°C et 280°C.

Les différentes synthèses du sel 6T réalisées tant au LSGC qu'au CRTL sont globalement reproductibles en ce qui concerne :

- la teneur en eau après séchage, inférieure à 1000 ppm,
- le taux de récupération, situé vers 50 – 55 wt%,
- le pH de redissolution du sel, compris entre 7,3 – 7,5 (10 wt% en sel, 20°C),
- la stoechiométrie, de l'ordre de 90% en motif téréphtalique par rapport au motif aminé,
- la T_f , de l'ordre de 285°C.

De surcroît, peut être souligné l'importance du mode de refroidissement du sel lors de la cristallisation sur la taille des particules (fines et agrégats). En effet, il est confirmé qu'un refroidissement lent permet d'obtenir peu de fines et peu d'agrégats.

Outre son utilisation pour la synthèse du PA 66/6T, le sel 6T peut permettre également la synthèse du PA 6T. Ce polymère est le sujet du paragraphe suivant.

II. Poly(hexaméthylène téréphtalamide) (PA 6T)

Le PA 6T (cf figure III.5) a été synthétisé dans le but de détenir une référence.

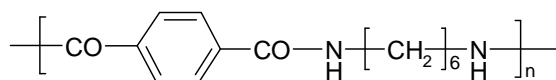


Figure III.5 : Formule du PA 6T

Dans ce paragraphe, nous résumerons d'abord les méthodes de synthèse ainsi que les propriétés et les principales utilisations de ce polymère, puis, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus.

II.1. Etat de l'art

II.1.1. Synthèses

Comme la température de fusion de ce PA ($T_f=370^\circ\text{C}$) est supérieure à sa température de dégradation ($T_d=360^\circ\text{C}$), il ne peut être synthétisé en phase fondue [34]. Il est généralement synthétisé par voie interfaciale ([66] et [67]), en solution ([68] et [69]), en phase fondue en présence d'un plastifiant [70] ou en phase solide ([61], [62], [64], [71] à [74]). Les modes opératoires employés sont présentés en ANNEXE 6.

Dans le cadre de ce travail, il a été décidé de produire le PA 6T en phase solide à partir du sel 6T synthétisé au préalable.

II.1.2. Propriétés du PA 6T et du PA 66

Le tableau III.3 ([67], [75] et [76]) compare les propriétés du PA 6T avec celles du PA 66.

	PA 6T	PA 66
Propriétés thermiques		
T_f ($^\circ\text{C}$)	370 $^\circ\text{C}$	265 $^\circ\text{C}$
T_g ($^\circ\text{C}$)	180 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$
Propriétés mécaniques en traction		
Elongation (%)	35	57
Module	45	40
Solubilité		
Acide Sulfurique	Soluble à froid	Soluble à froid
Acide formique	Insoluble	Soluble à froid
Autres propriétés		
Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1210	1140

Tableau III.3: Comparaison des propriétés du PA 6T et du PA 66

Ainsi, l'introduction d'un motif aromatique permet:

- d'augmenter la T_f et la T_g ,
- d'augmenter le module,
- de diminuer l'élasticité.

II.1.3. Utilisations et commercialisation

Le PA 6T peut être utilisé sous forme de fibres, de microcapsules ou de films.

De nombreuses références font état de son utilisation sous forme de fibres. Citons parmi ces dernières, les références [77] et [78]. Comme le PA 6T ne peut être fondu, les fibres sont fabriquées à partir d'une solution de polymère [78]. La référence [78], par exemple, affirme que les fibres de PA 6T combinent les propriétés désirables du PA 66 et du PET.

Le groupe Celanese Fibers fabriquait des filaments de PA 6T sous la désignation X-113 [79].

Les références [80] et [81] relatent la synthèse de microcapsules à base de PA 6T par polycondensation interfaciale. Dans le document [81], il a été démontré que ces microcapsules, qui contiennent de l'huile de jojoba, possèdent des surfaces lisses et denses.

L'utilisation de films en PA 6T est présentée dans les références [70] et [82]. Par exemple, après l'évaporation du plastifiant, des films à base de PA 6T sont fabriqués [70]. Ces derniers présentent une elongation de 38% et un module d'Young de 220 kg/mm^2 .

II.2. Synthèses et analyses du PA 6T

II.2.1. Synthèses en phase solide

Elle a été réalisée dans le réacteur fermé présenté dans le chapitre II (§ II.2). Le mode opératoire, inspiré de la référence [72], comprend principalement les étapes suivantes :

- Purge à l'azote,
- Introduction des produits :
 - 357 g de paraffine,
 - 143 g de sel 6T,
 - 3 g d'hypophosphite d'ammonium,
- Chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 217°C (45 min),
- Maintien de la température à 217°C pendant 6h ou 8h,
- Refroidissement du réacteur de 217°C à la température ambiante ($t=1\text{h}$),
- Filtration,
- Broyage à l'aide d'un pilon et d'un mortier,
- Lavage pendant une journée à l'aide d'un large excès d'heptane (T_{amb}),
- Etuvage pendant un jour à 80°C sous vide,
- Lavage pendant une journée à l'aide d'un large excès d'eau distillée (T_{amb}),
- Etuvage pendant un jour à 80°C sous vide,
- Broyage à l'aide d'un pilon et d'un mortier,
- Etuvage pendant un jour à 80°C sous vide.

L'expérience est réalisée sous un faible balayage à l'azote. La fiche de suivi des essais est fournie en ANNEXE 7.

L'heptane permet l'extraction de la paraffine restante. Le lavage à l'eau permet d'éliminer le sel 6T et l'HMD résiduels.

Quatre essais ont été effectués. Pour les deux premiers (1 et 2), le temps de réaction a été de 6 heures et, pour les deux derniers (3 et 4), il a été de 8 heures.

Le sel 6T utilisé présente les propriétés récapitulées dans le tableau III.4.

	<i>Sel 6T</i>
T_f	282,8 °C
pH de redissolution (20°C, 10 wt%)	7,3
RMN (rapport entre l'aire des H aromatiques et celle des H des N-CH₂) (Pourcentage molaire)	100 %

Tableau III.4: Caractéristiques du sel 6T utilisé

II.2.2. Méthodes d'analyse du PA 6T

Les analyses employées sont la DSC, la mesure de la viscosité en solution, la GPC et la RMN. Tous les appareils utilisés ont été présentés dans le chapitre II.

• DSC

Comme ce polymère se dégrade avant la fusion, les échantillons de ce PA ne subiront qu'une chauffe au-delà de sa température de fusion. C'est pourquoi, les capsules employées peuvent supporter de hautes températures et de hautes pressions.

Le cycle de température comprend les étapes suivantes (réalisées sous atmosphère d'azote) :

- Chauffage de 25 à 320°C,
- Refroidissement de 320 à 70°C,
- Maintien de la température pendant une minute,
- Chauffage de 70 à 450°C.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 10°C/min pour l'ensemble du cycle. La première chauffe est réalisée afin d'éliminer l'histoire thermique du matériau jusqu'à 320°C.

• Viscosité en solution

Pour ce faire, un tube d'Ubbelöhde de 1 mm de diamètre est utilisé. Les mesures se font à 30°C (0,015 g environ de polymère dans 10 ml d'acide sulfurique 95%).

• GPC

Suite à des travaux antérieurs [83], il a été démontré que les PA 6T obtenus par voie interfaciale (HMD-eau et chlorure de téréphtaloyle-CH₂Cl₂ (DCM)) sont aisément dérivatisés en imide trifluoroacétylé en milieu DCM-anhydride trifluoroacétique (ATFA) et analysables sous cette forme en GPC.

Les polyamides 6T synthétisés au LSGC ne peuvent être dérivatisés en imide directement par le mélange DCM - ATFA, probablement à cause d'une forte cristallinité induite par la polycondensation en phase solide. Seuls des acides forts comme l'acide sulfurique ou l'acide trifluoroacétique (TFA) solubilisent ces PA 6T.

A 70 mg de PA 6T, sont ajoutés 20 ml du mélange {CH₂Cl₂ + 5 v% d'ATFA}. Un ajout supplémentaire de 0,25 ml de TFA permet dans un premier temps de solubiliser le PA 6T (suspension de gouttelettes TFA-PA 6T), qui réagit lentement avec l'ATFA pour conduire à la forme imide trifluoroacétylée en 20 heures à température ambiante (la solution est alors claire et limpide). Le solvant utilisé pour le PA 6T, hormis en ce qui concerne l'ajout du TFA, est le même que celui employé pour le PA 66/6T (cf Chapitre II § III.3).

Des analyses réalisées au CRTL sur des échantillons de PA 66 et de PA 66/6T ont démontré que la présence de TFA n'avait aucune influence sur les résultats.

- RMN

Le PA 6T est solubilisé dans D₂SO₄ (environ 0,025 g de PA 6T dans 1 ml de D₂SO₄). Afin d'avoir une référence, du DSS (2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate) dans D₂O est ajouté à cette solution.

II.2.3. Résultats

- Composés dans le piège à azote liquide

Afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la synthèse du PA, l'eau évaporée lors de la réaction est récupérée dans un piège à azote liquide. Théoriquement, si une mole d'acide donne deux moles d'eau et si la polycondensation est totale, 18,3 g d'eau devrait être obtenus.

Dans ce piège, un composé liquide brunâtre est obtenu. Ce composé dégage une forte odeur ammoniacale. La mesure du pH (à l'aide de papier pH) et les RMN ont été effectuées sur ces composés.

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
masse récupérée (piège) (g)	2	quelques gouttes	0	7
pH du composé	12	12		12

Tableau III.5: Composé récupéré dans le piège à azote liquide

La masse d'eau récupérée varie d'un essai à l'autre et est inférieure, à chaque fois, à la masse théorique. Dans tous les cas, le pH est fortement basique ; sa valeur est voisine de 12, ce qui est en accord avec l'odeur ressentie.

La RMN des produits issus de l'essai 1 (dilués de moitié en volume par D₂O) et celle de l'HMD en solution (tube à 0,596 wt% en HMD) ont été effectuées. Les résultats obtenus sont donnés sur les figures III.6 et III.7.

BOISSIERES Tube Ref H2O/D2O 300MHz 300K 18/10/2007
 Proton
 Spectre 07/1861

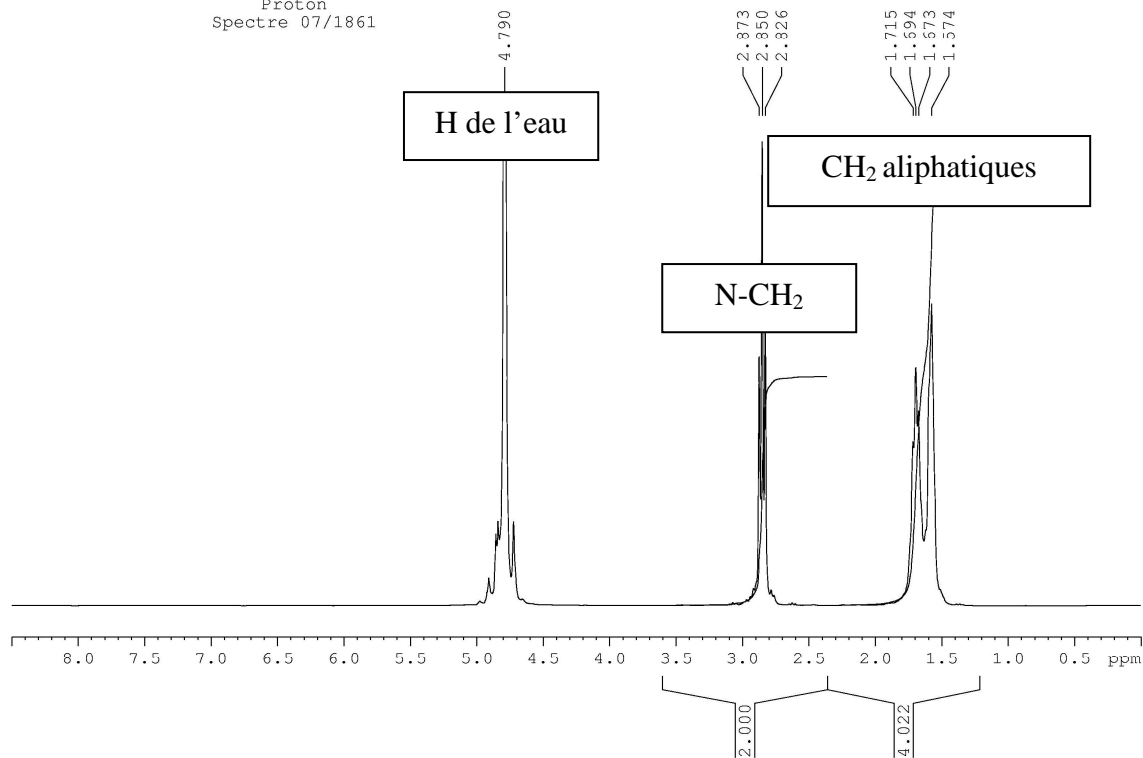


Figure III.6: Spectre RMN de l'HMD en solution aqueuse

L'analyse du spectre RMN permet de vérifier qu'il existe deux fois plus de CH₂ liés à deux autres CH₂ que de CH₂ liés à NH₂.

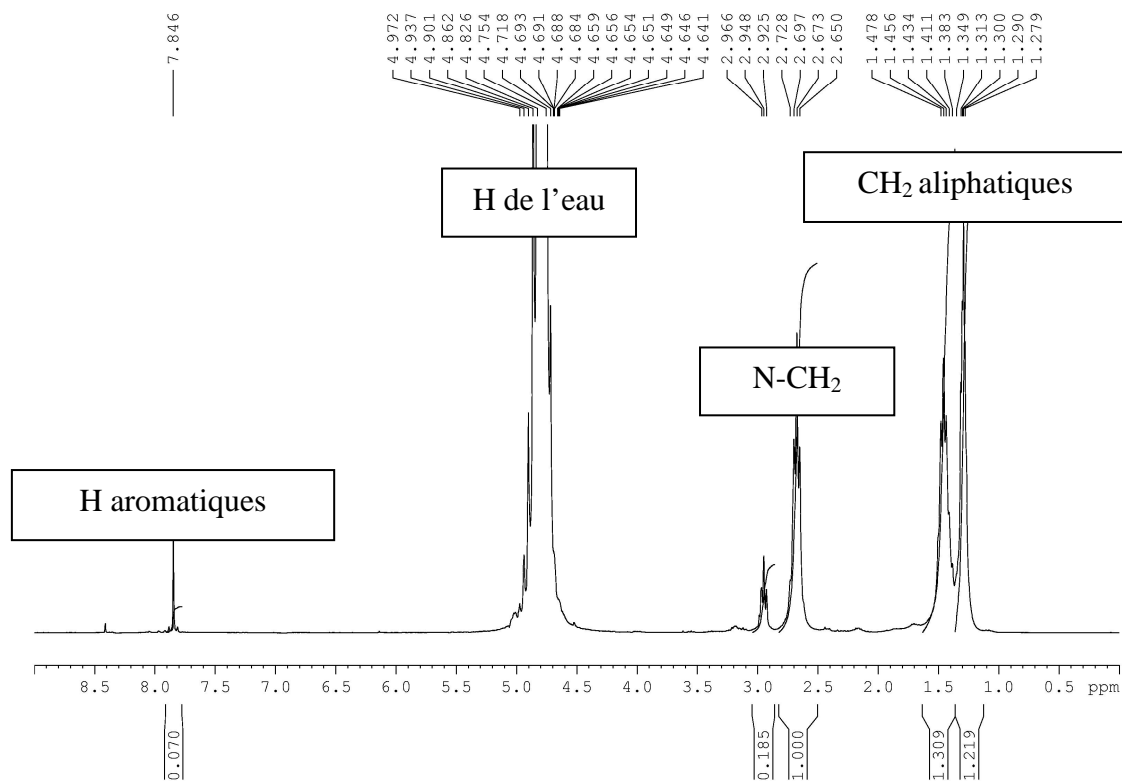


Figure III.7 : Spectre RMN du composé dans le piège à azote liquide issu de l'essai 1

Ainsi, les résultats montrent que le composé récupéré dans les pièges comprend majoritairement de l'eau, des composés azotés basiques qui sont sûrement issue de la dégradation de l'HMD et en faible proportion un composé aromatique de type acide téréphtalique.

- DSC

Tous les tracés des essais présentent un pic principal vers 370 °C et un phénomène endothermique après la fusion, qui confirme le fait que le polymère ne peut être travaillé en milieu fondu. De plus, tous les tracés présentent une ligne de base qui descend globalement. Ceci pourrait être dû au fait que le composé n'est pas pur, que la distribution des masses molaires est large ou que le polymère se dégrade. Il faut, néanmoins, garder en mémoire que l'histoire thermique du matériau n'a pas pu être éliminée. De fait, ne seront comparés que les pics principaux entre eux. Un exemple de graphe de DSC est donné en figure III.8. Les T_f obtenues sont données dans le tableau III.6.

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
T_f (°C)	371,7	372,1	374,4	372,9

Tableau III.6: Températures de fusion de différents essais de synthèse de PA 6T

La T_f de ces produits est bien en accord avec celle donnée dans la littérature ($T_f=370^\circ\text{C}$).

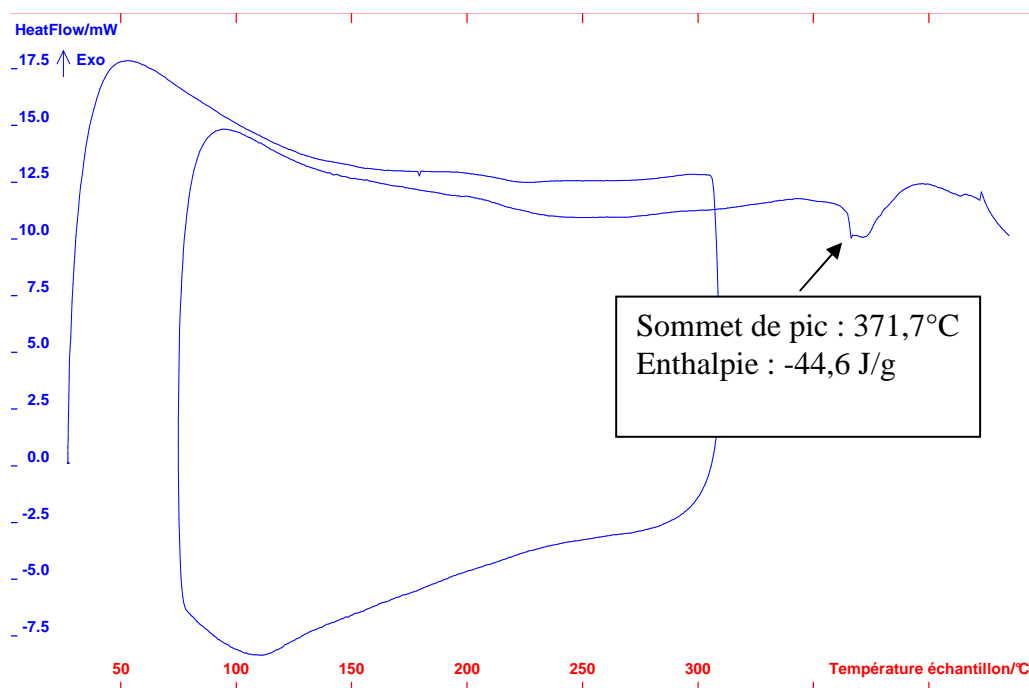


Figure III.8 : DSC de l'essai 1 de PA 6T

- Viscosités en solution

Le tableau III.7 présente les viscosités inhérentes obtenues à 30°C dans de l'acide sulfurique concentré.

	<i>Blanc</i>	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
Concentration (g/dl)	0	0,148	0,152	0,149	0,145
Temps d'écoulement moyen (sec)	61,9	64,3	63,6	64,0	63,5
Viscosité inhérente (dl/g)		0,26	0,18	0,22	0,18

Tableau III.7 : Viscosités en solution des PA 6T

Aucune différence notable ne peut être remarquée entre les deux premiers essais et les deux derniers. Donc, l'augmentation du temps de réaction de 2 h n'a pas de répercussion sur la viscosité inhérente.

Le brevet [72], dont est issue cette synthèse de PA 6T, indique une viscosité inhérente de 0,73 dl/g à 25 °C (les autres conditions expérimentales étant identiques), ce qui est très supérieur aux valeurs obtenues. Ainsi, les viscosités sont faibles, ce qui correspond à des polymères de faibles masses molaires.

- GPC

Les courbes de distribution des masses molaires (en équivalent PS) des quatre essais de PA 6T sont données sur la figure III.9.

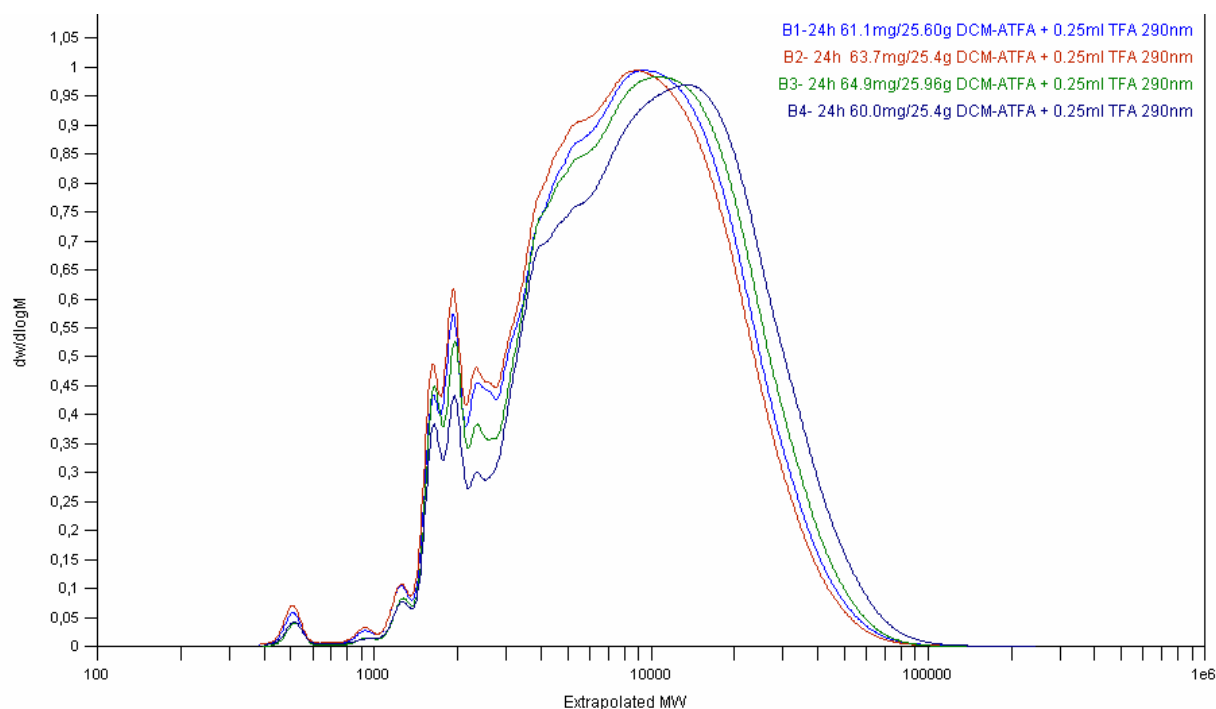


Figure III.9: Courbes de distribution des masses molaires (en équivalent PS)

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont les suivantes :

	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)
Essai 1	5250	11000
Essai 2	5000	10400
Essai 3	5700	11800
Essai 4	6150	13400

Tableau III.8 : Masses molaires moyennes en nombre et en poids (en équivalent PS, sans troncature)

Ces résultats montrent que les quatre échantillons présentent des masses molaires assez voisines. Les valeurs des masses de ceux issus des essais 3 et 4 sont toutefois un peu plus importantes que celles des deux autres, ce qui est en accord avec les conditions opératoires utilisées pour les synthétiser.

On notera également que ces masses molaires sont très inférieures à celles obtenues pour des grades standards de PA 66 (pour lesquels \overline{M}_n et \overline{M}_w sont respectivement de l'ordre de 20000 et 80000 g/mol en équivalent PS sans troncature).

- RMN

- *Expérience préliminaire*

Comme potentiellement il peut rester du sel 6T dans le PA 6T, il a été déterminé le pic du sel 6T dans D₂SO₄. Dans ce but, un mélange de PA 66 et de sel 6T a été réalisé (0,025 g de PA 66 et 0,005 g de sel 6T dans 1 ml de D₂SO₄). Il faut noter que le sel n'est pas totalement soluble. Le spectre résultant est donné en figure III.10.

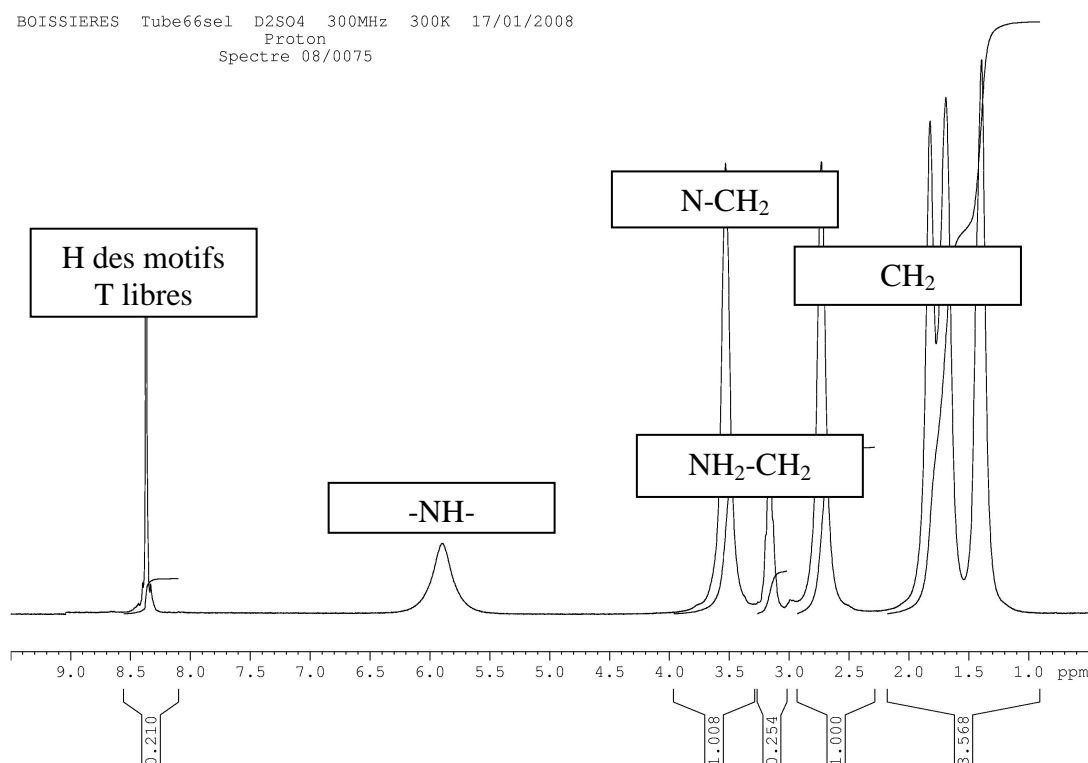


Figure III.10: Spectre RMN du mélange du PA 66 et du sel 6T

Le signal des motifs T libres sort ainsi à 8,4 ppm environ. Les CH₂ liés à des NH₂, qui proviennent de l'HMD sortent, quant à eux, à 3,2 ppm environ.

○ Spectre du PA 6T

Les spectres des différents essais sont semblables. Le spectre du PA 6T (essai 1) est donné en figure III.11.

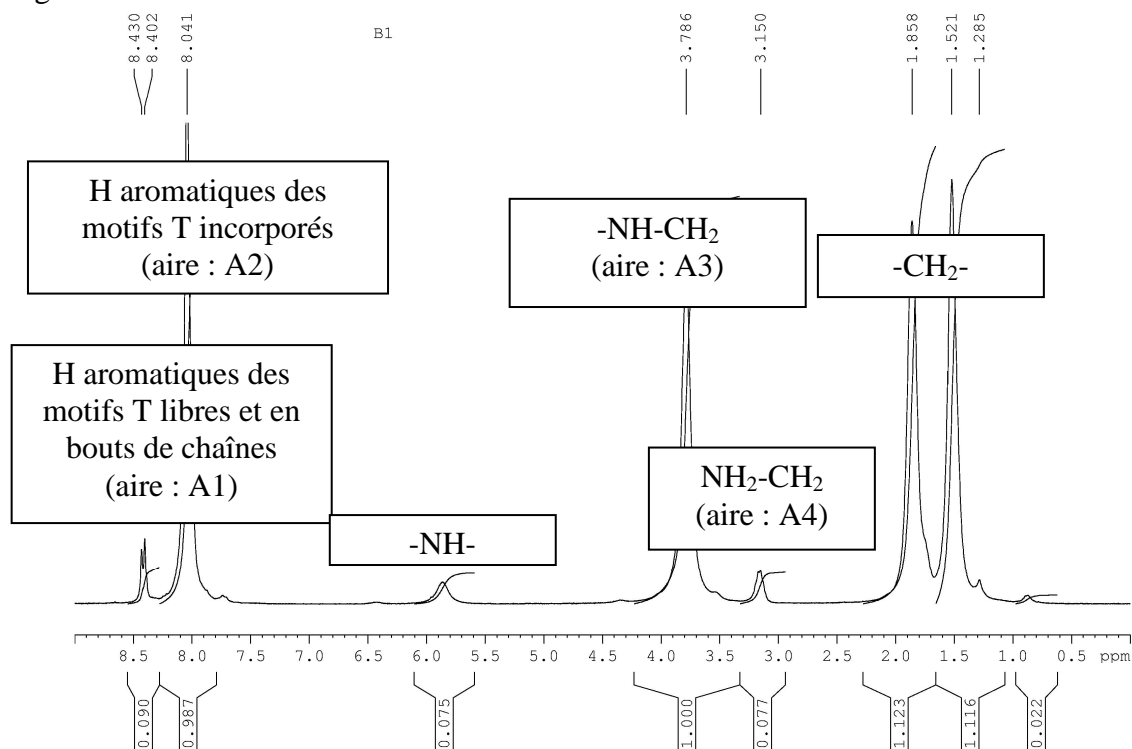


Figure III.11: Spectre RMN de l'essai 1 du PA 6T

Ainsi :

- Les fonctions amines en bouts de chaînes sortent à 3,15 ppm comme l'HMD libre (cf figure III.10),
- Le pic des motifs T incorporés semble être le pic à 8 ppm (ceci sera vérifié dans chapitre IV avec le copolymère 66/6T),
- Le massif de deux pics (8,4 ppm et 8,43 ppm) correspond aux H des motifs T libres et en bouts de chaînes.

Or, lors de l'ajout de sel 6T à du PA 6T, c'est le pic vers 8,4 ppm qui s'intensifie. Celui-ci correspond donc aux H aromatiques de l'acide téréphthalique n'ayant pas réagi. Par déduction, le pic vers 8,43 ppm correspond aux H en bouts de chaînes.

La figure III.12 permet de repérer facilement les hydrogènes des différents motifs T en question :

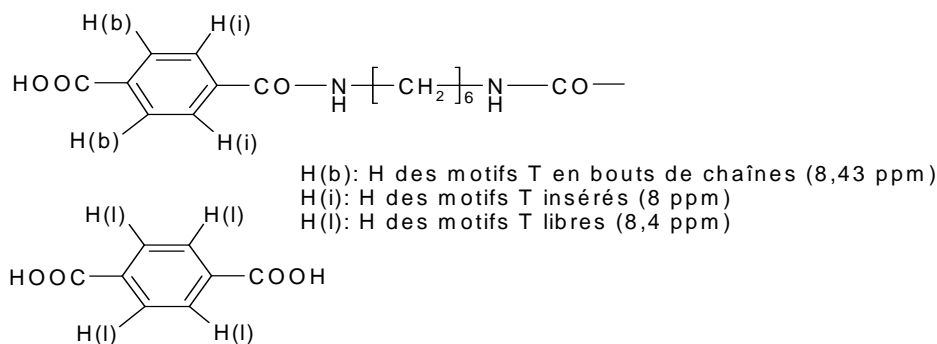


Figure III.12 : Les différents hydrogènes aromatiques

A partir des spectres RMN, la stœchiométrie a été déterminée en calculant le rapport des aires des pics correspondants à l'AT (A1 et A2) sur les aires des pics correspondant à l'HMD (A3 et A4). Le tableau III.9 résume les résultats.

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
Stœchiométrie (A1+A2)/(A3+A4)*100 (pourcentage molaire)	99	102	102	103

Tableau III. 9: Stœchiométrie des essais de PA 6T

Ainsi, hormis pour l'essai 1, l'AT est en léger excès par rapport à l'HMD. Pourtant le sel de départ contient l'AT et l'HMD en proportion stœchiométrique (cf tableau III.4). La perte en hexaméthylène diamine qui est entraînée avec l'eau et qui est récupérée dans le piège à azote liquide explique ces résultats.

Le taux d'avancement de la réaction par rapport au motif T peut aussi être calculé pour chaque essai à partir de la relation:

$$\boxed{\text{Taux d'avancement} = \frac{T1 + T2}{T1 + T2 + T3}} \quad (\text{III.3})$$

Où :

- T1 est le nombre de moles des motifs T insérés dans la chaîne de PA par ses deux fonctions acides (déterminé à l'aide du pic à 8 ppm),
- T2 est le nombre de moles des motifs T insérés dans la chaîne du PA par une des deux fonctions acides (déterminé à l'aide du pic à 8,43 ppm),
- T3 est le nombre de moles des motifs T libres (déterminé à l'aide du pic à 8,4 ppm).

Les aires des pics correspondants à T2 et T3 sont obtenues par déconvolution du massif vers 8,4/8,43 ppm. De plus, est supposé que l'aire de H aromatiques incorporés (A2, pic à 8 ppm) est égale à la somme (III.4) ce qui permet de calculer T1 :

$$\boxed{A2 = 4 \times T1 + 2 \times T2} \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.10.

	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 4</i>
Taux d'avancement par rapport au motif T (pourcentage molaire)	95	94	98	98

Tableau III.10: Taux d'avancement de la réaction par rapport au motif T

D'après ces résultats, le taux d'avancement augmente bien avec le temps de réaction.

II.3. Conclusion

Le PA 6T se dégradant thermiquement avant la fusion ne peut être synthétisé en phase fondue. Ainsi, sa synthèse se réalise par voie interfaciale, en solution, en phase solide ou en phase fondue en présence d'un plastifiant. L'introduction d'un cycle aromatique résulte en de meilleures propriétés thermiques que celles du PA 66. Le poly(hexaméthylène téréphtalamide) est utilisé pour la synthèse de microcapsules, de fibres et de films.

Le PA 6T synthétisé au laboratoire en phase solide possède une T_f de 371-375°C (littérature : 370°C), une faible masse molaire (masse molaire moyenne en nombre 5000/6000 g/mol en équivalent PS sans troncature) qui est confirmée par la mesure de la viscosité en solution. Sa synthèse nous a permis de distinguer trois pics :

- Le pic des H aromatiques insérés dans la chaîne (8 ppm),
- Le pic des H aromatiques des motifs T libres (non insérés) (8,4 ppm),
- Le pic des H aromatiques en bouts de chaînes (8,43 ppm).

L'analyse du PA 6T servira de base à celle du PA 66/6T synthétisé par ajout de sel 6T à du PA 66 en extrusion. Ceci sera présenté dans les chapitres IV et V.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE PA 66/6T PAR AJOUT DE SEL 6T A DU PA 66 PAR EXTRUSION – MISE AU POINT DU PROCÉDE

I. Réactions au sein de l'extrudeuse	84
I.1. Transamidification	84
I.1.1. Réaction potentielle entre le PA 66 et le PA 6T: amidolyse	85
I.1.2. Réaction potentielle entre le PA 66 et les monomères du sel 6T	85
I.1.3. Conclusion	86
I.2. Polycondensation	86
II. Mise au point du procédé d'extrusion	87
II.1. Etat de l'art : extrusion de sels nylon	87
II.2. Séchage des réactifs	87
II.3. Mise au point de la configuration de l'extrudeuse	88
II.3.1. Events de dégazage et lignes de vide	88
II.3.2. Choix du profil de vis	88
II.3.3. Configurations envisagées	89
II.4. Mise au point du profil de température	91
II.5. Vitesse de rotation des vis	92
III. Validation de l'expérience, suivi de la réaction et co-produits	92
III.1. Validation de l'expérience	92
III.2. Suivi de la réaction	92
III.2.1. Expérience sur le spectromètre 300 MHz	93
III.2.2. Expérience sur le spectromètre 500 MHz	96
III.3. Analyses des co-produits	97
III.3.1. Analyses des composés recueillis dans les pièges	97
III.3.2. Analyses du composé recueilli sur le filtre de la seconde ligne de vide	98
IV. Conclusion	100

Le but de ce chapitre est de présenter notamment la mise au point du procédé de synthèse et de suivi de la réaction. Pour ce faire, ce chapitre comporte cinq parties exposant :

- les réactions se déroulant au sein de l'extrudeuse lors de l'ajout du sel 6T à du PA 66,
- la mise au point du procédé d'extrusion en adéquation avec les réactions attendues,
- la validation de l'expérience,
- la méthode choisie pour suivre l'avancement de la réaction,
- l'analyse des produits récupérés dans les lignes de vide.

Les résultats sur les PA 66/6T synthétisés par extrusion seront, quant à eux, présentés dans le chapitre V.

I. Réactions au sein de l'extrudeuse

Dans le cadre de l'étude du procédé de fabrication en continu du PA 66/6T, du sel 6T est ajouté dans une extrudeuse à du PA 66 en milieu fondu. Le schéma global de la réaction est fourni en figure IV.1.

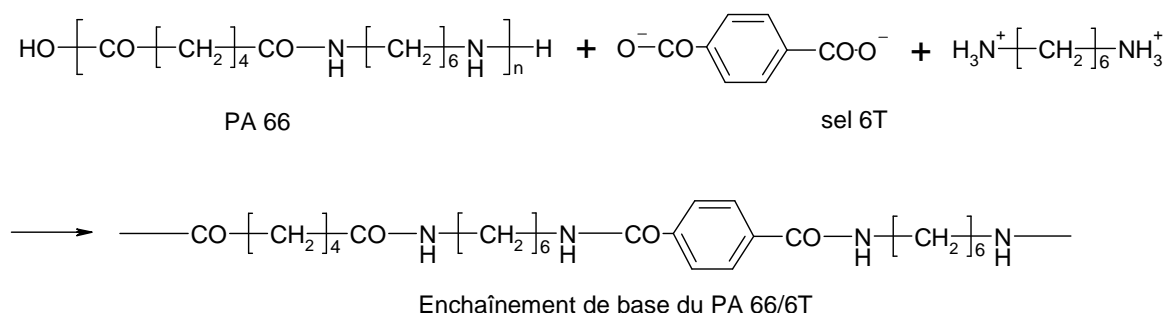


Figure IV.1 : Schéma réactionnel global entre le PA 66 et le sel 6T

Deux réactions sont en compétition :

- la transamidification qui provoque la scission des chaînes du PA 66 par des oligomères de PA 6T ou les monomères du sel 6T selon la réactivité des monomères ajoutés,
- la polycondensation entre les fonctions amines et acides.

Il faut ainsi déterminer les conditions opératoires pour lesquelles la synthèse de fonctions amides est favorisée au détriment de la transamidification.

I.1. Transamidification

Aucune référence faisant mention de la réaction entre le sel 6T ou le PA 6T et le PA 66 n'a été trouvée à ce jour. Nous nous baserons donc sur des réactions similaires afin de déterminer les conditions qui favorisent la transamidification qui se compose de trois réactions :

- l'amidolyse, qui est la réaction entre deux amides,
- l'acidolyse, qui est la réaction entre un acide et un amide,
- l'aminolyse, qui est la réaction entre une amine et un amide,

Bien que cet ensemble de réactions soit étudié depuis les années 1940, les différents mécanismes restent encore inconnus.

Si les monomères du sel sont tels que la réaction entre eux est prépondérante par rapport aux autres réactions ce qui est peu probable, alors des oligomères de PA 6T seront formés dans un premier temps. Ces derniers réagiront par la suite avec le PA 66.

I.1.1. Réaction potentielle entre le PA 66 et le PA 6T: amidolyse

Ayers [84] a travaillé sur des mélanges à l'état fondu du PA 66 et du PA 610 à 290 °C dans des tubes à essais sous azote et sans agitation. Une analyse chromatographique a montré que plus le temps de réaction est grand, plus le polymère tend à être statistique.

La référence [85] présente aussi des résultats sur la réaction entre deux PA en milieu fondu.

Ainsi, dans notre cas, la réaction qui s'effectuerait entre le PA 66 et le PA 6T serait, en admettant les résultats précédents:

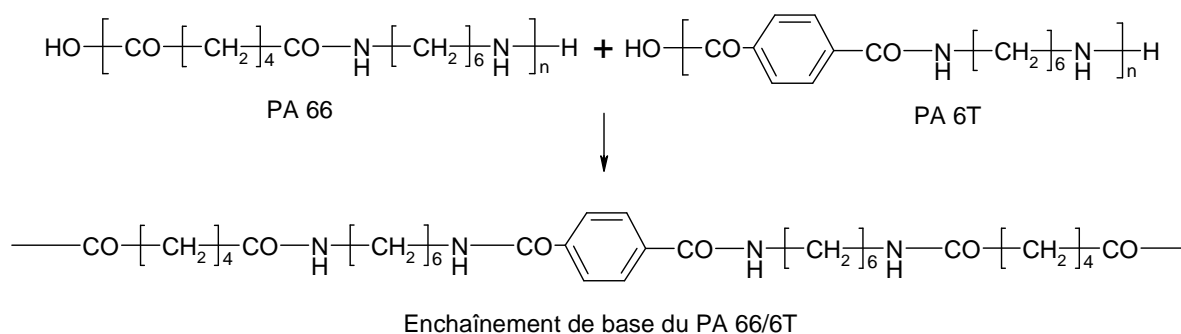


Figure IV.2: Réaction potentielle entre le PA 66 et le PA 6T : formation d'un polymère statistique

Néanmoins, la quasi majorité des auteurs ([86], [87] par exemple) ayant travaillé sur le sujet ont démontré qu'il n'existait pas de réactions directes entre les fonctions amides, la réaction se faisant selon eux, après hydrolyse partielle des fonctions amides, entre des fonctions amides et les fonctions amines et carboxyliques résultantes. Ces deux réactions portent les noms respectifs d'aminolyse et d'acidolyse. Autrement dit, si on admet ces conclusions, la réaction entre les oligomères du PA 6T et le PA 66 ne se produit pas contrairement à celle entre le PA 66 et les monomères du sel 6T.

I.1.2. Réaction potentielle entre le PA 66 et les monomères du sel 6T

Ogata [88] a étudié la réaction entre un PA et des amines et des acides. Pour ce faire, il a travaillé sur des mélanges de N-hexylstéaramide et d'acide butyrique ou de butyl amine, entres autres. La réaction dure quelques heures et la température de synthèse est de l'ordre de 200-250°C. Selon lui, les réactions qui se produisent sont les suivantes :

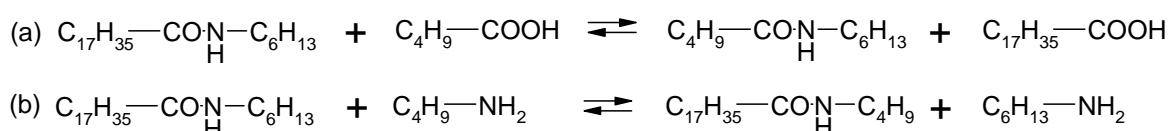


Figure IV.3: Acidolyse (a) et aminolyse (b) du N-hexylstéaramide

Des résultats analogues ont été obtenus par Korshak, Raffikov et Zamiatina [89].

En se basant sur les résultats des références précédentes, on peut s'attendre, dans notre cas, aux réactions suivantes:

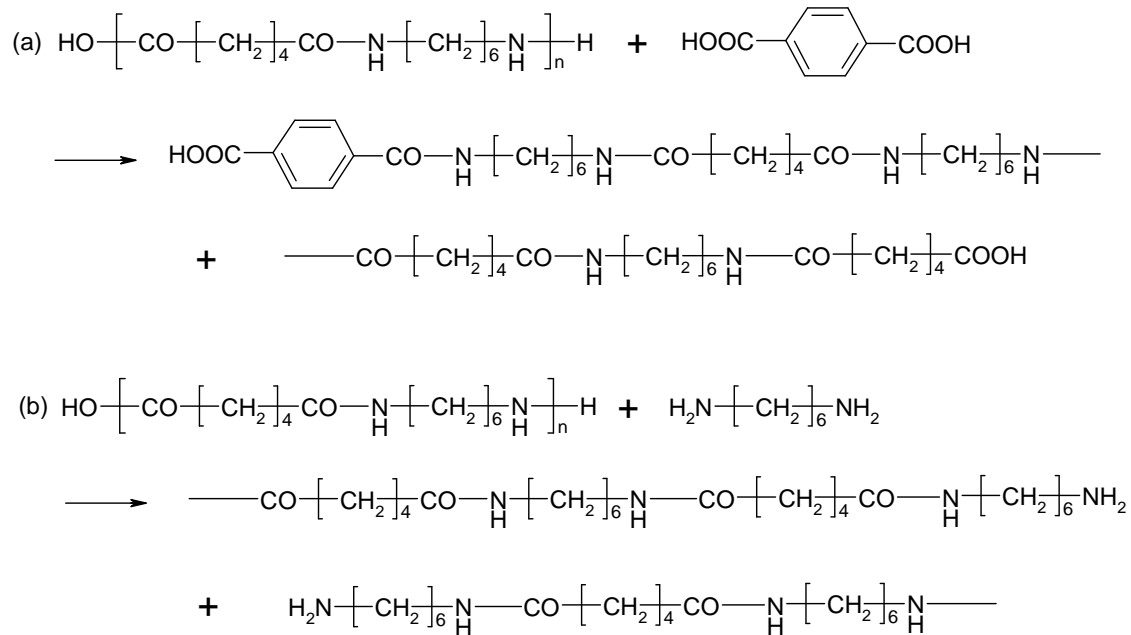


Figure IV.4: Acidolyse (a) et aminolyse (b) du PA 66

I.1.3. Conclusion

Lors de l'extrusion en milieu fondu du sel 6T et du PA 66, il semble probable que tout d'abord des réactions d'aminolyse et d'acidolyse aient lieu. Ainsi, les chaînes de PA 66 sont sûrement coupées par les monomères du sel 6T. Néanmoins, ces réactions permettent l'insertion de motifs aromatiques dans la chaîne du PA 66. Pour augmenter la longueur des chaînes, il est nécessaire de favoriser la polycondensation entre les fonctions amines et acides.

I.2. Polycondensation

L'équilibre de polycondensation entre les fonctions amines et acides est représenté sur la figure IV.5.

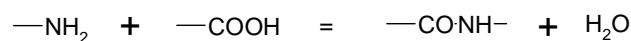


Figure IV.5: Equilibre de polycondensation entre fonction amine et fonction acide

De fait, pour que la polycondensation soit favorisée par rapport à la transamidification, il est nécessaire d'évacuer au maximum l'eau produite lors de la réaction et que les produits (PA 66 et sel 6T) contiennent le minimum d'eau. Ces deux conditions seront à prendre en compte lors de la mise au point du procédé d'extrusion.

II. Mise au point du procédé d'extrusion

La mise au point du procédé comprend la détermination :

- du procédé de séchage des réactifs,
- de la configuration de l'extrudeuse,
- du profil de température,
- de la vitesse de rotation des vis.

II.1. Etat de l'art : extrusion de sels nylon

Quelques brevets font référence à l'extrusion de sels nylons. Citons par exemple le brevet de BP [90] et le brevet de DuPont [91]. Le sel de la triméthylhexaméthylène diamine et de l'acide téréphtalique d'une part (BP), et celui de l'hexaméthylène diamine, de la 1,5-diamino-2-méthylpentane et de l'acide téréphtalique d'autre part (DuPont) sont ajoutés à la trémie de l'extrudeuse sans ajout d'un PA contrairement à notre cas. Les PA synthétisés sont à chaque fois des prépolymères.

Les différents choix techniques de notre projet se sont basés, en partie, sur ces brevets comme mentionné dans les prochains paragraphes.

II.2. Séchage des réactifs

Le PA 66 et le sel 6T ont été séchés de telle façon qu'ils contiennent le minimum d'eau et qu'ils ne soient pas dégradés.

Le sel a été au préalable broyé de telle sorte qu'une poudre pulvérulente soit obtenue. Le séchage du sel 6T a été réalisé sous vide à 90°C pendant une trentaine d'heures dans une étuve. Un séchage plus long ou à plus forte température n'a pas permis d'atteindre des teneurs en eau inférieures.

Etant donné les quantités utilisées, les granulés de PA 66 ont été séchés directement dans un sécheur à air présenté dans le chapitre II à 110°C pendant une trentaine d'heures. Le PA séché est un peu collant et faiblement coloré, ce qui, comme l'a montré l'analyse correspondante par RMN, n'altère en rien la qualité du produit. Cependant, étant donné l'aspect du produit, des conditions de séchage plus sévères n'ont pas été employées.

Le tableau IV.1 présente les teneurs résiduelles en eau dans ces produits après séchage.

	<i>Conditions de séchage</i>	<i>Détermination de la teneur en eau résiduelle</i>	<i>Echantillons</i>	<i>Teneur en eau (ppm)</i>
Sel 6T (poudre pulvérulente)	90°C sous vide pendant 30 h	Gravimétrie (3 h, 110°C, P _{atm})	07JFE2009 07JFE2012	≤1000
PA 66 (granulés)	110°C sous air pendant 30 h (PA jaune et un peu collant)	Karl-Fischer	07JFE2010 07JFE2011 07JFE2025 07JFE2026	500 700 850 700

Tableau IV.1 : Dosages de l'eau résiduelle dans le PA 66 et le sel 6T

II.3. Mise au point de la configuration de l'extrudeuse

II.3.1. *Evénements de dégazage et lignes de vide*

Un premier choix a consisté à déterminer le nombre d'événements de dégazage, ainsi que le nombre de pompes à utiliser qui seront connectées à ces événements. Il apparaît que l'utilisation de plusieurs événements [92] ou d'événements possédant une large ouverture [93] soit propice à une meilleure dévolatilisation. Dans le cas où chaque événement est connecté à une pompe différente, il est possible, pour arriver à un degré de séparation donné, d'utiliser une répartition optimale des niveaux de vide des différentes pompes afin de réduire les capacités de pompages nécessaires [94]. Il sera également nécessaire d'utiliser des formes d'événements adaptées ([95] et [96]) qui permettront de prévenir d'éventuelles remontées de polymère, dues à leur nature viscoélastique, ou à la formation de mousse.

Dans notre cas, puisque du sel est ajouté au PA, la quantité d'eau formée est importante. De fait, il a été décidé de mettre deux événements de dégazage sur l'extrudeuse. Ils feront partie de deux lignes de vide indépendantes. De surcroît, l'événement le plus proche de la trémie sera à un niveau de vide moins important que le second, afin de limiter au maximum les remontées dans celui-là. Ceci en accord avec le brevet de Dupont [91].

Etant donné la quantité d'eau formée lors de la réaction, toute la tuyauterie reliant les événements de l'extrudeuse aux pompes doit présenter un diamètre interne minimal de 20 mm afin d'éviter tout bouchon sur les lignes.

Pour la même raison, des pièges à azote liquide sont placés entre l'événement de dévolatilisation et la pompe pour récupérer les produits dévolatilisés.

Il est aussi nécessaire d'utiliser des pompes qui présentent des forts débits d'évacuation sur une large gamme de pression. Dans le cas où toute l'eau ne serait pas retenue dans les pièges à azote liquide, l'utilisation de pompes non sèches a été écartée au profit de pompes sèches à pistons (cf chapitre II § II.3).

Comme il a été remarqué que la quantité de particules solides aspirées par les pompes est importante, il a été décidé d'ajouter des filtres avant ces dernières afin de les protéger.

II.3.2. *Choix du profil de vis*

Afin d'augmenter le temps de réaction entre le sel 6T et le PA 66, l'alimentation de ces derniers s'effectue à la trémie située à l'entrée de l'extrudeuse (zone 1). Le profil de vis comprend les différentes zones suivantes (cf figure IV.6 et IV.7) :

- zone 1 : zone qui permet de convoyer le plus rapidement possible le PA 66 et le sel vers la zone de fusion. De fait, les éléments de vis utilisés sont à pas longs.
- zone 2 : zone de fusion qui permet de fondre le sel et le PA. Pour ce faire, cette zone comprend, un élément de mélange et un élément à pas inverse.
- zones 3 à zone 8 : zones de réactions avec ou sans extraction d'eau.

Dans le cas où il y a extraction d'eau, il convient d'assurer l'étanchéité de la zone sous vide par l'utilisation d'éléments à pas inverses qui créeront des bouchons de polymère à chacune de ses extrémités, et de maintenir partiellement remplie cette zone sous vide, généralement par le biais d'éléments de transport. Les avis divergent au niveau de la longueur des pas de vis à utiliser pour avoir le meilleur compromis surface/renouvellement de surface. L'utilisation d'éléments à pas longs qui favoriseront l'étalement de la matière est préconisée dans la référence [97], alors que dans la référence [98] est démontrée une meilleure efficacité de la dévolatilisation avec des éléments à pas courts, au sein desquels la matière sera plus fréquemment renouvelée. Dans notre cas, il a été décidé d'utiliser des pas longs au niveau des zones de dévolatilisation.

- zone 9 : zone de montée en pression avant la filière. Des expériences préliminaires ont démontré l'utilité de mettre un élément à pas inverse dans cette zone afin d'augmenter le taux d'avancement de la réaction entre le sel 6T et le PA 66. En effet, l'ajout d'un pas inverse permet l'augmentation du temps de séjour au sein de l'extrudeuse et ainsi de renforcer l'effet bouchon à la filière ce qui facilitera d'autant l'évacuation de l'eau dans l'évent placé en amont de cette zone.
- zones 10 à 12 : filière annulaire.

De plus, une étude préliminaire a démontré l'impossibilité de mettre un pas inverse de longueur supérieure à 25 mm. En effet, dans le cas contraire, le bouchon créé empêche l'avancée du polymère fondu, ce qui provoque une augmentation de la pression et/ou une remontée dans l'évent en amont du bouchon.

De même, il est impossible de travailler avec une distance inférieure à 20 mm entre deux pas inverses sans dévolatilisation. Sinon, des fuites se produisent entre les fourreaux de la section concernée, ce qui est dû à une trop forte pression au sein de celle-ci.

En prenant en compte l'ensemble de ces renseignements, deux configurations ont été envisagées.

II.3.3. Configurations envisagées

A partir de là, il peut être étudié :

- soit une configuration dans laquelle, après la zone de fusion, il existe une section où se produit la réaction avec dévolatilisation,
- soit une configuration dans laquelle, après la zone de fusion, il existe une section où se produit la réaction sans dévolatilisation.

Ces deux configurations sont présentées en détail ci-après.

• Première configuration

Cette configuration permet de déplacer l'équilibre thermodynamique vers la synthèse de PA à hautes masses molaires dès la zone de fusion. Néanmoins, elle favorise le départ d'HMD avec l'eau. Une configuration similaire a été proposée par la société DuPont [91] lors de l'extrusion de sel nylon.

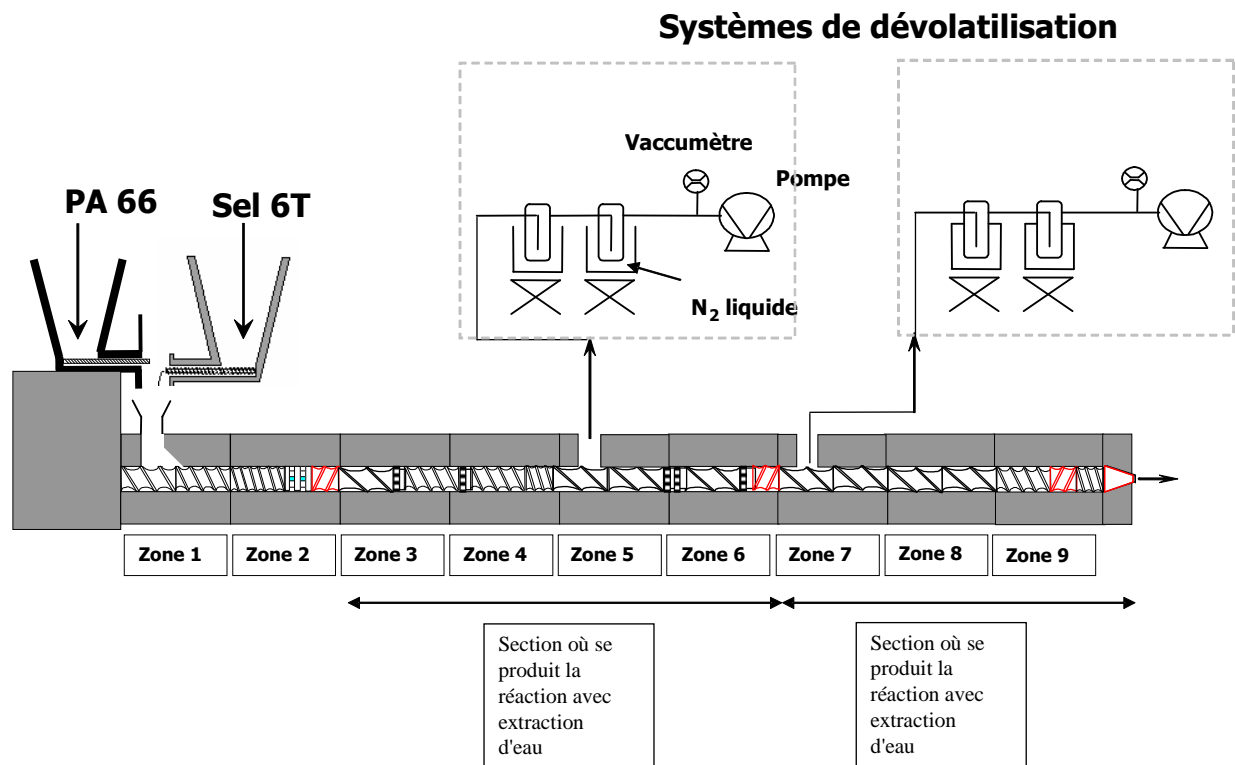


Figure IV.6 : Première configuration : extraction d'eau dès la zone de fusion.

- Deuxième configuration

Contrairement à la précédente, cette configuration ne favorise pas le départ d'HMD avec l'eau dès la zone de fusion. En effet, après cette dernière, il existe une section où se produit la réaction sans extraction. Autrement dit, cette section est comprise entre deux éléments à pas inverses.

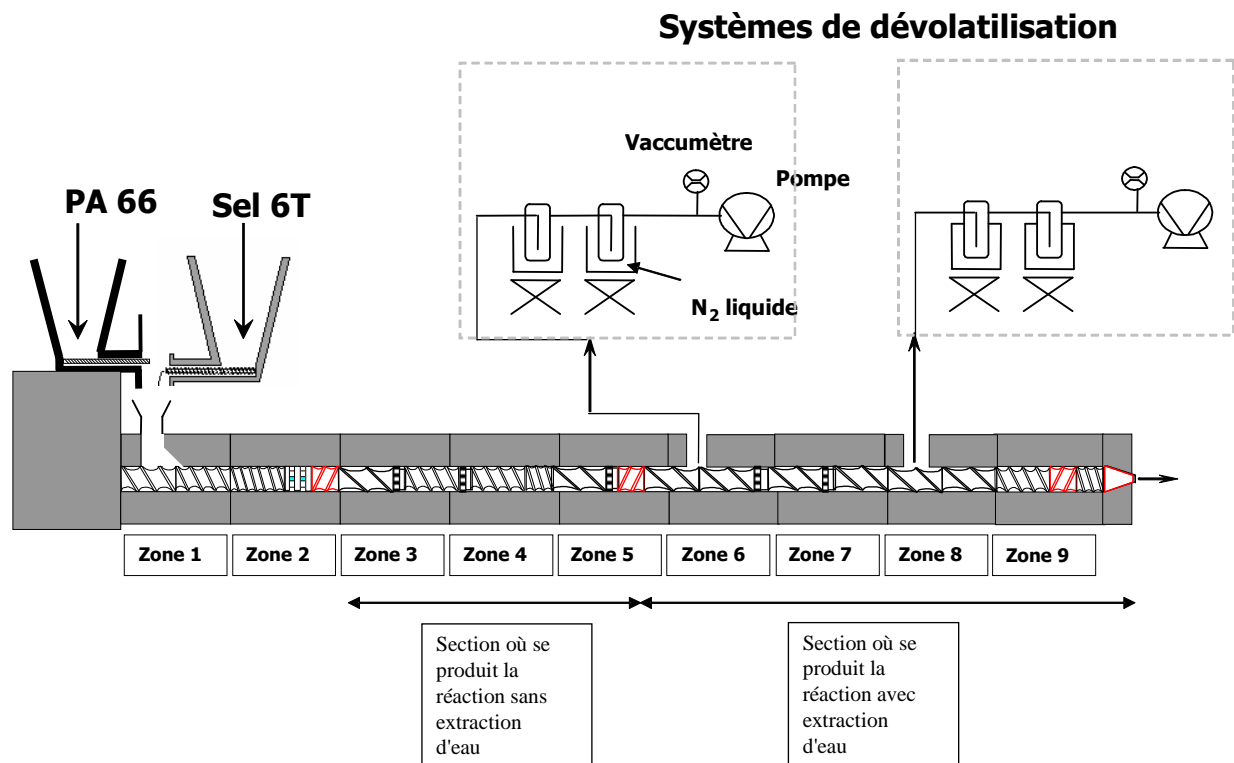


Figure IV.7: Deuxième configuration : section d'extrudeuse sans extraction d'eau juste après la zone de fusion

Une configuration analogue est présentée par la société BP [90] lors de l'extrusion de sel nylon. Il a été choisi d'étudier cette configuration vu les problèmes récurrents dus au départ prématuré de l'HMD.

II.4. Mise au point du profil de température

Afin que le taux d'avancement de la réaction soit important, il est nécessaire de travailler en milieu fondu. Or, le PA 66 fond à 265°C environ et le sel 6T à 285°C (cf chapitre III § I). Dès lors, la température matière au sein de l'extrudeuse doit être au minimum à 285°C.

Lorsque la température en consigne est de 270°C sur l'ensemble de l'extrudeuse, la température matière est aux alentours de 300°C. Il a donc été choisi, sauf mention contraire, de travailler à une température de consigne de 270°C.

Il faut noter que la zone 1 ne sera jamais chauffée directement par une résistance chauffante. En effet, dans le cas contraire, comme le souligne la référence [33], la vapeur d'eau résultante de la réaction empêcherait le convoyage normal vers la zone de fusion (zone 2) des granulés. L'augmentation de température de la zone 1 sera uniquement due à l'apport d'énergie provenant de la zone 2.

Enfin, une première approche a permis de démontrer l'intérêt de mettre la filière (zone 10 à zone 12) à 240°C afin d'augmenter le taux d'avancement de la réaction. En effet, l'augmentation résultante de l'effet bouchon à la filière entraîne une dévolatilisation plus importante de l'eau par l'événement en amont de la filière. Le brevet de BP [90] propose aussi de mettre en consigne une température plus faible à la filière par rapport au reste de l'extrudeuse.

II.5. Vitesse de rotation des vis

Afin de tendre vers une réaction totale, la vitesse de rotation des vis a été fixée à 675 rpm, qui est la valeur maximale en continu acceptée par l'extrudeuse employée. En effet, plus la vitesse est importante, plus le cisaillement et le renouvellement de l'aire entre la phase fondue et le ciel gazeux sont importants. En outre, il faut noter que la valeur du temps de séjour dépend peu de la vitesse de vis.

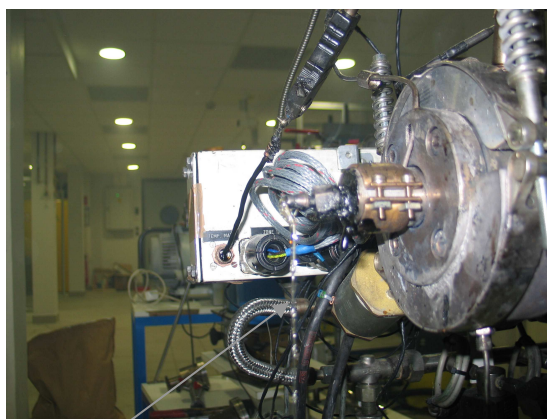
III. Validation de l'expérience, suivi de la réaction et co-produits

III.1. Validation de l'expérience

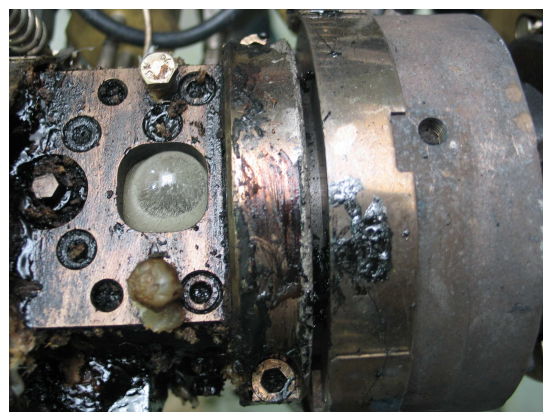
Pour que l'expérience soit validée, il faut qu'elle réponde à deux critères :

- le jonc à la filière doit être continu. En effet, lorsque toute l'eau n'est pas évacuée par les événements, le jonc sort à la filière par intermittences comme cela est visible sur la photographie IV.1.
- les événements ne doivent pas être bouchés. Vu la dépression créée par les pompes, si le polymère est trop fluide, il tend à remonter dans les événements (cf photographie IV.2).

Pour éviter ceci, il est nécessaire d'ajouter progressivement le sel à l'extrudeuse (par pas de 2 mol% par exemple) et de ne pas monter au dessus d'un taux de sel de 15/16 mol% par rapport à l'ensemble {sel 6T et polyamide 66}.



Jonc non continu de polymère



Photographies IV.1 et IV.2: jonc non continu à la filière et remontée dans un événement de dégageage

III.2. Suivi de la réaction

Notre but est d'insérer le maximum de motifs 6T dans le PA 66 tels que les taux de motifs monomères résiduels soient minimums. Comme l'HMD est très volatile, nous nous baserons uniquement sur le taux résiduel de motif téréphtalique. Ce suivi de la réaction a été rendu possible grâce à des analyses par RMN proton réalisées, comme pour le PA 6T, dans D₂SO₄.

III.2.1. Expérience sur le spectromètre 300 MHz

Les échantillons utilisés pour l'analyse par RMN sont obtenus en dissolvant 0,025 g de PA dans 1 ml de D₂SO₄. Les échantillons sont solubles au bout d'une dizaine d'heures.

Sur la figure IV.8, sont bien retrouvés les pics à :

- 8 ppm correspondant au pic des H des motifs T insérés dans la chaîne du PA,
- 8,4 ppm correspondant au pic des H des motifs T libres,
- 8,43 ppm correspondant au pic des H des motifs T en bouts de chaînes.

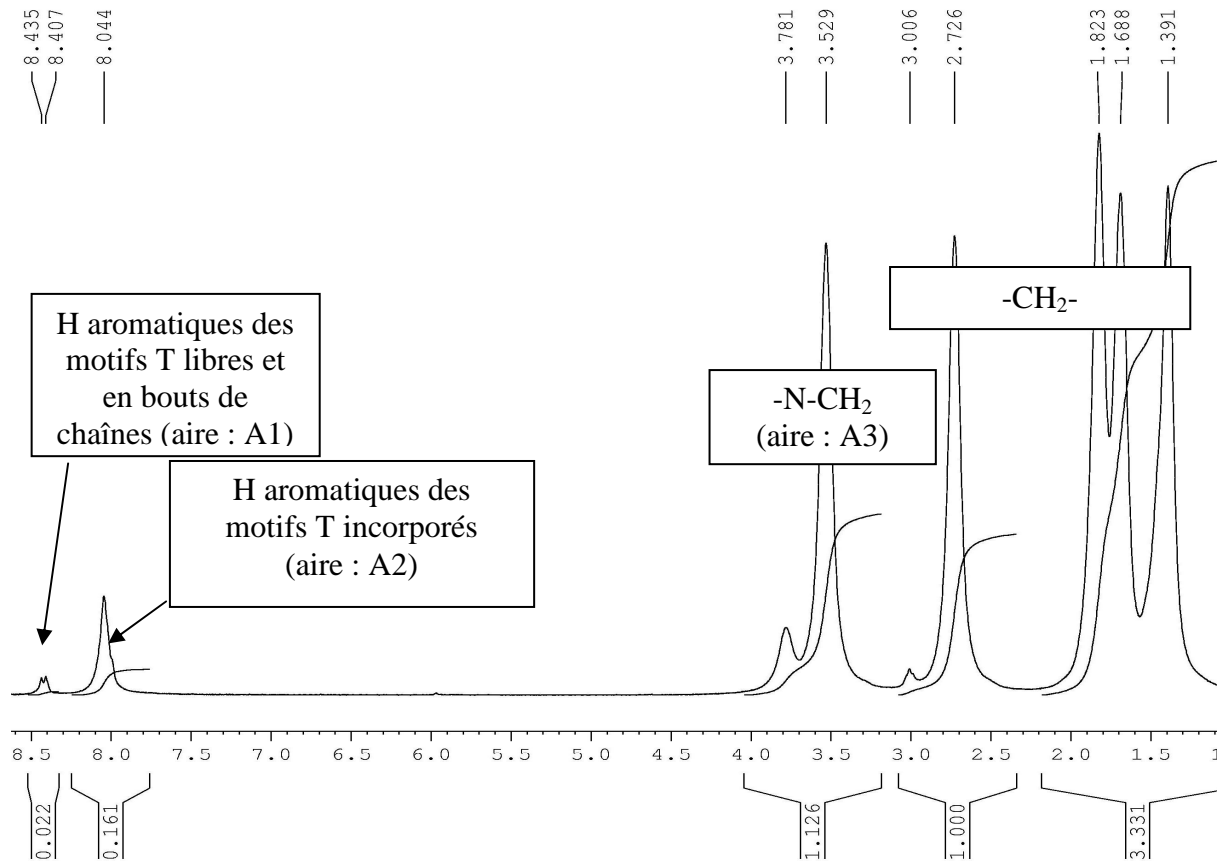


Figure IV.8: Spectre RMN d'un échantillon de PA 66/6T synthétisé par extrusion

- Calcul en ne tenant pas compte des motifs T en bouts de chaînes (Méthode 1)

Dans ce cas, le massif vers 8,4 ppm est supposé correspondre uniquement à des motifs T libres.

A partir de chaque spectre, deux grandeurs ont été calculées :

- **Le taux d'avancement par rapport au motif T**, défini en première approximation comme le rapport :

$$\text{Taux d'avancement de la réaction} = \frac{A2}{A2+A1} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

- **Le taux de motifs 6T insérés par rapport aux motifs 66 et 6T**, défini selon l'équation (2) :

$$\boxed{\text{Taux de motifs 6T insérés} = \frac{A2}{A3} \times 100} \quad (\text{IV.2})$$

- Calcul en tenant compte des motifs T en bouts de chaînes (Méthode 2)

En réalisant une déconvolution du massif vers 8,4 ppm sur les spectres de RMN obtenus sur le PA 66/6T, il peut être déterminé l'aire du pic correspondant aux motifs T libres (pic à 8,4 ppm environ) (T3) et l'aire du pic correspondant aux motifs T en bouts de chaînes (pic à 8,43 ppm environ) (T2) (cf figure IV.9). Dès lors, il peut être calculé des taux moins approximatifs d'avancement et d'insertion du motif 6T en tenant compte des motifs T en bouts de chaînes. Comme dans le cas du PA 6T, le taux d'avancement de la réaction par rapport au motif T peut aussi être calculé pour chaque essai à partir de la relation:

$$\boxed{\text{Taux d'avancement} = \frac{T1 + T2}{T1 + T2 + T3}} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

- T1 est le nombre de moles des motifs T insérés dans la chaîne de PA par ses deux fonctions acides (déterminé à l'aide du pic à 8 ppm),
- T2 est le nombre de moles des motifs T insérés dans la chaîne du PA par une des deux fonctions acides (déterminé à l'aide du pic à 8,43 ppm),
- T3 est le nombre de moles des motifs T libres (déterminé à l'aide du pic à 8,4 ppm).

Les aires des pics correspondants à T2 et T3 sont obtenues par déconvolution du massif vers 8,4/8,43 ppm. De plus, est supposé que l'aire de H aromatiques incorporés (A2, pic à 8 ppm) est égale à la somme (IV.4) ce qui permet de déterminer T1 :

$$\boxed{A2 = 4 \times T1 + 2 \times T2} \quad (\text{IV.4})$$

$$\boxed{\text{Taux de motifs 6T insérés} = \frac{4(T1 + T2)}{A3} \times 100} \quad (\text{IV.5})$$

De, plus il peut aussi calculé le nombre de moles de motifs T libres pour 100 moles de motifs amides selon la relation (IV.6)

$$\boxed{\text{Nombre de moles de motifs T libres pour 100 moles de motifs amides} = \frac{T3}{A3} \times 100} \quad (\text{IV.6})$$

Sauf mention contraire, tous les taux ont été calculés selon la méthode 1 étant donné que les déconvolutions n'ont pu être réalisées sur un nombre non négligeable d'échantillons à cause du manque de clarté des spectres.

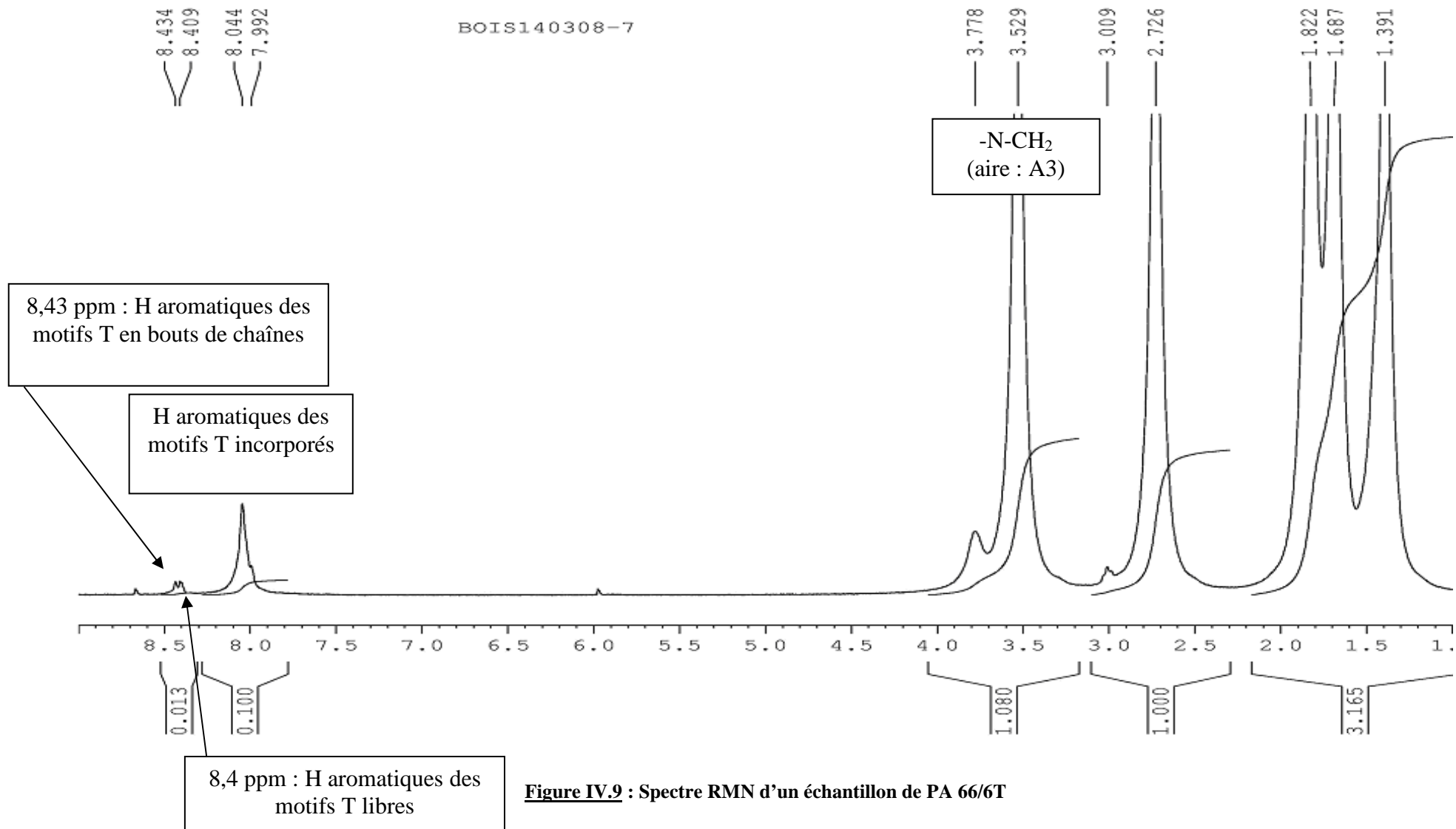


Figure IV.9 : Spectre RMN d'un échantillon de PA 66/6T

III.2.2. Expérience sur le spectromètre 500 MHz

Afin de vérifier le fait que les motifs T en bouts de chaînes se trouvent vers 8,43 ppm et les motifs T libres vers 8,4 ppm, une analyse par RMN d'un échantillon de PA 66/6T a été réalisée au CRTL sur un spectromètre 500 MHz pour améliorer la résolution (cf figure IV.10). Pour ce faire, 10 mg de PA ont été dissous pendant 1 h aux ultrasons dans 0,6 ml de D₂SO₄.

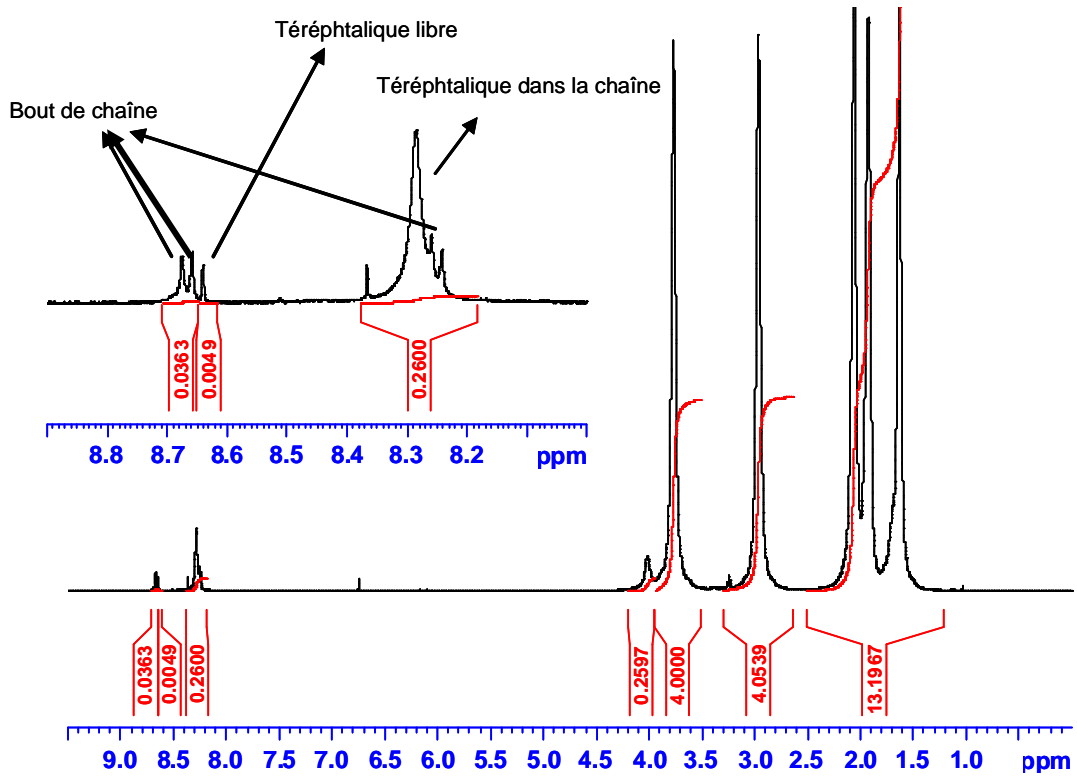


Figure IV.10 : Spectre RMN d'un échantillon de PA 66/6T synthétisé par extrusion

Comme la concentration est différente, les déplacements chimiques sont différents par rapport aux expériences précédentes. Néanmoins, l'ordre de sortie des pics est le même (cf figure IV.9). De plus, les T en bouts de chaînes sortent en réalité sous forme de doublets et non sous la forme de singulets.

III.3. Analyses des co-produits

Pour toutes les expériences réalisées, deux types de co-produits ont été récupérés :

- Ceux récupérés dans les pièges à azote liquide,
- Ceux récupérés sur les filtres à particules placées en amont des pompes à vide.

Ces produits sont identiques d'une expérience à l'autre. Ils sont présentés en détail dans les paragraphes suivants.

III.3.1. Analyses des composés recueillis dans les pièges

Le composé dévolatilisé dans la zone 6 (cf figure IV.7) est jaune clair, contrairement à celui de la zone 8 qui est orange voire brun. Ces deux composés présentent une forte odeur ammoniacale. En outre, le pH (déterminé à l'aide de papier pH) du liquide issu du premier événement est plus basique que le second (11,5/12 vs 9,5/10), ce qui prouve que la quasi-totalité de l'HMD en excès ou qui n'a pas réagi est évacuée dès le premier événement. Les analyses par RMN de ces composés ont été effectuées en les diluant de moitié en poids avec D₂O. Un spectre représentatif de tous les essais est donné en figure IV.11.

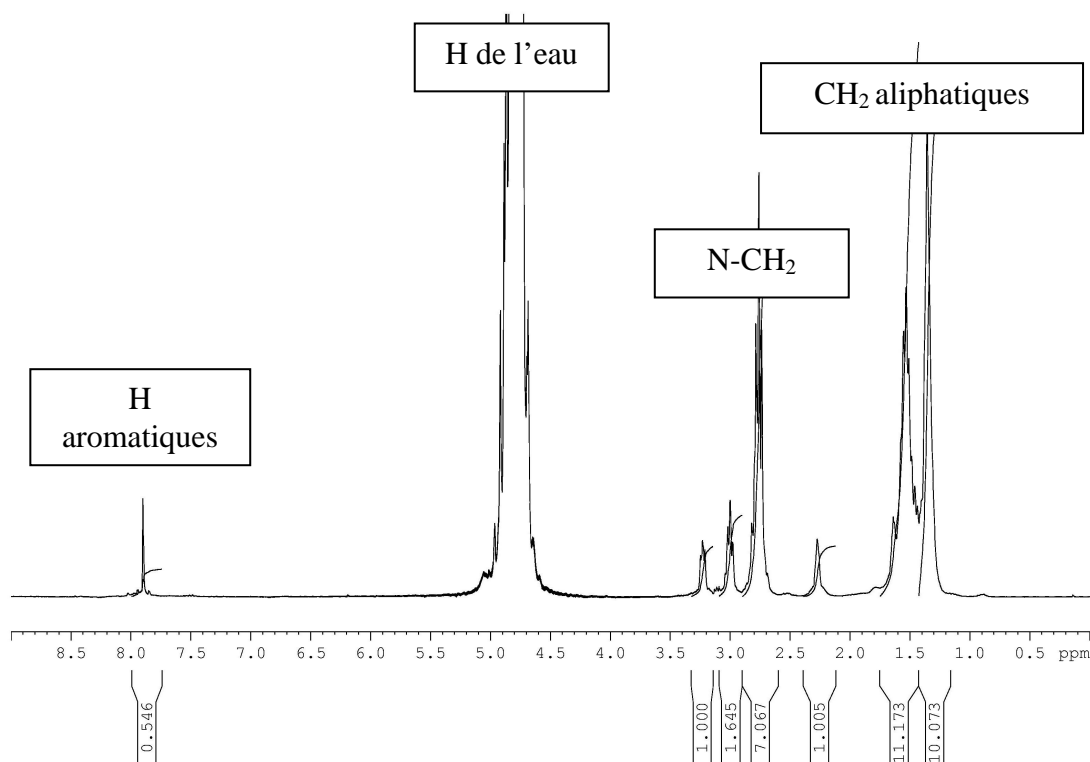


Figure IV.11 : Spectre RMN d'un composé récupéré

Afin de faciliter la comparaison, le spectre RMN de l'HMD diluée dans H₂O (0,596 wt% en HMD), déjà fourni dans le chapitre III, est redonné en figure IV.12.

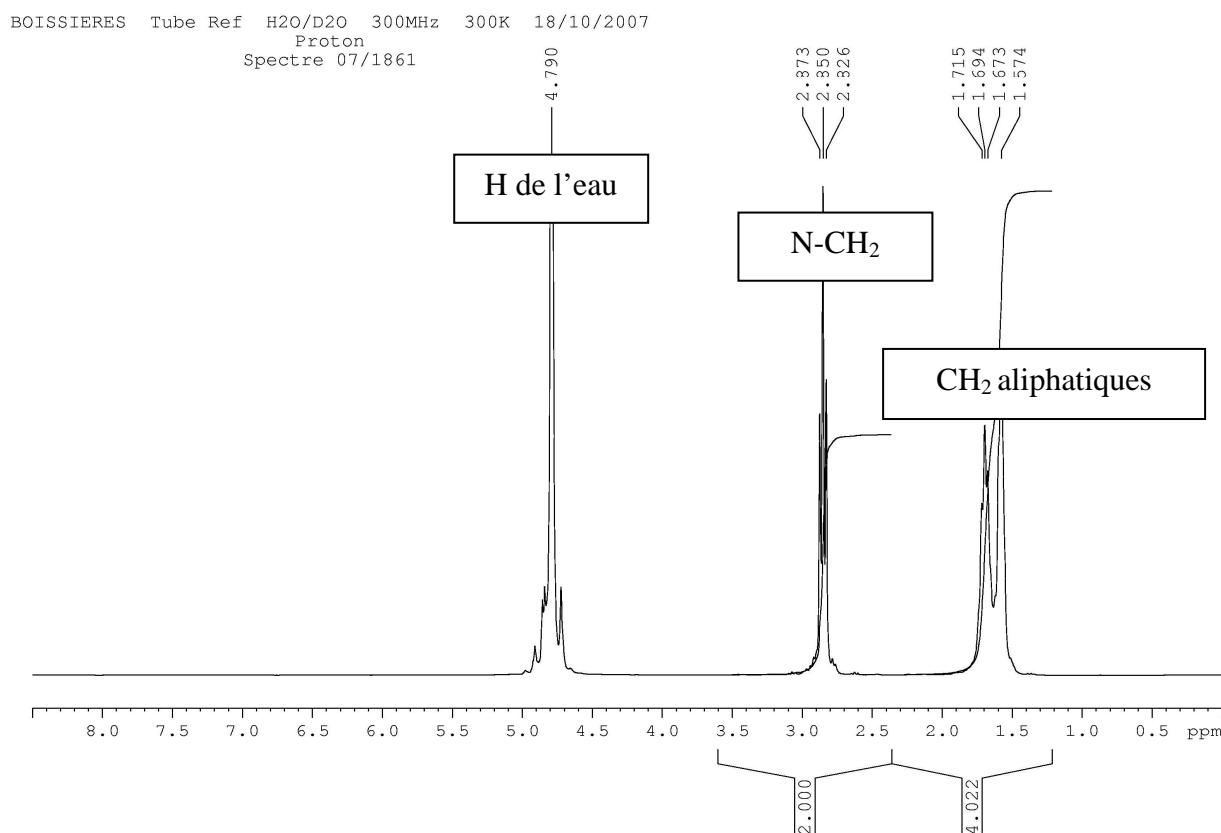


Figure IV.12 : Spectre RMN de l'HMD en solution aqueuse

Ainsi, comme dans le cas de la synthèse du PA 6T, les composés récupérés sont majoritairement de l'eau et des molécules de type HMD.

Enfin, le produit issu de la zone 6 ne contient pas de particules contrairement au second. Ceci est en accord avec le fait que le filtre à particules de la seconde ligne contient des particules solides contrairement au premier.

III.3.2. Analyses du composé recueilli sur le filtre de la seconde ligne de vide

Le spectre RMN de ce produit (0,025 g dans 1 ml de D₂SO₄) est comparé à celui du mélange PA 66/sel 6T déjà fourni dans le chapitre III (cf figures IV.13 et IV.14).

Ainsi, le composé solide récupéré dans la deuxième ligne de vide (zone 8) contient les monomères du sel 6T et du PA 66. Il semble que, dans cette seconde ligne, des chaînes de PA 66 et du sel 6T soient aspirés par la ligne de vide qui est à plus basse pression que la première.

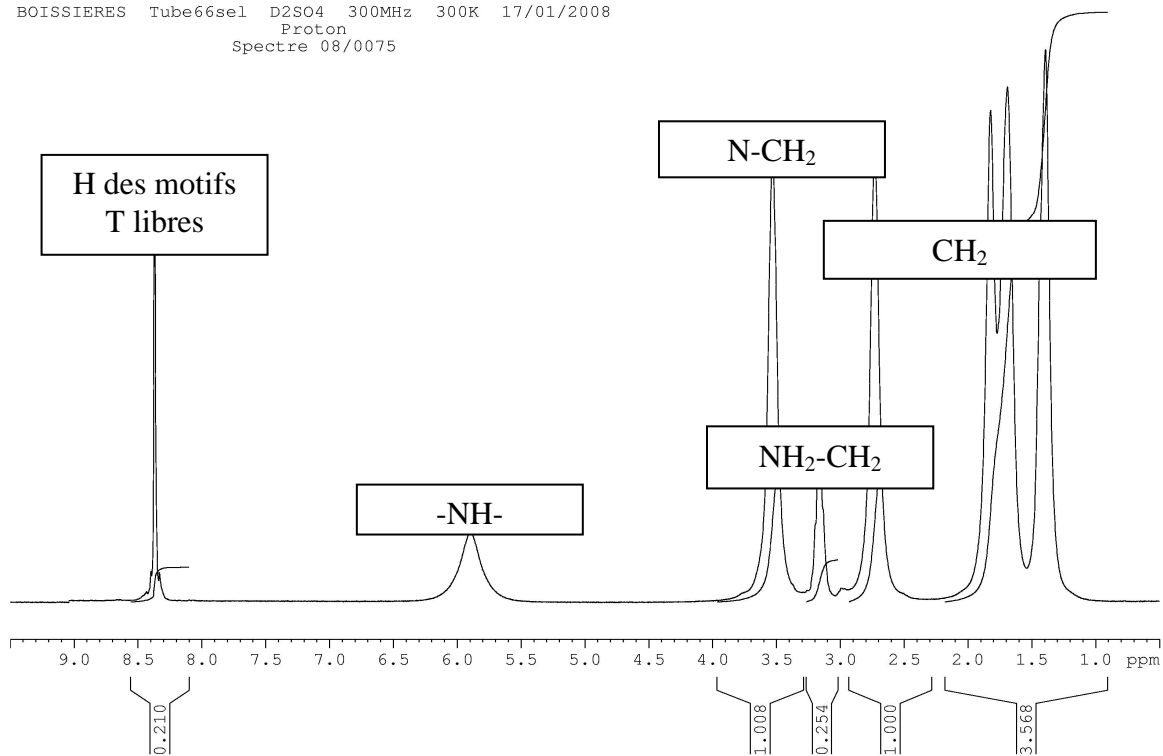


Figure IV.13: Spectre RMN proton du mélange du PA 66 et du sel 6T

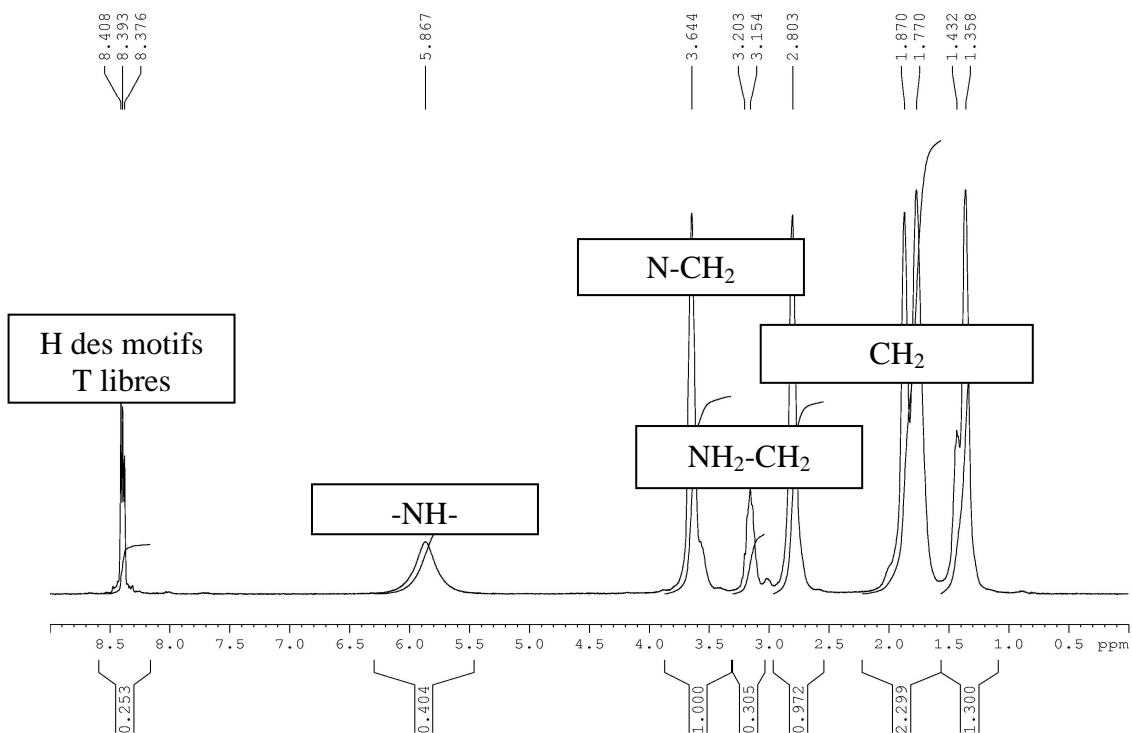


Figure IV.14: Spectre RMN proton de particules solides récupérées

IV. Conclusion

Lors de l'addition de sel 6T à du PA 66, deux réactions sont en compétition : la transamidification et la polycondensation. Il semble vraisemblable que dans un premier temps les chaînes de PA 66 soient coupées par les monomères du sel 6T. Afin de favoriser la polycondensation au détriment de la transamidification, il est nécessaire d'évacuer l'eau produite.

En tenant compte des différentes réactions se produisant au sein de l'extrudeuse, la configuration de cette dernière a été mise au point en se basant sur des brevets similaires à notre procédé et grâce à des expériences préliminaires. Dès lors, il a été choisi que l'extrudeuse comporte essentiellement deux sections : une section où se produit la réaction sans dévolatilisation puis une section où se produit la réaction avec dévolatilisation.

Des analyses par RMN du PA 66/6T synthétisé permettent de suivre la réaction. En effet, à partir des spectres, peuvent être calculés de façon approximative le taux d'avancement de la réaction par rapport au motif téréphtalique et le taux d'insertion de motifs 6T.

Les résultats sur les PA 66/6T synthétisés par extrusion seront présentés dans le chapitre V.

CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE PA 66/6T PAR AJOUT DE SEL 6T A DU PA 66 PAR EXTRUSION – RESULTATS

I. Modes opératoires des analyses	104
I.1. Couple et température matière	104
I.2. Détermination de temps de séjour au sein de l'extrudeuse	104
I.3. DSC	104
I.4. RMN du proton	104
I.5. Autres analyses	104
II. Détermination des meilleures conditions opératoires	105
II.1. Récapitulatif des conditions opératoires fixées	105
II.1.1. Configuration de l'extrudeuse	105
II.1.2. Conditions opératoires fixées	106
II.2. Etude de l'influence de divers paramètres opératoires	106
II.2.1. Influence du niveau de vide	106
II.2.2. Influence du débit de PA 66	108
II.2.3. Influence du débit de sel 6T	109
II.2.4. Influence d'un catalyseur	112
II.2.5. Récapitulatif	116
II.3. Amélioration des conditions expérimentales	120
II.3.1. Diminution de la longueur de la ligne de vide	120
II.3.2. Augmentation de la température de consigne	122
II.3.3. Influence de la teneur en eau du PA	123
II.4. Compromis entre la température de consigne et la quantité de catalyseur	125
III. Conclusion	128

Ce chapitre récapitule les résultats obtenus lors de l'ajout de sel 6T à du PA 66 par extrusion. Son objectif est de déterminer empiriquement les meilleures conditions opératoires qui permettent de maximiser le taux de motifs 6T insérés dans la chaîne de polyamide et de minimiser le taux de motifs T non insérés.

Il comporte deux parties :

- la première présente les différents modes opératoires des analyses effectuées sur le copolymère,
- la seconde résume l'influence et l'amélioration de différents paramètres opératoires sur la synthèse du PA 66/6T.

I. Modes opératoires des analyses

Une fois les paramètres opératoires de l'extrudeuse fixés, tous les échantillons ont été prélevés au bout de quinze minutes environ. Ce laps de temps permet la stabilisation des paramètres opératoires et du produit.

I.1. Couple et température matière

Le couple (%) et la température matière (T_m) sont lus sur l'écran de contrôle de l'extrudeuse.

I.2. Détermination de temps de séjour au sein de l'extrudeuse

Des granulés à base de polyéthylène et contenant du noir de carbone sont utilisés afin de déterminer des temps de séjour au sein de l'extrudeuse. Pour ce faire, une quinzaine de granulés colorés sont ajoutés rapidement à la trémie. L'instant où le jonc sort à la filière coloré est appelé temps de percée. L'instant où le polymère n'est plus coloré par le noir de carbone est appelé temps de fin de coloration. Les valeurs données sont les moyennes de deux mesures. Les essais sont réalisés en absence de sel 6T.

I.3. DSC

Le programme de températures utilisé pour les analyses par DSC des échantillons est le suivant :

- chauffage de 40 à 290°C (10°C/min),
- maintien à 290°C pendant 5 min,
- refroidissement de 290°C à 110°C (10°C/min),
- maintien à 110°C pendant 1 min,
- chauffage de 110°C à 290°C (10°C/min).

L'appareil utilisé est le calorimètre à compensation de flux de chaleur (cf chapitre II § III.1).

I.4. RMN du proton

Les taux d'avancement de la réaction et d'insertion des motifs T sont déterminés à partir de spectre RMN proton. Le mode opératoire est détaillé dans le chapitre IV § III.2.

I.5. Autres analyses

Les modes opératoires utilisés pour la GPC, pour la détermination de la teneur en eau du PA 66, pour le dosage des groupements terminaux et pour la mesure de l'indice de viscosité sont fournis dans le chapitre II § III.

II. Détermination des meilleures conditions opératoires

Cette partie se compose :

- d'un récapitulatif des conditions opératoires fixées et de la configuration de l'extrudeuse,
- de l'étude de différents paramètres,
- de l'amélioration de certains paramètres opératoires.

II.1. Récapitulatif des conditions opératoires fixées

Les deux prochains paragraphes présentent les conditions opératoires employées. Ces renseignements ont été développés dans le chapitre IV.

II.1.1. Configuration de l'extrudeuse

La configuration employée est celle donnée dans la figure V.1.

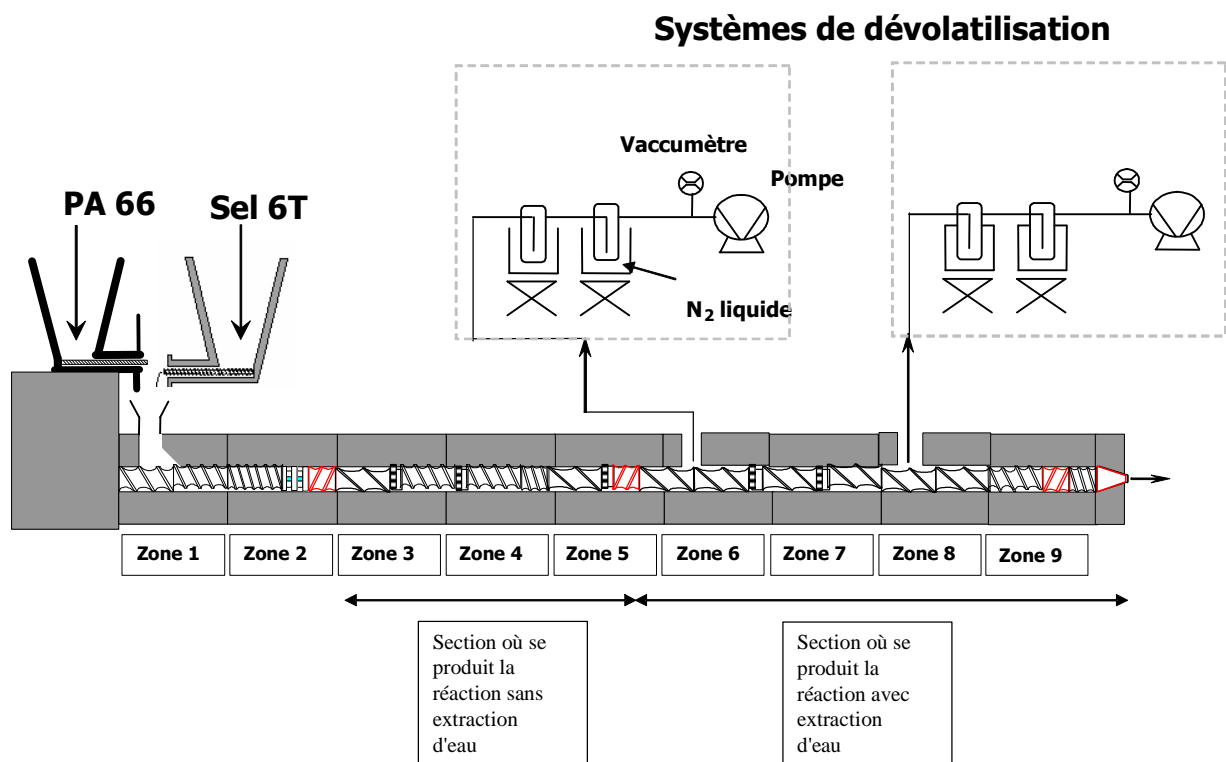


Figure V.1: Configuration de l'extrudeuse

II.1.2. Conditions opératoires fixées

Les différents paramètres opératoires fixés sont récapitulés ci-après :

- Température de consigne
 - Température de la zone 1 à zone 9 : 270°C
 - Température de la filière (zones 10 à 12) : 240°C
 - Vitesse de rotation des vis : 675 tours/min
 - Teneur en eau du PA 66 : 900 ppm maximum
 - Teneur en eau du sel 6T : 1000 ppm maximum
 - Taux de phosphore : 0 ppm sauf mention contraire
- Comme le catalyseur est mélangé au sel 6T, le taux de phosphore dépend du taux théorique de sel 6T délivré par le doseur. En conséquence de quoi, ne sera donné que le taux de phosphore pour 10 mol% de motifs 6T délivrés théoriquement (consigne du doseur) ainsi que la composition du mélange de sel et de catalyseur.

II.2. Etude de l'influence de divers paramètres opératoires

Cette partie présente l'influence:

- du niveau de vide sur les événements,
- du débit de PA 66,
- du débit de sel 6T,
- du taux de catalyseur.

II.2.1. Influence du niveau de vide

L'étude de l'influence du niveau de vide aux événements sur l'avancement de la réaction a été réalisée pour un débit de 2 kg/h de PA 66 et pour une proportion théorique de motifs 6T de 4 mol% en appliquant sur l'extrudeuse trois niveaux de vide: 800-900 mbar, 500 mbar et 100-200 mbar. Le réglage du vide s'est effectué à l'aide de robinets sur les lignes de vide (cf Chapitre II § II.3).

Le couple de l'extrudeuse ne varie quasiment pas avec le niveau de vide et se situe vers 50/52 %. La température matière (T_m) est aussi indépendante du niveau de vide et vaut environ 255°C. Il semble, vu les évolutions de ces deux facteurs, que l'abaissement effectué de la pression n'ait pas de répercussions sur la polycondensation. Or, on pourrait s'attendre à une augmentation du couple et de la température matière puisque le polymère produit devrait être de plus en plus visqueux lorsque la pression sur les événements diminue, autrement dit lorsque la polycondensation est favorisée. De surcroît, la température matière devrait aussi augmenter par l'augmentation de l'énergie libérée par la polycondensation (réaction exothermique) lorsque la pression diminue.

La figure V.2 présente l'évolution du taux d'avancement de la réaction et du taux d'insertion de motifs 6T.

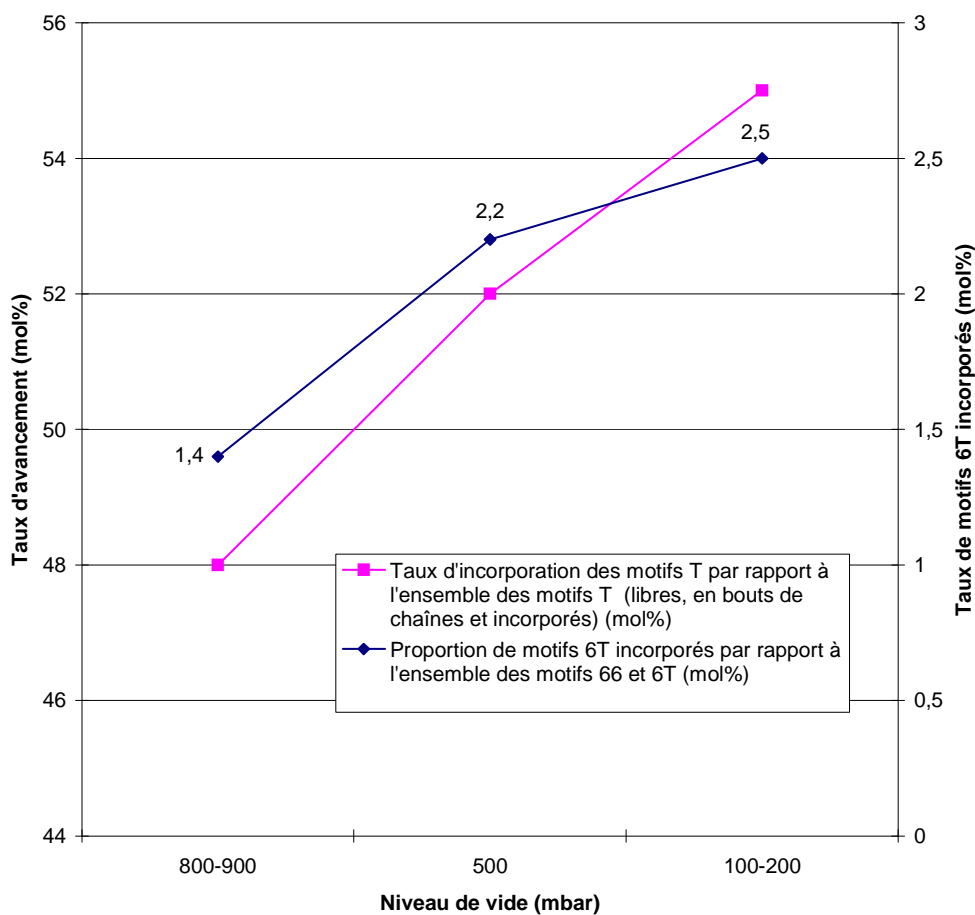


Figure V.2 : Influence du niveau de vide (débit de PA 66 : 2kg/h, proportion théorique de motifs 6T : 4 mol%)

Ainsi, contrairement aux évolutions du couple et de la température matière en fonction du niveau de vide, cette figure permet de vérifier que plus le niveau de vide sur les sections d'extraction est important plus le taux d'incorporation des motifs T par rapport aux motifs T introduits à la trémie est important. Par conséquent, le taux de motifs 6T par rapport aux motifs 66 et 6T est important. Dès lors, l'équilibre thermodynamique est d'autant plus déplacé vers la formation de motifs amides que le niveau de vide est important.

Le tableau V.1 donne les indices de viscosité (IV) et les taux de groupements terminaux (GT) des échantillons précédents et du PA 66 extrudé dans les mêmes conditions que l'échantillon 08JFE2041.

Echantillon	Vide (mbar)	IV (ml/g)	GTc (meq/kg)	GTa (meq/kg)
08JFE2039	800/900	86,2	Résultats non fiables	
08JFE2040	500	84,7	189,7	69,9
08JFE2041	100/200	92,1	189,9	85,2
08JFE2047 PA 66 (blanc)	100/200	149,3	52,1	26,1

Tableau V.1 : IV et GT en fonction du niveau de vide

Les résultats obtenus montrent que pour tous les essais, l'IV est plus faible et les quantités de GT sont plus élevées que pour le PA 66. Les masses molaires des PA synthétisés sont donc plus faibles que celle du PA 66. L'augmentation du nombre de GT peut être aussi expliqué par la présence de monomères résiduels puisque le taux d'avancement n'est pas de 100 mol%.

Le niveau de vide a une légère influence positive sur l'IV quand il passe de 800/900 mbar à 100/200 mbar. De surcroît, il n'a quasiment pas d'influence sur le nombre de GT. Ceci permet de conclure que l'influence du vide sur l'IV et les GT est moins nette que celle sur les taux d'avancement et d'insertion, alors que l'on s'attendrait à des IV d'autant plus grand et un nombre de GT d'autant plus petit que le niveau de vide est faible.

Pour la suite des expériences, le vide appliqué sur l'extrudeuse a donc été fixé au minimum réalisable avec le système en place, autrement dit 100/200 mbar puisque le taux d'avancement déterminé par RMN est d'autant meilleur que le niveau de vide est bas.

II.2.2. Influence du débit de PA 66

L'extrudeuse Clextral BC21 permet de travailler sur une gamme de débits comprise entre 2 kg/h et 20 kg/h. Pour des débits inférieurs, le taux de remplissage est tel que les bouchons dynamiques ne sont plus efficaces. Au-delà de 20 kg/h, la machine risque d'être bloquée (arrêt soudain des vis au cours d'une expérience).

Trois débits ont été étudiés : 2 kg/h, 6 kg/h et 10 kg/h. Pour chacun d'eux, la proportion de motifs 6T délivré à la trémie est de 2 mol%. Les temps de séjours correspondants sont fournis dans le tableau V.2.

<i>Débit de PA 66</i>	<i>Temps de percée</i>	<i>Temps de fin de coloration</i>
2 kg/h	2'15	8'30
6 kg/h	55''	3'15
10 kg/h	35''	2'15

Tableau V.2 : Temps de percée et temps de fin de coloration

De surcroît, la température matière et le couple moteur augmentent avec le débit de PA 66 (269°C et 54% à 2 kg/h contre 279°C et 67% à 10kg/h). En effet, plus le débit est important plus le taux de remplissage est élevé ce qui fait augmenter le couple. De surcroît, plus le débit est élevé, plus le cisaillement est important ce qui fait augmenter la température matière.

L'influence du débit sur l'avancement et sur le taux d'insertion est donnée en figure V.3.

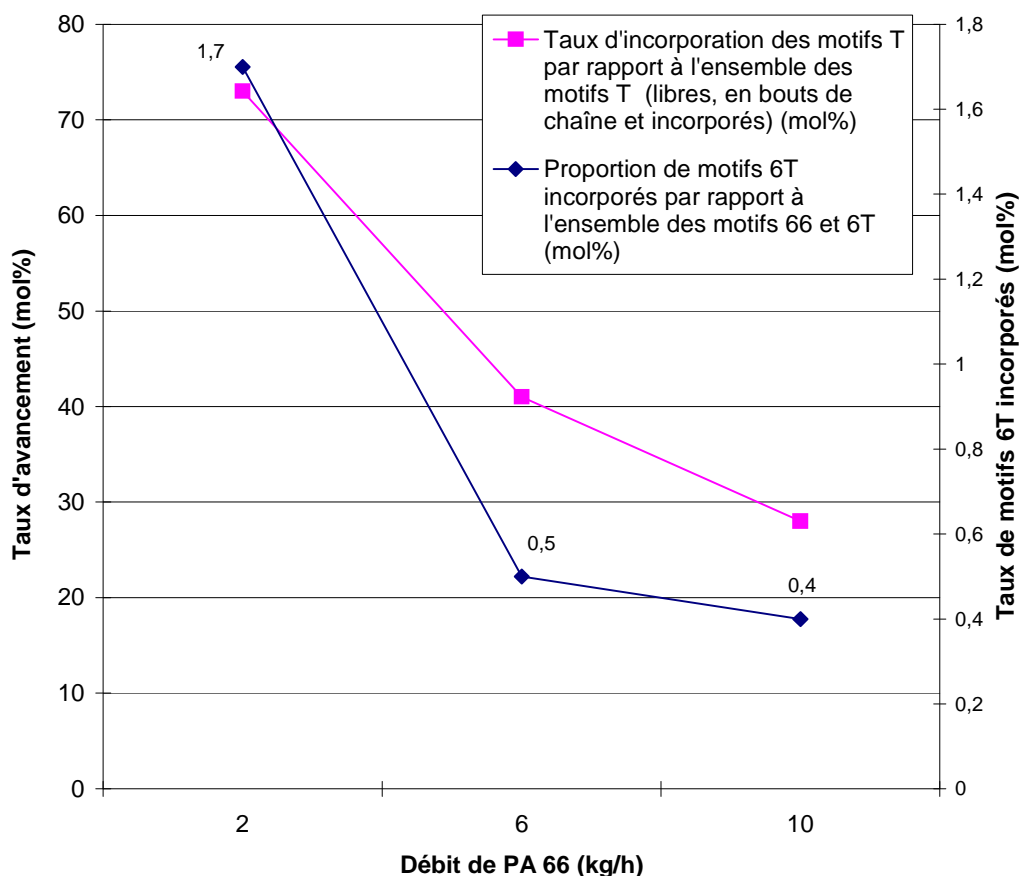


Figure V.3 : Influence du débit (Vide : 100/200 mbar, proportion théorique de motifs 6T : 2 mol%)

Ainsi, d'après la figure V.3, plus le débit de PA 66 est faible, plus l'équilibre de la réaction est déplacé vers la synthèse de fonctions amides. On peut noter que l'on tend bien vers 2 mol% de motifs 6T incorporés, autrement dit vers la valeur théorique de motifs 6T délivrés. Ceci est en accord avec le fait que le temps de passage et donc le temps disponible pour la réaction seront d'autant plus courts que le débit de PA 66 est important. De fait, l'augmentation de la température (aux forts débits) au sein de l'extrudeuse favorisant la réaction ne permet pas de contrebalancer la diminution de l'avancement due au faible temps de séjour.

Par conséquent, il s'avère nécessaire d'utiliser le plus faible débit de PA 66 possible en accord avec les spécifications de la machine. Dès lors, dans la suite du travail, le débit du PA 66 sera de 2 kg/h.

II.2.3. Influence du débit de sel 6T

L'influence du débit théorique de sel à la trémie a été étudiée en utilisant les conditions optimisées précédemment (100-200 mbar sur les événements, 2 kg/h de PA 66). Trois taux de motifs 6T ont été étudiés : 2, 4 et 6 mol%.

Le tableau V.3 présente les débits d'eau produits par la réaction. Ils ont été calculés en supposant que la polycondensation est totale et que deux moles d'eau sont formées par mole d'acide.

Proportion de sel (mol%)	Débit de sel (kg/h)	Débit d'eau (g/h)
2	0,051	6,5
4	0,104	13,3
6	0,159	20,3
8	0,217	27,7
10	0,277	35,4
15	0,440	56,2

Tableau V.3 : Débit d'eau formée par polycondensation en fonction de la proportion de sel 6T

En outre, le débit d'eau apportée par le PA 66 est de 1,8 g/h ; et le débit d'eau apportée par le sel est négligeable (moins du gramme à 15 mol% de sel 6T théoriquement délivré à la trémie). De fait, en appliquant la loi des gaz parfaits, et en se plaçant dans les conditions telles que le volume à évacuer soit maximal (température de l'eau=270°C, P= 10⁴ Pa, 15 mol% de sel), le volume d'eau à évacuer est de 1,5 m³/h ce qui est bien inférieur au 4,8 m³/h que peut évacuer une pompe² (cf tableau II.8 chapitre II). Par conséquent, l'avancement de la réaction ne sera pas théoriquement limité par les capacités de pompage sur l'extrudeuse qui ont été surdimensionnées.

Les évolutions du couple moteur de l'extrudeuse et de la température matière en fonction du taux de sel 6T délivré à la trémie sont représentées sur la figure V.4.

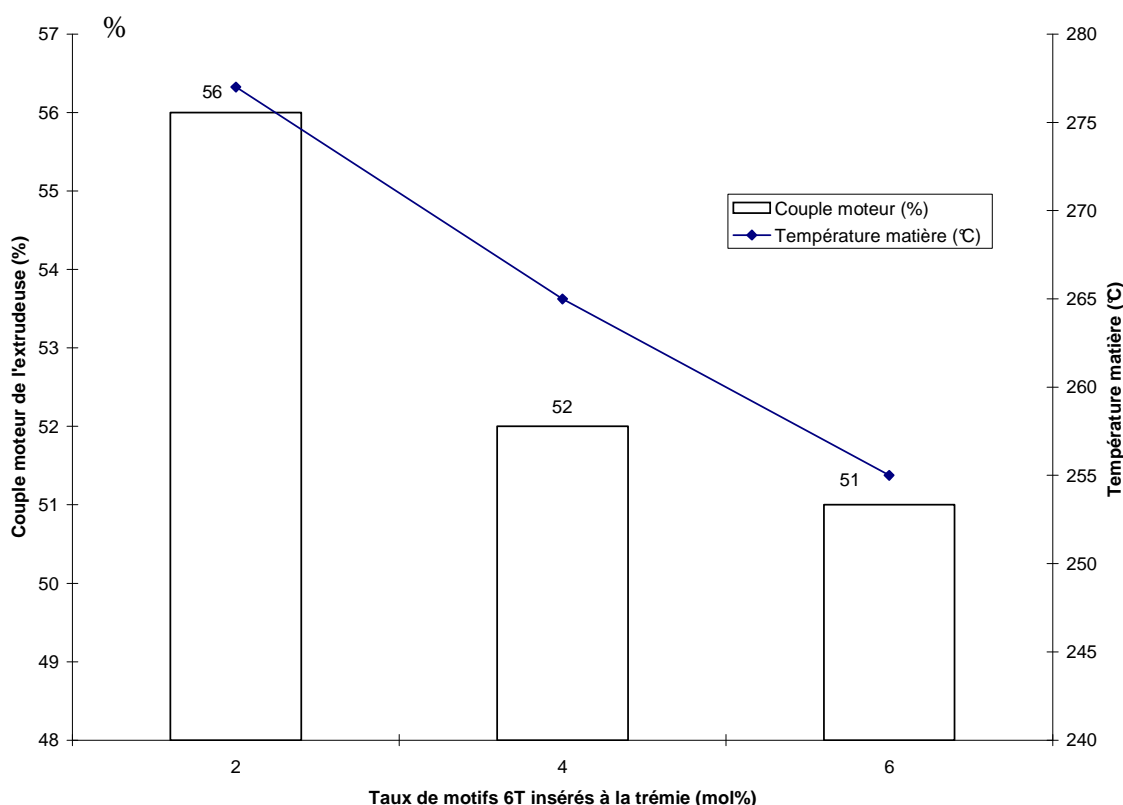


Figure V.4 : Evolution du couple moteur et de la température matière en fonction du taux de motifs 6T introduits à la trémie

Ainsi, plus le débit de sel 6T est important, plus le couple moteur et la température matière sont faibles.

² D'autant plus, que deux pompes sont utilisées.

Les résultats relatifs à l'influence du débit de sel sont résumés sur la figure V.5.

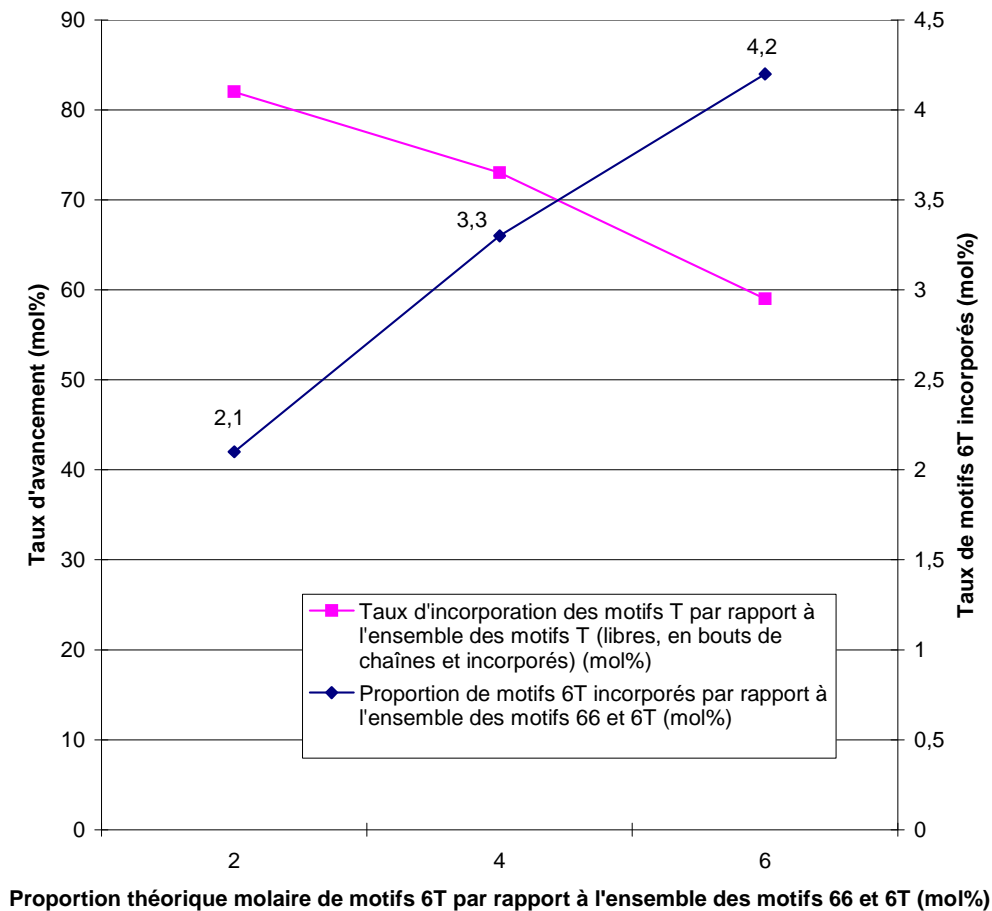


Figure V.5 : Influence du débit de sel 6T sur la réactivité (Vide : 100-200 mbar, débit de PA 66 : 2 kg/h)

Ainsi, plus le débit de sel est élevé, plus le polymère contient de motifs 6T. Mais, le taux résiduel de monomères est d'autant plus grand avec ce débit. Or, le flux de consommation de monomères est fixé par le produit de la vitesse de la réaction par le volume occupé dans l'extrudeuse. Dans notre cas, la différence entre le flux apporté de sel 6T et le flux consommé devient de plus en plus grande. Donc, le taux de monomères résiduels augmente avec le débit de sel 6T. Les monomères résiduels vont jouer le rôle de plastifiants rendant le milieu moins visqueux ce qui explique la baisse du couple et la baisse de la température de matière.

De fait, il a été décidé d'augmenter le taux d'avancement de la réaction en employant un catalyseur.

II.2.4. Influence d'un catalyseur

Le catalyseur choisi est l'hypophosphite de sodium, puisqu'il est cité dans de nombreux brevets relatifs à la synthèse de PA 66/6T (cf chapitre I § IV.1). De plus, ce composé est un agent anti-jaunissement lors de la synthèse des PA.

Notons également que le brevet [90] préconise l'emploi d'hypophosphite de sodium de telle sorte que la teneur en phosphore se situe entre 420 ppm et 2400 ppm environ pour la synthèse par extrusion de PA à partir de sels nylon. Ces taux sont bien plus importants que ceux utilisés pour les synthèses classiques de PA 66 (100 ppm environ). Ceci est en adéquation avec le fait que la réactivité des sels nylon dont un des monomères est aromatique est plus faible que celle d'un sel dont les deux monomères sont aliphatiques [61].

En accord avec la référence [90], nous allons travailler jusqu'à 2800 ppm de phosphore.

Le tableau V.4 présente les différentes compositions du mélange de sel et de catalyseur ainsi que le taux de P afférent calculé pour 10 mol% de motifs T introduit à la trémie.

Composition sel/catalyseur (wt%)	Taux de P (ppm de P)
97,7/2,3	1000
96,1/3,9	1800
94,5/5,5	2500
94,2/5,8	2700

Tableau V.4 : Composition du mélange sel/catalyseur et taux de P afférent

La figure V.6 présente les évolutions du couple moteur et de la température matière en fonction du taux de phosphore employé.

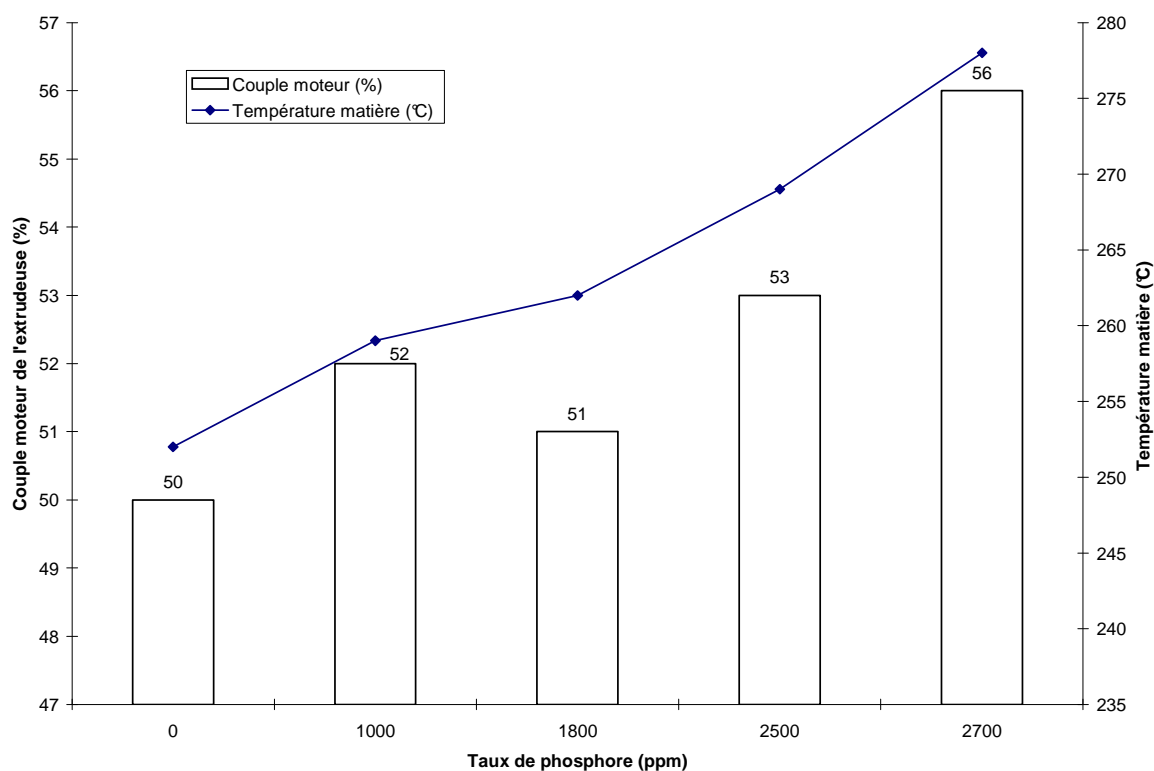


Figure V.6 : Evolution du couple moteur et de la température matière en fonction du taux de phosphore (Vide : 100/200 mbar, débit de PA 66 : 2 kg/h de PA 66, proportion théorique de motifs 6T : 8 mol%)

Il est important de noter que plus le taux de catalyseur est important, plus le polymère à la filière est mousseux.

Les évolutions des deux taux sont présentées sur la figure V.7.

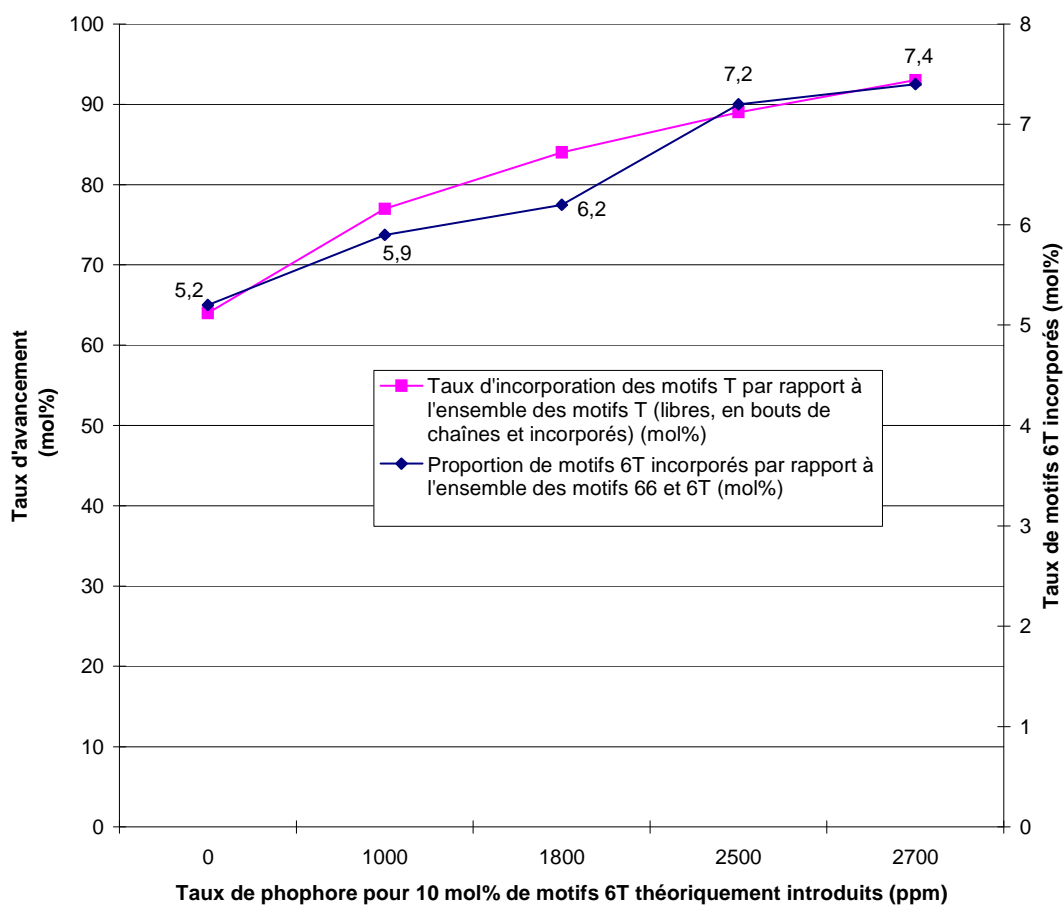


Figure V.7 : Influence du taux de ppm de P sur la réactivité (Vide : 100/200 mbar, débit de PA 66 : 2 kg/h, proportion théorique de motifs 6T : 8 mol%)

De surcroît, à partir de 2700 ppm de phosphore, le PA à la sortie de la filière devient brunâtre, et un pic supplémentaire apparaît en RMN à 3 ppm (cf figure IV.8). Ce pic correspond à des H couplés à des CH₂ liés à deux autres CH₂. Le spectre RMN obtenu pour 2700 ppm est donné en figure V.8.

Ainsi, plus le taux de phosphore est important, plus le couple et la température matière s'amplifient ce qui est dû à l'accroissement de l'avancement de la réaction qui occasionne une augmentation de la viscosité et de la chaleur dégagée par la réaction.

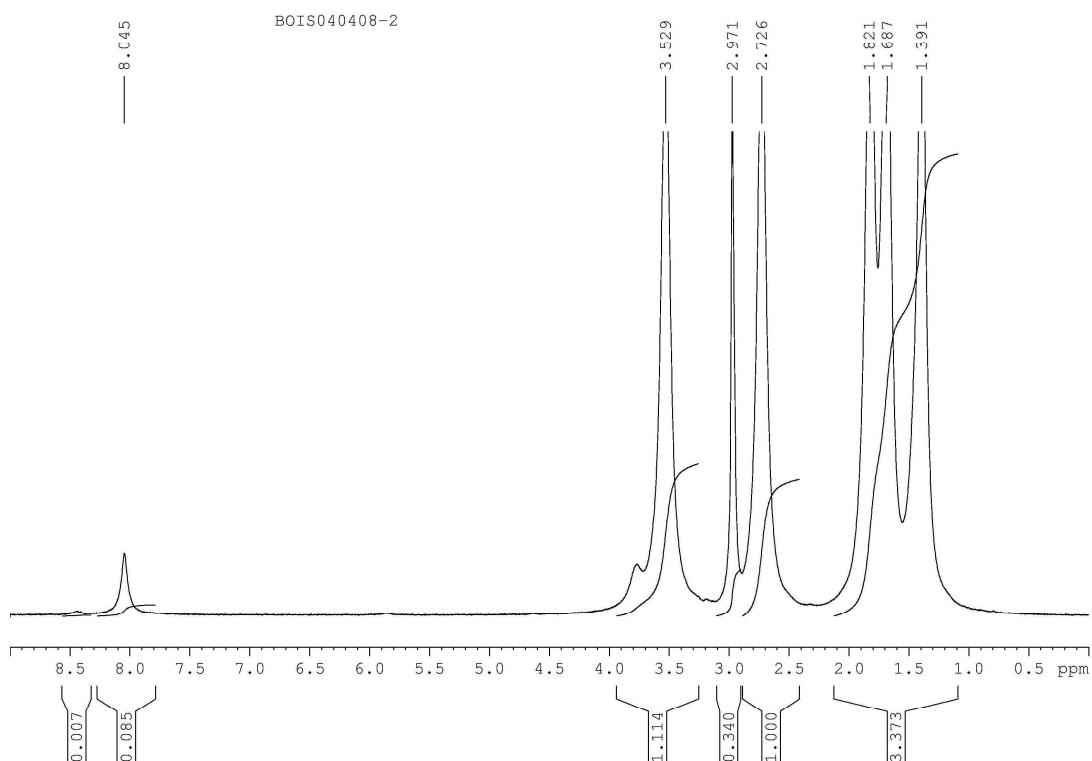


Figure V.8 : Spectre RMN à 2700 ppm

Le tableau V.5 donne l'évolution des GT et de l'IV en fonction du taux de phosphore.

<i>Echantillon</i>	<i>Taux de P (ppm de P)</i>	<i>IV (ml/g)</i>	<i>GTc (meq/kg)</i>	<i>GTa (meq/kg)</i>
08JFE2042	0	67,4	280,7	69,8
08JFE2043	1000	104,8	172,2	39,5
08JFE2044	1800	118,9	149	23,7
08JFE2045	2500	129,5	140,7	22,9
08JFE2047 PA 66 (blanc)	0	149,3	52,1	26,1

Tableau V.5 : Influence du taux de phosphore sur l'IV et les GT

Ainsi, plus le taux de catalyseur est élevé, plus l'IV est important et les GT peu nombreux. Ceci est en adéquation avec les figures V.6 et V.7. Néanmoins, l'IV atteint pour 2500 ppm de P est toujours inférieur à celui du PA 66. Le déséquilibre entre les fonctions acides et amines est très important ce qui est confirmé par la présence de composés aminés dans les pièges à vide.

De fait, le taux optimum de phosphore a été fixé à 2500 ppm. En effet, un taux de catalyseur plus important occasionne une dégradation du produit.

L'influence du taux de sel sur l'avancement de la réaction a été vérifiée en présence de catalyseur. Il est important de rappeler que le taux de phosphore sera d'autant plus important que le débit de sel sera élevé. Jusqu'à 8 mol% de sel théoriquement délivrés le polymère à la filière est d'autant plus mousseux que le débit de sel est grand. A partir de 10 mol% de sel, le PA n'est quasiment plus mousseux.

Comme précédemment, plus le taux de sel est important, plus le couple et la température matière sont faibles (cf figure V.4).

La figure V.9 présente les évolutions des deux taux en fonction du débit de sel 6T.

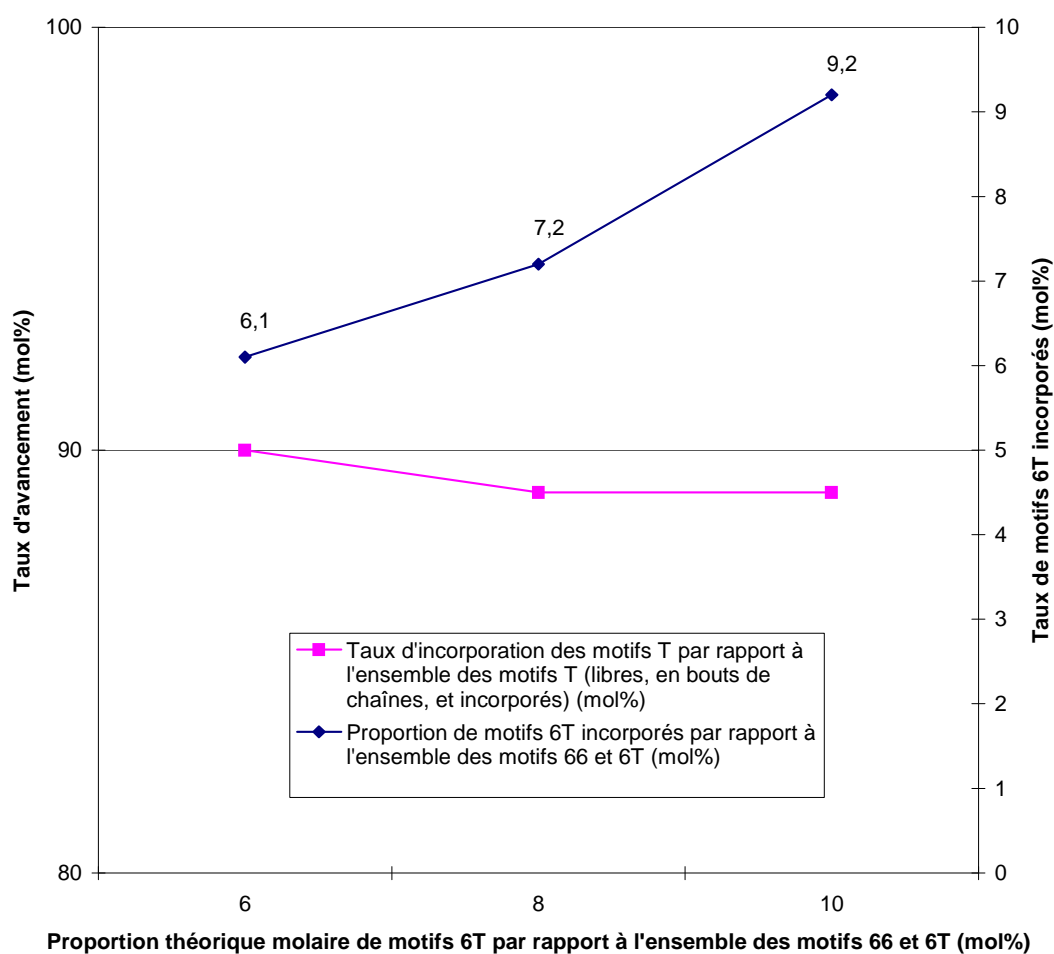


Figure V.9 : Influence du taux de motifs 6T introduits à la trémie en présence de catalyseur

Ces résultats démontrent une nouvelle fois que plus le taux de motifs 6T délivrés à la trémie est important, plus le taux d'incorporation est important. Néanmoins, grâce à l'action du catalyseur, le taux d'avancement est quasiment constant (90 mol%), ce qui n'était pas le cas sans catalyseur où la baisse est bien plus importante (cf figure V.5).

Le tableau V.6 résume les valeurs des IV et des GT de chaque échantillon.

<i>Echantillon</i>	<i>Taux théorique de 6T (mol%)</i>	<i>IV (ml/g)</i>	<i>GTc (meq/kg)</i>	<i>GTa (meq/kg)</i>
08JFE2046	6	170,4	109,3	22,8
08JFE2045	8	129,5	140,7	22,9
08JFE2036	10	114,9	174,3	18,1
08JFE2047 PA 66 (blanc)	0	149,3	52,1	26,1

Tableau V.6 : Indices de viscosité (IV) et nombres de groupements terminaux (GT) des différents échantillons

Ces résultats montrent que lorsque la quantité de sel 6T délivré à la trémie croît, l'IV diminue et les GTc augmentent alors que le nombre de GTa est quasiment constant. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de monomères résiduels et du nombre de chaînes courtes avec le taux de sel 6T délivré. De plus, il subsiste toujours le déséquilibre entre les fonctions acides et amines (cf tableau V.5).

Ainsi malgré l'action du catalyseur, la réaction n'est pas totale.

Pour la suite du projet, nous comparerons entre elles les valeurs obtenues lorsque 10 mol% de motifs 6T seront théoriquement délivrés à la trémie pour différentes conditions opératoires.

Avant d'essayer d'améliorer ces paramètres, le prochain paragraphe résume les meilleurs résultats obtenus jusqu'à lors pour ce taux de motifs 6T.

II.2.5. Récapitulatif

• Conditions opératoires

En résumé, les conditions opératoires fixées pour toutes les expériences ont été les suivantes :

- vitesse de rotation des vis : 675 rpm
- température : 270°C de la zone 1 à 9, 240°C de la zone 10 à 12
- teneur maximum en eau dans le PA : 900 ppm
- teneur maximum en eau dans le sel 6T : 1000 ppm

Les meilleures conditions opératoires déterminées jusqu'à présent sont résumées ci-après :

- débit de PA 66 : 2 kg/h
- niveau de vide sur les événements : 100/200 mbar
- teneur en phosphore : 2500 ppm

• Résultats

L'expérience dont est issu l'échantillon 08JFE2036 a été renouvelée. L'analyse des échantillons issus de ces deux expériences montre (tableau V.7) la bonne reproductibilité des essais vis-à-vis du taux d'avancement et du taux de motifs 6T insérés.

<i>Echantillon</i>	<i>Taux d'avancement (mol%)</i>	<i>Taux de motifs 6T insérés (mol%)</i>
08JFE2036	89	9,2
08JFE2037	87	9,7

Tableau V.7 : Résultats à 10 mol% délivrés de motifs 6T

Les résultats des IV et des GT des deux expériences sont récapitulés dans le tableau V.8. Le nombre de motifs T libres est calculé par la méthode indiquée dans le paragraphe III.6 du chapitre II.

<i>Echantillon</i>	<i>IV (ml/g)</i>	ΣGT (par IV) (meq/kg)	<i>GTc</i> (meq/kg)	<i>GTa</i> (meq/kg)	ΣGT (par GT) (meq/kg)	<i>Motifs T libres (mol pour 100 mol de motifs amides)</i>
08JFE2036	114,9	147,3	174,3	18,1	192,4	0,5
08JFE2037	104,5	163	198,3	18,2	216,5	0,6

Tableau V.8 : Résultats des IV et des GT

Le tableau V.9 donne, par ailleurs, le taux d'avancement, le taux d'insertion et le nombre de motifs T libres de l'échantillon 08JFE2036. Les données ont été calculés par la seconde méthode (cf chapitre IV § III.2).

Notons que la déconvolution n'a pu être réalisée pour l'échantillon 08JFE2037 car le massif vers 8,4 ppm n'est pas suffisamment net.

<i>Echantillons de PA</i>	<i>Taux d'avancement (mol%)</i>	<i>Taux d'insertion (mol%)</i>	<i>Motifs T libres (mol pour 100 mol de motifs amides)</i>
	Méthode 2	Méthode 2	
08JFE2036	94	9,7	0,2

Tableau V.9 : Résultats issus de la déconvolution

Les deux échantillons présentent encore des propriétés semblables en ce qui concerne les GT et l'IV. De plus, en tenant compte des bouts de chaînes, les deux taux augmentent bien. Le nombre de moles de motifs T libres obtenu par RMN est proche de celui obtenu par la combinaison des résultats issus des IV et des GT. Il existe donc environ 0,5 mol de motifs T résiduels pour 100 moles de motifs amides. Autrement dit, comme la composition du copolymère est d'environ 90/10 mol% (66/6T), 5 mol% de motifs T introduits à la trémie n'ont pas réagi. Dès lors, le taux d'avancement de la réaction est confirmé (90/95 mol% environ).

Des analyses par GPC ont été réalisées sur les deux échantillons 08JFE2036 et 08JFE2037. Leurs masses molaires sont comparées à celles du PA 66 dans le tableau V.10 et à celles obtenues grâce à la somme des GT calculée à partir de l'IV (cf Chapitre II § III.6). Les courbes de distribution obtenue pour l'échantillon 08JFE2037 (qui est représentative des deux essais) et pour un PA 66 standard sont fournies dans les figures V.10 et V.11 respectivement.

<i>Echantillons de PA</i>	\overline{M}_n (par GPC) (g/mol) (en équivalent PS)	\overline{M}_w (par GPC) (g/mol) (en équivalent PS)	\overline{M}_n (par IV) (g/mol) (absolue)
08JFE2036	18000	75600	13600
08JFE2037	15200	67300	12300
PA 66 PMZ421	22000	80000	

Tableau V.10 : Résultats issus de la GPC et de l'IV

On peut souligner que l'allure générale des deux courbes est très proche.

Les résultats permettent, ainsi, de vérifier que :

- Les échantillons 08JFE2036 et 08JFE2037 sont équivalents (\overline{M}_n vers 15000/18000 g/mol, \overline{M}_w vers 67000/75000 g/mol), mais qu'ils présentent des masses molaires moyennes plus faibles que celles du PA 66 dont la \overline{M}_n est vers 22000 g/mol et la \overline{M}_w vers 80000 g/mol,
- Les masses molaires obtenues par GPC sont assez proches de celles obtenues grâce à la somme des GT calculée à partir de l'IV. Le rapport de la masse molaire moyenne en nombre déterminée par GPC sur celle déterminée par IV est constant d'un échantillon à l'autre et vaut environ 1,2/1,3.

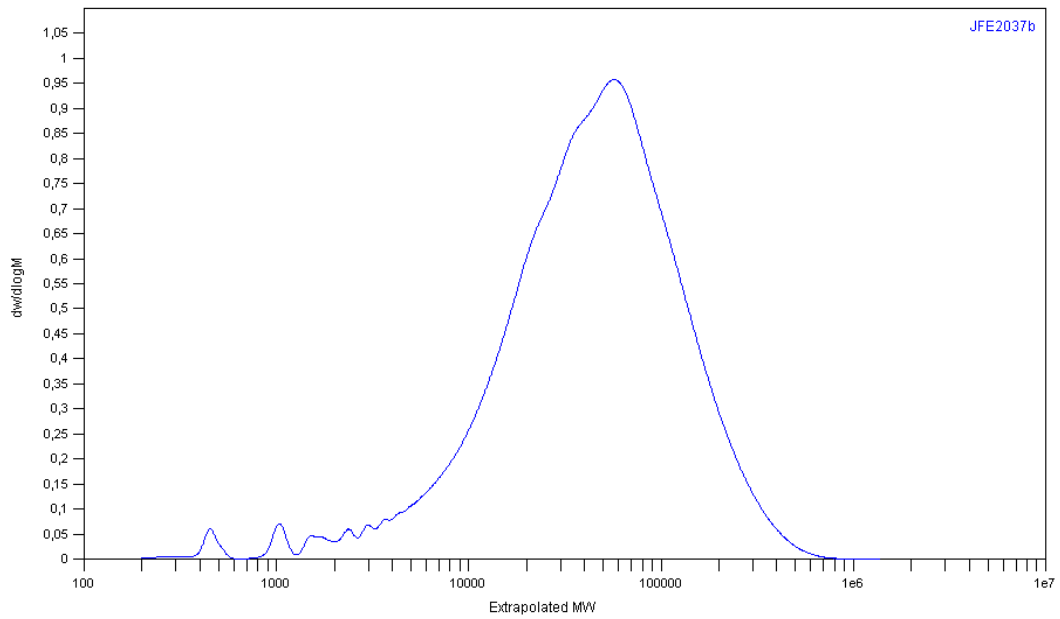


Figure V.10 : Courbe de distribution des masses molaires obtenue pour l'échantillon 08JFE2037 (en équivalent PS)

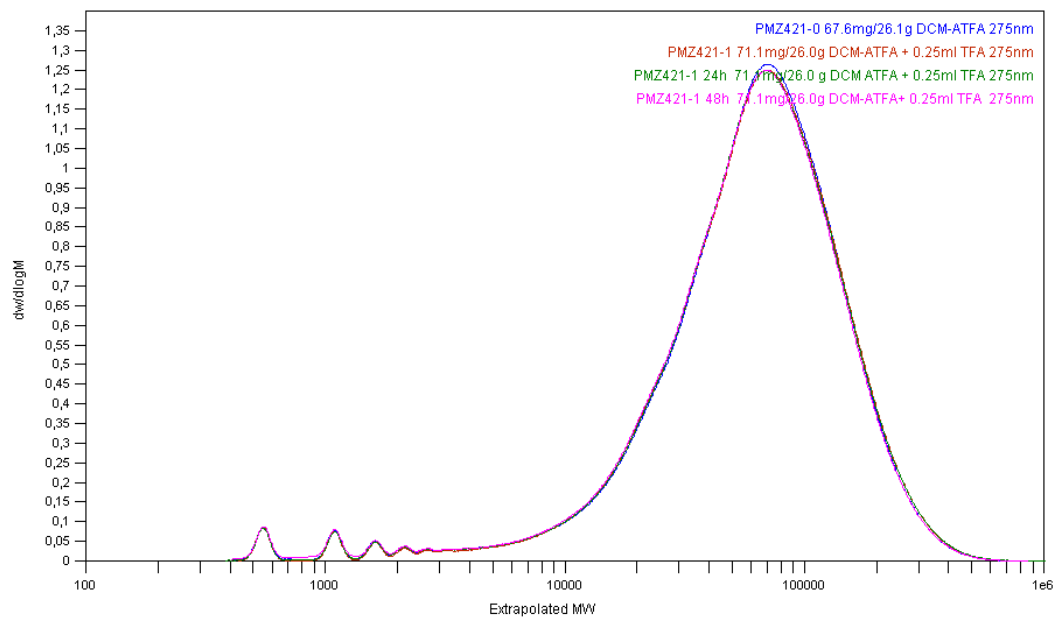


Figure V.11 : Courbe de distribution des masses molaires obtenue pour un PA 66 standard (PMZ421 (27AE1 Polaris)) (en équivalent PS)

L'analyse de l'influence de différents paramètres opératoires, a permis de conclure que le taux d'avancement de la réaction augmente lorsque :

- le niveau de vide aux événements est important,
- le débit de PA 66 est faible,
- le taux de phosphore est grand.

Pour augmenter l'avancement, il a donc été décidé d'améliorer les conditions opératoires précédentes en :

- diminuant la longueur de la ligne de vide,
- augmentant la température de consigne des zones 1 à 9 de l'extrudeuse,
- diminuant au maximum la teneur en eau du polyamide 66.

II.3. Amélioration des conditions expérimentales

II.3.1. Diminution de la longueur de la ligne de vide

En diminuant la longueur de la ligne de vide (passage de 3 m à 2 m environ), toutes les autres conditions étant identiques aux précédentes, la perte de charge sera plus faible ce qui devrait favoriser la réaction.

Comme ce fut le cas pour les expériences précédentes conduites avec 2700 ppm de phosphore, les premiers essais ont conduit à l'obtention d'un polymère dégradé. Pour retrouver des résultats similaires à ceux obtenus avant la diminution de la longueur de la ligne, il a été nécessaire de diminuer le taux de catalyseur à 2300 ppm de P (composition sel/catalyseur : 94,9/5,1 wt%). Ainsi, la diminution de la perte de charge a permis de diminuer la quantité de catalyseur utilisé.

La figure V.12 présente les résultats obtenus avant (moyenne des valeurs obtenues pour les échantillons 08JFE2036 et 08JFE2037) et après diminution de la longueur de la ligne de vide.

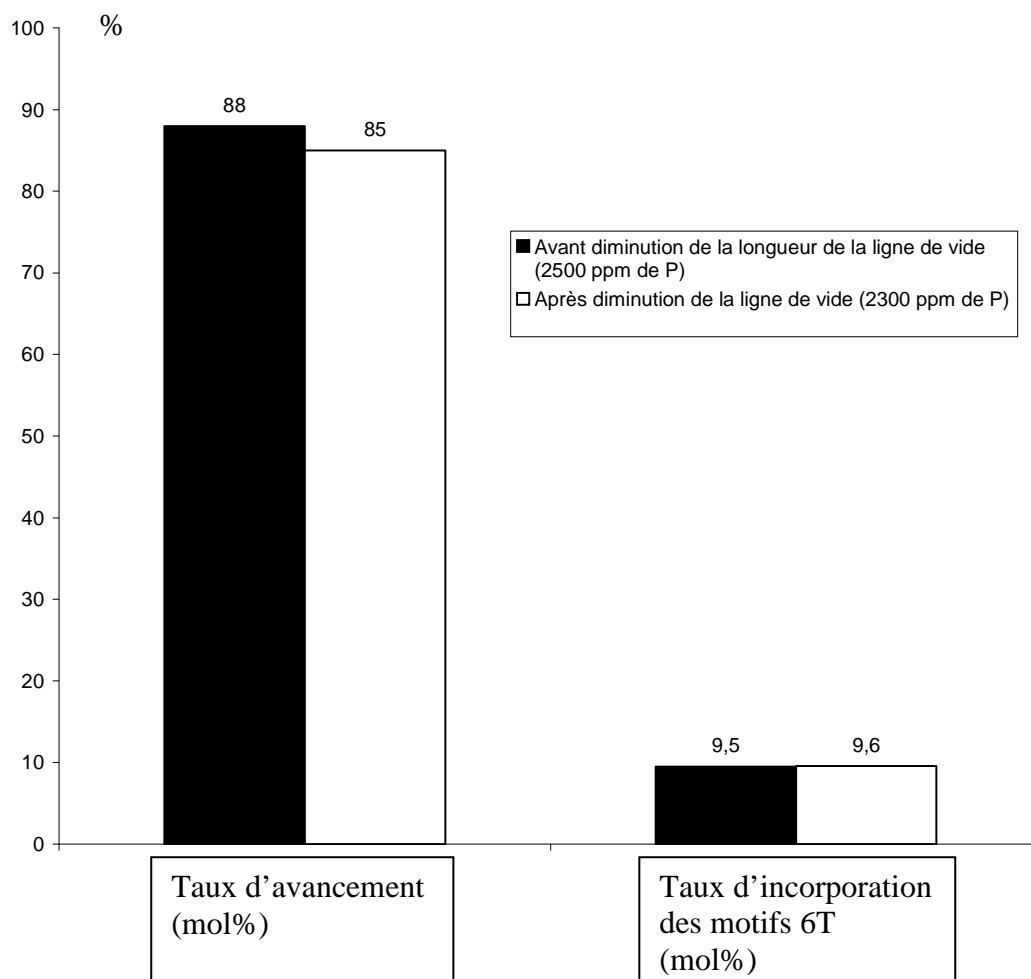


Figure V.12: Influence de la longueur de la ligne de vide

De surcroît, le couple et la température matière mesurés dans ces nouvelles conditions sont équivalents à ceux obtenus précédemment pour les essais correspondants aux échantillons 08JFE2036 et 08JFE2037 (51 % et 257°C environ).

Le tableau V.11 présente les IV et les GT des échantillons produits.

Echantillon	Diminution de la longueur de la ligne de vide	IV (ml/g)	GTc (meq/kg)	GTa (meq/kg)	Motifs T libres (par {IV+GT}) (mol pour 100 mol de motifs amides)
Moyenne 08JFE2036 et 08JFE2037	Avant	109,7	186,3	18,2	0,6
08JFE2048	Après	102	210,2	19,8	0,7

Tableau V.11 : IV et GT avant et après diminution de la longueur de la ligne de vide

La quantité de motifs T libres déterminée par RMN n'est pas fournie, car, à nouveau les résultats ne sont pas fiables (massif vers 8,4 ppm non suffisamment net).

Ainsi, la diminution de la longueur de la ligne de vide a permis de réduire la quantité de catalyseur utilisée pour obtenir un polymère semblable à celui obtenu précédemment. Pour la suite du projet, les expériences seront donc menées sur la ligne raccourcie et avec 2300 ppm de P.

II.3.2. Augmentation de la température de consigne

Afin de tendre vers une réaction totale, il a été décidé d'augmenter la température du fourreau (zones 1 à 9) de 5 ou 10°C. Lorsque l'augmentation est de 10°C ($T_C=280^\circ\text{C}$), le polymère à la filière est très mousseux. Son spectre RMN révèle par ailleurs qu'il est dégradé. De fait, ne seront donnés que les résultats obtenus pour les échantillons synthétisés à 270°C (08JFE2048) et à 275°C (08JFE2051) (figure V.13 et tableau V.12).

Lors des essais, la température matière augmente bien avec la température de consigne (260°C vs 256°C) tandis que le couple est resté constant (51%). Visiblement, la baisse de viscosité due à l'augmentation de température est plus importante que la hausse de viscosité due à l'avancement de la réaction visible sur la figure V.13.

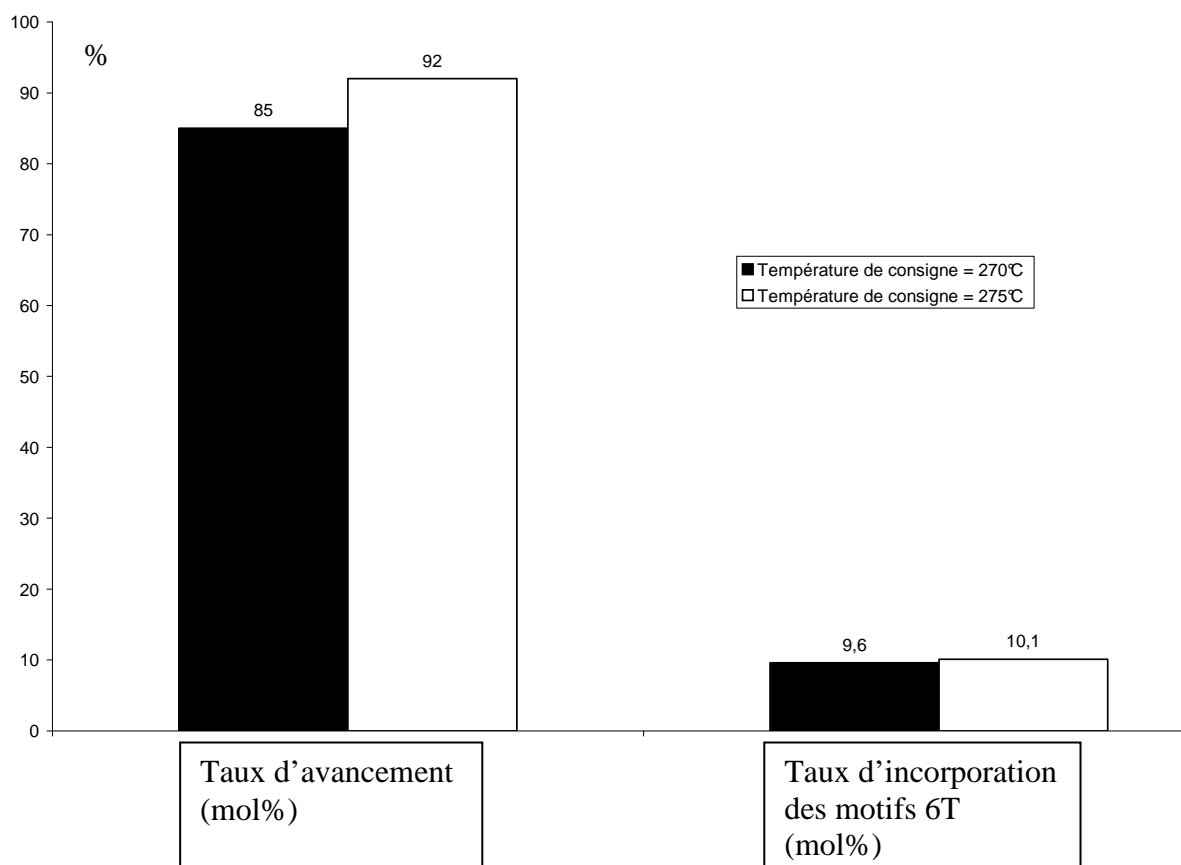


Figure V.13 : Influence de la température de consigne

Les deux taux augmentent bien avec la température de consigne ce qui est en accord avec le tableau V.12 où sont bien observées l'augmentation de l'IV et la diminution des GT et donc la diminution des motifs T libres.

<i>Echantillon</i>	<i>Température de consigne</i>	<i>IV (ml/g)</i>	<i>GTc (meq/kg)</i>	<i>GTa (meq/kg)</i>	<i>Motif T libres (par {IV+GT}) (mol pour 100 mol de motifs amides)</i>
08JFE2048	270°C	102	210,2	19,8	0,7
08JFE2051	275°C	119	171,3	15,3	0,5

Tableau V.12 : Influence de la température sur l'IV et les GT

Comme précédemment, la quantité de motifs T libres déterminée par RMN n'est pas fournie, (résultats inexploitable).

Ainsi, l'augmentation de la température permet de déplacer l'équilibre vers la synthèse de fonctions amides.

II.3.3. Influence de la teneur en eau du PA

Jusqu'ici, la teneur en eau du PA était inférieure à 900 ppm. Afin de diminuer cette valeur, les granulés de PA ont été broyés et séchés sous vide (cf chapitre II § II.3). Cette procédure a permis d'obtenir une teneur en eau résiduelle de l'ordre de 600 ppm. Un essai réalisé avec cette teneur à 275°C a conduit à un PA moussieux, nous avons comparé les échantillons issus des essais réalisés à 270°C à 900 ppm et 600 ppm d'eau.

Le couple et la température matière des essais correspondants aux deux échantillons précédents sont sensiblement identiques.

La figure V.14 et le tableau V.13 récapitulent les résultats obtenus.

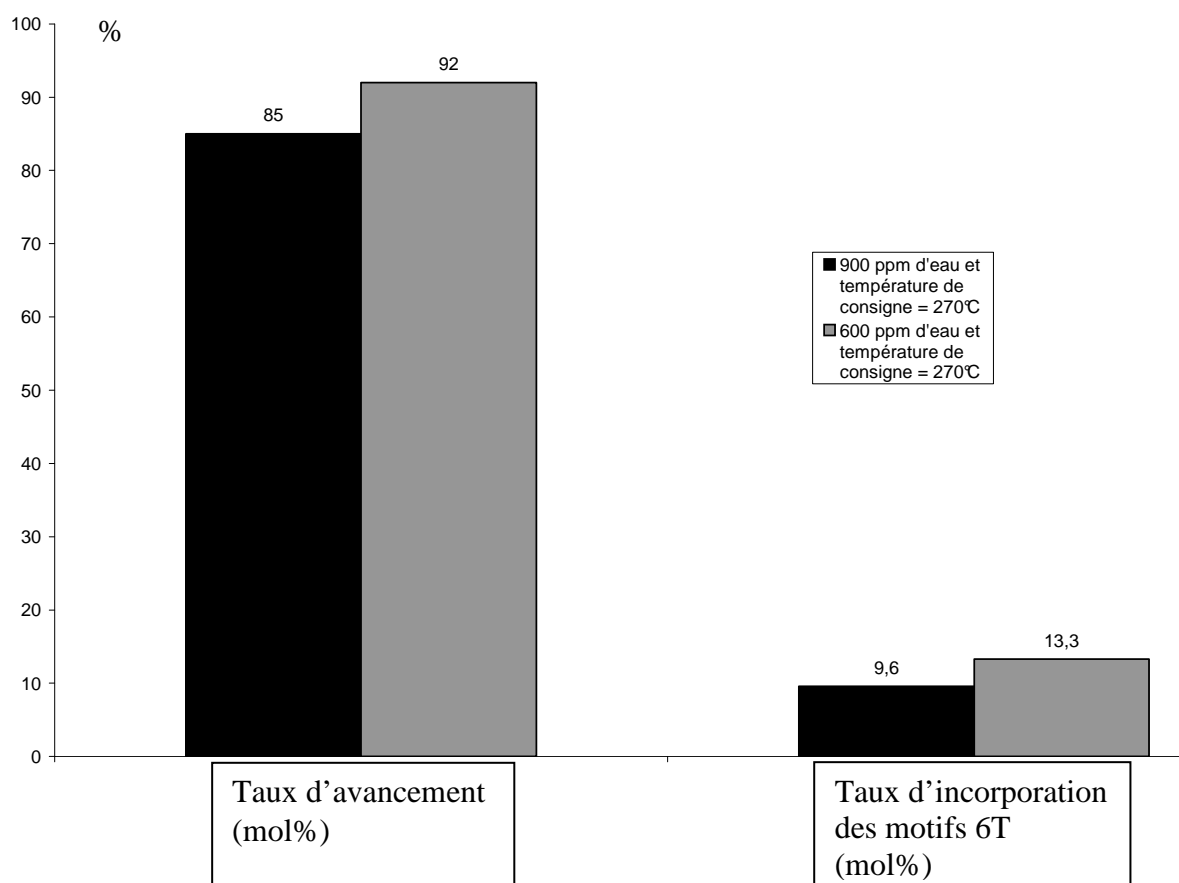


Figure V.14 : Influence de la teneur en eau du PA sur les taux d'avancement et d'incorporation

Echantillon	Teneur en eau du PA (ppm)	IV (ml/g)	GTc (meq/kg)	GTa (meq/kg)	Motifs T libres (par {IV+GT}) (mol pour 100 mol de motifs amides)
08JFE2048	900	102	210,2	19,8	0,7
08JFE2049	600	94,8	241,8	19	0,9

Tableau V.13 : IV et GT avant et après diminution de la teneur en eau du PA 66

Pour les mêmes raisons que précédemment, la quantité de motifs T libres déterminée par RMN n'est pas fournie.

Ces résultats confirment que la polycondensation est favorisée lorsque la teneur en eau du PA est faible ; Néanmoins, cet effet positif n'a pas de répercussion visible sur le couple, la T_m , l'IV et les GT.

Des analyses DSC du PA 66 et du copolymère 08JFE2049 ont permis de démontrer que les deux échantillons présentent des T_f semblables (263/264°C environ). Ceci est en accord avec la bibliographie qui affirme que la T_f du copolymère 66/6T augmente par rapport à celle du PA 66 quand la proportion de motifs 6T est au moins égale à 15/20 mol% (cf chapitre I figure I.9). La figure V.15 présente le graphe de DSC de l'échantillon 08JFE2049.

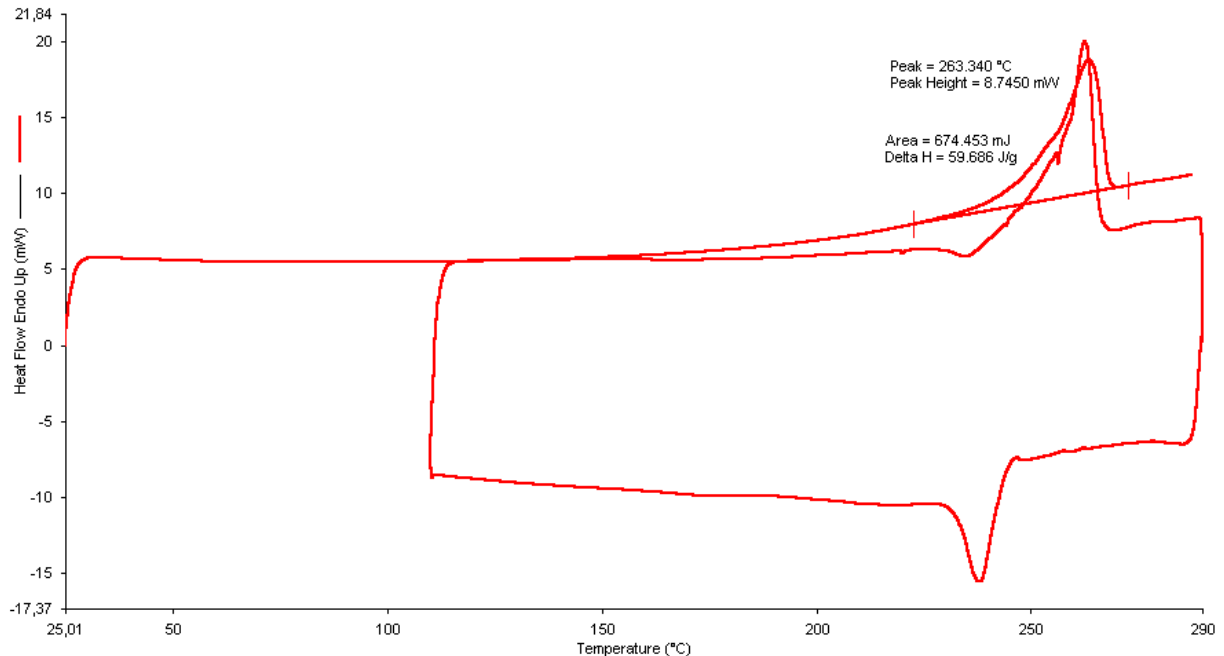


Figure V.15 : Graphe DSC de l'échantillon 08JFE2049

Ainsi, la diminution de la teneur en eau du PA 66 permet d'augmenter le taux d'avancement de la réaction et le taux d'incorporation de motifs 6T. Dès lors, pour la dernière série d'expériences, le PA 66 utilisé contiendra 600 ppm d'eau.

II.4. Compromis entre la température de consigne et la quantité de catalyseur

La température maximale d'extrusion sans dégradation du PA 66 est de 295°C. Comme il a été vu qu'une augmentation de la température permet de déplacer l'équilibre vers la synthèse de fonctions amides (cf § II.3.2.), il a été décidé d'augmenter la température de 270°C à 290°C (température de consigne des fourreaux de la zone 1 à la zone 9) et de diminuer conjointement la quantité de phosphore (1000 ppm au lieu de 2300 ppm). La température de consigne de la filière, quant à elle, reste égale à 240°C.

La figure V.16 et le tableau V.14 présentent les résultats obtenus à 270°C et à 290°C.

Lors de l'élévation de la température, le couple ne varie pas (50 %) au contraire de la température matière qui passe de 251 à 259°C. Ceci est en accord avec le paragraphe II.3.2.

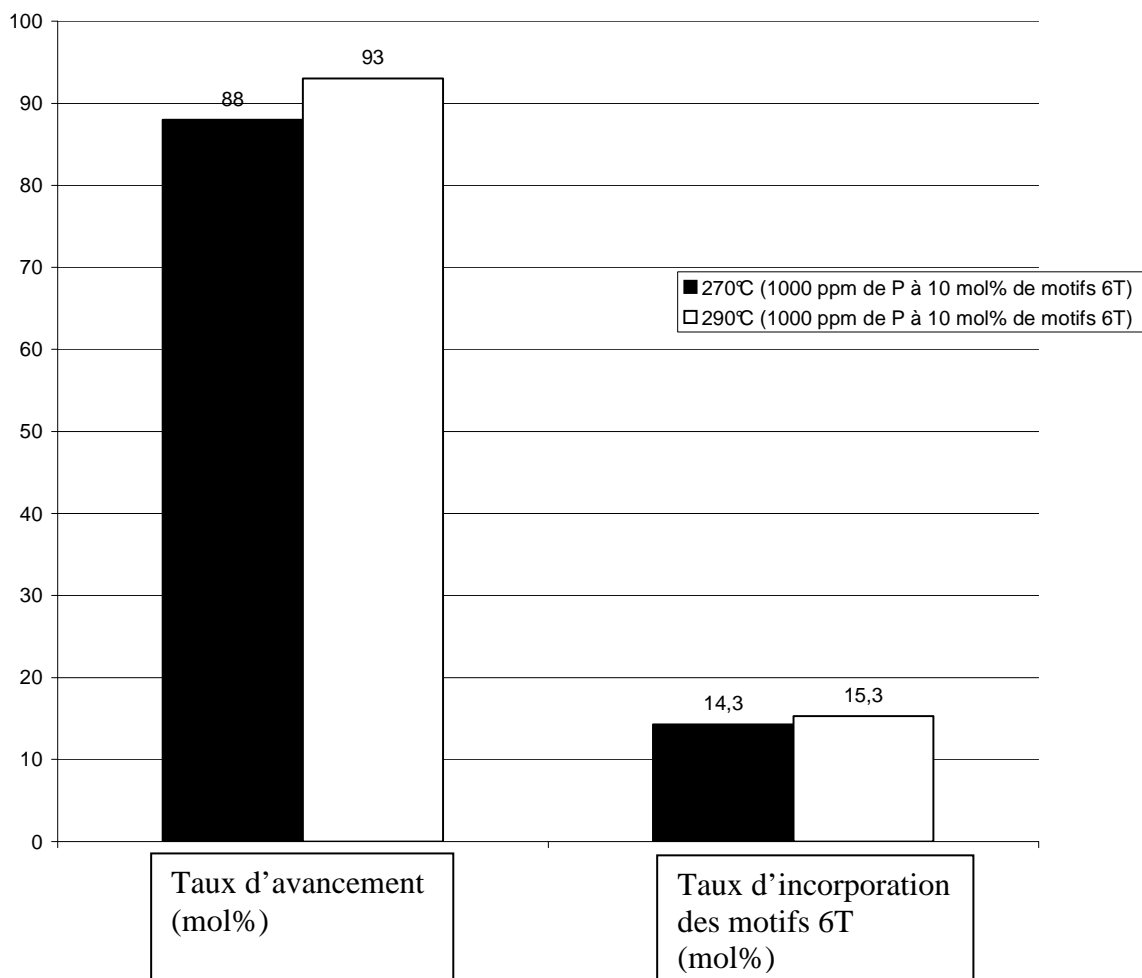


Figure V.16 : Influence de la température de consigne

La température permet bien d'augmenter les deux taux comme dans le paragraphe II.3.2.

Echantillon	Température (°C)	IV (ml/g)	GTc (meq/kg)	GTa (meq/kg)	Motifs T libres (mol pour 100 mol de motifs amides)	
					Par {IV+GT}	Par RMN
08JFE2052	270	70,6	284,4	18,7	0,6	0,3
08JFE2050	290	62,3	262,1	15,4	Pas de motifs T libres	0,06
08JFE2053	290	61,8	265,8	14,1	Pas de motifs T libres	0,06

Tableau V.14 : Influence de la température sur l'IV et les GT

Ces résultats montrent d'abord la bonne reproductibilité des résultats (08JFE2050 vs 08JFE2053) et confirment que l'augmentation de la température permet bien de diminuer les GT et d'augmenter les deux taux. Néanmoins, l'IV n'évolue pas avec la température.

De plus, à 290°C, la totalité de l'acide téréphtalique a réagi selon les résultats obtenus par IV et GT ce qui n'est pas le cas à 270°C.

Comme précédemment, les échantillons possèdent des T_f semblables à celle du PA 66.

En outre, les résultats sont meilleurs à 290°C et 1000 ppm de P (08JFE2050) que ceux obtenus à 270°C et 2300 ppm de P (08JFE2049) en ce qui concerne les deux taux et les GTa. Néanmoins, l'IV est plus important et les GTc sont moins nombreux dans le premier cas.

Ainsi, l'augmentation de la température de 270 à 290°C permet d'augmenter le taux d'insertion des motifs 6T et de diminuer les GTa. Néanmoins, il semble que la baisse de la quantité de catalyseur ne soit pas compensée par l'augmentation de la température en ce qui concerne l'IV et les GTc.

III. Conclusion

Le but de ce chapitre était de déterminer empiriquement les meilleures conditions opératoires qui permettent de maximiser le taux de motifs 6T insérés par rapport à l'ensemble des motifs amides et de minimiser le taux de motifs T résiduels, ceci lors de l'ajout de sel 6T à du PA 66 par extrusion.

Le suivi de la réaction s'est effectué principalement grâce aux taux d'insertion de motifs 6T et d'avancement de la réaction déterminés par RMN, par mesure de la viscosité en solution et par dosages des groupements terminaux.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que les deux taux précédents augmentent quand :

- la pression sur les événements (100 mbar vs 900 mbar) et la perte de charge sur les lignes de vide sont faibles puisque l'équilibre de la réaction est déplacé vers la synthèse de fonctions amides,
- le débit de PA 66 est peu élevé (2 kg/h vs 10 kg/h) puisque le temps de séjour au sein de l'extrudeuse est d'autant plus important,
- le débit de sel 6T est bas puisque le débit d'alimentation de motifs 6T est d'autant plus faible par rapport au débit de consommation,
- la quantité de catalyseur est élevée (2500 ppm vs 0 ppm),
- la température de consigne est grande (290°C vs 270°C),
- la teneur en eau du PA 66 est faible ce qui favorise d'autant la polycondensation (900 ppm vs 600 ppm).

Néanmoins, ces effets sont moins nets, dans beaucoup de cas, sur le couple, la température matière, l'IV et les GT.

Il est important de souligner qu'un haut taux de phosphore (2300 ppm) permet l'obtention d'un PA à fort IV, même si tous les motifs 6T ne sont pas insérés. D'autre part, une haute température (290°C) permet d'insérer la quasi-totalité des motifs T mais ne permet pas d'obtenir un IV élevé. Or, une trop forte température et/ou un trop fort taux de catalyseur amène à une dégradation du produit. En essayant de trouver un compromis entre ces deux paramètres, les meilleures conditions opératoires obtenues sont récapitulées dans le tableau V.15.

Débit de PA 66	2 kg/h
Vitesse des vis	675 tours/min
Vide sur les événements	≈100 mbar
Température de consigne	
Extrudeuse	290°C
Filière	240°C
Proportion de phosphore pour 10 mol% de motifs 6T	1000 ppm
Teneur en eau du PA 66	600 ppm
Taux d'avancement de la réaction	93 mol%
Taux de motifs 6T insérés	15,3 mol%
IV	62,3 ml/g
GTc	262,1 meq/kg
GTa	15,4 meq/kg

Tableau V.15 : Meilleures conditions opératoires pour l'insertion de motifs 6T dans du PA 66

Néanmoins, pour toutes les expériences réalisées, il existe un fort déséquilibre entre les fonctions acides (majoritaires) et amines (minoritaires) dans les PA synthétisés bien que le sel 6T utilisé soit quasiment stoechiométrique. En fait, cette perte en HMD s'effectue au niveau des événements. Ainsi, il sera impossible d'augmenter le taux d'avancement de la réaction sans ajout supplémentaire d'HMD sur la configuration actuelle de l'extrudeuse ou sans modifier la configuration de telle sorte que le minimum d'HMD parte dans les événements.

Plusieurs solutions peuvent satisfaire la première possibilité. L'utilisation d'un PA de départ présentant plus de fonctions amines qu'acides est envisageable. L'ajout de sel 6T non stoechiométrique qui présente un excès de fonctions amines est aussi concevable. Cependant, la première voie présente l'avantage que l'HMD est insérée et aura donc moins tendance à être éliminée dans les événements. Une dernière possibilité serait de rajouter directement de l'HMD dans l'extrudeuse dans une zone sans dévolatilisation.

Pour éviter la perte en HMD dans les événements, il est également possible d'allonger le temps de séjour et/ou le cisaillement du polyamide dans la première section de l'extrudeuse c'est-à-dire celle où la réaction se produit sans dévolatilisation. Pour ce faire, il conviendrait d'ajouter des éléments de transport à pas plus courts et des éléments de mélange dans cette section.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier la faisabilité d'un procédé d'extrusion réactive permettant l'addition de molécules de sel nylon à des macromolécules de polyamide. Ce procédé continu présente l'avantage, entre autres, d'utiliser un ensemble réduit d'appareils contrairement aux procédés conventionnels.

Dans ce cadre, nous avons choisi, à titre d'exemple, d'enrichir du PA 66 en motifs 6T. Le but était d'insérer le maximum de motifs 6T dans du PA 66, car le PA 66/6T possède des propriétés thermiques d'autant plus intéressantes que la proportion molaire de motifs 6T est élevée.

La première partie du travail a consisté à synthétiser le sel 6T, puisque ce dernier n'est pas commercialisé. Cette opération a été réalisée en phase aqueuse, en réacteur fermé, au LSGC en petites quantités (2 kg) puis au CRTL en quantités plus importantes (50 kg). Dans les deux cas, les produits présentent :

- une teneur en eau après séchage, inférieure à 1000 ppm,
- un taux de récupération, situé vers 50 – 55 wt%,
- un pH de redissolution du sel, compris entre 7,3 et 7,5 (10 wt% en sel, 20°C),
- une stoechiométrie de l'ordre de 90% en motifs téréphtaliques par rapport à l'amine,
- une T_f , de l'ordre de 285°C.

La deuxième partie du travail a ensuite porté sur la synthèse et l'analyse du PA 6T, afin de faciliter l'étude du PA 66/6T. Se dégradant avant de fondre, le PA 6T ne peut être synthétisé en phase fondue. Dès lors, il a été élaboré en phase solide en réacteur fermé. Les différents essais se sont avérés reproductibles en ce qui concerne :

- la T_f , comprise entre 370 et 375°C,
- la masse molaire moyenne en nombre qui est de 5000/6000 g/mol en équivalent PS sans troncature,
- la viscosité en solution qui vaut 0,2 dl/g environ.

De plus, son analyse par RMN a servi de référence pour l'étude du PA 66/6T.

La troisième partie de l'étude a permis de mettre au point le procédé d'extrusion de l'ajout du sel 6T à du PA 66, en se basant sur les réactions potentielles se déroulant au sein de l'extrudeuse. Il a été décidé de travailler sur une configuration de l'extrudeuse qui comprend outre le convoyage des granulés et la fusion de ces derniers, une section sans dévolatilisation puis une section avec dévolatilisation, ceci afin de limiter au maximum l'élimination de diamine avec l'eau produite par la polycondensation. Les premières expériences d'extrusion ont aussi permis de définir la technologie à utiliser pour les lignes de vide. En se basant sur les spectres RMN du PA 6T et du PA 66/6T synthétisés, l'avancement de la réaction et le taux de motifs 6T insérés dans la chaîne macromoléculaire ont pu être calculés.

La quatrième partie de la thèse avait pour but de déterminer empiriquement les meilleures conditions opératoires permettant d'insérer le maximum de motifs 6T dans la chaîne de PA 66 de telle façon que le taux de monomères résiduels soit minimum. Les résultats obtenus ont démontré que le taux d'avancement et le taux d'incorporation de motifs 6T sont d'autant plus importants que :

- la pression sur les événements et la perte de charge sur les lignes de vide sont faibles,
- le débit de PA 66 est peu élevé,
- le débit de sel 6T est bas,
- la quantité de catalyseur est importante,
- la température de consigne est élevée,
- la teneur en eau du PA 66 est faible.

Les meilleures conditions opératoires trouvées jusqu'à lors sont données dans le tableau 1.

<i>Débit de PA 66</i>	2 kg/h
<i>Vitesse des vis</i>	675 tours/min
<i>Vide sur les événements</i>	≈100 mbar
<i>Température de consigne</i> <i>Extrudeuse</i> <i>Filière</i>	290°C 240°C
<i>Proportion de phosphore pour 10 mol% de motifs 6T</i>	1000 ppm
<i>Teneur en eau du PA 66</i>	600 ppm
<i>Taux d'avancement de la réaction</i>	93 mol%
<i>Taux de motifs 6T insérés</i>	15,3 mol%
<i>IV</i>	62,3 ml/g
<i>GTc</i>	262,1 meq/kg
<i>GTa</i>	15,4 meq/kg

Tableau 1 : Meilleures conditions opératoires de synthèse du PA 66/6T

Néanmoins, tous les échantillons de PA 66/6T synthétisés possèdent un fort déséquilibre entre les fonctions amines et acides en bouts de chaînes. En effet, le nombre de fonctions acides est très important contrairement aux fonctions amines. Donc, il sera impossible d'augmenter le taux d'avancement de la réaction sans ajout supplémentaire d'HMD sur la configuration actuelle de l'extrudeuse ou sans modifier la configuration de telle sorte que le minimum d'HMD soit aspiré dans les événements. Pour résoudre ce problème, plusieurs perspectives s'offrent à nous.

L'utilisation d'un PA 66 de départ présentant plus de fonctions amines qu'acides est envisageable. Une autre possibilité serait d'ajouter directement un excès d'HMD, en plus de l'amine apportée par le sel, dans une zone sans dévolatilisation.

Pour éviter la perte de HMD dans les événements, il est aussi concevable d'allonger le temps de séjour et/ou le cisaillement du polyamide dans la première section de l'extrudeuse c'est-à-dire celle où la réaction se produit sans dévolatilisation afin d'insérer de façon plus efficace l'HMD. Pour ce faire, pourraient être ajoutés des éléments de transport à pas plus courts et des éléments de mélange dans cette section. Une configuration d'extrudeuse possible est donnée en figure 1.

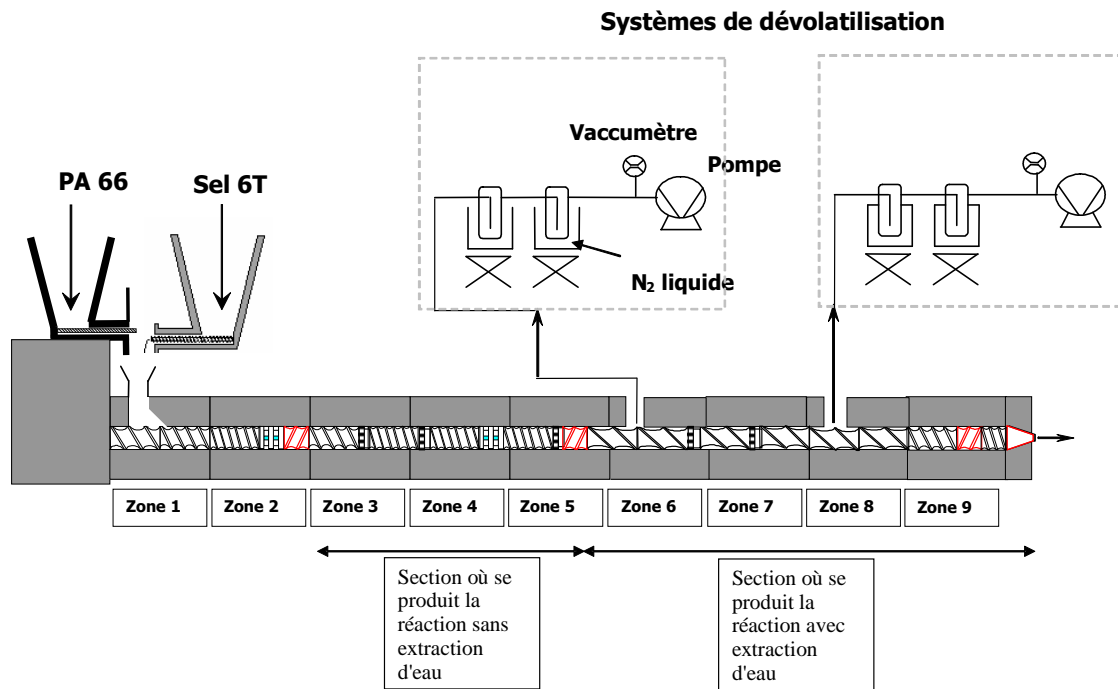


Figure 1 : Configuration envisageable

De surcroît, il est important de noter que le taux jusqu'à lors atteint en motifs 6T (10/15 mol%) par le procédé mis au point ne permet pas d'accéder à des propriétés thermiques intéressantes par rapport à celles du PA 66.

Par conséquent, il serait intéressant d'utiliser ce procédé d'extrusion pour enrichir en motifs 6T un copolymère PA 66/6T à faible taux de motifs aromatiques issu d'une synthèse réalisée, par exemple, à l'aide d'un réacteur classique d'élaboration de PA 66.

L'étude réalisée permet donc de conclure qu'il est possible de rajouter du sel 6T à du PA 66 dans une extrudeuse afin de synthétiser le copolymère correspondant. Il serait intéressant d'utiliser cette technique pour synthétiser d'autres copolyamides.

REFERENCES

- [1] **S. Ohara, H. Chakihara, S. Nakamoto**, Ube Industries, Ltd.
Aromatic polyamide resin compositions, Brevet numéro: US6136915, 2000
- [2] **J. Bost**
Matières Plastiques - I - Chimie - Applications - 2^{ième} édition, Technique et Documentation, Londres, Paris, New-York, p 293-295, 1985
- [3] **D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, M. Martens**
High performance polyamides fulfill demanding requirements for automotive thermal management components, document publicitaire de Dupont Engineering Polymers
- [4] **Sir G. Allen, J.C. Bevington**
Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers - Volume 5: Step Polymerization - Chapitre 22: Aromatic Polyamides par Leo Vollbracht, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989
- [5] **Melvin I. Kohan**
Nylon Plastics Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 13.13, p 593, 1995
- [6] Toyobo Co., Ltd.
Polyamides having good transparency and water resistance, Brevet numéro: JP55071722, 1980
- [7] **H. Oyamada, S. Mori**
Polyamide resin composition, Brevet numéro: US2004/0102559A1, 2004
- [8] **O. Fujii, H. Watanabe**, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
Polyamide resin composition and injection molding with good smoothness, mechanical properties and weather resistance, brevet numéro: JP11071518A2, 1999
- [9] **O. Fujii, H. Watanabe**, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
Polyamide resin composition and moldings thereof, brevet numéro: JP10120900A2, 1998
- [10] **J.S. Ridgway**, Monsanto Company
Structure-Property relationships of ring-containing nylon 66 copolyamides, Journal of polymer science, part A1, 8, p 3089-3111, 1970
- [11] **T. Kiyotsukuri; Y. Nagasawa**
Structure and properties of condensation copolymers - Part 2 - Structure and some properties of nylon 66 copolymers, Sen'i Gakkaishi, 32(5), T187-T193, 1976
- [12] **T. Sugie**
Rheological Properties of melt-polymerized aliphatic-aromatic copolyamides, Journal of Polymer engineering, 6(1-4), p 155-169, 1986

- [13] Unitika Ltd
High-molecular-weight copolyamides, Brevet numéro: JP58136622A2, 1983
- [14] **I.Y. Wan, J. E. McGrath, T. Kashiwagi**
Synthesis and characterization of diphenyl methyl oxide containing nylon 6,6 copolymers, Polymer Preprints (American Chemical Society, division of Polymer Chemistry), 36(1), p 493-494, 1995
- [15] **I.Y. Wan, J. E. McGrath, T. Kashiwagi**
Triarylphosphine oxide containing nylon 6,6 copolymers, ACS Symposium Series (Fire and Polymers II), 599, p 29-40, 1995
- [16] **T. Kiyotsukuri, Y. Miura, S. Kawamori** (Traduction: M. Yamaguchi)
Synthesis, structure, and dynamic viscoelasticity of aliphatic-aromatic block copolyamides, Kobunshi Ronbunshu, 34(12), p 821-827, 1977
- [17] **T. Kiyotsukuri, Y. Miura** (Traduction: M. Yamaguchi)
Structure and properties of condensation copolymers (part 4) - Structure and dynamic viscoelastic properties of nylon block copolymers, Sen'i Gakkaishi, 34(10), T435-T441, 1978
- [18] **K. Kominami, T. Nishimura, K. Kobayashi, S. Yamamoto**, Toray Industries, Inc.
Copolymerized polyamide and a production process/thereof, Brevet numéro: US5663284, 1997
- [19] **H. Wagner, J. Ensinger, E. Krumpschmid**, EMS-Polyloyl GmbH
Method of producing partially aromatic copolyamides from aromatic dicarboxylic acid esters, Brevet numéro: US5895809, 1999
- [20] **W. Nielinger, W. Alewelt, R. Binsack, L. Bottenbruch, H.J. Füllmann**, Bayer Aktiengesellschaft
Process for the preparation of copolyamide from adipic acid, terephthalic acid and hexamethylene diamine, Brevet numéro: US4762910, 1988
- [21] **H. Reimann, G. Pipper, H. P. Weiss, C. Plachetta, E. M. Koch**, BASF Aktiengesellschaft
Partly aromatic copolyamide of reduced triamine content, Brevet numéro: US5081222, 1992
- [22] **M. Iwamoto, K. Oonishi, K. Kominami**, Toray Industries
Continuous manufacture of polyamides with heat resistance and low water absorption, Brevet numéro: JP06287299A2, 1994
- [23] **J. Willis-Papi, T. Mutel**, E.I. Du Pont De Nemours and Company
Single-phase or multi-phase continuous polyamide polymerization processes, Brevet numéro: WO02/028941A3, 2002
- [24] **S. Yamamoto, T. Takata**, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.
Polyamide and polyamide resin composition, Brevet numéro: EP0449466A1, 1991

- [25] **Y. Amimoto, F. Ikejiri, S. Yamamoto, A. Toyota, K. Nishimura, M. Kanda, T. Kato**, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.
Thermoplastic resin composition and use thereof, Brevet numéro: US5424104, 1995
- [26] **H. Murakami, S. Omori, K. Wakatsuru**, Mitsui petrochemical Industries, Ltd
Production of aromatic polyamide, Brevet numéro: EP0744431A2, 1996
- [27] **W. Poppe, L.W. Autry, Y.T. Chen, J.A. Richardson, D.P. Sinclair**, Amoco Corporation
Crystalline polyamide composition from dicarboxylic acid mixture and diamine, Brevet numéro: Re. 34447, 1993
- [28] **H-J Liedloff, M. Schmid**, EMS-Inventa AG
Process for producing precondensates of partially crystalline or amorphous, thermoplastically processable, partially aromatic polyamides or copolyamides, Brevet numéro: US5708125, 1998
- [29] **O. Togashi, H. Umetsu, M. Iwamoto**, Toray Industries, Inc.
Flame - retardant nylon resin composition, Brevet numéro: EP0448221A1, 1991
- [30] **H. Urabe, M. Saito**, Mitsubishi Kasei Corp.
Preparation of polyamide copolymers with good soldering heat resistance, Brevet numéro: JP02187427A2, 1990
- [31] **W.B. Yuo, C.S. Liao, W.J. Lin, L.K. Lin, T.S. Lee, S.Y. Chan**, Industrial Technology Research Institute,
Copolyamide Composition with a high glass transition temperature, Brevet numéro: US5891987, 1999
- [32] **W.B. Yuo, W.J. Chen, J.Y. Wu, M.S. Lee**, Industrial Technology Research Institute,
Catalyst system for polyamide and copolyamide, Brevet numéro: US5264406, 1993
- [33] **C. Leboeuf, D. A. Harbourne**
Synthesis of semi-crystalline polyphthalamides through reactive extrusion of hexamethylene terephthalamide oligomer with lower melting, semi-crystalline or amorphous polyamides, Brevet numéro: WO99/61509, 1999
- [34] **Melvin I. Kohan**
Nylon Plastics Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 11, p 370-374, 1995
- [35] **A. J. Yu, R. D. Evans**
Isomorphous replacement in copolyamide systems. Homologs of adipic and terephthalic acids, Journal of the American Chemical Society, 81(20), p 5361-5365, 1959
- [36] **O. B. Edgar, R. Hill**
The p-phenylene linkage in linear high polymers: some structure – property relationships, Journal of polymer science, 8(1), p 1-22, 1952

- [37] **A. J. Yu, R. D. Evans**
Isomorphous replacement in copolyamide systems: adipic and terephthalic acids, Journal of polymer science, XLII, p 249-257, 1960
- [38] **N. Tanaka**
Conformational effects on melting of isomorphic two component copolymers, Sen'i Gakkaishi, 32(1), T18-T23, 1976
- [39] **T. Kiyotsukuri, T. Kanki** (Traduction : M. Yamaguchi)
Structure and dynamic viscoelasticity of nylons copolymers, Sen'i Gakkaishi, 29(12), T538-T545, 1973
- [40] **E.D. Harvey, F.J. Hybart**
The melting and crystallization of copolymers of nylon-6,6 and nylon-6,10 with poly(hexamethylene terephthalamide) (nylon-6T), Polymer, 12(1), p 711-716, 1971
- [41] **T.C. Tranter**
Isomorphism in copolyamides containing the p-phenylene linkage, Journal of polymer science: part A, 2, p 4289-4302, 1964
- [42] **N. Naganawa, K. Kominami, K. Kazuhiko, K. Kobayashi**, Toray Industries, Inc.
Electrically conductive polyamide compositions for scratch-resistant weldable parts used with automobile fuels, brevet numéro: JP2000038505 A2, 2000
- [43] **A. Miyabo, R. Koshida**, E. I. Du Pont de Nemours and Company
Color stable flame retarded polyamide resin, Brevet numéro: WO9814510, 1998
- [44] **H. J. Liedloff, E. Schmid, R. H. Hagen**
Polymer mixture of aliphatic polyamides and partially aromatic polyamides, moulded articles thereof and use thereof, Brevet numéro: US2005/0288451A1, 2005
- [45] **M. Sakai, S. Wakatake, M. Miki**, Toray Industries,
Polyamide compositions for connectors, Brevet numéro: JP07207151A2, 1995
- [46] **K. Myamoto, H. Karasawa, M. Iwamoto**, Toray Industries,
Polyamide – polycarbonate compositions with good flowability and dimensional stability, Brevet numéro: JP06313102A2, 1994
- [47] **S. Wakatake, J. Kuwata, M. Matsuda**, Toray Industries, Inc.,
Polyphenylene sulfide resin compositions, Brevet numéro: JP10279801A2, 1998
- [48] **I. Atsushi, K. Kazuhiko**, Toray Industries, Inc.
Resin composition, brevet numéro: EP0463738A2
- [49] **T. Terashima, T. Nomura**, Toray Industries, Inc.
A polyamide resin composition and a shaped article of it, brevet numéro: EP0333408A1, 1989

- [50] **T. Hamada, S. Yakabe, A. Ito**, Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha
A polyamide composition, brevet numéro: EP0320234A2, 1988
- [51] *Food additives - Nylon resins*, Federal register, 39(39), p 7420-7421, 1974
- [52] **J.C. Hyun**, Monsanto Co.
Polyamide threads with self-folding or auto-undulation, brevet numéro: BE871114, 1979
- [53] **K. Itsushiki, S. Masuda, Y. Satoshi, M. Yamamoto**, Toray Industries, Inc.
Polyamide fibers for wet suits, brevet numéro: JP61027794A2, 1986
- [54] **E.P. Brignac**, Monsanto Co.
Polyamides modified with arenesulfonamides, brevet numéro: FR1517879, 1968
- [55] **M. Ebert, R. Furst, F. Felsberger**
Filled polyamide molding materials having improved processing behavior, Brevet numéro: US2002/0173584A1, 2002
- [56] **H. Tsutsumi, A. Tabuchi, T. Yagi**, Otsuka Chemical Holdings Co., Ltd.
Resin composition for reflecting plate, Brevet numéro: EP1466944A1, 2002
- [57] **B.H. Bersted, M. G. Reichmann**, BP Amoco Corp.
Flame-retardant, anti-drip polyamide compositions, Brevet numéro: WO9940157A1, 1999
- [58] **K. Nakamura**, UBE Industries, Ltd.
Polyamide resin compositions with improved weld strength, Brevet numéro: EP1018534A2, 2000
- [59] **K. Nakamura, A. Miyamoto**, UBE Industries, Ltd.
Polyamide resin composition showing excellent weld strength, Brevet numéro: US20020028889A1, 2002
- [60] **M. Bauer**
Analyse des solvants résiduels dans les produits pharmaceutiques, P3260, Techniques de l'ingénieur
- [61] **T. Kiyotsukuri, F. Otsuki**, (Traduction : M. Yamaguchi)
Solid-phase polycondensation of aromatic polyamides, Kobunshi Kagaku, 29(3), p 159-163, 1972
- [62] **D.W. Wujciak**, Celanese Corp.
Polyamide preparation, Brevet numéro: US3365428, 1968
- [63] **R. U. Pagilagan**, E.I. Du Pont de Nemours and Company
612 or 610/6I or 6T/636 polyamide terpolymer, Brevet numéro: US 4076664, 1978
- [64] **N. Saiki** (Traduction: M. Yamaguchi), Teijin Ltd.,
Hexamethyleneterephthalamide polymers, brevet numéro: JP62020527A2, 1987

- [65] **R. D. Chapman, D.A. Holmer, O.A. Pickett Jr, J. H. Saunders**, Monsanto Company
Fiber-Forming 6TA/6IA Copolymers, Brevet numéro: US3941755, 1976
- [66] **Y.C. Yen**
Polyamides other than nylons 6 and 66 – Part I, A private report by the Process Economics Program, Stanford Research Institute, 1974
- [67] **V.E. Shashoua, W. M. Eareckson**, E.I. Du Pont de Nemours and Company
Interfacial Polycondensation – V. Polyterephthalamides from short-chain aliphatic, primary, and secondary diamines, Journal of Polymer Science, XL, p 343-358, 1959
- [68] **U.D.N. Bajpai, S. Rai, A. Bajpai**
Syntheses and characterization of aliphatic aromatic polyamide-metal complexes, Polymeric Materials Science and Engineering, 71, p 789-790, 1994
- [69] **U. Shukla, I. Mathakiya, A. K. Rakshit**,
Synthesis and characterization of mixed aromatic-aliphatic polyamides, Indian Journal of Chemistry, Section A, Inorganic, Bio-organic, Physical Theoretical and Analytical Chemistry, 41A(4), p 730-736, 2002
- [70] **S. Matsumura, H. Inata**, Teijin Ltd.
Process for producing shaped polyamide articles, Brevet numéro: EP257555A2, 1988
- [71] **T. Matsumoto, T. Matsuo**, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
Manufacture of poly(hexamethylene terephthalamide) without gels, Brevet numéro: JP02123133A2, 1990
- [72] **J.G. Dolden, G.P. Harris, M. B. Studholme**, BP Chemicals Ltd.
Preparation of homopolyamides, Brevet numéro: EP0306165A2, 1988
- [73] **S. Nakano, M.K. Tsu-shi**, M & S Research and Developpement Co., Ltd.
Method of producing polyamide resin, Brevet numéro: EP0801090A1, 1997
- [74] **S. Nagaya, K. Komura, S. Watanabe, S. Hirai, T. Nakamoto, H. Niidate, H. Morita**, Chubu Electric Power Co., Inc. and Showa Electric Wire and Cable Co., Ltd.
Preparation of polyamides from (waste) polyesters with low environmental hazards, brevet numéro: JP2003292616A2, 2003
- [75] **J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke**
Polymer Handbook – Fourth Edition – VII/519, Wiley-Interscience Publication, John Wiley et Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999
- [76] **H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales**
Encyclopedia of Polymer Science and Technology – Plastics, Resins, Rubbers, Fibers – Volume 10 – p 581, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 1969
- [77] **K. I. Parczewski**, Celanese Corporation of America
Formed articles from terephthalamide polymer, brevet numéro: US3154512, 1964

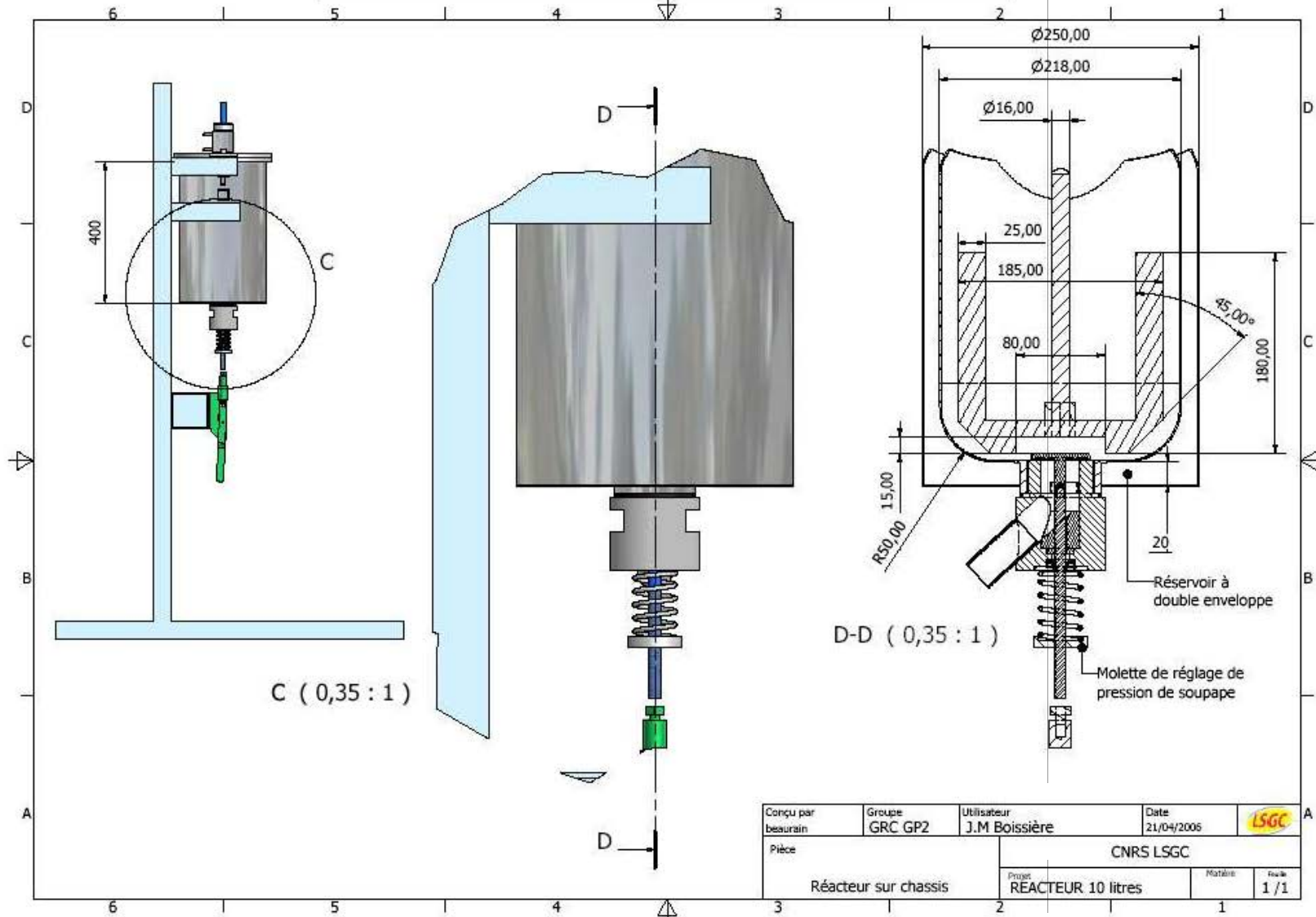
- [78] **B. S. Sprague, R. W. Singleton**, Celanese Corporation of America
Fibers from aromatic polyamides, Textile Research Journal, 35(11), p 999-1008, 1965
- [79] **J. G. Santangelo**, Celanese Corp.
Graphitization of fibrous polyamide resinous materials, Brevet numéro; US3547584, 1970
- [80] **K. Fang, Y. Wang, Y. Cai, Y. Shao, J. Wang**,
Influence of emulsification on the preparation and permeability of microcapsules, Qingdao daxue Xuebao, Gongcheng Jishuban, 13(4), p 9-12, 1998
- [81] **P. Persico, C. Carfagna, L. Danicher, Y. Frere**
Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by interfacial polymerization, Journal of microencapsulation, 22(5), p 471-486, 2005
- [82] **S. E. Jamison**, Celanese Corp.
Polymers films, brevet numéro: US3389206, 1968
- [83] **A. Le calvé**
Synthèse par polycondensation interfaciale de microcapsules en polyamide – Relations entre la structure contrôlée de la membrane et ses propriétés, Thèse, 1999
- [84] **C.W. Ayers**
Equilibration in molten polyamide mixtures, Journal of applied Chemistry, 4, p 444-449, 1954
- [85] **Y. P. Khanna, E. T. Turi, S. M. Aharoni, T. Largman**, Allied Corporation
Quasi-Random Copolymers from homopolymers, brevet numéro: US4417032, 1983
- [86] **L.F. Beste, R.C. Houtz**
Amide interchange reactions, Journal of Polymer Science, VIII(4), p 395-407, 1951
- [87] **I.K. Miller**
Amide-exchange reactions in mixtures of n-alkyl amides and in polyamide melt blends, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition, 14, p 1403-1417 1976
- [88] **N. Ogata**
Studies on polymerization and depolymerisation of ϵ -caprolactam polymer VII - On the amide interchange reaction, Makromolekulare Chemie, 30, p 212-224, 1959
- [89] **V. Korshak, S. Raffikov, V. Zamiatina**
Studies of polycondensation reactions, Acta Physicochimica U.R.S.S., 21(4), p 723-740, 1946
- [90] **S. A. Taylor, M. B. Studholme, M. R. Orpin**, BP Chemicals Limited
Process for the preparation of polyamides prepolymers, brevet numéro: EP0410650A1, 1990

- [91] **D. N. Marks, M. G. Waggoner**, E.I. Du Pont de Nemours and Company
Manufacture of polyamides, brevet numéro: WO2008/005415A1, 2008
- [92] **T. Sakai, N. Hashimoto**
Application of novel counter-rotating intermeshed twin screw extruder for degassing operation, SPE-ANTEC'86, p 860 – 863, 1986
- [93] **T. Sakai, N. Hashimoto, K. Kataoaka**
Experimental study on dewatering operations using intermeshed twin screw extruder, SPE-ANTEC'92, p 7-14, 1992
- [94] **D.B. Todd**
Polymer Devolatilization, SPE-ANTEC'74, p 472 – 475, 1974
- [95] **H. Werner**
Devolatilisation of polymers in multi screw extruders, Kunststoffe, 71(1), p 18 - 26, 1980
- [96] **H. Werner**
Devolatilisation of polymers in multi screw extruders, devolatilisation of plastics, Verein Deutscher Ingenieure VDI-GmbH, Düsseldorf, 1980
- [97] **J.M. Johnson**
Devolatilization of polymers melts, popular plastics and packaging, p 59 – 94, 1994
- [98] **N. H. Wang, T. Sakai, N. Hashimoto**
Modeling of polymer devolatilization in a multi-vent screw extruder, International Polymer Processing, 4, p 296 – 304, 1995

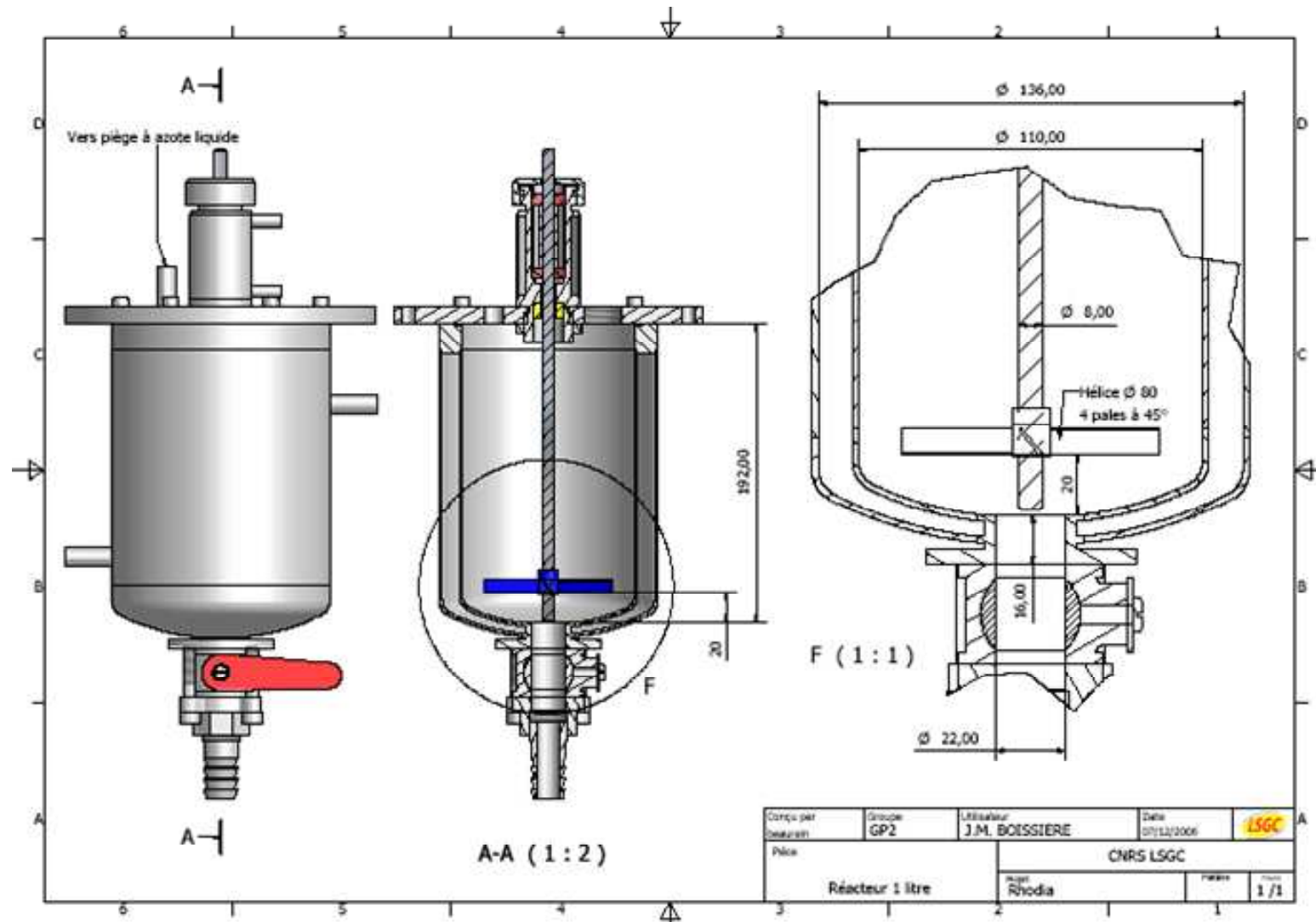
ANNEXES

- ANNEXE 1 :** Schéma du réacteur de 10 litres
- ANNEXE 2 :** Schéma du réacteur de 1 litre
- ANNEXE 3 :** Synthèses du sel 6T en réacteur fermé
- ANNEXE 4 :** Calcul théorique du pH de la solution aqueuse de sel 6T (10 wt%, 20°C)
- ANNEXE 5 :** Synthèse sel 6T – Réacteur 10 l
- ANNEXE 6 :** Synthèses du PA 6T
- ANNEXE 7 :** Synthèse PA 6T – Réacteur 1 l

ANNEXE 1: Schéma du réacteur de 10 litres



ANNEXE 2: Schéma du réacteur de 1 litre



ANNEXE 3 : Synthèses du sel 6T en réacteur fermé

La synthèse du sel 6T peut s'effectuer en phase organique ou en phase aqueuse.

1. Synthèse dans l'éthanol

La référence [61] propose la synthèse du sel 6T à partir de l'acide téréphtalique et de l'hexaméthylène diamine dans l'éthanol en réacteur fermé. Cette dernière est explicitée dans le tableau 1.

Référence	[61]
Année	1972
Procédé et étapes de synthèse	A. Synthèse en réacteur 1. <u>Ajout d'AT</u> (0,211 mol) dans 220 ml d'éthanol à 50/60°C 2. <u>Addition</u> de 40 ml d'éthanol contenant 0,215 mol d'HMD 3. <u>Chauffage</u> vers 50/60°C B. Filtration C. Lavage avec de l'éthanol froid des cristaux apparus D. Séchage à l'air
Propriété du sel	• $T_f=280^\circ\text{C}$

Tableau 1 : Synthèse en phase organique du sel 6T

2. Synthèses en phase aqueuse

Le tableau 2 récapitule un certain nombre de références qui traitent de la synthèse du sel 6T en phase aqueuse à partir de l'HMD et de l'AT en réacteur fermé.

Remarque :

Les étapes entre parenthèses ne sont pas stipulées par les sources correspondantes.

ANNEXE 4 : Calcul théorique du pH de la solution aqueuse de sel 6T (10 wt%, 20°C)

Hypothèses :

- l'ajout du sel 6T à l'eau distillée ne provoque pas d'augmentation de volume,
- le produit ionique de l'eau est supposé être égal à 10^{-14} ,
- les K_a sont supposés être indépendants de la température (ceux concernant la diamine sont donnés à 0°C et ceux donnés pour le diacide à 25°C)¹.

Les concentrations molaires des différentes espèces présentes sont les suivantes:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{AT}] = 1,75 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{HMD}] = 1,75 \text{ mol.l}^{-1}$$

Autrement dit, les espèces prédominantes sont l'eau, l'HMD (la chaîne aliphatique sera symbolisée par un A) et l'AT (le cycle phényl sera symbolisé par un B), comme figuré sur le diagramme ci-dessous :

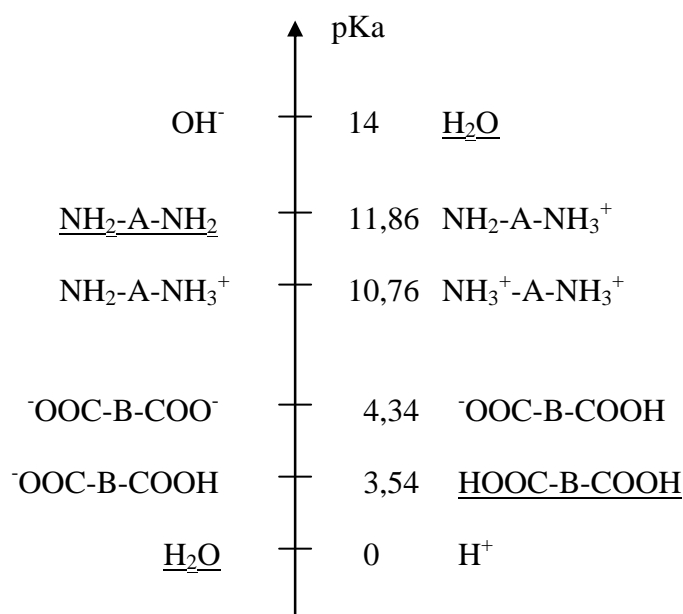


Figure 1: Espèces prédominantes (soulignées) à l'état initial

Plusieurs réactions totales se succèdent, et à l'état final, les espèces majoritaires en présence sont données sur la figure 2.

¹ **David R. Lide**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition 2005-2006, p 8-46 et 8-47, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, Singapore, 2005

ANNEXE 5: Synthèse sel 6T – Réacteur 10 I

Avant le chargement, purge à l'azote du réacteur puis expérience sous faible balayage à l'azote

masses ajoutées successivement (g)	eau distillée	6892
	HMD+eau	2742
	AT	2320

Température de consigne: T_c (°C), Température du réacteur: T (°C)

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
T (°C)	Chargement réactifs sans agitation - $T_c=20^\circ\text{C}$			
	29,5	29,2	30,1	29,3
T (°C)	$t=0$ s: vitesse d'agitation=100 rpm et T_c passe de 20°C à 95°C - A la fin du programme de chauffe à $t=1$ h 30:			
	95,1	94,9	94,9	94,9
pH Ajout AT (g)	Contrôle du pH de la solution aqueuse à 20°C à 10% en poids en sel			
	$t=1$ h 42 9,3 50	$t=1$ h 35 9,3 50	$t=1$ h 38 9,3 50	$t=1$ h 35 9,3 50
pH T (°C)	A l'équilibre Contrôle pH (solution à 10% en poids en sel à 20°C)			
	$t=2$ h 28 7,9 94,9	$t=2$ h 03 7,9 94,9	$t=2$ h 03 8,0 94,6	$t=1$ h 56 7,9 94,8
T (°C)	Lancement du programme de refroidissement T_c passe de 95°C à 64°C - A la fin du programme de refroidissement:			
	$t=3$ h 48 63,7	$t=3$ h 23 64,2	$t=3$ h 23 64,1	$t=3$ h 16 64,2
T_c (°C) T (°C)	Lancement du programme de refroidissement T_c passe de 64°C à 55°C en 3h - A la fin du programme de refroidissement:			
	$t=6$ h 48 55,1 55,1	$t=6$ h 23 55,1 55,1	$t=6$ h 23 54,9 55,0	$t=6$ h 16 55,1 55,1
T (°C)	Lancement du programme de refroidissement T_c passe de 55°C à 20°C - A la fin du programme de refroidissement:			
	$t=8$ h 48 32,7	$t=8$ h 23 33,5	$t=8$ h 23 33,2	$t=8$ h 16 33,4

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
	Arrêt cryothermostat, arrêt alimentations eau (condenseur, cryothermostat) - refroidissement par inertie pendant 17h 30			
T (°C)	<i>t= 26 h 18</i> 19,3	<i>t= 25 h 53</i> 20,3	<i>t= 25 h 53</i> 19,3	<i>t= 25 h 46</i> 20,2

ANNEXE 6: Synthèses du PA 6T

La synthèse du PA 6T peut s'effectuer par voie interfaciale, en solution, en phase fondue en présence d'un plastifiant et en phase solide.

1. Polycondensation interfaciale

La référence [66] détaille toutes les étapes permettant l'obtention du poly(hexaméthylène téréphtalamide). Du chlorure de téréphtaloyl ($0,07 \text{ mol.l}^{-1}$) est dissous dans du p-xylène. L'hexaméthylène diamine, quant à elle, est dissoute dans de l'eau à hauteur de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ avec de l'oxyde de magnésium en tant qu'accepteur d'acide. Les deux solutions sont ensuite mises en contact. La réaction dure 3 h. Après plusieurs filtrations/lavages et après séchage, un rendement de 92 % est obtenu. En outre, selon le document, le polymère n'a pas tendance à se trouver sous forme de gel et présente une haute viscosité inhérente (1,2 g/dl dans de l'acide sulfurique)

La référence [67] relate aussi la synthèse du PA 6T par voie interfaciale.

2. Polycondensation en solution

La référence [68] présente la synthèse d'oligomères de PA 6T en solution. Le mode opératoire comprend les étapes suivantes :

- Ajout d'acide téréphtalique (0,1 mol) et d'hexaméthylène diamine (0,12 mole) dans une solution de DMF (150 ml) et de pyridine (30 ml),
- Chauffage et agitation de la solution pendant 90 min à 110 °C environ,
- Précipitation de l'oligomère dans du méthanol,
- Filtration,
- Lavages au méthanol et filtrations,
- Séchage sous vide.

La référence [69] propose aussi une méthode de synthèse du poly(hexaméthylène téréphtalamide) en solution.

3. Synthèse en phase fondue en présence d'un plastifiant

Le brevet de Teijin [70] propose la synthèse du PA 6T en phase fondue en utilisant un plastifiant que l'on fait évaporer une fois que le produit fini (fibre ou film) est fabriqué. Par exemple, la synthèse se déroule ainsi :

- Chargement du réacteur avec du diphenyl téréphtalate (15,9 parts en poids), de l'HMD (5,8 parts en poids) et du p-chlorophénol (28 parts en poids),
- Chauffage de la réaction sous pression atmosphérique,
- Refroidissement du réacteur,
- Pulvérisation du PA 6T,
- Evaporation du p-chlorophénol,
- Séchage.

Le polyamide synthétisé présente les propriétés suivantes :

- Viscosité inhérente= 1,25 dl/g (0,5 g/dl d'acide sulfurique concentré à 30°C),
- $T_f = 371^\circ\text{C}$.

ANNEXE 7: Synthèse PA 6T- Réacteur 1 I

Avant le chargement, purge à l'azote du réacteur puis expérience sous faible balayage à l'azote masses ajoutées successivement (g)

paraffine	357
sel 6T	143
hypophosphite d'ammonium	3

Température de consigne: T_c (°C), Température du réacteur: T (°C)

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
T (°C)	<i>t=0 s</i> : vitesse d'agitation=100 rpm - T_c passe de 20 °C à 217 °C - <i>t=0 h 45</i> : 217,1 216,4 217,0 217,4			
T (°C)	Réaction ($T_c=217$ °C) <i>t=6 h 45</i> <i>t=6 h 45</i> <i>t=8 h 45</i> <i>t=8 h 45</i> 217,1 217,0 218,0 217,6			
T (°C)	Refroidissement du réacteur (1 h) - T_c passe de 217 °C à 20 °C 27,5 27,1 26,5 26,4			

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université Claude Bernard Lyon-1, Villeurbanne

Monsieur Christophe SERRA, Maître de Conférences, LIPHT-ECPM, Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BOISSIERE Jean-Marie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Synthèse par extrusion réactive de polycondensats de polyamides"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 23 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

