



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>

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

**CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques

Laboratoire des Sciences
du Génie Chimique

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **Génie des Procédés**

par

Rabih RACHED

**MISE AU POINT DE NOUVEAUX OUTILS ET DE CONCEPTS DE
MODELISATION ET D'OPTIMISATION POUR L'ELABORATION
ANIONIQUE PAR EXTRUSION REACTIVE DE MATERIAUX
MACROMOLECULAIRES MULTIPHASES ET NANOSTRUCTURES A
BASE DE POLYAMIDES**

Soutenue publiquement le 14 septembre 2005 devant le jury

| | | |
|----------------------|----------------------------------|---|
| <u>Président</u> : | P. LOCHON | Professeur émérite à l'E.N.S.I.C. |
| <u>Rapporteurs</u> : | N. ALBEROLA J.P. PUAUX | Professeur à l'Université de Savoie Professeur à l'I.S.T.I.L. |
| <u>Examineurs</u> : | C. FONTEIX S. HOPPE F. PLA | Professeur à l'E.N.S.G.S.I. Chargée de Recherche C.N.R.S. Professeur à l'E.N.S.I.C. |
| <u>Invité</u> : | R. RAHOUADJ | Maître de conférences à l'E.N.S.E.M. |

REMERCIEMENTS

Cette thèse entre dans le cadre du Contrat de Plan Etat-Région, (PRST : « Matériaux, Procédés Produits ») et a été co-financée par la Région Lorraine dont je tiens à remercier les responsables.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (UPR 6811 CNRS, Nancy), dans le groupe du Génie de la Réaction Chimique et plus précisément dans l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation dirigée par le Professeur Fernand PLA mon directeur de thèse. Je le remercie pour son apport scientifique et humain, ses conseils toujours avisés, sa confiance tout au long de ce travail et sa grande disponibilité. Ce fut un réel plaisir d'échanger nos réflexions, de discuter des avancées des travaux et de communiquer vers l'extérieur. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère gratitude et reconnaissance.

Je remercie Sandrine HOPPE, Chargée de Recherche CNRS, pour m'avoir co-encadré. Son savoir, sa gentillesse et ses encouragements m'avaient fort impressionné. Je la remercie très sincèrement.

Cette thèse ne serait, sans doute, pas ce qu'elle est sans la participation du Professeur Christian FONTEIX. L'intérêt qu'il a souvent manifesté pour mes travaux, allié à sa compétence dans le domaine de la modélisation et l'optimisation m'a permis de toujours avancer continuellement. Qu'il soit assuré de ma très vive reconnaissance.

Pour l'intérêt scientifique qu'ils ont manifesté, pour le temps consacré à l'examen de mon manuscrit et pour les remarques qu'ils ont formulées, je remercie :

Madame Nicole ALBEROLA et Monsieur Jean-Pierre PUAUX, respectivement Professeurs à l'Université de Savoie et l'Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon, rapporteurs de ce mémoire. Monsieur Pierre LOCHON, Professeur émérite à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) et Président de mon jury.

Le sujet de cette thèse faisant appel à de nombreux domaines de recherche (chimie, génie des procédés, mécanique...) j'ai particulièrement apprécié la collaboration des différents laboratoires qui ont été impliqués dans mes travaux, en particulier le laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire. Un grand merci à Monsieur Pierre Lochon et Mademoiselle Anne Jonquière, Professeurs à l'ENSIC, pour les heures qu'ils ont bien voulu passer sur la compréhension de la chimie de mon étude et pour leurs conseils éclairés. Les synthèses n'ont pas toujours été évidentes mais grâce à eux le résultat est là.

J'ai également pu bénéficier des compétences des Messieurs Christian CUNAT, Professeur à l'ENSEM et Rachid RAHOUADJ, Maître de Conférences également à l'ENSEM, pour leur savoir-faire en mécanique et pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans ce domaine.

J'ai vraiment beaucoup de plaisir à associer à ce travail tous les membres du laboratoire : chercheurs, techniciens et secrétaires. Merci pour l'attention et la sympathie qu'ils m'ont témoignées au cours de ces dernières années.

J'exprime ma sympathie aux permanents du laboratoire que j'ai côtoyé pendant ces années : Cornélius, le chimiste analytique, Jean, le roi de la G.P.C., et Sandrine l'âme de l'extrudeuse et de l'équipe.

Je remercie tout particulièrement les thésards sans qui la vie au labo aurait été différente : Thierry, maître du côté obscur de l'extrudeuse, Matthieu, le Yoda du supercritique, Georges, le Jedi de la république Libanaise, Virginie qui invente la poudre, Alex l'experte de la terpolymérisation, Charbel tueur de vampires sans sa mousse d'ail les repas des jeudis soir n'avaient pas de goût et Barbara, pour qui entre deux réunions, la vie sans malaxeur est insupportable. Mes remerciements vont à tous pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner au laboratoire. Merci à tous pour les bons moments passés autour d'un verre, d'un bon repas ou d'un barbecue...

Aux petits nouveaux, Noémie, Jonathan et Jean-marie, je dis bon départ...

Enfin, au-delà des laboratoires, il y a les connaissances, les amis, la famille, qui ont tous, sans en être nécessairement conscients, joué à leur niveau un rôle important et rendu cette période fort agréable.

RESUME

Ces travaux de recherche ont pour but l'élaboration des mélanges de polyamide 12 (PA12) et de polydiméthylsiloxane (PDMS), selon une démarche originale reposant sur la synthèse simultanée, par voie anionique, du polyamide et d'un compatibilisant, durant l'élaboration du mélange par extrusion réactive. Cela conduit à la structuration du matériau sous la forme d'une phase continue (PA12) au sein de laquelle l'élastomère, qui est stabilisé par le compatibilisant, est finement dispersé. Le mécanisme de formation de la morphologie est alors complètement différent de celui mis en œuvre dans les autres procédés. Les deux phases étant alors liées de manière très intime, il en résulte une amélioration remarquable des propriétés mécaniques des matériaux, en particulier leur tenue au choc.

A cette fin, un modèle cinétique des deux polymérisations a été élaboré. Par ailleurs, la synthèse complète d'un nouveau macroactivateur, α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS, a été réalisée pour former *in situ* le compatibilisant.

Avant la mise en oeuvre du procédé d'extrusion réactive, des études préalables ont été nécessaires afin d'étudier l'influence des conditions opératoires et la composition du milieu sur les propriétés finales des matériaux. Pour conduire de façon optimale le procédé, des nouveaux outils et concepts scientifiques ont été élaborés. Ces outils, issus d'une expérimentation importante, sont des modèles prédictifs et des algorithmes d'optimisation multicritère qui se sont avérés très utiles pour la fabrication de ces matériaux et pour la conduite des procédés correspondants.

Mots clés :

Extrusion Réactive, Polymérisation anionique, Polyamides, Mélanges, *In situ* Compatibilisation, Modélisation, Optimisation Multicritère.

ABSTRACT

The aim of this study is the elaboration of polyamide 12 (PA12) and polydimethylsiloxane (PDMS) blends. The original concept is based on the simultaneous synthesis of polyamide and the compatibilizer by anionic polymerization during the reactive extrusion. It leads to a material composed of a continuous PA 12 phase in which the elastomer stabilized by the compatibilizer is finely dispersed. The formation mechanism of morphology is then completely different from that classically observed. The *in situ* reactively compatibilized polymer blends improve the mechanical properties of these materials, particularly their impact behaviour.

For this purpose, a kinetic model of the two polymerizations was developed. In addition, the complete synthesis of a new macroactivator, α,ω -dicarbamoyloxy caprolactam PDMS, was carried out to form the compatibilizer *in situ*.

Before the implementation of the reactive extrusion process, preliminary studies were necessary in order to study the influence of the operating conditions and the composition of the blend on the final material properties. New tools and scientific concepts were developed to obtain an optimized extrusion process. These tools, resulting from an appropriate experimentation strategy, are predictive models and algorithms of multicriteria optimization which proved to be very useful for the elaboration of these materials and the control of the corresponding processes.

KEYWORDS: Anionic polymerization, Polyamide, Polymer blends, Reactive extrusion, Modelling, Multicriteria optimization.

SOMMAIRE

| | |
|---|------------|
| NOMENCLATURE | 7 |
| INTRODUCTION..... | 19 |
| CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART | 23 |
| 1. INTRODUCTION | 27 |
| 2. LES MELANGES DE POLYMERES | 27 |
| 3. LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES | 37 |
| 4. PROPRIETES DES MELANGES POLYAMIDE-ELASTOMERE | 42 |
| CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES | 51 |
| 1. INTRODUCTION | 55 |
| 2. PRODUITS UTILISES..... | 55 |
| 3. DISPOSITIFS D'ELABORATION..... | 61 |
| 4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION..... | 67 |
| CHAPITRE 3 : MODELISATION DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU LAURYLACTAME | 79 |
| 1. INTRODUCTION | 83 |
| 2. ELABORATION DU MODELE: ASPECTS THEORIQUES..... | 84 |
| 3. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE | 96 |
| 4. VALIDATION DU MODELE..... | 102 |
| 5. SIMULATION | 105 |
| 6. CONCLUSION..... | 110 |
| CHAPITRE 4 : SYNTHESE DU MACROACTIVATEUR ET MODELISATION | 113 |
| 1. INTRODUCTION | 117 |
| 2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MACROACTIVATEURS..... | 117 |
| 3. SYNTHESE ET PROPRIETES DES COPOLYMERES | 122 |
| 4. MODELISATION DE LA COPOLYMERISATION | 130 |
| 5. MODELISATION DE LA PRODUCTION SIMULTANEE DE LA MATRICE ET DU COPOLYMERE..... | 136 |
| 6. CONCLUSION..... | 146 |
| CHAPITRE 5 : ETUDE PREALABLE DU PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES DE POLYMERES NANOSTRUCTURES | 149 |
| 1. INTRODUCTION | 152 |
| 2. METHODOLOGIE | 152 |
| 3. INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LA CONVERSION ET LA MORPHOLOGIE DES MELANGES..... | 153 |
| 4. PROPRIETES DES MELANGES | 168 |
| 5. CONCLUSION..... | 181 |
| CHAPITRE 6 : DEVELOPPEMENT DU PROCEDE PAR EXTRUSION REACTIVE: | |

| | |
|--|------------|
| STRATEGIE EXPERIMENTALE, MODELISATION ET OPTIMISATION MULTICRITERE..... | 183 |
| 1. INTRODUCTION | 187 |
| 2. PROCEDE D'ELABORATION EN CONTINU | 187 |
| 3. METHODOLOGIE | 188 |
| 4. DEFINITION D'UN PLAN D'EXPERIENCES..... | 190 |
| 5. RESULTATS ET DISCUSSION..... | 194 |
| 6. MODELISATION DES PROPRIETES | 203 |
| 7. OPTIMISATION MULTICRITERE: DETERMINATION D'UN ENSEMBLE DE COMPROMIS..... | 214 |
| 8. CLASSEMENTS DES SOLUTIONS POTENTIELLEES | 216 |
| 9. CONCLUSION..... | 219 |
| | |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 221 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 227 |

ANNEXES

| | |
|--|------------|
| ANNEXE A : MASSES MOLAIRES MOYENNES ET COEFFICIENT DE CORRELATION | 247 |
| ANNEXE B : CARACTERISATION DU MACROACTIVATEUR 2 ET MASSES MOLAIRES MOYENNES DES COPOLYMERES | 255 |
| ANNEXE C : MODELISATION DE LA COPOLYMERISATION | 260 |
| ANNEXE D : MODELISATION DE LA PRODUCTION SIMULTANEE DE LA MATRICE/ COPOLYMERE..... | 269 |
| ANNEXE E : CRITERE DE D-OPTIMALITE, D'ISOVARIANCE PAR ROTATION ET TEST DE FISCHER | 273 |
| ANNEXE F : OPTIMISATION MULTICRITERE ET AIDE A LA DECISION | 281 |

NOMENCLATURE

| Symbole | Désignation | Unité |
|-----------------------------|---|---|
| A | Activateur | - |
| a | Vecteur des coefficients du modèle | - |
| â | Vecteur des coefficients calculés | - |
| A ⁻ | Activateur sous forme anionique | - |
| a _i | Coefficient d'un modèle mathématique (i nombre entier) | - |
| A _{indices} | Facteur préexponentiel | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ / s ⁻¹ |
| [A] | Concentration au cours du temps des groupes -A | éq- kmol.m ⁻³ |
| [A ⁻] | Concentration au cours du temps des groupes -A ⁻ | éq- kmol.m ⁻³ |
| [A] _o | Concentration initiale des groupes fonctionnels issus de l'activateur | éq- kmol.m ⁻³ |
| -A | Branche de type A | - |
| -A ⁻ | Branche de type A ⁻ | - |
| b | Largeur de l'éprouvette | m |
| B ⁻ | Extrémité active des branches P ⁻ | - |
| B | Extrémité active des branches P | - |
| B | Facteur d'auto-accélération | - |
| b _N | Largeur de l'éprouvette sous entaille | m |
| B _S ⁻ | Extrémité active des branches P _S ⁻ | - |
| B _S | Extrémité active des branches P _S | - |
| C | Indice de concordance | - |
| C | Catalyseur | - |
| ĉ | Seuil de concordance | - |
| Ca | Nombre capillaire | - |
| C _{Ao} | Concentration initiale de l'activateur | éq- kmol.m ⁻³ |
| c _{ijp} | Variable intermédiaire | - |
| C _j | Concentration des branches de type j | éq- kmol.m ⁻³ |

| | | |
|------------------|---|--------------------------|
| C_{MAo} | Concentration initiale du macroactivateur | éq- kmol.m ⁻³ |
| c_k | Indice de concordance local pour le critère k | - |
| $[C]$ | Concentration au cours du temps du catalyseur | kmol.m ⁻³ |
| $[C]_o$ | Concentration initiale du catalyseur | kmol.m ⁻³ |
| D | Diamètre de la goutte ou particule | µm / nm |
| D | Indice de discordance | - |
| D_k | Indice de discordance local pour le critère k | - |
| D_{eff} | Degré de D-efficacité d'un plan d'expériences | - |
| D_i | Diamètre de ferret de l' <i>i</i> ^{ème} objet | µm / nm |
| d_{jp} | Indice de domination entre le point x_j et le point x_p | - |
| D_n | Diamètre moyen en nombre des particules | µm / nm |
| D_{opt} | Valeur du critère de D-optimalité du plan d'expériences optimal | - |
| DP_n | Degré de polymérisation en nombre des blocs PA12 | - |
| D_r | Valeur du critère de D-optimalité | - |
| $[D]$ | Concentration au cours du temps des groupes -D- | kmol.m ⁻³ |
| $[^*D]$ | Concentration au cours du temps des groupes -D- | kmol.m ⁻³ |
| -D- | Branche de type D | - |
| $d(\hat{y}_p)$ | Fonction erreur de prédiction au point | - |
| $d^2(\hat{y}_p)$ | Fonction variance de prédiction au point p | - |
| e | Vecteur des résidus | - |
| e | Résidu entre le modèle mathématique et la mesure | - |
| E | module d'élasticité ou d'Young | Pa |
| E_a | Energie d'activation | kJ.kmol ⁻¹ |
| E_{choc} | Energie de choc | kJ.m ⁻² |
| $E_{indices}$ | Energie d'activation | kJ.kmol ⁻¹ |
| E_m | Espérance mathématique | - |
| E' | Module de conservation | Pa |
| E'' | Module de perte | Pa |
| E^* | module d'élasticité complexe | Pa |
| f | Fonctionnalité du PDMS | - |

| | | |
|----------------------|---|---|
| | Fraction de l'élastomère | % |
| F | Force | N |
| | Fonction d'optimisation ou de domination | - |
| $f_i(x)$ | Fonctions à optimiser | - |
| $F_\alpha(n_1, n_2)$ | valeur de la fonction de Fischer-Snedecor avec un risque α et un degré de liberté n_1 et n_2 | - |
| [F] | Concentration au cours du temps des groupes F | kmol.m^{-3} |
| [*F] | Concentration au cours du temps des groupes *F | kmol.m^{-3} |
| [G] | Concentration au cours du temps des groupes G | kmol.m^{-3} |
| h | Hauteur | m |
| h_0 | Hauteur initial | m |
| ID | Distance inter particule | m |
| IDc | Distance inter particule critique | m |
| I_p | Indice de polymolécularité | - |
| J | Critère d'identification paramétrique à minimiser | - |
| K | Facteur pré-exponentiel | s^{-1} |
| $K_{indices}$ | Coefficient cinétique | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| L | Longueur | m |
| l_j | Nombre d'éléments monomères présents dans une Branche de type j | - |
| M | Monomère | - |
| M^- | Monomère activé | - |
| MA | macroactivateur | - |
| MA^- | Macroactivateur sous forme anionique | - |
| M_j | Masse molaire de la partie terminale des branches de type j | kg.kmol^{-1} |
| M_{mon} | Masse molaire du monomère | kg.kmol^{-1} |
| M_n | Masse molaire de l'élastomère | kg.kmol^{-1} |
| \overline{M}_n | Masse molaire moyenne en nombre | kg.kmol^{-1} |
| M_{PDMS} | Masse molaire du PDMS | kg.kmol^{-1} |
| \overline{M}_w | Masse molaire moyenne en poids | kg.kmol^{-1} |
| [M] | Concentration au cours du temps du monomère | kmol.m^{-3} |

| | | |
|------------------------|--|--------------------------|
| $[M^-]$ | Concentration au cours du temps du monomère activé | kmol.m^{-3} |
| $[M]_0$ | Concentration initiale du monomère | kmol.m^{-3} |
| $[MA]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>MA</i> | éq- kmol.m^{-3} |
| $[MA]_0$ | Concentration initiale des groupes fonctionnels issus du macroactivateur | éq- kmol.m^{-3} |
| <i>N</i> | Vitesse de rotation des vis | trs.mn^{-1} |
| | Ordre de la réaction | - |
| <i>n</i> | Nombre de branches | - |
| | Nombre de mesures | - |
| <i>n_e</i> | Nombre total d'expériences | - |
| <i>n_{exp}</i> | Nombre de mesures | - |
| <i>N_i</i> | Nombre de l' <i>i</i> ^{ème} objet | - |
| <i>n_j</i> | Nombre de branches de type <i>j</i> | - |
| $[N]$ | Concentration des macromolécules | kmol.m^{-3} |
| $[n]_0$ | Nombre de moles initiales de PDMS | - |
| $[n]_r$ | Nombre de moles résiduelles de PDMS | - |
| <i>p</i> | Nombre de paramètres à identifiés | - |
| <i>P_k</i> | Seuil de préférence pour le critère <i>k</i> | - |
| <i>P_t</i> | Paramètre de mortalité infantile | - |
| $[P]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P</i> | kmol.m^{-3} |
| $[P^-]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P⁻</i> | kmol.m^{-3} |
| $[P_S]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P_S-</i> | kmol.m^{-3} |
| $[P_S^-]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P_S⁻-</i> | kmol.m^{-3} |
| $[^*P]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P</i> | kmol.m^{-3} |
| $[^*P^-]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P⁻</i> | kmol.m^{-3} |
| $[^*P_S]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P_S-</i> | kmol.m^{-3} |
| $[^*P_S^-]$ | Concentration au cours du temps des groupes <i>-P_S⁻-</i> | kmol.m^{-3} |
| <i>-P</i> | Branche de type <i>P</i> | - |
| <i>-P⁻</i> | Branche de type <i>P⁻</i> | - |
| <i>-P_S-</i> | Branche de type <i>P_S</i> | - |

| | | |
|--------------------------------|---|---------------------------------------|
| $-P_S^-$ | Branche de type P_S^- | - |
| Q | Débit total d'alimentation | g.min^{-1} |
| q_k | Seuil d'indifférence pour le critère k | - |
| $[Q_S]$ | Concentration au cours du temps des groupes Q_S | kmol.m^{-3} |
| $[Q_S^-]$ | Concentration au cours du temps des groupes Q_S^- | kmol.m^{-3} |
| R | Rayon | m |
| | Constante des gaz parfait | $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ |
| S_0 | Section initiale | m^2 |
| S_i | Section à l'instant t | m^2 |
| T | Température | $^{\circ}\text{C} / ^{\circ}\text{K}$ |
| t | Temps | mn |
| | Seuil de mortalité infantile | - |
| $\tan \delta$ | Tangente delta | - |
| T_c | Température de cristallisation | $^{\circ}\text{C}$ |
| T_f | Température de fusion | $^{\circ}\text{C}$ |
| T_g | Température de transition vitreuse | $^{\circ}\text{C}$ |
| V | Volume courant de l'élément de matière considéré | m^3 |
| V_0 | Volume initial de l'élément de matière considéré | m^3 |
| v_k | Seuil de veto pour le critère k | - |
| $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ | Matrice des variances-covariances des coefficients du modèle | - |
| $V(\hat{y}_p)$ | variance de la réponse calculée au point p | - |
| w_i | Fraction des branches P ayant un degré de polymérisation égal à i | - |
| w_k | Poids pour le critère k | - |
| w_i^S | Fraction des branches P_S ayant un degré de polymérisation égal à i | - |
| \mathbf{X} | Matrice d'expériences | - |
| X | Conversion | - |
| $X(t_i)$ | | - |
| $X_{\text{exp}}(t_i)$ | Conversion expérimentale au temps i | - |

| | | |
|--|--|----------------------|
| $\hat{X}(t_i, \theta)$ | Conversion simulée au temps i pour un jeu de paramètres θ | - |
| $\hat{X}_{j\text{mod}}(t_i, \hat{\theta})$ | Conversion simulée au temps i pour un jeu de paramètres $\hat{\theta}$ | - |
| \mathbf{X}^t | Transposée du vecteur de la matrice de calcul \mathbf{X} | - |
| $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$ | Matrice d'information | - |
| $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ | Inverse de la matrice d'information | - |
| x_1 | Facteur du plan d'expériences Direction transversale | - |
| x_2 | Facteur du plan d'expériences | - |
| x_3 | Facteur du plan d'expériences Direction axiale | - |
| x_4 | Facteur du plan d'expériences | - |
| \mathbf{y} | Vecteur des réponses mesurées | - |
| y | Réponse étudiée à partir par un plan d'expériences | - |
| \bar{y} | Moyenne de toutes les mesures effectuées en un même point expérimental | - |
| \hat{y}_p | Réponse calculée | - |
| $[Z]$ | Concentration au cours du temps des groupes Z | kmol.m^{-3} |
| $[^*Z]$ | Concentration au cours du temps des groupes *Z | kmol.m^{-3} |

*Indices**Signification*

| | |
|------|--|
| 1 | Réaction d'addition entre l'activateur, A, et le catalyseur |
| 1S | Réaction de transfert d'un hydrogène entre l'activateur, A, et le catalyseur |
| -1S | Réaction de transfert d'un hydrogène entre A^- et le caprolactame |
| 2S | Réaction d'addition entre l'activateur, A, et A^- |
| p | Réaction de propagation entre un groupe P ou P_S et le monomère activé M^- |
| $-p$ | Réaction de dépropagation entre un groupe P ou P_S et le monomère activé M^- |

| | |
|--------|--|
| f | Réaction de transfert entre un groupe P^- ou P_S^- et le monomère M |
| $-f$ | Réaction de transfert entre un groupe P ou P_S et le monomère activé M^- |
| C | Réaction de condensation entre les groupes P^- ou P_S^- et P ou P_S |
| $1e$ | Réaction d'addition entre le macroactivateur, MA, et le catalyseur |
| $1Se$ | Réaction de transfert d'un hydrogène entre le macroactivateur, MA, et le catalyseur |
| $-1Se$ | Réaction de transfert d'un hydrogène entre MA^- et le caprolactame |
| $2Se$ | Réaction d'addition entre le macroactivateur, MA, et MA^- |
| pe | Réaction de propagation entre un groupe *P ou *P_S et le monomère activé M^- |
| $-pe$ | Réaction de dépropagation entre un groupe *P ou *P_S et le monomère activé M^- |
| fe | Réaction de transfert entre un groupe $^*P^-$ ou $^*P_S^-$ et le monomère M |
| $-fe$ | Réaction de transfert entre un groupe *P ou *P_S et le monomère activé M^- |
| Ce | Réaction de condensation entre les groupes $^*P^-$ ou $^*P_S^-$ et *P ou *P_S |
| i | Réaction d'addition entre l'activateur, A, et MA^- |
| il | Réaction d'addition entre le macroactivateur, MA, et A^- |
| pc | Réaction de propagation entre un groupe Q_S et le monomère activé M^- |
| $-pc$ | Réaction de dépropagation entre un groupe Q_S^- et le monomère activé M^- |
| fc | Réaction de transfert entre un groupe Q_S^- et le monomère M |
| $-fc$ | Réaction de transfert entre un groupe Q_S et monomère activé M^- |

| | |
|----|---|
| C1 | Réaction de condensation entre les groupes P^- ou P_S^- et *P ou *P_S |
| C2 | Réaction de condensation entre les groupes $^*P^-$ ou $^*P_S^-$ et P ou P_S |
| C3 | Réaction de condensation entre les groupes Q_S^- et Q_S |
| C4 | Réaction de condensation entre les groupes P^- ou P_S^- et Q_S , et entre les groupes Q_S^- et P ou P_S |
| C5 | Réaction de condensation entre les groupes $^*P^-$ ou $^*P_S^-$ et Q_S , et entre les groupes Q_S^- et *P ou *P_S |

| Symbole grec | Désignation | Unité |
|-----------------------|---|-------------------------------------|
| β | Probabilité de réaction de condensation de Claisen entre deux Branches de la même macromolécule | - |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de cisaillement | s^{-1} |
| γ_i | Fraction des branches D ayant un degré de polymérisation égal à i | - |
| Γ | Tension interfaciale | N.m |
| δ | Déphasage | rad |
| δ_i | Déplacement à l'instant t | m |
| δ_k | Moment d'ordre k de la longueur des branches D | - |
| ΔG_m | Energie libre de mélange | kJ.kmol^{-1} |
| ΔH_C | Enthalpie de cristallisation | kJ.kmol^{-1} |
| ΔH_f | Enthalpie de fusion | kJ.kmol^{-1} |
| $\Delta H_{f, 100\%}$ | Enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin | kJ.kmol^{-1} |
| ΔH_m | Enthalpie de mélange | kJ.kmol^{-1} |
| Δ_i | Erreur d'ajustement du modèle pour l'expérience i | - |
| Δ_k | Fonction de différence pour le critère k | - |
| ΔS_m | Entropie de mélange | $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| ε | Déformation vraie | - |
| ε_v | Déformation volumique | - |

| | | |
|----------------------------|--|------------------------------------|
| ε^* | Déformation sinusoïdale | - |
| ε_{11}^{xy} | Déformation transversale relative à la zone xy | - |
| ε_{33}^{xy} | Déformation axiale relative à la zone xy | - |
| $d\varepsilon/dt$ | Vitesse de déformation | s ⁻¹ |
| $\dot{\varepsilon}$ | | |
| η_d | Viscosité de la phase dispersée | Pa.s |
| η_m | Viscosité de la matrice | Pa.s |
| η_r | Rapport des viscosités | Pa.s |
| θ | Vecteur donné de paramètres | - |
| | Rapport des min et max des coefficients | - |
| $\hat{\theta}$ | Vecteur des paramètres identifiés | - |
| λ | Conductivité thermique | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| λ_k | Moment d'ordre k de la longueur des branches P | - |
| λ_k^S | Moment d'ordre k de la longueur des branches P_S | - |
| μ_k | Moment d'ordre k de la longueur des branches P^- | - |
| μ_k^S | Moment d'ordre k de la longueur des branches P_S^- | - |
| Ξ | Produit des min et max des coefficients | - |
| σ | Contrainte vraie | Pa |
| σ_i | Bilan de flux pour le point i | - |
| σ_i^+ | Flux sortant pour le point i | - |
| σ_i^- | Flux entrant pour le point i | - |
| σ_m^2 | Estimation de la variance d'erreur de mesure | - |
| σ_r^2 | Variance du résidu | - |
| σ_{33} | contrainte vraie axiale | Pa |
| σ^2 | Variance d'erreur | |
| σ^* | Contrainte sinusoïdale | Pa |
| $\sigma[]$ | Degré de surclassement | - |
| $\sigma()$ | Ecart type | - |
| $\Sigma(\hat{\mathbf{a}})$ | Matrice des degrés de corrélation | - |

| | | |
|----------------|---|---|
| φ_{kj} | Moment d'ordre k des branches j | - |
| ϕ_{jk} | Moment d'ordre k de la longueur des branches j | - |
| ϕ_r | Fraction volumique d'élastomère | - |
| ψ_{nj} | Probabilité d'avoir n branches de type j par macromolécule | - |
| ω_i | Fraction des branches P^- ayant un degré de polymérisation égal à i | - |
| ω_i^S | Fraction des branches P_S^- ayant un degré de polymérisation égal à i | - |
| Ω | Espace de recherche | - |

| Abréviations | Signification |
|---------------------|----------------------|
|---------------------|----------------------|

| | |
|-------|---|
| AAPL | Polymérisation anionique activée des lactames |
| ABS | Acrylonitrile /butadiène /styrène |
| CO-NH | Fonction amide |
| DASSL | Differential Algebraic System Solver |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage |
| DMTA | Analyse thermomécanique dynamique |
| DP | Degré de polymérisation |
| EPDM | Ethylène /propylène /diène |
| EPR | Caoutchouc éthylène-propylène |
| FP | Front de Pareto |
| FTIR | Infrarouge à transformée de Fourier |
| GPC | Chromatographie par perméation de gel |
| HDPE | Polyéthylène haute densité |
| HIFP | 1,1,1,3,3,3 hexafluoroisopropanol |
| LL | Lauryllactame |
| MDI | (4,4' diphenyl méthane) diisocyanate |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| MPS | Polystyrène modifié |
| PA | Polyamide |
| PCP | polychloroprène |
| PDMS | Polydiméthylsiloxane |

| | |
|-------------------|---|
| PE | Polyéthylène |
| PEBA | copo (éter-amide) |
| PET | Polyéthylène téréphtalate |
| POM | Polyoxyméthylène |
| PP | Polypropylène |
| PPO | Polyoxyphénylène |
| PS | Polystyrène |
| PTOM | poly (oxytétraméthylène) |
| PU | Polyuréthannes |
| PVC | polychlorure de vinyle |
| RIM | moulage réactif par injection |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| SBR | Styrène butadiène caoutchouc |
| SEBS | Styrène-éthylène/butylène-styrène |
| S21 | PDMS modifié de masse molaire égale à 3800 g.mol ⁻¹ |
| S31 | PDMS modifié de masse molaire égale à 17000 g.mol ⁻¹ |
| T21 | PDMS de masse molaire égale à 6000 g.mol ⁻¹ |
| T25 | PDMS de masse molaire égale à 17250 g.mol ⁻¹ |
| T31 | PDMS de masse molaire égale à 28000 g.mol ⁻¹ |
| T41 | PDMS de masse molaire égale à 62700 g.mol ⁻¹ |
| X-g-MA | Polymère de nature X greffé anhydride maléique |
| ε-CL | ε-Caprolactame |
| Si | Silicium |
| C | Carbone |
| N | Azote |
| H | Hydrogène |
| ¹ H | |
| O | Oxygène |
| KBr | Bromure de potassium |
| ¹³ C | Carbone 13 |
| CDCl ₃ | Chloroforme deutéré |
| DMSO | Dimethyl-d ₆ -sulfoxyde |
| AI | Analyse d'image |

UTHSCSA University of Texas Health Science Center at San Antonio
ZP zone de Pareto

Cette thèse entre de le cadre d'un projet plus général du dernier Contrat de Plan Etat-Région le PRST : « Matériaux, Procédés Produits ». Elle associe plusieurs laboratoires des Universités de Nancy et Metz.

Les polymères qui dominent actuellement le marché des matières plastiques ne permettent pas de satisfaire toutes les applications et les attentes des utilisateurs potentiels. Cependant, si la synthèse de nouvelles macromolécules est assez rare et parfois trop coûteuse, un grand intérêt scientifique et industriel est aujourd'hui porté à la modification et au mélange de polymères existants. Le but ultime est d'obtenir des matériaux innovants présentant des propriétés nouvelles ou améliorées par rapport à celles des matériaux existants.

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas toujours évidente. En effet, la plupart des polymères ne sont pas miscibles ce qui constitue un frein au développement de certaines macromolécules. Cependant, depuis la mise au point de techniques adaptées de compatibilisation, il est devenu possible de fabriquer des matériaux multiphasiques avec une morphologie contrôlée qui est à l'origine de synergies surprenantes. Il a en particulier été montré que la synthèse *in situ* du compatibilisant est une méthode efficace pour assurer une bonne compatibilisation. Dans ce contexte, la fabrication de mélanges de polymères thermodynamiquement stables et structurés à des échelles sub-microniques soulève actuellement beaucoup d'espoirs.

Les travaux développés dans le cadre de cette thèse, portent sur la compatibilisation et la réalisation de mélanges de polyamide 12 (PA12) et de polydiméthylsiloxane (PDMS), selon un protocole au cours duquel le PA12 et le compatibilisant sont élaborés par voie anionique au cours d'un procédé d'extrusion réactive. Ainsi par polymérisation du monomère, lauryllactame (LL), sur du PDMS précurseur doté des fonctions terminales capables d'amorcer la polymérisation, on visera à accéder à des copolymères PDMS-*b*-PA12 de structure contrôlée. Le matériau final ne sera pas donc obtenu directement à partir du mélange de deux polymères mais à partir d'un mélange initial du monomère constitutif de la matrice et de l'élastomère à disperser. Par cette technique on s'affranchira des problèmes liés à la viscosité des deux constituants du mélange et on visera à disperser l'élastomère à une échelle nanométrique, à le stabiliser par le compatibilisant dans la matrice de polyamide qui se met en place. L'objectif consistera alors à obtenir des produits intéressants qui devront permettre de pallier à certains inconvénients des polyamides (résistance au choc et autres) et ou des PDMS (propriétés mécaniques faibles).

Compte tenu de cet objectif, il sera, dans un premier temps, nécessaire d'appréhender les liens existant entre ces propriétés d'usage et les caractéristiques physicochimiques des matériaux élaborés. Les propriétés d'usage dépendant généralement des caractéristiques du matériau (conversion du matériau, composition, morphologie, masse molaire etc.) mais aussi des paramètres du procédé, les relations qui peuvent exister entre ces caractéristiques et les propriétés applicatives sont parfois contradictoires ce qui impose, *in fine*, une procédure d'optimisation multicritère.

Ce mémoire est constitué de six chapitres :

Le *premier chapitre* est consacré à un résumé bibliographique relatif aux mélanges de polymères sur le plan de la compatibilisation, de la morphologie et des propriétés attendues.

Une large partie de cette bibliographie portera ensuite sur les mélanges à base de polyamides ainsi que sur les paramètres susceptibles d'influencer leur tenue au choc. Notons que si la littérature est très abondante sur les mélanges classiques de polymères immiscibles, elle l'est beaucoup moins dans le cadre des mélanges réactifs où la réalisation des matériaux se fait grâce à la synthèse *in situ* d'une ou plusieurs de ses phases. Toutefois, cette littérature nous servira de base pour la compréhension du développement des morphologies de mélanges.

Le *deuxième chapitre* sera consacré à la présentation des différentes méthodes expérimentales mises au point et aux principales techniques d'analyse utilisées.

Le *troisième chapitre* portera sur l'élaboration d'un nouveau modèle cinétique adapté à la polymérisation anionique activée du lauryllactame. Ce modèle devra permettre de prédire l'évolution, en fonction du temps, des concentrations des différents réactifs et de la microstructure des macromolécules élaborées.

Le *quatrième chapitre* sera dévolu à la mise au point et la synthèse d'un nouveau macroactivateur (précurseur du compatibilisant) via un schéma de synthèse original, par réaction entre un diisocyanate et un silanol. Ce chapitre portera également sur la modélisation de la cinétique de synthèse du copolymère PA12-PDMS-PA12 qui, couplée à la cinétique de la synthèse de la matrice, visera une meilleure compréhension du procédé dans sa globalité.

Le *cinquième chapitre* sera alors consacré à l'étude des mélanges PA12/ PDMS élaborés à l'aide d'un mélangeur interne. Il s'intéressera en particulier à l'étude de l'influence des principaux paramètres du procédé sur la morphologie et les caractéristiques finales des matériaux.

Le *dernier chapitre* portera sur la transposition et l'adaptation du procédé batch, mis au point à l'aide du malaxeur, à un procédé continu par extrusion réactive. Une méthodologie adaptée sera mise en place et devra conduire ce procédé de façon optimale grâce à l'utilisation d'outils spécifiques à l'optimisation multicritère du procédé.

Une conclusion générale résumera enfin la méthodologie et les principaux développements mise en place et appliqués, ainsi que les résultats auxquels ils ont abouti et les perspectives qu'ils permettent d'envisager.

Chapitre 1

Etat de l'art

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUCTION | 27 |
| 2 | LES MELANGES DE POLYMERES | 27 |
| 2.1 | INTRODUCTION..... | 27 |
| 2.2 | PRINCIPAL PROCEDE D'ELABORATION : L'EXTRUSION REACTIVE | 27 |
| 2.3 | MISCIBILITE DES MELANGES : ASPECTS THERMODYNAMIQUES | 28 |
| 2.4 | MORPHOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES - ASPECTS THEORIQUES | 29 |
| 2.4.1 | <i>Rupture des gouttes</i> | 29 |
| 2.4.2 | <i>Coalescence</i> | 30 |
| 2.5 | MORPHOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES- ASPECTS PRATIQUES | 31 |
| 2.5.1 | <i>Développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre</i> | 31 |
| 2.5.2 | <i>Effet du rapport des viscosités</i> | 32 |
| 2.5.3 | <i>Effet de la vitesse de cisaillement</i> | 32 |
| 2.5.4 | <i>Effet de la concentration</i> | 32 |
| 2.6 | COMPATIBILISATION DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES..... | 33 |
| 2.6.1 | <i>Objectifs de la compatibilisation</i> | 33 |
| 2.6.2 | <i>Voies de compatibilisation</i> | 33 |
| 2.6.3 | <i>Addition d'un copolymère</i> | 33 |
| 2.6.4 | <i>Compatibilisation réactive in-situ</i> | 36 |
| 3 | LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES | 37 |
| 3.1 | INTRODUCTION..... | 37 |
| 3.2 | POLYAMIDE 12 | 38 |
| 3.2.1 | <i>Propriétés</i> | 38 |
| 3.2.2 | <i>Principales applications du PA 12</i> | 39 |
| 3.3 | POLYAMIDES CHOC | 40 |
| 3.4 | COMPATIBILISATION DES MELANGES POLYAMIDES CHOC..... | 41 |
| 4 | PROPRIETES DES MELANGES POLYAMIDE-ELASTOMERE | 42 |
| 4.1 | INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE | 43 |
| 4.1.1 | <i>La cavitation</i> | 43 |
| 4.1.2 | <i>Rôle des nodules dans le renforcement</i> | 44 |
| 4.2 | INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA MATRICE | 46 |
| 4.2.1 | <i>Influence de la masse molaire</i> | 46 |
| 4.2.2 | <i>Influence de la structure cristalline</i> | 47 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3 | INFLUENCE DE L'ELASTOMERE | 48 |
| 4.3.1 | <i>Adhésion à l'interface</i> | 48 |
| 4.3.2 | <i>Nature et caractéristiques physiques de l'élastomère</i> | 48 |

1 INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, les mélanges de polymères ont pris une place de plus en plus importante sur le marché des matières plastiques synthétiques. En effet, ils permettent de développer, en un temps relativement court et pour un coût modéré, des matériaux dotés des propriétés nouvelles. Les mélanges de polyamide (PA) et de polydiméthylsiloxane (PDMS) présentés dans ce mémoire en sont un exemple significatif.

Ce chapitre sera consacré à une présentation bibliographique de l'état de l'art sur les mélanges de polymères. Il s'articulera en trois parties. Après l'exposé de généralités l'attention sera, dans un premier temps, focalisée sur les mélanges PA/Elastomère et leurs propriétés et, plus particulièrement, sur leur résistance aux chocs. Cette approche sera ensuite complétée par l'analyse de l'influence des conditions opératoires de leur élaboration sur ces propriétés.

2 LES MELANGES DE POLYMERES

2.1 INTRODUCTION

Il existe trois voies principales [1] pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

- La synthèse de nouveaux monomères et/ou le développement de nouvelles méthodes de polymérisation.
- La copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont alors liées à sa structure : les copolymères statistiques permettent d'élargir le domaine d'utilisation des homopolymères correspondants tandis que les copolymères à blocs produisent des systèmes aux propriétés originales, comme par exemple les élastomères thermoplastiques.
- Le mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

La recherche des nouvelles méthodes de synthèse nécessite des investissements pour créer de nouvelles unités de fabrication et/ou pour modifier des lignes de production existantes. Par ailleurs, la plupart des monomères ne peuvent pas être facilement copolymérisés. En revanche, les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de leurs homopolymères sont multiples.

2.2 PRINCIPAL PROCEDE D'ELABORATION : L'EXTRUSION REACTIVE

A l'échelle industrielle, les mélanges de polymères sont souvent obtenus par extrusion. Lorsqu'ils doivent être compatibilisés par voie chimique, comme on le verra par la suite, on utilise l'extrusion réactive. Dans ce cas, les extrudeuses utilisées sont classiquement modulaires de type bi-vis.

Les premiers brevets sur l'extrusion réactive ont vu le jour dans les années 50 mais l'essor de cette technique ne s'est réellement développé qu'à la fin des années 70. L'objectif

était principalement de diversifier et d'améliorer les propriétés de polymères existants par modification chimique et mélange de différents polymères. Durant les années 80, environ 800 brevets ont été déposés dans ce domaine alors que dans le même temps une centaine de publications paraissaient dans les revues scientifiques. Ceci démontre le grand intérêt des industriels pour l'extrusion réactive, procédé continu, flexible, et offrant de nombreux avantages techniques et économiques tels que:

- un excellent malaxage dispersif,
- le contrôle de la distribution des temps de séjour,
- le contrôle de la température,
- la possibilité d'introduire des réactifs en différents endroits le long de la vis,
- la purification des polymères par dévolatilisation,
- la possibilité de disperser des matériaux très visqueux,
- la possibilité de combiner différentes opérations dans une même extrudeuse (polymérisation, dégazage, mélangeage).

Cependant, ces procédés connaissent certaines limitations :

- la qualité du produit qui peut dépendre du temps de séjour dans l'extrudeuse,
- le contrôle des réactions exothermiques qui est souvent limité.

2.3 MISCIBILITE DES MELANGES : ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Le mélange des polymères à l'état fondu est une technique largement répandue dans l'industrie. Cependant, la principale difficulté rencontrée au cours de leur élaboration est l'immiscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente.

Leur miscibilité dépend de l'énergie libre de mélange :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

où ΔG_m est l'énergie libre, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour que les composants d'un mélange soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0 \quad (1.2)$$

L'entropie de mélange, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange ont des masses molaires élevées. L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre les composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et ΔH_m est positive. En revanche, ΔH_m est négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent. Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est généralement positive et proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négative ou proche de zéro.

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les composent. On peut citer par exemple le cas du mélange miscible formé par le couple polystyrène (PS)/polyoxyphénylène (PPO) [2].

Dans la majorité des cas, les polymères sont cependant immiscibles ($\Delta H_m > 0$) et caractérisés par une structure biphasée peu stable [3-5]. La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend également du procédé utilisé et des conditions de mise en œuvre. La majorité des mélanges de polymère sont élaborés à l'état fondu dans une extrudeuse. La vitesse de rotation des vis permet d'obtenir, pour les polymères immiscibles, une morphologie de l'ordre du micron. Finalement, la faible adhésion entre les différentes phases et la morphologie grossière du mélange sont les causes d'une processabilité médiocre et de faibles propriétés d'usage des polymères immiscibles [6].

2.4 MORPHOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES - ASPECTS THEORIQUES

En régime permanent, il a été montré expérimentalement [7, 8] que la morphologie d'un mélange hétérogène de polymères immiscibles est établie après quelques minutes de malaxage puis n'est plus modifiée dans le temps. Cette morphologie atteinte correspond à un équilibre entre la rupture et la coalescence des gouttelettes de phase dispersée. Cet équilibre dépend, bien sûr, des conditions de mise en œuvre.

2.4.1 Rupture des gouttes

Les travaux effectués sur les mélanges de polymères se sont inspirés de ceux de Taylor sur la rupture d'une goutte de fluide newtonien dans un champ de cisaillement simple [9, 10]. L'auteur a modélisé la taille de la goutte à partir du rapport entre la viscosité de la matrice (η_m) et celle de la phase dispersée (η_d) :

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.3)$$

et du nombre capillaire, Ca :

$$Ca = \frac{\eta_m D \dot{\gamma}}{2\Gamma} \quad (1.4)$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, D est le diamètre de la goutte et Γ est la tension interfaciale.

En égalisant les forces interfaciales et les forces de cisaillement, Taylor obtient une relation permettant de calculer le diamètre maximal stable en régime de cisaillement simple, ce qui correspond au diamètre minimal accessible :

$$D = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}\eta_r + 4\right)} \quad \text{avec } \eta_r < 2.5 \quad (1.5)$$

Cette équation n'est valable que dans le cas de petites déformations sur des fluides newtoniens. La théorie de Taylor prévoit une impossibilité de rupture de goutte lorsque $\eta_r > 2.5$. Ces résultats ont été plus au moins confirmés expérimentalement [11, 12]. Lors d'essais en cisaillement simple, la rupture des gouttes n'a pas pu être observée lorsque le rapport de viscosités est supérieur à 4.

Grace [11] fut l'un des premiers à souligner l'importance de η_r lors de travaux expérimentaux qu'il effectua sur la déformation des gouttes par effet dispersif en représentant Ca en fonction de η_r pour différents types d'écoulements. Le caractère viscoélastique des chaînes macromoléculaires implique cependant que la théorie développée par Taylor n'est pas valable dans le cadre des mélanges de polymères. Le diamètre calculé peut tout de même être considéré comme la valeur minimale atteinte par les particules de la phase dispersée. Dans le cas des mélanges de polymères, l'effet du rapport de viscosités sur la morphologie a été étudié expérimentalement [12-15]. Dans une étude concernant une série de mélanges de polyamide 6,6/poly(éthylène-propylène) et polyéthylène téréphtalate/poly(éthylène-propylène) mis en œuvre dans une extrudeuse bivio, Wu [14] a établi expérimentalement la relation donnant le diamètre final des particules de la phase dispersée en fonction du rapport de viscosités :

$$D = \frac{4\Gamma \eta_r^{\pm 0.84}}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (\text{si } \eta_r > 1, \text{ l'exposant prend le signe } +) \quad (1.6)$$

2.4.2 Coalescence

Des études théoriques et expérimentales de la coalescence au sein des mélanges de polymères ont été effectuées dans des conditions similaires à celles des étapes de transformation et de mise en forme. Deux cas ont été examinés :

- la coalescence en régime statique où le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure,
- la coalescence en régime dynamique où le mélange est soumis dans des conditions de cisaillement contrôlées.

Dans les deux cas, les auteurs ont étudié l'évolution du diamètre moyen et de la distribution des diamètres de particules de la phase dispersée, en fonction du temps. En régime statique, en plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée correspondant au mécanisme de mûrissement d'Ostwald (migration des macromolécules des petites particules vers les plus grosses) a été envisagé [16, 17].

Le processus de coalescence entre deux gouttes, schématisé dans la figure 1.1, peut être divisé en quatre étapes [18, 19] :

1. Rapprochement des gouttes.
2. Déformation des gouttes provoquant l'évacuation, selon un processus de drainage, de la phase continue piégée entre celles-ci. L'épaisseur du film diminue alors fortement.
3. Rupture du film interfacial séparant les deux gouttes.
4. Coalescence des deux particules.

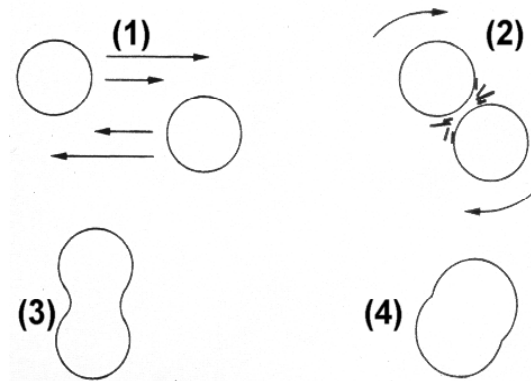


Figure 1.1 : Description du mécanisme de coalescence.

2.5 MORPHOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES- ASPECTS PRATIQUES

2.5.1 Développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre

Plusieurs études expérimentales effectuées à l'aide d'un malaxeur et d'une extrudeuse ont montré de manière concluante que la plus grande partie de la réduction de la taille des domaines dispersés se traduit au cours des premières minutes de malaxage, pendant l'étape de fusion ou de ramollissement des polymères [20-23].

Macosko et al [20-23] ont proposé que le développement de la morphologie peut être représenté dans la figure 1.2 dont la partie supérieure montre qu'en absence de compatibilisant la coalescence est très rapide et que la dispersion finale est gérée par l'équilibre entre la rupture et la coalescence des particules, tandis que la partie inférieure traduit l'effet de la compatibilisation des mélanges.

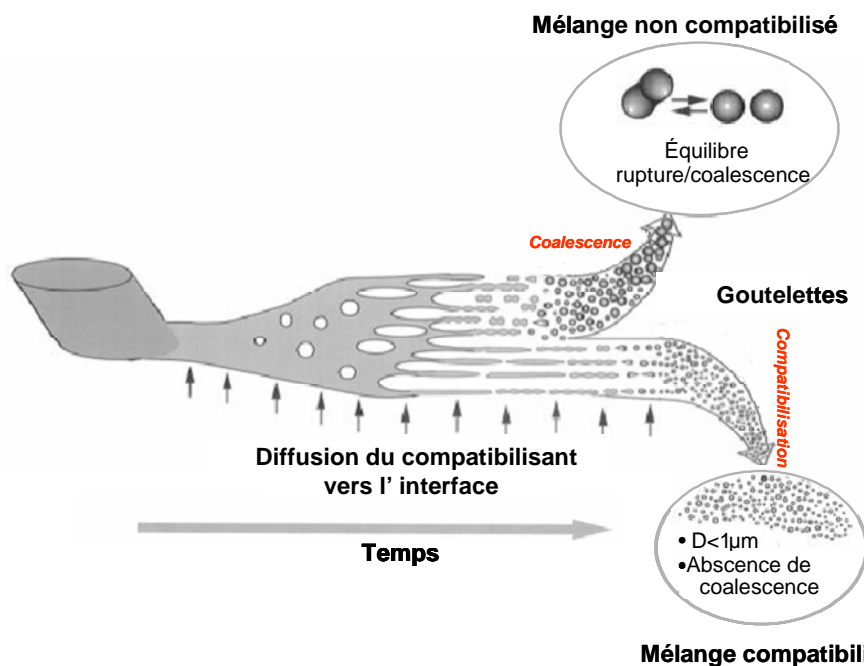


Figure 1.2 : Représentation schématique du développement de la morphologie d'un mélange de polymères immiscibles [23].

A partir de travaux sur l'évolution de la morphologie des mélanges d'un élastomère avec deux matrices amorphes (polystyrène et polyamide 6), réalisés à l'aide d'un mélangeur interne, Scott et Macosko [20] ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films, qui sous l'effet du cisaillement et de la tension interfaciale, se rompent et donnent naissance à de petites particules de formes irrégulières, d'un diamètre équivalent à celui de la phase dispersée finale.

Lors de l'étude de ces mêmes mélanges en extrudeuse baxis, Sundararaj et al. [22] identifient le même mécanisme. Ces auteurs montrent que la majorité des changements interviennent dans la zone où s'effectue le ramollissement des polymères. Dans la seconde zone du profil utilisé se produit essentiellement l'élongation de la phase dispersée qui se rompt pour donner de plus petites particules.

2.5.2 Effet du rapport des viscosités

Wu [14] a proposé, en utilisant l'équation 1.6, que la taille de phase dispersée atteint une valeur critique pour un rapport des viscosités égal à 1. Cela a été vérifiée par d'autres auteurs [12, 24, 25].

Cependant, des constatations contradictoires ont également été faites [13, 19, 26, 27]. Ainsi, en comparant l'efficacité des mécanismes de rupture de gouttes dans le cas d'un mélange de deux fluides newtoniens, Janssen et Meijer [28] ont montré que si un mécanisme élongationnel de rupture est privilégié, la dispersion est meilleure si la viscosité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice.

2.5.3 Effet de la vitesse de cisaillement

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente (éq 1.5). Expérimentalement, plusieurs auteurs ont observé que le diamètre des particules de la phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente [7, 13, 24, 29]. Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscoélasticité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

- la vitesse des particules augmente, la collision est donc plus marquée, mais parallèlement, le temps de contact est diminué,
- la viscosité de la matrice diminue, le film interfacial séparant deux particules peut donc s'évacuer plus rapidement lors de la coalescence,
- le diamètre critique minimal de phase dispersée diminue.

2.5.4 Effet de la concentration

Pour de très faibles concentrations de la phase dispersée (au maximum quelques pourcents), une taille minimale de particules peut être atteinte [8, 24, 30]. Les morphologies alors obtenues sont en général peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations plus élevées, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

2.6 COMPATIBILISATION DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES

2.6.1 Objectifs de la compatibilisation

La discussion qui précède n'implique pas que les polymères immiscibles ne peuvent pas être utilisés en mélanges. Il convient de noter que les propriétés finales des matériaux multiphasés dépendent essentiellement de la morphologie de la phase dispersée et de l'adhésion interfaciale entre les phases. A cette fin, les polymères immiscibles doivent être compatibilisés. Pour cela, diverses méthodes de compatibilisation sont développées afin de contrôler cette morphologie, et par voie de conséquence les propriétés des matériaux. Ces méthodes doivent permettre :

- diminuer la tension interfaciale,
- de stabiliser la morphologie,
- et d'améliorer l'adhésion entre les phases à l'état solide.

2.6.2 Voies de compatibilisation

Les deux voies majeures de compatibilisation de polymères immiscibles sont :

- *la comptabilisation non réactive* qui consiste à ajouter dans le milieu un copolymère présentant un caractère amphiphile, une partie miscible avec un des deux polymères et une seconde partie avec l'autre. Il s'agit très souvent de copolymères à blocs et, plus rarement, de polymères greffés.
- *la compatibilisation réactive* qui consiste à générer *in situ* le copolymère à blocs ou greffé.

2.6.3 Addition d'un copolymère

Principe

Cette compatibilisation s'inspire de l'utilisation des tensio-actifs pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide. Par exemple, l'addition d'une molécule amphiphile dans un système huile/eau permet la dispersion de la phase minoritaire et l'augmentation de la stabilité du système. Par analogie, un copolymère peut être utilisé comme compatibilisant, s'il présente des interactions avec chacune des phases en présence. A cette fin, ce copolymère doit se positionner à l'interface des deux polymères (figure 1.3). La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire de ce copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant.

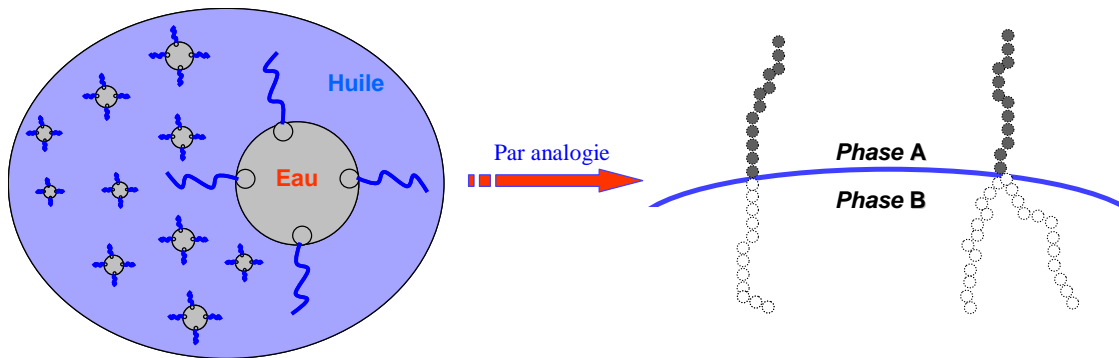


Figure 1.3 : Analogie entre un émulsifiant traditionnel et un copolymère à bloc, en qualité d'espèces stabilisantes à l'interface de deux phases immiscibles.

Influence de la nature du copolymère

Expérimentalement, de nombreux auteurs ont cherché à comparer les effets compatibilisants des différentes architectures de copolymères. Par exemple, il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques était identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent [31, 32]. Un copolymère dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymère statistique. La dispersion est également meilleure, surtout pour les fortes concentrations de compatibilisant. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface (figure 1.4). Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée. La couche de copolymère à l'interface a alors tendance à s'épaissir quand le taux de copolymère statistique dans le mélange augmente.

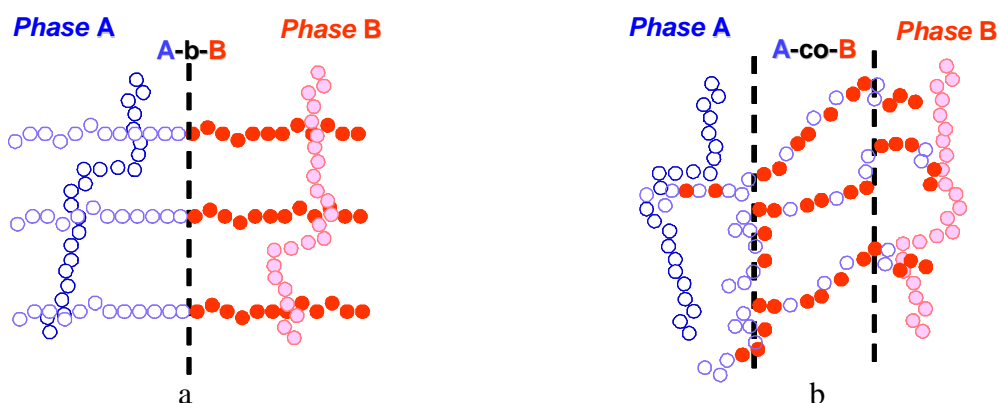


Figure 1.4 : Positionnement d'un copolymère à l'interface du mélange en fonction de sa microstructure : (a) Copolymère à bloc ; (b) Copolymère statistique [31].

Leibler [33, 34] a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères diblocs symétriques. Avec ce type de copolymère, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et l'interdiffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante [1]. La microstructure de chaque bloc doit être la plus semblable possible à celle des phases de mélange. En comparant les effets de copolymères dibloc et tribloc, il a été

mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. En revanche, l'utilisation du copolymère tribloc améliore d'avantages les propriétés mécaniques [35] et la stabilisation de la morphologie [36]. Ceci pourrait résulter de la différence d'ancrage de ces deux types de copolymères à l'interface. Tous les copolymères diblocs n'ont pas forcément le même effet compatibilisant. Un copolymère symétrique (avec des blocs de même longueur) semble plus efficace qu'un dissymétrique [37]. L'utilisation d'un copolymère dibloc, partiellement alterné au centre, a en revanche le même effet émulsifiant qu'un copolymère dibloc pur.

Influence du taux de copolymère

Expérimentalement, la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer lorsque la concentration de copolymère ajouté dans le milieu augmente. Puis elle tend à se stabiliser ou à augmenter selon la nature du copolymère [31, 37]. Il a ainsi été montré qu'un léger pourcentage en poids de copolymère dibloc symétrique est suffisant pour diminuer fortement la taille moyenne des particules de phase dispersée [23, 38]. Ceci a également été montré théoriquement [39, 40]. Cependant, cette quantité n'est pas forcément suffisante pour stabiliser le mélange. Il a été estimé que 5% à 20% de la surface des particules doit être recouverte pour supprimer les phénomènes de coalescence en dynamique et statique [23].

Parfois, un taux de copolymère important est nécessaire, car, pour des raisons thermodynamiques et thermomécaniques, une partie de ce copolymère peut ne jamais atteindre l'interface. Les écarts observés entre la théorie et l'expérience résultent de :

- La diffusion des chaînes de copolymères vers l'interface dont la cinétique dépend de la viscosité du milieu, de la vitesse d'agitation mais aussi de la longueur des chaînes du copolymère.
- La formation de micelles de copolymère dans l'une ou l'autre des phases. La partie du copolymère qui n'est pas présente à l'interface est alors peu efficace vis-à-vis de la compatibilisation.

Influence de la masse molaire du copolymère

La concentration de copolymère à blocs symétriques nécessaire pour que la taille minimale de phase dispersée soit atteinte, est plus faible lorsque la masse molaire du copolymère augmente [37]. En revanche, pour une même concentration, cette taille minimale semble indépendante de la masse molaire du copolymère. D'autre part, la morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée, pour un même taux de compatibilisant. Ces constatations peuvent s'expliquer par le meilleur ancrage des longues branches dans chacune des phases par enchevêtrement. Les blocs doivent donc être d'une masse molaire supérieure ou égale à la masse molaire critique d'enchevêtrement, pour que le copolymère soit efficace.

En revanche, plus la masse molaire du copolymère est élevée, plus la concentration à partir de laquelle des micelles peuvent se former diminue. Enfin, plus les copolymères ont des masses molaires élevées, plus leur cinétique de diffusion vers l'interface est lente. Le choix du copolymère, si cela est possible, devra donc prendre en compte ces deux facteurs [32].

2.6.4 Compatibilisation réactive *in-situ*

Principe

Dans la compatibilisation réactive, le copolymère est formé *in situ*. Les réactions alors mis en oeuvre dépendent des groupements fonctionnels incorporés. Une étude très complète de la plupart des réactions, groupements fonctionnels et polymères fonctionnalisés utilisés a été récemment faite par Liu et Huang [41]. L'architecture interfaciale du compatibilisant et les types de réactions mises en jeu sont donnés dans le tableau 1.1.

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont :

- une vitesse de cisaillement suffisante pour atteindre la dispersion désirée,
- la concentration des groupements réactifs qui assureront la formation des liaisons,
- la vitesse de la réaction de compatibilisation qui doit être compatible avec le temps d'élaboration.

De ce fait, en dispersant finement une phase dans l'autre, les distances que les macromolécules doivent parcourir sont faibles et, la tension interfaciale est diminuée.

| Mécanismes réactionnels | Structure du copolymère obtenu |
|---|--|
| Coupure et recombinaison des chaînes | Copolymère à blocs, séquencés ou greffés |
| Réactions entre groupements terminaux | Copolymère à blocs |
| Réaction entre les greffons d'un polymère A et le groupe terminal d'un polymère B | Copolymère greffé |
| Liaison ionique | Structure greffée ou réticulée |

Tableau 1.1 : Types de réactions et architectures du compatibilisant formé *in situ* à l'interface de polymères immiscibles.

Effet de la compatibilisation

La partie inférieure de la figure 1.2 illustre l'effet de la compatibilisation. Si le copolymère formé *in situ* a assez de temps pour diffuser à l'interface, sa présence entraîne une augmentation de la viscosité autour des particules et le drainage de la matière entre deux particules voisines devient très difficile voire impossible (cf. 2.4.2).

On observe alors :

- une réduction de la taille moyenne de la phase dispersée, due à la réduction voire la suppression de la coalescence et à la diminution de la tension interfaciale,

- une augmentation de la vitesse de rupture des plus grosses particules de la phase dispersée,
- une distribution des tailles de la phase dispersée plus étroite,
- une diminution de la mobilité de l'interface qui diminue la vitesse de coalescence.

La plupart des travaux publiés comparant les mélanges compatibilisés de manière réactive aux mélanges non compatibilisés, constatent effectivement une réduction de la taille des particules de la phase dispersée ainsi qu'un affinement de la distribution des tailles, ce que les auteurs justifient par la réduction de la tension interfaciale et la réduction/suppression de la coalescence. Il reste cependant à démontrer lequel de ces deux phénomènes a le plus d'influence sur la stabilisation de la morphologie.

Sundararaj et Macosko [24] ont montré que la stabilisation de la morphologie est moins efficace par ajout d'un copolymère préformé par rapport aux mélanges compatibilisés *in situ*. De plus, une quantité très faible de copolymère (1%) généré *in situ* à l'interface suffit pour stabiliser la morphologie, et que pour obtenir un résultat identique, par addition d'un copolymère, une quantité largement supérieure serait nécessaire.

En comparant les deux voies de compatibilisation, on peut conclure que, dans les deux cas, la morphologie peut être stabilisée et l'adhésion interfaciale améliorée. En raison de la non-disponibilité de tous les copolymères, la compatibilisation non réactive implique beaucoup de transformation chimique. Par contre, le développement de compatibilisants *in situ* est une voie rapide et économique car ceux-ci sont réalisés pendant la préparation des mélanges. De ce fait, le copolymère se développe directement à l'interface et par conséquent le problème lié à la diffusion est moins important.

3 LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES

3.1 INTRODUCTION

De nombreux efforts de développement ont été engagés ces dernières années pour la mise au point de mélanges à base de polyamides afin de répondre à des applications spécifiques nouvelles sans engendrer des coûts de développement trop élevés. On note, plusieurs travaux sur des mélanges de polyamide (PA), la plupart du temps dans une optique de renforcement des propriétés choc de ce polymère, mais aussi parfois pour réaliser des dispersions de PA dans un élastomère ou dans des polyoléfines.

Dans les années 30, les travaux de Carothers ont conduit, à partir de l'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, à la synthèse d'un nouveau polymère : le polyamide 6-6. Les polyamides, plus connus sous le terme générique de Nylon, ont connu un développement rapide car, étant les premiers polymères obtenus sous forme semi-cristalline ils possédaient une température d'utilisation élevée et de bonnes propriétés mécaniques. D'abord produits sous forme de fibres, leur usage s'est ensuite étendu aux résines techniques. Il existe aujourd'hui une très grande variété de polyamides ou copolymères polyamides.

Leur formule chimique contient la fonction amide $-(CO-NH)-$ au sein d'une chaîne carbonée.

Il existe deux types de formules d'homo polyamides :

- $-(\text{CO-NH-R}_1)_n$ - avec un seul groupement R_1 dans l'élément de répétition.
- $-(\text{NH-R}_2\text{-NH-CO-R}_3\text{-CO-})_n$ - avec deux groupements R_2 et R_3 dans l'élément de répétition.

Les groupements R_1 , R_2 et R_3 sont donnés dans le tableau 1.2.

| Groupes | | Abréviation du polyamide correspondant |
|-------------------|----------------------|--|
| R_1 | $(\text{CH}_2)_5$ | PA6 |
| | $(\text{CH}_2)_{10}$ | PA11 |
| | $(\text{CH}_2)_{11}$ | PA12 |
| R_2 | R_3 | |
| $(\text{CH}_2)_6$ | $(\text{CH}_2)_4$ | PA6.6 |
| $(\text{CH}_2)_6$ | $(\text{CH}_2)_8$ | PA6.10 |
| $(\text{CH}_2)_6$ | $(\text{CH}_2)_{10}$ | PA6.12 |
| $(\text{CH}_2)_4$ | $(\text{CH}_2)_4$ | PA4.6 |

Tableau 1.2 : Polyamides les plus utilisés.

Dans ce qui suit, nous intéresserons plus particulièrement au polyamide 12, également appelé poly(lauryllactame), en présentant successivement son mode de synthèse, ses principales propriétés et applications.

3.2 POLYAMIDE 12

Le premier polyamide 12 a été commercialisé à l'échelle semi-industrielle dès 1963. C'est un polymère thermoplastique, semi cristallin.

La polymérisation du lactame 12 est relativement aisée. Elle peut être réalisée soit par voie hydrolytique, soit par voie anionique. La première sert à alimenter tout procédé de mise en forme alors que la seconde est utilisée pour faire de l'extrusion réactive [42], de la pultrusion [43, 44] et pour réaliser le moulage « réactif » par injection de grandes pièces (RIM) [45].

3.2.1 Propriétés

La majorité des propriétés du PA12 sont conditionnées par la présence des liaisons hydrogène entre les chaînes. De l'énergie cohésive élevée résultante découlent les bonnes propriétés des polyamides. Ainsi, leur résistance intrinsèque aux huiles et aux graisses, même à température élevée, explique leur large utilisation dans le domaine des transports (automobiles et camions notamment). Parmi les polyamides disponibles dans le commerce, le polyamide 12 est le plus léger et celui qui absorbe le moins d'eau. Il réunit des propriétés exceptionnelles comme:

- ✓ une résilience élevée à température ambiante,
- ✓ une résilience acceptable à basse température,
- ✓ une bonne stabilité aux intempéries,
- ✓ une résistance aux agents chimiques,
- ✓ des qualités de glissement et de frottement exceptionnelles,

- ✓ une absorption infime d'humidité et bonne stabilité dimensionnelle,
- ✓ une basse masse volumique,
- ✓ de très bonnes propriétés de perméabilité.

Un aperçu des principales propriétés physiques, mécaniques et thermiques est donné dans le tableau (tableau 1.3).

| Propriétés du polyamide 12 | Valeur numérique |
|---|-------------------------|
| Physiques | |
| Masse volumique (kg/m ³) | 1010 |
| Adsorption d'eau (50 % d'humidité relative) (% par rapport à la masse de polyamide) | 0,7 |
| Adsorption d'eau (100 % d'humidité relative) (% par rapport à la masse de polyamide) | 1,5 |
| Mécaniques | |
| Contrainte au seuil élastique/plastique (Mpa) | 47 |
| Contrainte à la rupture (Mpa) | 65 |
| Allongement au seuil élastique/plastique (%) | 5 |
| Allongement à la rupture | 250 |
| Module de traction (Mpa) | 1450 |
| Module de flexion (Mpa) | 1200-1600 |
| Thermiques | |
| Température de fusion (°C) | 172-180 |
| Température de transition vitreuse (T _g) (°C) | 35-45 |
| Retrait au moulage (%) | 1,3-1,5 |
| Conductivité thermique (λ) (W/m.K) | 0,35 |
| Electriques | |
| Résistivité transversale (Ω/cm) | 10 ¹⁵ |

Tableau 1.3 : Propriétés du polyamide 12.

3.2.2 Principales applications du PA 12

Les applications du polyamide 12 s'organisent généralement autour :

- de la réalisation de pièces industrielles où il est très apprécié pour sa résistance au choc et aux flexions alternées. Il est alors utilisé pour la fabrication d'engrenages, de paliers, de corps de pompe, de boîtiers de montre...
- des industries automobile et aéronautique : sa résistance au choc à froid, à la pression et son inertie chimique permettent l'élaboration de tubes et raccords

d'alimentation en carburant, d'assistance de freinage pneumatique, de rotules et buses d'essuie-glaces....

- du secteur du sport et des loisirs : grâce sa faible densité, sa résistance à l'abrasion, ses propriétés mécaniques, sa faible reprise en eau et sa tenue au fluage, il permet la production de semelles de football, de golf, de cyclisme, de coques de montagne, de raquettes de tennis....
- de l'industrie électrique : colliers de serrage, câbles, boîtiers de connexion, interrupteurs industriels....
- de l'agriculture : ses performances mécaniques ainsi que sa processibilité par extrusion permettent la fabrication de réservoirs rotomoulés, de systèmes d'irrigation...
- de l'industrie alimentaire et des matériaux pour usage médical : très apprécié pour ses qualités de stérilisabilité, d'imperméabilité et son caractère anallergique, il sert à la fabrication de seringues hypodermiques, de films protecteurs, de cathéters, de prothèses articulaires....

Trois fournisseurs principaux Atofina, Hüls et EMS se partagent l'approvisionnement des marchés européens.

3.3 POLYAMIDES CHOC

L'amélioration de la tenue au choc des thermoplastiques par dispersion d'élastomères en leur sein connaît une grande popularité et des nombreux brevets ont été déposés. Les publications sur le sujet sont nombreuses particulièrement en vue de comprendre le mécanisme de renforcement, à analyser les paramètres déterminants (morphologie, mise en œuvre, choix de l'élastomère).

Les polyamides ne sont pas très performants en termes de résistance aux chocs et à l'entaille à basse température. Ils ont une forte résistance à l'amorçage de fissures mais une résistance médiocre à leur propagation. Ce comportement a freiné dans le passé le développement des polyamides pour certaines applications (automobile, article de sport,...) pour lesquelles la fragilité, liée à la forme des pièces et à de possibles amorces de rupture accidentelles, était rédhibitoire. Une amélioration des polyamides peut alors être obtenue en les combinant à d'autres polymères. On obtient alors un nouveau matériau présentant une synergie des propriétés des différents constituants. La possibilité d'améliorer la résistance au choc est obtenue en réalisant une dispersion d'élastomère dans la matrice de polyamide. La finesse des particules d'élastomères et l'adhérence entre les deux constituants joue alors un rôle essentiel sur les performances obtenues.

De nombreuses formulations sont déjà commercialisées, notamment dans le cas des polyamides à motifs courts, le PA6,6 [3, 46-50], mais surtout le PA6 [46, 51-63]. Les travaux portant sur les polyamides à motifs longs tels que : le PA10-10 [64], le PA11 [46, 49, 65, 66] ou le PA12 [46, 49, 67-69], pourtant susceptibles, en raison de leur plus fort caractère aliphatique, de présenter une meilleure compatibilité avec les polyoléfinés ou les élastomères de type EPR (caoutchouc éthylène-propylène), polybutadiène ou polyisoprène, sont beaucoup plus rares.

Les principaux élastomères préconisés dans le cas des polyamides sont :

- les élastomères oléfiniques tels que les copolymères ternaires éthylène /propylène /diène (EPDM) [57, 70-74], les copolymères éthylène /propylène (EPR) [14, 20, 58, 75-79], et styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) [75, 77].
- le polybutadiène et ses copolymères [51, 53, 66, 80-82]

Dans ce travail, qui consiste en la réalisation des mélanges PA12 /élastomère, notre choix s'est porté sur les silicones et particulièrement sur le polydiméthylsiloxane (PDMS). Les silicones sont en effet des élastomères très performants présentant des propriétés physiques et chimiques uniques.

Ils sont particulièrement utiles du fait de leur très bonne tenue dans un très large domaine de températures (-180°C à 250 °C). L'enchaînement Si-O-Si leur confère une très bonne inertie chimique. Le caractère hydrophobe des groupements méthyles est à l'origine des propriétés hydrofugeantes et de non-adhésion à l'égard de composés hydrophiles. Ils sont pratiquement insensibles au vieillissement. Les silicones colorées conservent parfaitement leur teinte pendant plusieurs années. Elles ont la particularité de ne pratiquement pas dégager de fumée en brûlant. Cette propriété, associée à leur pouvoir isolant élevé, est très utile dans certaines applications électriques mettant en jeu la sécurité des personnes. Leur point faible réside dans leurs propriétés mécaniques, dû à la flexibilité de la chaîne qui se traduit par une température de transition vitreuse particulièrement basse ($T_g = -120^\circ\text{C}$, état liquide à température ambiante). On peut pallier à cet inconvénient en l'associant à un autre polymère comme le polyamide 12 connu pour ses propriétés mécaniques et sa résistance chimique.

Les mélanges de polyamides et d'élastomères non compatibilisés ne permettent pas cependant d'atteindre une résistance au choc acceptable car les dimensions des particules d'élastomères formées durant le procédé de fabrication restent trop importantes. Les mélanges doivent donc être compatibilisés dans le but d'améliorer leurs propriétés.

3.4 COMPATIBILISATION DES MELANGES POLYAMIDES CHOC

Les polyamides, qui offrent des fonctions terminales réactives, soit amine soit acide, sont susceptibles d'être greffés sur, ou couplés à, d'autres molécules par le biais de réactions chimiques faisant intervenir ces fonctions. Le plus souvent, c'est la fonction amine terminale des chaînes de polyamide qui sert de point d'ancrage pour l'élaboration du copolymère compatibilisant dans les mélanges.

Différentes fonctions chimiques courantes sont susceptibles de donner lieu à une réaction de condensation avec les fonctions amine primaire. Parmi celles-ci les fonctions époxyde [51, 64, 68, 72], anhydride [3, 46, 58, 73, 76, 83-85] et isocyanate [86, 87] sont utilisées dans le domaine de la compatibilisation de mélanges à base de polyamides. Quelques auteurs utilisent également des fonctions acides, ou des fonctions ester, propices à des réactions d'échanges ester /amide avec le PA [88, 89].

D'autres types de compatibilisation ont été utilisés, notamment en cherchant à éloigner la fonction réactive du squelette du précurseur pour améliorer le taux de greffage du PA. Tseng *et al* [90] ont ainsi greffé des Jeffamines (polyoxyalkylène diamines) sur du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Les greffons polyoxyalkylène présentent alors une bonne compatibilité avec les polyamides, et de plus la fonction amine

terminale, éloignée du squelette polypropylène (PP), offre une bonne réactivité, non gênée stériquement, avec les fonctions acides du PA. De même, Xie *et al* [50] ont greffé des α -acryloyl- ω -oligocaprolactones sur du polypropylène (PP). Ces greffons longs comportent une fonction acide qui peut réagir sans préjudice d'encombrement stérique avec les fonctions amine du PA.

Une autre approche, brevetée par Goodyear au début des années 90, consiste à ajouter un dithioacide au mélange. La fonction acide réagit avec les fonctions amine du PA, pour conduire à un PA à terminaison thiol qui peut se greffer sur les doubles liaisons de l'élastomère [91]. Cette démarche, qui est appliquée au renforcement d'un élastomère par un polyamide, est tout à fait envisageable dans le cas inverse.

Toutes ces voies de compatibilisation aboutissent à un copolymère greffé qui doit permettre de contrôler efficacement la morphologie et consolider l'interface entre les deux phases comme l'illustre la figure 1.5. Le résultat est une réduction de la taille des particules de l'élastomère due à la diminution de la vitesse de coalescence entre les particules.

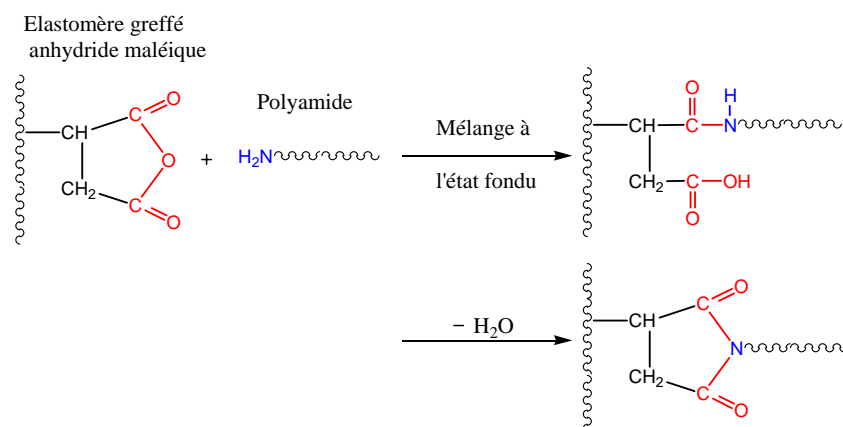


Figure 1.5 : Exemple de réaction chimique classiquement utilisée pour la compatibilisation in situ des mélanges de polyamides/élastomères.

4 PROPRIETES DES MELANGES POLYAMIDE-ELASTOMERE

Il convient avant toute chose de préciser un concept qui sera très fréquemment utilisé tout au long de ce paragraphe : celui de la transition fragile/ductile. Le passage d'un comportement fragile à ductile se traduit par une variation de l'énergie consommée au cours d'un choc. La position de cette transition dépend de la température pour un matériau donné. Elle peut être modifiée également par l'ajout d'une phase souple.

De nombreuses études ont été ainsi réalisées pour étudier l'influence de l'ajout d'un élastomère dans une matrice polyamide sur les propriétés des mélanges, en particulier leur résistance au choc [47, 57, 71, 92]. Les paramètres intrinsèques aux matériaux, susceptibles de modifier ces propriétés peuvent être classés en trois catégories : ceux liés à la morphologie du matériau (taux d'élastomère et taille des particules), ceux inhérents à la matrice (masse molaire et cristallinité) et ceux inhérents à la phase dispersée (nature de l'élastomère et adhésion à l'interface).

4.1 INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE

L'amélioration de la résistance d'un thermoplastique par dispersion d'élastomère connaît actuellement un essor particulier. Plusieurs publications ont exploré le mécanisme de renforcement et l'influence de la morphologie sur l'amplification et /ou la modification des mécanismes dissipateurs d'énergie. Dans un premier temps, nous allons présenter le principal phénomène d'endommagement qui peut intervenir suite à la dispersion de l'élastomère : la cavitation. Le rôle des nodules dans l'amélioration de la résistance au choc sera ensuite exposé.

4.1.1 La cavitation

Le phénomène déterminant dans le renforcement des polymères par un élastomère est la cavitation [54, 57, 93-97]. Ce phénomène peut être très bénéfique pour l'amélioration de la résistance au choc d'un matériau car il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités. L'accès à une plastification étendue de la matrice va être grandement facilité par ce mécanisme. La cavitation est caractéristique de la plupart des polymères renforcés au choc, mais aussi de certains polymères purs [98].

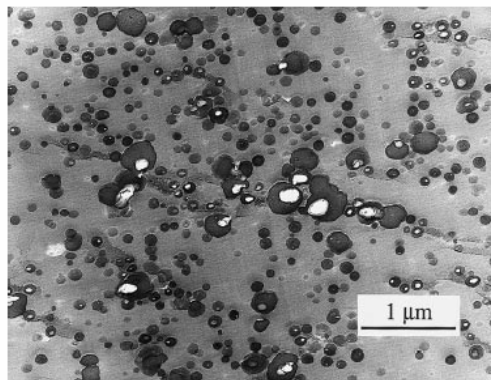


Figure 1.6 : Cavitation des particules d'élastomères présentes dans le copolymère à base d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène (ABS) [96].

L'influence d'une sollicitation mécanique sur le matériau se traduit par le développement d'une dépression hydrostatique à l'intérieur des nodules. Parmi ceux-ci certains vont atteindre une dépression dite 'critique' et vont donc pouvoir être le siège de la cavitation. Le phénomène en lui-même est très peu consommateur d'énergie. Cependant, le relâchement d'une partie des contraintes dans la matrice, qui découle de la cavitation, va permettre de développer sa plasticité [54, 66, 94] et favoriser la création des craquelures multiples [96], phénomènes tous deux fortement consommateurs d'énergie [48].

La contrainte nécessaire à la cavitation de l'élastomère doit être inférieure à celle nécessaire à la craquelure (ou **crazing**) de la matrice pour éviter une rupture fragile. Cependant, plus la résistance à la cavitation sera importante, plus la quantité d'énergie dissipée par ce phénomène sera grande, et donc meilleure sera la résistance au choc [99]. Lorsque la population des nodules est polydispense, la cavitation se produit d'abord dans les particules les plus grosses [92, 95, 100].

Physiquement, la cavitation se traduit par une modification des propriétés optiques de l'échantillon puisque les vides agissent comme de sites diffuseurs de lumière [101]. Dans le cas idéal où l'échantillon est initialement transparent ou même translucide, le blanchiment résultant est visible de manière très nette. La cavitation peut être mise en évidence par dilatométrie [92, 96].

4.1.2 Rôle des nodules dans le renforcement

Les deux paramètres les plus importants pour le renfort au choc de polymères par des particules d'élastomère sont la fraction volumique et la morphologie (taille et forme) des particules.

Globalement, il semble que le fait d'augmenter le taux d'élastomère dans le mélange soit bénéfique à la résistance à l'impact. On aboutit le plus souvent à une valeur « plateau » de l'énergie de rupture [102, 103]. Cependant, une diminution peut parfois se produire pour des proportions d'élastomère très élevées, diminution qui peut être expliquée par l'agrégation consécutive d'une fraction des particules d'élastomère. En effet, si les particules agglomérées cavitent trop précocement (avant la formation des craquelures dans la matrice), elles vont conduire à la création d'un site de faiblesse de taille non négligeable à partir duquel pourra, éventuellement, croître une fissure.

Le plus souvent, l'augmentation de la quantité d'élastomère induit le passage d'un mécanisme de rupture par propagation simple d'une fissure au développement de plasticité étendue dans la matrice. C'est en se basant sur ce type de considérations que Wu [47] a introduit le concept de distance inter particule ID :

$$ID = D \left[(\pi / \Phi_r)^{1/3} - 1 \right] \quad (1.7)$$

où D est le diamètre des particules et ϕ_r la fraction volumique d'élastomère.

La distance inter-particule critique, ID_c , correspond à la distance entre nodules en dessous de laquelle les champs de contraintes entre les différentes particules vont pouvoir interagir et donc permettre une déformation accrue de la matrice. L' ID_c est une fonction croissante de la température [70] : lorsque l'on approche de la température de transition vitreuse de la matrice, elle augmente considérablement.

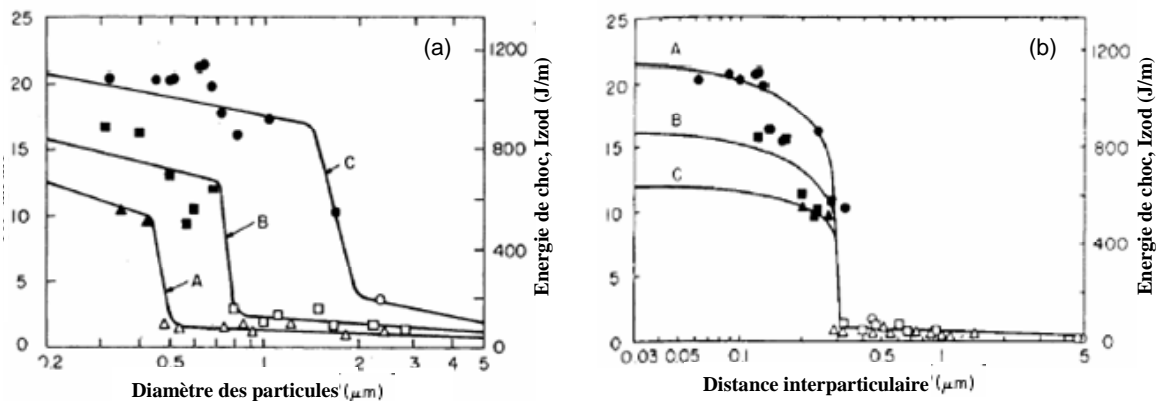


Figure 1.7 : Résistance au choc d'un mélange PA6/élastomère en fonction : a) de la taille des particules ; b) de la distance inter particules ID [47].

Comme l'avait déjà constaté Muratoglu [74] avec du PA6.6, Bartczak [104] note, dans des mélanges à matrice PE haute densité, la présence d'une couche avec des cristallites possédant une orientation préférentielle au contact des nodules d'élastomère. Cette morphologie est observée quel que soit le type de particules introduites : il existe donc une interphase entre la matrice et les nodules. Selon Bartczak [104], ce serait la percolation entre ces interphases entourant les nodules qui conduirait à de bonnes propriétés au choc en permettant de développer à plus faible contrainte une plasticité étendue dans la quasi-totalité de la matrice. Ce type de comportement est obtenu lorsque la distance ID_c est inférieure ou égale au double de l'épaisseur de cette interphase.

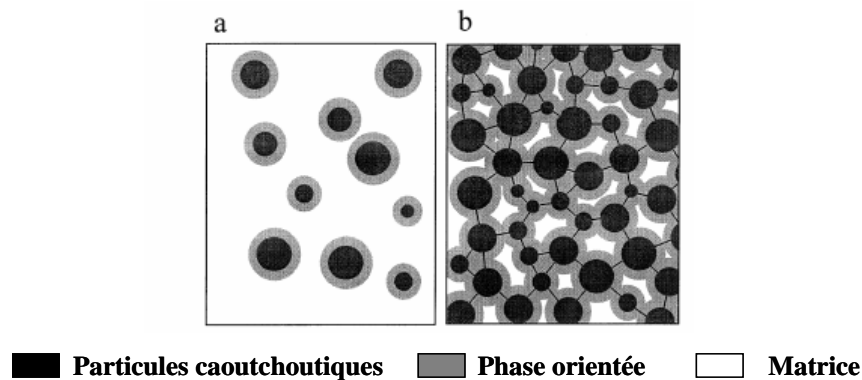


Figure 1.11 : Représentation schématique de l'interphase entre nodule et polymère semi-cristallin : a) $ID_c > 2x$ dimension de l'interphase : comportement fragile ; b) $ID_c < 2x$ dimension de l'interphase : phénomène de percolation entre les différentes interphases entraînant le développement d'une plasticité étendue [104].

Borggreve *et al* [70] ont proposé une autre explication qui prend appui sur une notion de distance relative entre particules. Si les nodules sont suffisamment proches, leur cavitation va permettre à la matrice de se retrouver dans un état de contraintes planes. C'est grâce à cet état de contraintes spécifiques qu'elle va pouvoir développer d'importantes déformations plastiques en cisaillement. Le déclenchement de la cavitation apparaît donc comme une étape nécessaire à l'accès à de bonnes propriétés au choc.

D'autres remarques sont à formuler : à taux de particules constant, Wu suggère que toutes les particules dont la taille est inférieure à une certaine valeur seront efficaces du point de vue du renfort aux chocs. Or, Dompas *et al* [95, 105, 106], ainsi que Fond [107, 108] ont montré qu'en dessous d'une certaine taille, il était impossible à une particule de caviter. Ils proposent donc une taille minimale nécessaire au renfort, de sorte que l'intervalle de taille des nodules dans lequel il faut se situer pour avoir une bonne résistance au choc devient assez étroit. Dans le cas des mélanges PA/Elastomère, tous les auteurs s'accordent à trouver un diamètre limite de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$, quel que soit le système étudié. Dompas et Groeninckx [95] expliquent cette convergence par le fait que la taille minimum dépend des facteurs qui, bien que variables, évoluent peu d'un système à un autre (module de l'élastomère, coefficient de poisson etc.).

S'il existe une taille minimale, liée au phénomène de cavitation pour un bon renforcement, il existe aussi une taille de particules maximale [109], liée au modèle de ID_c de Wu. Cette taille maximale est, d'après Majumdar *et al* [46], peu variable pour différents polyamides, et de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Un polyamide verra donc ses propriétés choc améliorées

de manière optimale pour des particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm [59, 95]. La forme des particules semble également avoir une importance dans le renforcement. En effet Kudva et al [110] observe dans des mélanges PA6/PE une résilience maximum dans le cas où les particules sont allongées, et Margolina et Wu [94] prédisent dans leur modèle de percolation un meilleur renforcement avec une population monodisperse en taille de particules asymétriques qu'avec une population monodisperse en taille de particules sphériques.

4.2 INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA MATRICE

4.2.1 Influence de la masse molaire

La masse molaire des macromolécules de la matrice est un paramètre relativement aisé à faire varier. Plusieurs études ont été réalisées pour essayer de déterminer son influence sur les propriétés finales des matériaux.

Des études portant sur des mélanges à base de polyamide 6, ont montré que la masse molaire de ce dernier a un impact non négligeable sur la morphologie et les propriétés des matériaux finaux [77, 111, 112]. Ainsi, à partir d'essais sur le polyamide 6 contenant un élastomère du type styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) stabilisé par un copolymère SEBS greffé anhydride maléique, Oshinski *et al* [77, 111, 112] ont noté une nette diminution de la taille de la phase dispersée (figure 1.8 (a)) et un accroissement de l'énergie d'impact (figure 1.8 (b)) lorsque la masse molaire de la matrice augmente. Par ailleurs, les auteurs ont observé que la taille des particules atteint un plateau pour des masses molaires élevées et ont attribué ce phénomène au fait que la tension interfaciale a une influence supérieure à celle de la masse molaire sur la morphologie des mélanges.

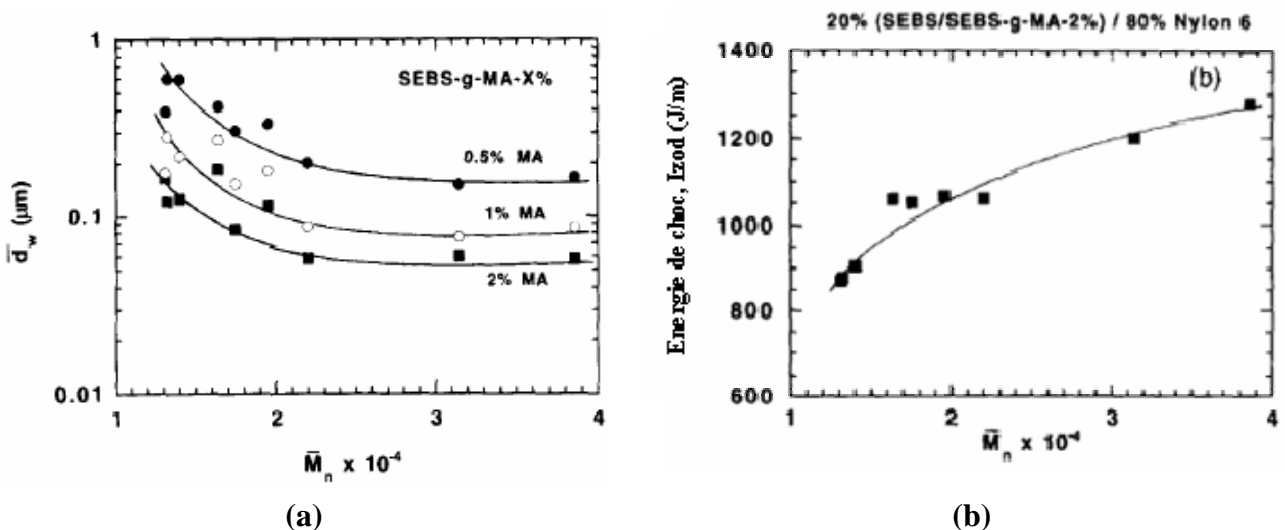


Figure 1.8 : Influence de la masse molaire de la matrice (a) sur la morphologie et (b) sur la résistance à l'impact du PA6 renforcé par des nodules de SEBS [77, 111].

Ces observations sont confirmées par Wu [113] qui préconise l'existence d'une masse molaire au-delà de laquelle la résistance au choc du matériau n'est plus améliorée. Cet auteur affirme que le rapport de la masse molaire de la matrice sur celle de l'élastomère doit être au

moins égal à 7 pour obtenir un comportement super résistant, cette valeur pouvant aller jusqu'à 20 dans le cas de polymères à fort taux de cristallinité.

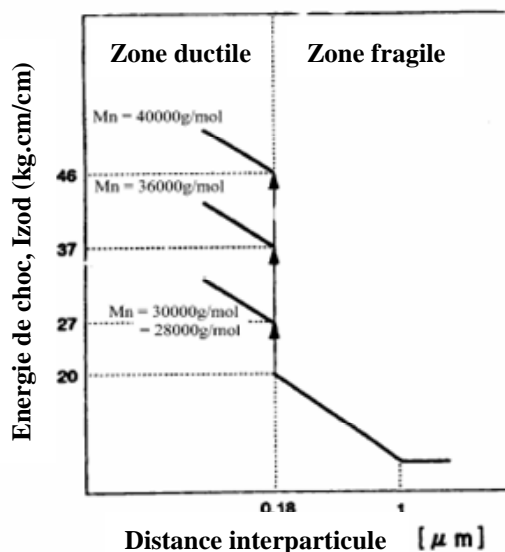


Figure 1.9 : Influence de la masse molaire de la matrice sur la résistance à l'impact du polyoxyméthylène renforcé par des nodules de polyuréthane [114].

A partir d'essais réalisés sur du polyoxyméthylène (POM) contenant des particules de polyuréthanes (PU), Kanai *et al* [114] ont remarqué que la distance critique entre les particules caractérisant le passage d'un mode de rupture ductile à fragile reste identique (figure 1.9) quelque soit la masse molaire du polymère formant la matrice. Les auteurs ont noté un lien entre l'amélioration de la résistance au choc et la diminution de la taille de particules et une modification du mode d'endommagement de la matrice [112, 114].

On peut donc affirmer que c'est avant tout le choix du renfort qui définit le comportement du matériau, la masse molaire de la matrice n'intervenant qu'afin de maximiser la consommation énergétique lorsque le matériau est ductile.

4.2.2 Influence de la structure cristalline

L'ajout d'une phase élastomère n'est pas sans conséquence sur le développement de la morphologie cristalline de la matrice. L'introduction d'élastomère réduit notablement la taille des sphérolites, diminution de moitié dans le cas de l'ajout de 15% de divers types d'élastomère (SBR, EPR, EPDM) dans du PP, puis chute moins marquée suite à un ajout supplémentaire [115, 116]. Ces derniers ont alors tendance à être moins réguliers, avec des contours moins bien définis.

Suite à l'introduction de nodules d'élastomère, Bartczak [104] a remarqué une augmentation du taux de cristallinité du polyéthylène haute densité (HDPE) due à l'apparition d'une certaine fraction de lamelles extrêmement fines. Cette nouvelle population de cristallites serait localisée à proximité de l'interface nodule/matrice. Les particules d'élastomère peuvent dans ce cas jouer le rôle d'agents nucléants [117, 118]. Il faut cependant noter l'influence du taux de cristallinité sur la résistance à la rupture : la température de transition fragile ductile augmente lorsque celui-ci croît [79, 119]. Ceci a pour conséquence

que les échantillons qui ont été recuits (et qui possèdent donc des taux de cristallinité supérieurs à ceux à l'état brut) nécessitent des quantités d'élastomère plus importantes avant de pouvoir s'endommager de manière ductile [114, 120]. En revanche, la valeur plateau de l'énergie dissipée dans le cas d'une rupture ductile reste inchangée.

Le taux de cristallinité de la matrice peut être modifié par l'ajout d'une phase élastomère. Ces variations sont néanmoins relativement modérées et ne sont pas à même d'expliquer à elles seules l'évolution des propriétés du matériau [104, 121, 122]. Conjointement aux résultats cités dans le paragraphe précédent relatifs à l'influence de la masse molaire de la matrice, nous pouvons conclure que les caractéristiques de la matrice ont moins d'influence sur les propriétés choc des matériaux contenant par des nodules d'élastomère.

4.3 INFLUENCE DE L'ELASTOMERE

4.3.1 Adhésion à l'interface

Il a fréquemment été constaté qu'un minimum d'adhésion était nécessaire entre la matrice et les particules pour obtenir de bonnes tenues au choc. En effet, une mauvaise adhésion à l'interface peut engendrer des sites préférentiels de propagation de fissures. De plus, elle empêche le développement d'une dépression hydrostatique à l'intérieur des particules, et de ce fait, rend impossible, lors d'un choc, le relâchement d'une partie des contraintes dans la matrice [54]. Pour un endommagement par craquelures multiples, un manque d'adhésion est encore plus pénalisant car aucun élément de la microstructure ne peut alors jouer le rôle de terminaison de craquelures, et la propagation peut donc conduire à la rupture précoce du matériau.

Dans certains cas, l'adhésion pourra être fournie par les forces de Van der Waals entre les deux phases [47], dans d'autres, elle nécessitera une modification de l'interface entre les nodules de la phase dispersée et la matrice. Ainsi, un nombre important de mélanges font intervenir l'ajout d'un compatibilisant ou des opérations de greffage sur la phase dispersée. Des effets néfastes ont cependant été observés dans certains cas isolés. En augmentant le taux de greffage, il peut arriver que l'on aboutisse à une augmentation de l'énergie cohésive de la phase élastomère telle qu'il devienne difficile aux nodules de caviter [54]. De la même façon, la diminution de la taille des particules engendrée peut faire qu'elles atteignent une taille inférieure à celle requise pour caviter [123].

4.3.2 Nature et caractéristiques physiques de l'élastomère

La nature de l'élastomère apparaît donc comme un paramètre de premier ordre pour l'amélioration des propriétés choc des mélanges de polymère. Ceci a notamment été mis en évidence par les travaux par plusieurs auteurs [77, 92, 111]. Oshinski *et al* [77, 111] ont clairement montré que l'amélioration de la résistance au choc dépend de la nature et des caractéristiques physiques de l'élastomère. Ainsi, la réticulation de l'élastomère, en améliorant ses propriétés physiques, a une influence bénéfique sur la tenue au choc et conduit à des mélanges avec des performances supérieures à celles des mélanges obtenus avec un élastomère non réticulé. Cependant, en raison notamment de l'impossibilité pour des particules trop réticulées de subir une cavitation, le taux de réticulation doit être contrôlé. En effet la courbe représentant la résilience d'un mélange en fonction du taux de réticulation des

particules dispersées passe par un maximum, puis chute jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à celle obtenue avec un élastomère non réticulé [95, 124].

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 55 |
| 2. PRODUITS UTILISES | 55 |
| 2.1. REACTIFS | 55 |
| 2.1.1. <i>Monomère</i> | 55 |
| 2.1.2. <i>Activateurs</i> | 55 |
| 2.1.3. <i>Catalyseur</i> | 58 |
| 2.2. ADDITIFS DE LA MATRICE..... | 60 |
| 2.3. SOLVANTS | 60 |
| 3. DISPOSITIFS D'ELABORATION | 61 |
| 3.1. MELANGEUR INTERNE | 61 |
| 3.1.1. <i>Protocole</i> | 62 |
| 3.1.2. <i>Exploitation des courbes du malaxeur</i> | 62 |
| 3.2. DISPOSITIFS PILOTES POUR LA FABRICATION EN CONTINU DES NANOMATERIAUX . | 64 |
| | 64 |
| 3.3. MISE EN FORME..... | 65 |
| 3.3.1. <i>Presse hydraulique manuelle</i> | 65 |
| 3.3.2. <i>Presse à injecter</i> | 66 |
| 4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 67 |
| 4.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | 67 |
| 4.2. SPECTROSCOPIE RMN..... | 67 |
| 4.3. EXTRACTION DU MONOMERE RESIDUEL | 67 |
| 4.3.1. <i>Appareillage</i> | 67 |
| 4.3.2. <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 68 |
| 4.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE..... | 68 |
| 4.4.1. <i>Appareillage</i> | 68 |
| 4.4.2. <i>L'analyse quantitative d'images</i> | 69 |
| 4.4.3. <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 69 |
| 4.5. SUIVI DE LA FUSION PAR DSC | 70 |
| 4.5.1. <i>Principe de la méthode</i> | 70 |
| 4.5.2. <i>Appareillage</i> | 70 |
| 4.5.3. <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 71 |
| 4.6. ANALYSE THERMOMECAIQUE DYNAMIQUE | 72 |
| 4.6.1. <i>Principe de la méthode</i> | 72 |
| 4.6.2. <i>Appareillage</i> | 72 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.6.3. | <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 73 |
| 4.7. | ESSAI DE CHOC : CHARPY..... | 73 |
| 4.7.1. | <i>Principe de la méthode</i> | 73 |
| 4.7.2. | <i>Appareillage</i> | 73 |
| 4.7.3. | <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 74 |
| 4.8. | ESSAI DE TRACTION..... | 74 |
| 4.8.1. | <i>Appareillage</i> | 74 |
| 4.8.2. | <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 74 |
| 4.8.3. | <i>Principe de la méthode</i> | 75 |
| 4.9. | ESSAI DE COMPRESSION..... | 77 |
| 4.9.1. | <i>Appareillage</i> | 77 |
| 4.9.2. | <i>Principe de la méthode</i> | 77 |
| 4.9.3. | <i>Préparation des échantillons et méthode</i> | 78 |

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- Dans la première partie, les principales caractéristiques des produits utilisés sont présentées.
- La deuxième partie est consacrée à la description des équipements de mise en œuvre utilisés.
- Enfin, la troisième partie est dédiée aux différentes méthodes de caractérisation des produits élaborés.

2. PRODUITS UTILISES

Dans cette partie, les différents réactifs, additifs, et modes opératoires utilisés pour la polymérisation anionique du lactame 12 sont décrits.

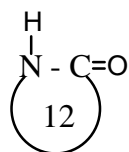
2.1. REACTIFS

La polymérisation anionique des lactames fait intervenir un catalyseur et un activateur, formant dans une première étape les centres actifs, qui par propagation du monomère, donneront les macromolécules.

2.1.1. Monomère

Le monomère (ω -dodécalactame ou lauryllactame) est séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures avant chaque utilisation. Ce monomère est utilisé pour l'élaboration de polyamide 12 par voie anionique.

Formule chimique :



| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Masse molaire : | 197 g/mol |
| Température de fusion : | 153°C |
| Masse volumique : | 897 kg/m ³ |
| Fournisseur : | EMS CHEMIE |

2.1.2. Activateurs

Dans cette étude, plusieurs types d'activateurs ont été synthétisés : des macroactivateurs, dont la synthèse a été mise au point pour cette étude et un activateur. Ce paragraphe regroupe quelques propriétés des produits qui ont permis la synthèse de ces activateurs (tableau 2.1).

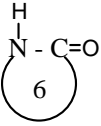
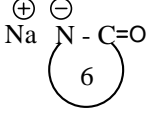
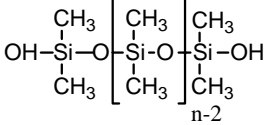
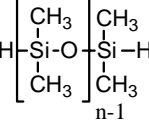
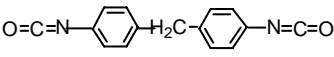
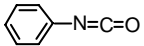
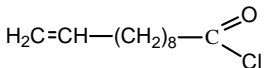
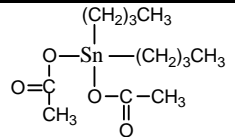
| Nom | Formule développée | Masse molaire (g/mol) | Température de fusion (°C) | Masse volumique (kg/m ³) | Fournisseur | Pureté |
|--|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------|
| Caprolactame |  | 113 | 68 – 71 | - | Fluka (réf : 21500) | ≥ 98% |
| Caprolactamate de sodium |  | 135 | 73 | 1100 | Brueggemann | - |
| α,ω -dihydroxy PDMS |  | 600 3100 et 16500 | - | 950-970 | ABCR | - |
| α,ω -dihydro PDMS |  | 24000 | - | 971 | Aldrich (réf : 482145) | - |
| (4,4' diphényl méthane) diisocyanate (MDI) |  | 250.25 | 42-44 °C | 1180 | Aldrich (réf : 33428) | - |
| Phényl isocyanate |  | 119 | -30 | 1096 | Aldrich (réf : 185353) | ≥ 98% |
| Chlorure d'acide undécénoïque |  | 202.73 | - | 944 | Aldrich (réf : 161667) | ≥ 97% |
| Dibutyltin diacetate |  | 351.03 | 7-10 | 1320 | Fluka (réf : 34910) | ≥ 98% |
| Acide hexa chloroplatinique | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 499,9 | 60 | 2430 | Aldrich (réf : 398322) | ≥ 99,9% |

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques des produits utilisés lors de la synthèse des activateurs intervenant lors de la réaction de polymérisation des lactames.

Préparation de l'activateur

Le protocole de synthèse du (4,4' diphényl méthane) dicarbamyl dicaprolactame (activateur), responsable de la formation de la matrice est exposé ici. Cette molécule est synthétisée en une étape par réaction entre un diisocyanate (MDI) et un ϵ -caprolactame.

2,2 mol d' ϵ -caprolactame et 1 mol de MDI sont mis à réagir dans bain thermostaté sous balayage d'azote pendant 6 heures à 100°C. Le produit obtenu est dissout dans de l'acétone puis précipité dans de l'eau distillée. Afin d'éliminer l'excès de caprolactame, le précipité est ensuite lavé sur un Büchner 3 fois à l'eau et placé dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 3 jours. Le produit obtenu est une fine poudre blanche qui est stockée au réfrigérateur.

Préparation des macroactivateurs

La caractérisation des différents types de macroactivateurs (PDMS modifié) sera développée en détail dans le chapitre 4. Par contre leurs synthèses seront développées ici.

a) Synthèse α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS (Macroactivateur 1)

Dans un ballon en verre contenant 10 ml de toluène, 1,75 g (2.1 equiv) de MDI sont mis à réagir avec 10 g (1equiv) α,ω -dihydroxy PDMS à 90°C sous balayage d'azote en présence de 0.05 g (0.5 % en poids) de dibutyltin diacétate utilisé comme catalyseur. Après 2 heures de réaction, 0,83 g (2,2 equiv) de ϵ -caprolactame est ajouté et la solution est laissée à 90°C sous agitation durant 5 heures (figure 2.1). A la fin de la réaction, le solvant est évaporé sous vide à 60°C. L' α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS a été caractérisé par IR, ^1H RMN et par analyse élémentaire.

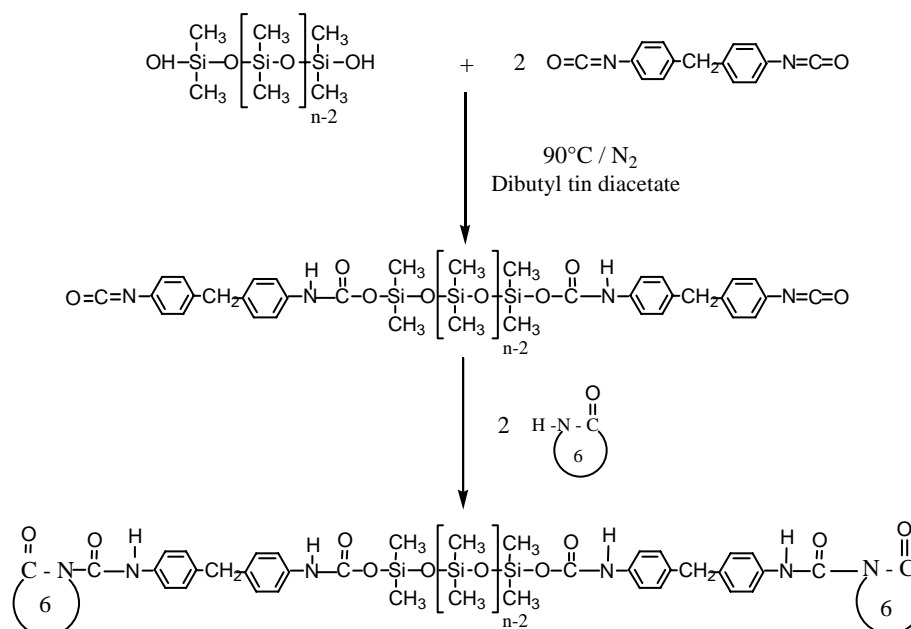


Figure 2.1: Synthèse de l' α,ω -dicarbamoyloxy caprolactam PDMS (Macroactivateur 1).

b) Synthèse de l' α,ω -diacyllactame PDMS (Macroactivateur 2)

La synthèse de l' α,ω -diacyllactame PDMS est basée sur une méthode de deux étapes adaptée de Mougine *et al* [125, 126] (figure 2.2). Le détail de la synthèse et de la caractérisation est donné au chapitre 4.

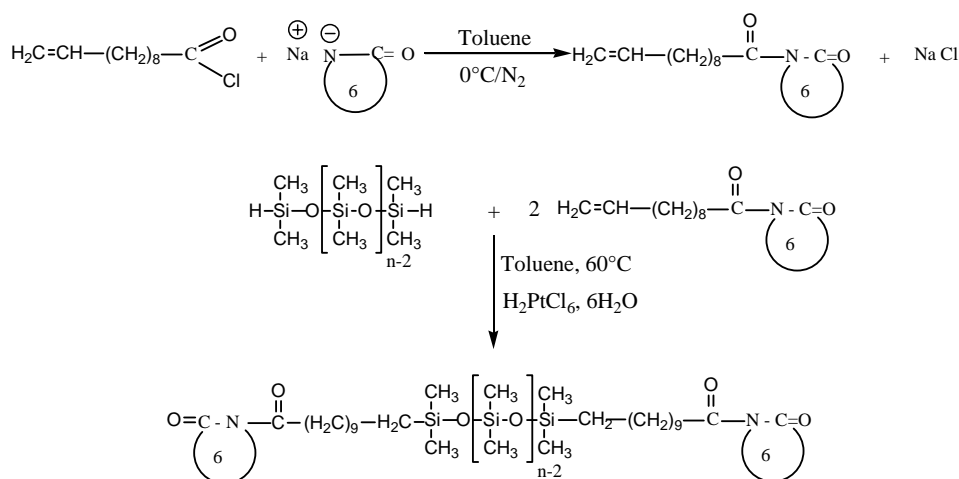


Figure 2.2: Synthèse de l' α,ω -diacyllactame PDMS (*Macroactivateur 2*).

2.1.3. Catalyseur

Les espèces responsables de la polymérisation anionique par monomère activé sont fortement basiques (les sels de lactames). Pour accéder à des copolymères PDMS-*b*-polyamide, on a recours à des PDMS comme précurseurs de la polymérisation des lactames. Les liaisons siloxanes sont à caractère polaire, ce qui les rend sensibles et vulnérables en milieu basique et sensibles notamment aux sels de lactame. En effet le sel de lactame, à forte nucléophilie, se présente sous une forme délocalisée, les anions O^- et N^- sont capables de cliver les enchaînements Si-O-Si du PDMS (figure 2.3), pour conduire à une redistribution des masses molaires (figure 2.4) et formations des cycles oligosiloxanes [127].

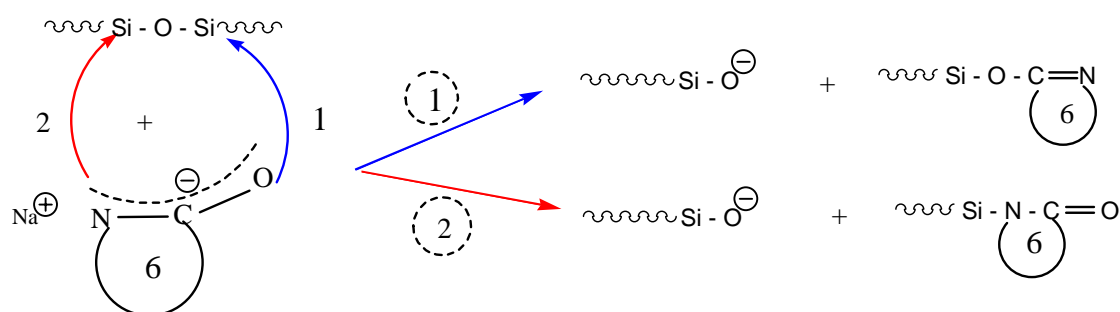
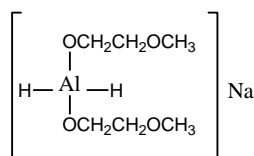


Figure 2.3 : Réaction de dégradation des enchaînements Si- O - Si.

Afin de prévenir la dégradation des chaînes de PDMS tout en permettant à la polymérisation de lactame d'avoir lieu, Mougin [128] a fait appel dans sa thèse à des agents de déprotonation moins nucléophiles que les hydrures classiques. Pour activer le monomère, l'auteur a utilisé le dihydruure de sodium et de bisméthoxyéthoxyaluminium :

Formule chimique :



Masse molaire : 202.16 g/mol
 Température de fusion : 4°C
 Masse volumique : 1036 kg/m³
 Fournisseur : Aldrich (réf : 196193)

Cette molécule sera écrite, par la suite, sous la forme simplifiée suivante : $\text{Na Al H}_2 (\text{OR})_2$.

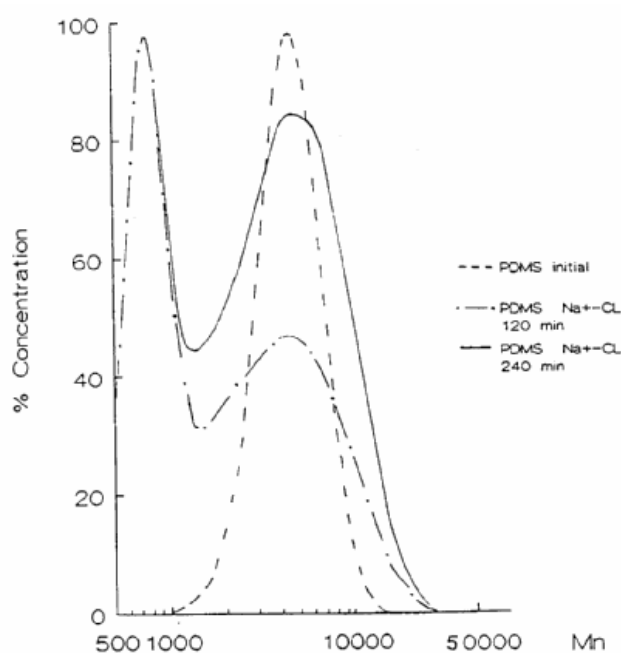


Figure 2.4 : Spectre de GPC montrant le comportement de la chaîne PDMS en présence de sel de sodium de l' ϵ -caprolactame ($\text{Na}^+ \text{CL}^-$) à 80°C, durant un temps t .

Ce produit donne lieu à deux réactions en présence de l' ϵ -caprolactame :

- Déprotonation de ce dernier et formation d'hydruure d'alkoxyaluminium.
- Réaction de ce composé avec le sel de lactame (figure 2.5).

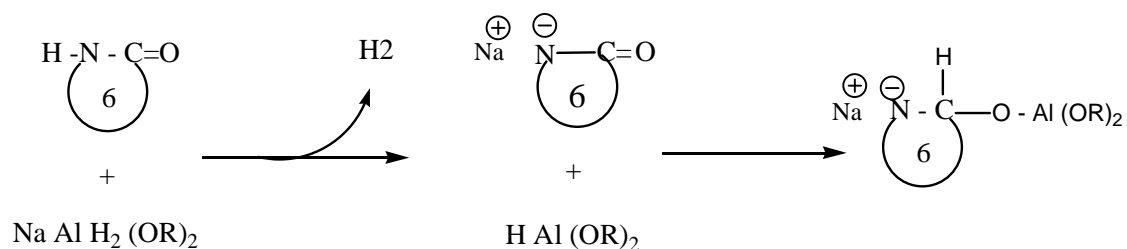


Figure 2.5 : Réaction du dihydruure de sodium et de bisméthoxyéthoxyaluminium avec l' ϵ -caprolactame.

Dans la structure de sel de lactame réduit, on voit que l'oxygène est engagé dans une liaison covalente avec l'aluminium, ce qui empêche la délocalisation de la charge négative.

Dans ce cas la forme alcoolate, espèce qui pourrait être responsable de la dégradation du PDMS, ne peut plus se former.

Préparation du catalyseur

Dans un petit Erlenmeyer, on dissout du ϵ -caprolactame (5.10^{-4} mol) dans du tétrahydrofurane (2 ml), puis on ajoute goutte à goutte de dihydrure de sodium et de bis-méthoxy-éthoxy aluminium (5.10^{-4} mol) jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse. La préparation de catalyseur est faite avant chaque polymérisation.

2.2. ADDITIFS DE LA MATRICE

Quatre élastomères ont été utilisés dans cette étude pour améliorer les propriétés de résistance au choc du polyamide 12. Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.2.

| Nom | DMS-T21 | DMS-T25 | DMS-T31 | DMS-T41 |
|--------------------------------------|--|---------|---------|---------|
| Formule développée | $\text{H}_3\text{C}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{n-1}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | | | |
| Masse molaire (g/mol) | 5970 | 17250 | 28000 | 62700 |
| Viscosité (cSt) | 100 | 500 | 1000 | 10000 |
| Masse volumique (kg/m ³) | 966 | 971 | 971 | 974 |
| Fournisseur | ABCR | | | |

Tableau 2.2 : Principales caractéristiques des PDMS utilisées dans l'élaboration de mélanges à matrice PA12.

2.3. SOLVANTS

- Tétrahydrofurane : Solvant du ϵ -caprolactame, il a été utilisé lors de la préparation du catalyseur de la polymérisation anionique.
- Méthanol : Solvant du lauryllactame, il a été utilisé pour extraire le monomère résiduel dans le polyamide 12 synthétisé.
- Toluène, cyclohexane et acétonitrile : Solvants utilisés lors de la synthèse des macroactivateurs (PDMS modifié).

Les principales caractéristiques des solvants sont regroupées dans le tableau 2.3.

| Nom | Tétrahydrofurane | Méthanol | Toluène | cyclohexane | acétonitrile |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Formule brute | C ₄ H ₈ O | CH ₄ O | C ₇ H ₈ | C ₆ H ₁₂ | C ₂ H ₃ N |
| Masse molaire (g/mol) | 72 | 32 | 92 | 84 | 41 |
| Température d'ébullition (°C) | 66 | 64,5 | 110 | 80,7 | 81-82 |
| Masse volumique (kg/m ³) | 880 | 791 | 865 | 779 | 786 |
| Fournisseur | Acros Organics (réf : 58611) | Aldrich (réf : 179337) | Aldrich (réf : 179418) | Aldrich (réf : 179191) | Aldrich (réf : 360457) |
| Pureté | ≥ 99,8 % | ≥ 99,8% | ≥ 99,5 % | ≥ 99 % | ≥ 99,5 % |

Tableau 2.3 : Propriétés des solvants utilisés.

3. DISPOSITIFS D'ELABORATION

Trois appareillages distincts de mise en œuvre ont été utilisés au cours de cette étude :

- Un *mélangeur interne* pour étudier la faisabilité des mélanges PA/PDMS et l'influence des différents paramètres sur la morphologie ainsi que sur les propriétés de ces mélanges.
- Un *dispositif pilote* pour préparer des mélanges avec une stratégie expérimentale bien adaptée.
- Une *presse hydraulique* pour transformer les granulés des mélanges obtenus en sortie d'extrudeuse en éprouvette utilisée pour les essais mécaniques.

Dans la suite de ce paragraphe, chacune des trois techniques est présentée. Les conditions expérimentales sont également détaillées.

3.1. MELANGEUR INTERNE

Le mélangeur interne est un dispositif expérimental fonctionnant de manière discontinue qui permet d'étudier des procédés comme la plastification, le compoundage, le mélange ou la modification chimique de polymères. On peut le considérer comme un réacteur fermé permettant l'étude de milieux sans solvant et relativement visqueux.

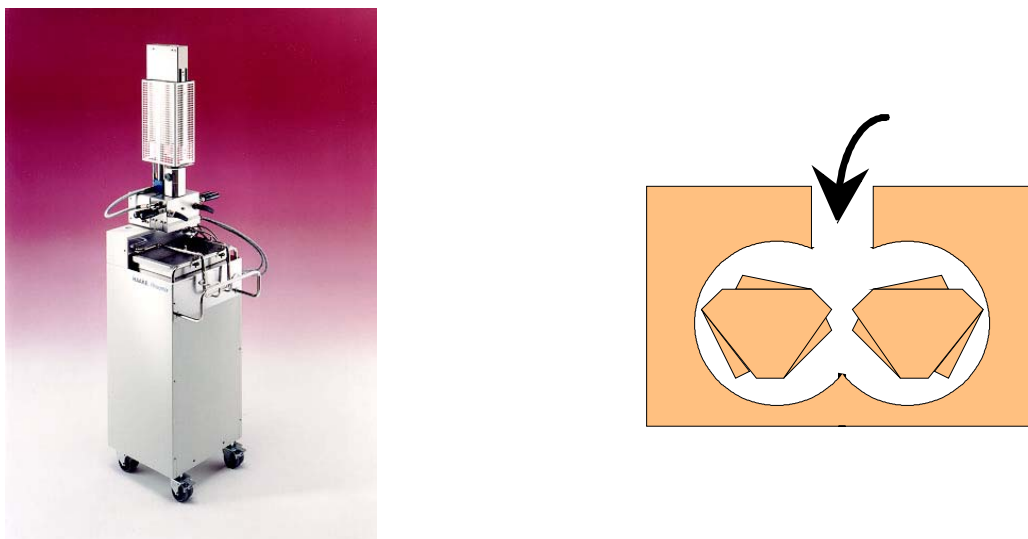


Figure 2.6 : Malaxeur Haake Rheomix 540p et vue en coupe de la chambre de malaxage, perpendiculaire à l'axe des rotors.

Le mélangeur interne est composé d'un dispositif de base (Rheocord 300p, Haake) et d'une cellule de mesure (Rheomix R540p, Haake) constituée d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice (figure 2.6). Le volume de cette chambre est de 50 cm^3 et est limité par un obturateur mû par un piston. Il est possible de travailler sur des faibles quantités de matière (50 grammes au maximum) pendant des temps longs (typiquement plusieurs dizaines de minutes). La paroi arrière, la chambre intermédiaire et la plaque frontale sont chauffées électriquement et sont dotées de boucles de régulation indépendantes. Un thermocouple, placé sur la plaque frontale du malaxeur, mesure la température matière. Le refroidissement se fait par l'intermédiaire de canaux traversés par de l'air comprimé et placés dans la zone intermédiaire. Le couple de torsion exercé sur les rotors est mesuré en continu par le dispositif de base

3.1.1. Protocole

Tous les essais en malaxeur se sont déroulés de la façon suivante :

- A $t = 0 \text{ min}$, introduction de 50 g de granulés de matière (monomère + phase dispersé + macroactivateur + activateur) dans la chambre de malaxage et fermeture de la chambre.
- A $t = 4 \text{ min}$, injection du catalyseur à l'aide d'une seringue pour déclencher la polymérisation anionique du lauryllactame.
- Fermeture du piston.
- A $t = 14 \text{ min}$, récupération du matériau.

3.1.2. Exploitation des courbes du malaxeur

Différentes informations (figure 2.7), concernant la cinétique et le déroulement de la réaction, sont obtenues à partir de l'évolution du couple durant les expériences :

- *L'augmentation du couple* (entre 4 et 5 min), après injection du catalyseur, peut être reliée à la vitesse de la réaction de polymérisation.
- *Les valeurs maximum du couple* (entre 4 et 6 min) renseigne sur l'évolution de la réaction, si le couple n'augmente plus, cela signifie que la viscosité du système n'augmente plus ; donc même si la réaction n'est pas terminée, son effet est contrebalancé par d'autres phénomènes.
- *L'évolution du couple après passage par le maximum* (au-delà de 6 min) : trois cas sont possibles (figure 2.7) :
 - (1) Le couple diminue, puis se déplace à un niveau supérieur ou identique à la ligne de base ; la diminution peut alors être liée à plusieurs phénomènes :
 - dégradation chimique du polymère,
 - réorganisation morphologique au sein du matériau,
 - ou réaction de polymérisation terminée.
 - (2) le couple diminue, puis augmente à un niveau supérieur en passant périodiquement par plusieurs maxima. Ce phénomène est attribué à l'adhésion du matériau sur les pâles du malaxeur avec formation d'un bourrelet, qui à chaque passage entre les deux pâles fait augmenter le couple.
 - (3) Le couple se stabilise à une valeur proche du maximum, due à la viscosité du milieu.

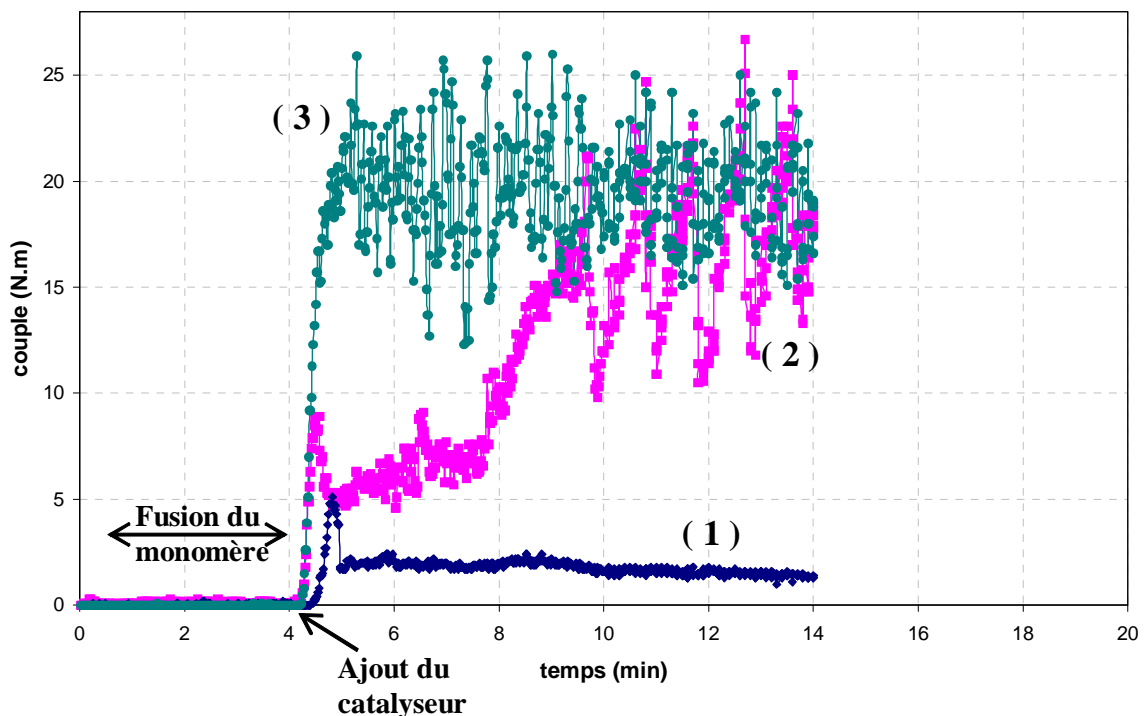


Figure 2.7 : Evolution du couple de torsion des rotors du malaxeur lors de la polymérisation activée du polyamide 12.

3.2. DISPOSITIFS PILOTES POUR LA FABRICATION EN CONTINU DES NANOMATERIAUX

Pour réaliser les matériaux nanostructurés de façon continue, il a été nécessaire de concevoir un dispositif expérimental adapté. Ce dernier est composé d'une cuve agitée thermostatée de 8 litres permettant la fusion du monomère (le lactame est solide à température ambiante) et son mélange avec les autres réactifs (élastomère, élastomère modifié ou macroactivateur et activateur). Une vanne de soutirage en fond de cuve permet l'alimentation, avec un débit contrôlé, d'une extrudeuse baxis contrarotative en mélange réactif. Le catalyseur est introduit également dans l'extrudeuse avec un débit contrôlé. Le dispositif expérimental complet est représenté ci-dessous (figure 2.8).

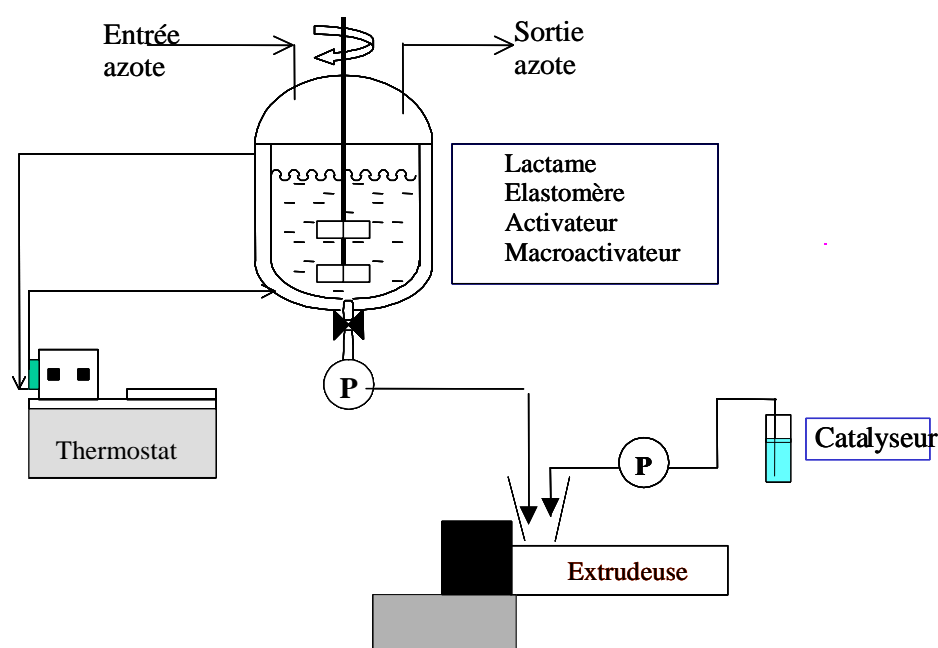


Figure 2.8 : Schéma du dispositif expérimental de production en continu des alliages nanostructurés.

Extrudeuse baxis contrarotative

L'extrudeuse baxis contrarotative (Rhéomex CTW100p, Haake) utilisée pour notre étude se présente sous la forme d'un module qui peut être connecté directement au système de base (Rheocord RC300p, Haake) précédemment décrit (cf. § malaxeur interne).

Elle est constituée d'un fourreau conique disposant de trois zones de chauffage indépendantes. Les vis standard de 300 mm de longueur comportent plusieurs filets à pas variable suivant les sections (figure 2.9 et tableau 2.4). Elles provoquent un déplacement positif de la matière de la trémie d'alimentation jusqu'à la filière générant des pressions importantes. Pour ce type de machine, le débit peut être contrôlé par la vitesse de rotation des vis. Les conditions de fonctionnement maximales sont données dans le tableau 2.5.

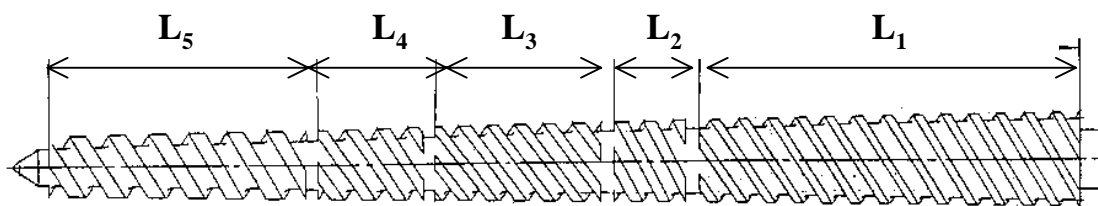


Figure 2.9 : Profil de vis de l'extrudeuse contrarotative.

| Zones | L ₁ | L ₂ | L ₃ | L ₄ | L ₅ |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Longueur de la zone (mm) | 123 | 27 | 57 | 37 | 87 |
| Profondeur du chenal (mm) | 2.0 | 2.9 | 3.05 | 3.25 | 3.45 |
| Largeur du chenal (mm) | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 6.5 |
| Largeur du filet | 2.5 | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 5.5 |
| Pas des vis | 36.8 | 26.7 | 36.8 | 29.1 | 25.5 |
| Nombre de filets | 4 | 3 | 4 | 3 | 2 |

Tableau 2.4 : Caractéristiques géométriques des vis.

| | |
|--|-------------|
| Vitesse maximale de rotation des vis | 200 trs/min |
| Couple maximum | 200 N.m |
| Pression maximale de fonctionnement | 700 bar |
| Débit massique maximum | 10 kg/h |
| Température maximale de fonctionnement | 400°C |

Tableau 2.5 : Caractéristiques de l'extrudeuse bivis contrarotative.

3.3. MISE EN FORME

Pour analyser les produits ou les matériaux élaborés, il est généralement nécessaire de les mettre en forme. Pour des produits se présentant sous forme de poudre ou de granulés, la mise en forme s'effectue par moulage sous presse hydraulique manuelle ou automatisée.

3.3.1. Presse hydraulique manuelle

Des échantillons de produits sous forme de poudre ou de granulés peuvent être mis en forme dans des moules de différentes dimensions grâce à une presse hydraulique manuelle (Carver) à colonnes avec plateaux chauffants de 300 x 300 mm. Le poids maximal appliqué est de 12 tonnes.

3.3.2. Presse à injecter

La presse à injecter utilisée pour réaliser des éprouvettes normalisées est une presse à injecter hydraulique Battenfeld de type TM 500/210 (figure 2.10) dont la force de fermeture est de 500 kN et la pression d'injection spécifique de 2042 bars. Le tableau 2.6 résume ses principales caractéristiques.



Figure 2.10 : Presse à injecter hydraulique Battenfeld.

| Unité d'injection | |
|----------------------------------|---------------------|
| Diamètre de la vis | 30 mm |
| Pression d'injection spécifique | 2042 bar |
| Volume théorique | 106 cm ³ |
| Rapport L/D de la vis | 22 |
| Capacité de plastification en PS | 11.6 g/s |
| Unité de fermeture | |
| Force de fermeture maxi. | 500 kN |
| Dimensions des plateaux | 490 mm x 490 mm |
| Passage entre colonnes | 320 mm x 320 mm |
| Distance maxi entre plateaux | 600 mm |

Tableau 2.6 : Caractéristiques de la presse injecter.

4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour analyser les réactifs et produits et caractériser les matériaux obtenus. Dans cette section, nous présentons brièvement leur intérêt et leur mode d'utilisation.

4.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectrophotomètre Infrarouge utilisé est un Brûker IFS 25. Les spectres obtenus sont traités par le logiciel OPUS NT.

Préparation des échantillons et méthode

La méthode d'analyse dans un spectromètre Infrarouge dépend de la nature solide ou liquide de l'échantillon à analyser :

- *L'échantillon liquide* est étalé sur une pastille de KBr transparent au rayonnement IR.
- *L'échantillon solide* est broyé dans un petit mortier en présence d'une quantité de KBr en poudre, le tout est bien mélangé puis transféré dans une petite presse. La pastille ainsi formée est alors analysée.

4.2. SPECTROSCOPIE RMN

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Brüker Avance 300 qui permet d'analyser les échantillons et les spectres à l'aide d'un logiciel adapté. Les noyaux utilisés sont le ^1H (hydrogène) et le ^{13}C (carbone 13).

Préparation des échantillons et méthode

La méthode d'analyse dans un spectromètre RMN dépend de la nature du solvant utilisé et de la concentration de l'échantillon à analyser.

Les échantillons sont dissous dans des tubes spécifiques, de 178 mm de longueur et 5 mm de diamètre, à l'aide d'un solvant deutérié (CDCl_3 , DMSO, ...), avec des concentrations plus ou moins élevées selon la nature du spectre demandé.

4.3. EXTRACTION DU MONOMERE RESIDUEL

L'extraction solide-liquide a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide.

4.3.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un Soxhlet (figure 2.11). Le corps de l'extracteur, contenant une masse connue de solide est placé dans une cartouche poreuse. Il est fixé à la partie supérieure du réservoir de solvant et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis condensé, et traverse le lit de solide par percolation pour donner une solution qui est soutirée

périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit progressivement en soluté et le solide reste toujours en contact avec du solvant fraîchement distillé.

4.3.2. Préparation des échantillons et méthode

Il s'agit de laver pendant 24 heures un échantillon de polyamide découpé en morceaux de quelques millimètres d'épaisseur avec du méthanol pour en extraire le monomère. La diminution de masse de l'échantillon correspond à la masse de monomère extraite et permet de calculer le taux de conversion.

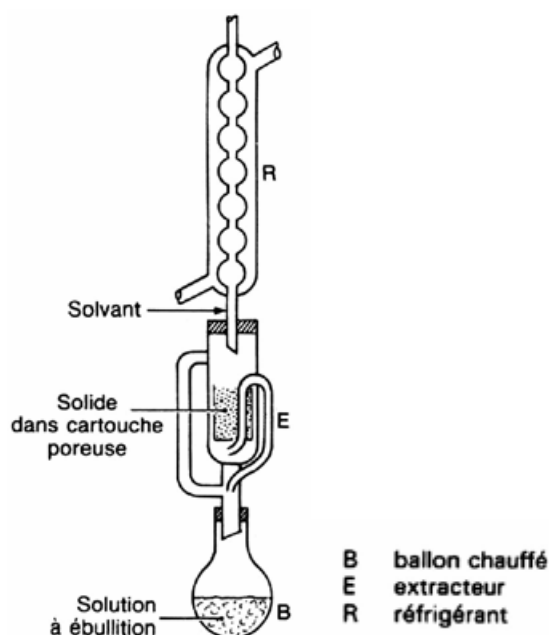


Figure 2.11: Soxhlet utilisé pour extraire le monomère résiduel.

Pour extraire le PDMS résiduel lors de la fabrication des copolymères PA12-PDMS, l'échantillon précédent, est extrait par de l'hexane pendant 24 heures.

4.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'état de surface des matériaux peut être étudié par différentes méthodes suivant l'échelle de résolution latérale et spatiale désirée. Depuis l'œil jusqu'aux microscopies à champ proche, il existe des outils de caractérisation de la morphologie des surfaces à différentes échelles.

4.4.1. Appareillage

Le MEB utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil JEOL. La microscopie à balayage permet l'observation de n'importe quel objet, pourvu qu'il supporte le vide, à des agrandissements allant de $\times 10$ à $\times 30000$. Elle ne requiert aucune préparation, si ce n'est le dépôt d'une couche conductrice dans le cas d'un objet isolant, ce qui est le cas avec les polymères. Cette technique d'analyse permet d'étudier qualitativement la morphologie de

l'objet étudié avec une résolution qui peut atteindre 5 nm. Des informations quantitatives peuvent éventuellement être obtenues ultérieurement par analyse d'images.

4.4.2. *L'analyse quantitative d'images*

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage fournissent une description qualitative de la microstructure des mélanges préparés. Le recours à l'analyse d'image (AI) permet une quantification objective des morphologies, et autorise la recherche de corrélations entre les morphologies obtenues et les paramètres de synthèse et de mise en œuvre utilisés. Ainsi, dans ce travail, l'utilisation de l'AI permet d'étudier l'influence de la compatibilisation et de la composition du milieu lors de la réalisation des mélanges.

L'AI s'effectue sur des images topographiques fournies par le MEB, et le contraste de l'image ne varie qu'avec le relief de la surface (variation de l'énergie des électrons avec l'angle d'incidence).

- Une première étape consiste à convertir l'image observée en une image numérisée.
- La seconde étape réside en l'utilisation d'un logiciel de traitement d'image, IMAGE TOOL 3.0 développé par UTHSCSA.

Une fois toutes ces opérations effectuées, le comptage des objets peut avoir lieu. Divers paramètres morphologiques sont automatiquement mesurés et nous retiendrons plus particulièrement le diamètre moyen en nombre:

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

où N_i et D_i sont respectivement le nombre et diamètre de ferret de l'objet i .

Le comptage s'effectue sur 200 à 500 objets mesurés. Il est important de noter que les particules sont tridimensionnelles et qu'elles peuvent être sectionnées à différents niveaux. Cet aspect a été négligé, aucune correction n'ayant été effectuée sur les valeurs de diamètre moyen en nombre déterminées.

4.4.3. *Préparation des échantillons et méthode*

Première étape : mise en forme de l'échantillon

Afin d'effectuer des analyses reflétant réellement la morphologie du mélange fabriqué, il est nécessaire que la surface analysée n'ait pas subi de contraintes pouvant entraîner une modification de la morphologie lors de sa préparation. C'est pourquoi la technique de la cryofracturation est très généralement employée, lorsqu'il s'agit de préparer des échantillons pour une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Un petit parallélépipède rectangle découpé dans la masse du mélange est entaillé avec une lame de rasoir. L'objet est ensuite plongé dans de l'azote liquide pendant quelques

minutes, puis un coup brutal lui est appliqué afin de le fracturer en deux, dans le plan de l'encoche. La surface à analyser est ainsi créée (figure 2.12). La cryofracturation se révèle nécessaire car les mélanges étudiés sont à base de PDMS et PA12. A température ambiante, le PDMS se trouve à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, T_g . L'azote liquide, en refroidissant à cœur l'objet, permet d'abaisser sa température de telle sorte que l'état vitreux du PDMS soit obtenu. La morphologie n'est donc pas affectée par la cryofracturation.

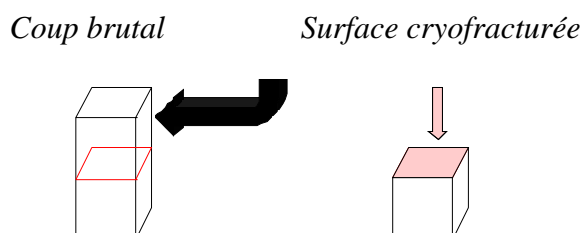


Figure 2.12 : Préparation d'un échantillon à analyser au MEB.

Deuxième étape : Extraction de la phase dispersée

La phase PDMS est alors extraite des échantillons cryofracturés dans un soxhlet par de l'hexane à une température de 90 °C.

Troisième étape : Métallisation

L'observation de la surface de fracture implique que celle-ci soit au préalable recouverte d'une fine couche d'alliage d'or et de platine qui la rend conductrice.

4.5. SUIVI DE LA FUSION PAR DSC

4.5.1. Principe de la méthode

Le calorimètre différentiel à balayage est un appareil de caractérisation thermique des matériaux. Il permet de détecter, suivre et mesurer tout phénomène propre au matériau étudié qui consomme ou libère de l'énergie (fusion, cristallisation, transition vitreuse, chaleur spécifique, réaction chimique...)

4.5.2. Appareillage

Les analyses thermiques sont réalisées à l'aide du dispositif DSC 1 de Perkin Elmer. Le principe de cet appareil consiste à placer dans un même four, mais dans deux cavités différentes, une capsule remplie avec l'échantillon à analyser, à côté d'une capsule de référence, vide. Chaque cavité contient un thermocouple relié à un ordinateur. Ce dernier fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Un léger décalage constant correspond à la capacité calorifique du matériau présent. Si la différence de température n'est plus constante, c'est que l'échantillon subit une transformation (transition de phase, fusion, cristallisation, polymérisation...).

4.5.3. Préparation des échantillons et méthode

L'échantillon est pesé, puis encapsulé sous atmosphère ambiante dans un creuset en acier inoxydable. La gamme de températures étudiées s'étale entre -150 et 220°C. Le cycle de température utilisé pour mesurer les caractéristiques thermiques des mélanges est détaillé sur la figure 2.13. La mesure de cristallisation est mesurée lors de la descente en température, la température de fusion et la chaleur de fusion sont relevées lors de la seconde montée en température. La première montée sert à supprimer l'histoire thermique de l'échantillon.

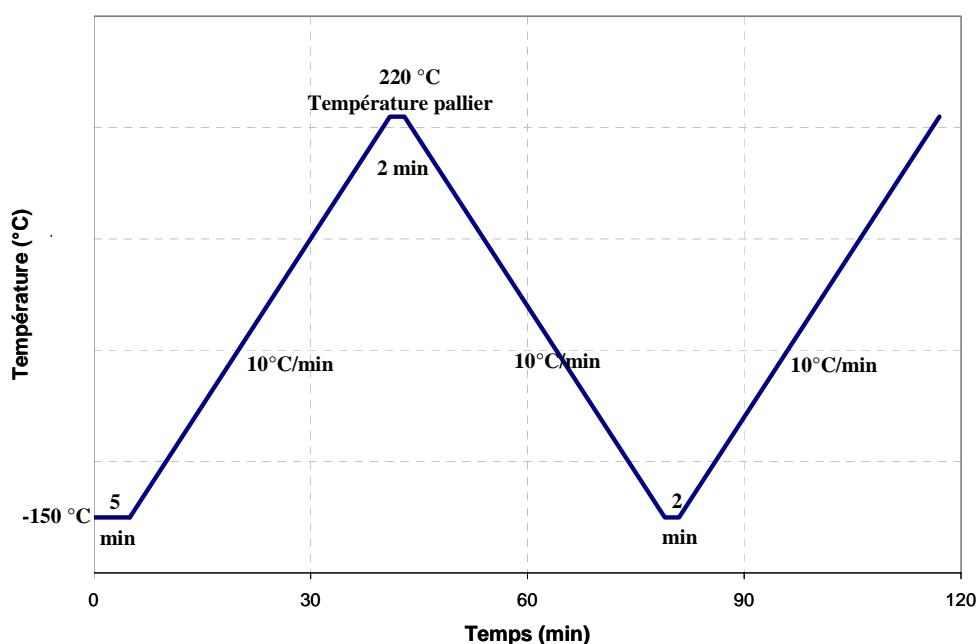


Figure 2.13 : Cycle de température utilisé lors de l'étude des caractéristiques thermiques des mélanges.

Le pourcentage de cristallinité d'un polymère est calculé à partir de sa chaleur de fusion. L'enthalpie de fusion étant proportionnelle à la cristallinité qui est calculée par la formule suivante :

$$\% \text{ de cristallinité} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f, 100\%}} * 100 \quad (2.2)$$

$\Delta H_{f, 100\%}$ est défini comme étant la chaleur de fusion de référence d'un polymère théorique parfaitement cristallin.

4.6. ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE

Les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de températures, un comportement viscoélastique. On entend par là que leur réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre celle d'un solide élastique parfait ou visqueux parfait. L'analyse thermomécanique dynamique (Dynamical Mechanical Thermal Analysis ou DMTA) d'un matériau polymère a pour but de déterminer les composantes élastiques et visqueuses de ce matériau lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale, à une fréquence et une température données.

4.6.1. Principe de la méthode

Les échantillons sont soumis à une contrainte sinusoïdale (σ^*) de faible amplitude. La déformation résultante (ε^*) est également sinusoïdale mais présente un déphasage (δ) avec la contrainte. Le déphasage δ , entre la contrainte et la déformation, caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau. Sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$: pour un matériau purement élastique $\delta=0$, et lorsque le matériau est purement visqueux $\delta=\pi/2$.

Suivant la loi de Hooke, nous pouvons écrire :

$$\varepsilon^* = E^* \cdot \sigma^* \quad (2.3)$$

où E^* module d'élasticité complexe (Par convention : $E^* = E' + iE''$)

Le module de conservation E' caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et par conséquent restituable. En revanche, le module de perte E'' caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau.

L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le matériau (dépendant de la fréquence de sollicitation et de la température) se manifeste par un phénomène d'absorption qualifié de relaxation mécanique. Le stockage d'énergie s'accompagne d'une augmentation du déphasage entre contrainte et déformation $\tan \delta = E''/E'$.

Deux grands types de relaxations mécaniques liées à la structure intrinsèque des chaînes macromoléculaires sont essentiellement mises en évidence dans les matériaux polymères :

- Les relaxations secondaires qualifiées de sous-vitreuses qui correspondent à des mouvements simples et localisés de segments de chaînes macromoléculaires.
- La relaxation principale associée à la transition vitreuse du polymère et relative à des mouvements impliquant de longs segments de chaînes macromoléculaires. Dans le cas où le polymère est semi-cristallin, cette transition est suivie par une autre relaxation qui correspond à la fusion des segments.

4.6.2. Appareillage

Les analyses sont réalisées avec le dispositif DMTA V 902-50010 de Rheometric Scientific. Cet appareil est couplé à un ordinateur muni du logiciel Orchestrator. Il fonctionne aussi bien à basse qu'à haute température.

4.6.3. Préparation des échantillons et méthode

Les expériences de DMTA sont effectuées principalement dans le but de suivre les caractéristiques du matériau PA12 et des mélanges élaborés. Des échantillons rectangulaires de 20 mm de longueur, 13 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur ont été réalisés à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (3.3.1). Les conditions d'essai sont les suivantes :

Essai en trois point, fréquence de 10 Hz, déformation constante (0.1%), gamme de température de -150°C à 150°C et vitesse de montée en température de 3°C.min⁻¹.

4.7. ESSAI DE CHOC : CHARPY

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un matériau.

4.7.1. Principe de la méthode

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse en mouvement pendulaire. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Dans l'essai Charpy, le barreau est posé horizontalement contre les montants de l'enclume. L'entaille est placée du côté opposé à l'impact (figure 2.14).

4.7.2. Appareillage

L'appareil utilisé porte le nom de KARL Frank GMBH type 5358, il est constitué d'un bâti rigide et massif, d'un support d'éprouvette, d'une masse oscillante comportant un percuteur et d'un dispositif de repérage de l'énergie absorbée. Cet appareil est équipé de plusieurs pendules interchangeables, correspondant à différents niveaux d'énergie. Afin de limiter l'influence de la vitesse du percuteur au moment de l'impact, tous les essais ont été faits à hauteur de chute constante. La vitesse au point d'impact est de 3 à 4 m/s.

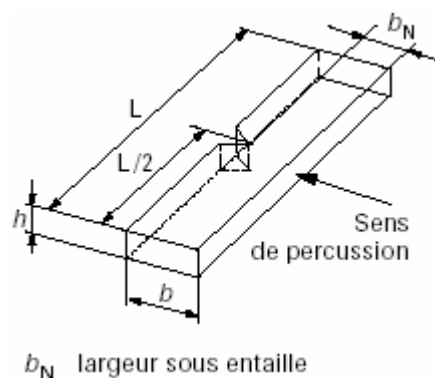


Figure 2.14 : Eprouvette parallélépipédique entaillée suivant la norme ISO 179.

4.7.3. Préparation des échantillons et méthode

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques lisses et entaillées (norme ISO 179/1eA) de 80 mm de longueur (L), de 10 mm de largeur (b), 4 mm d'épaisseur et 8 mm de largeur sous entaille (b_N) avec un rayon de 45° (figure 2.14).

Les éprouvettes des mélanges issus du mélangeur interne ont été réalisées à l'aide d'une presse hydraulique manuelle à cause de la faible quantité de matière disponible. En revanche, les mélanges extrudés ont servi pour réaliser des éprouvettes obtenues à l'aide de la presse à injecter hydraulique automatisée (3.3.2). Deux séries d'essais ont été faites : une première série à température ambiante et une deuxième à -40°C .

4.8. ESSAI DE TRACTION

Il s'agit d'un essai classique pour les polymères, qui permet de déterminer la loi de comportement contrainte-déformation dans une direction donnée. Les caractéristiques habituelles que l'on en déduit sont le module d'Young, le coefficient de Poisson, ainsi que la contrainte et l'allongement relatifs aux points singuliers de la loi de comportement (limite de linéarité, charge maximale, rupture, etc.).

4.8.1. Appareillage

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810. Le dispositif d'extensiométrie est une déclinaison du système VidéoTractionTM élaboré par Gsell *et al* [129]. L'évolution de sept taches portées par l'éprouvette est suivie en temps réel par une caméra (figure 2.15 (a)). Un système informatique assure le traitement des données. Le logiciel d'analyse d'images repère les taches par les coordonnées de leurs barycentres. Les variations de distance entre les taches donnent ainsi accès aux déformations. La déformation volumique est obtenue en sommant les déformations dans les trois directions.

Un générateur de fonction programmable permet de contrôler la machine d'essai pour maintenir la vitesse de déformation constante pendant l'essai. Le dispositif est représenté de manière schématique sur la figure 2.15 (b). Le logiciel est capable de traiter plus de 50 images par seconde avec une précision d'environ 10^{-3} sur la variation de volume.

4.8.2. Préparation des échantillons et méthode

Les éprouvettes sont usinées au laboratoire à partir d'éprouvettes en forme d'haltères normalisées. Un fraisage dans la partie médiane est réalisé afin de localiser la striction au centre de celle-ci et éviter les risques de formation des bandes de cisaillement macroscopiques lors de la traction. Les dimensions de l'éprouvette sont : la partie utile, l'épaisseur et la largeur sont égales à 30, 4, et 8 mm respectivement.

Sept taches d'encre noire indélébile sont appliquées sur la plus grande face de l'éprouvette, selon la géométrie représentée à la figure 2.15 (a). Cinq de ces taches sont alignées selon la direction axiale x_3 de l'éprouvette, les deux autres étant alignées avec la tache centrale de l'ensemble précédent selon la direction transversale x_1 . Tous les essais sont effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation vraie constante $d\varepsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

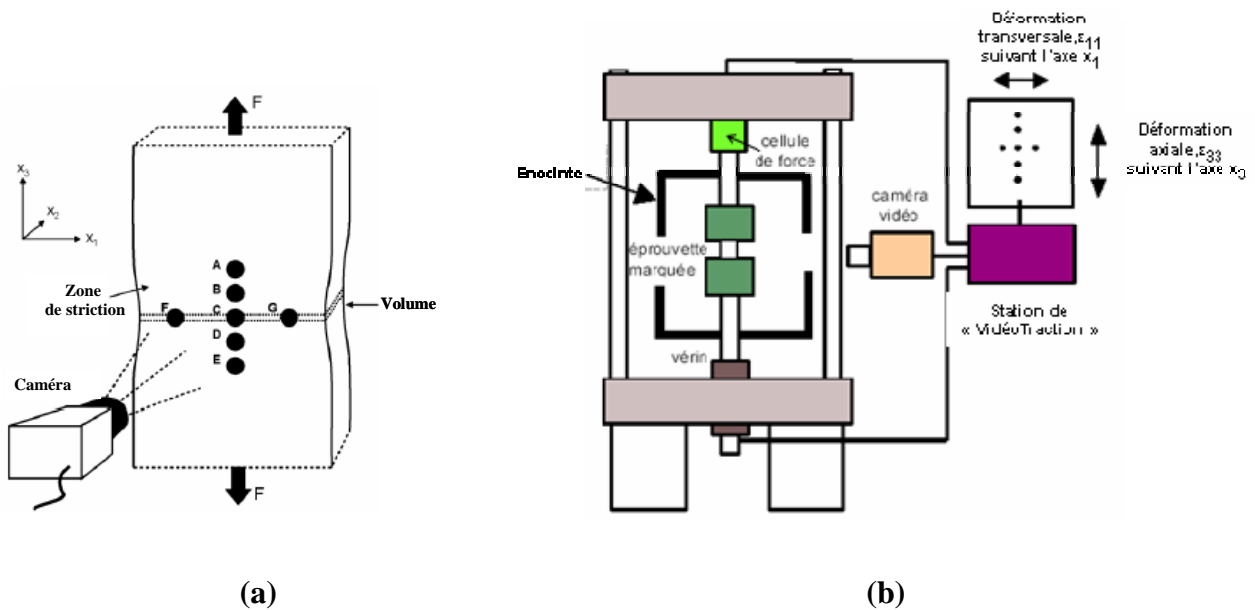


Figure 2.15 : a) Epreuve de traction marquée de sept taches ; b) Dispositif expérimental.

4.8.3. Principe de la méthode

La figure 2.16 (a) et (b) présente une série d'images issues d'un essai mécanique de traction, ainsi que la courbe d'évolution de la force en fonction du temps.

Le logiciel de traitement de données analyse et enregistre en permanence :

- la force axiale appliquée à l'éprouvette,
- la durée,
- la position médiane de la distance qui sépare le barycentre de deux taches verticales voisines (A-B, B-C, C-D, D-E) ainsi que la position moyenne des barycentres des trois taches transversales (F C et G) (figure 2.16 (c)),
- les déformations axiales relatives aux zones AB, BC, CD, DE.

Les valeurs locales de la déformation axiale s'écrivent selon le formalisme lagrangien réactualisé :

$$\varepsilon_{33}^{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_0C_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_0D_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_0E_0}\right) \quad (2.4)$$

où A, B, C, D, E repèrent les positions après étirages des points initiaux A_0, B_0, C_0, D_0, E_0 .

- La déformation axiale au niveau de zone FCG située à proximité du centre de la partie utile de l'éprouvette (figure 2.16 (c)) calculée à partir des données précédentes (par interpolation polynomiale de degré 5, deux points supplémentaires de déformation nulle supposés à l'infini, sont ajoutés de part et d'autre des quatre points mesurés), nous obtenons ainsi la déformation axiale au niveau de la zone FCG, par la suite cette déformation sera appelée déformation vraie,

$$\varepsilon_{33} = \left[\text{interpolation de } 0, \varepsilon_{33}^{AB}, \varepsilon_{33}^{BC}, \varepsilon_{33}^{CD}, \varepsilon_{33}^{DE}, 0 \right]_{x_3(\text{FCG})} \quad (2.5)$$

- La déformation transversale dans la zone FCG. En supposant l'isotropie transversale, deux déformations vraies transverses sont déterminées dans la zone FCG par :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{FC}{F_0 C_0} \right) + \ln \left(\frac{CG}{C_0 G_0} \right) \right) \quad (2.6)$$

- La déformation volumique dans la tranche FCG est déduite des trois composantes de la déformation : $\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$. Compte tenu des définitions lagrangiennes des déformations, la déformation volumique ε_v est reliée à la dilatation d'un élément de matière sous l'effet de la déformation appliquée : $\varepsilon_v = \ln(V/V_0)$ où V et V_0 représentent les valeurs des volumes courant et initial de l'élément de matière considéré.

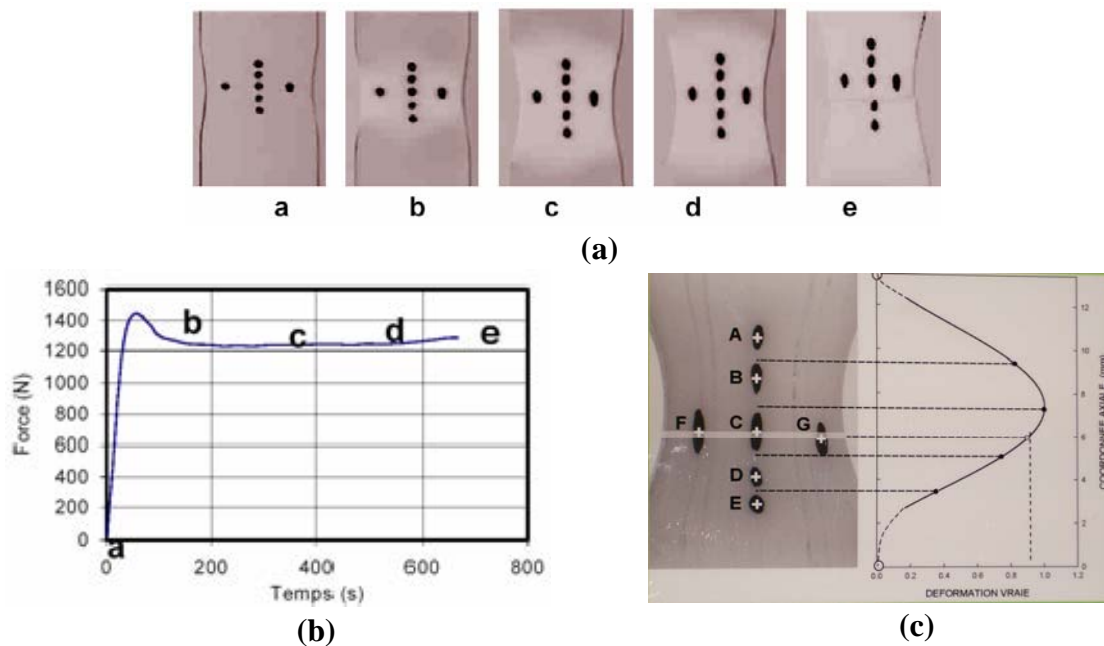


Figure 2.16 : (a) Correspondance images axiale/temps ; (b) courbe force/temps ; (c) Interprétation schématique de la méthode de sept taches.

Les grandeurs ainsi déterminées permettent d'obtenir facilement la contrainte vraie axiale (contrainte de Cauchy) par la relation : $\sigma_{33} = \left(\frac{F}{S_0} \right) \exp(-\varepsilon_{11}) \exp(-\varepsilon_{22})$ où S_0 est la section initiale de l'éprouvette, mesurée avant le début de l'essai de traction.

4.9. ESSAI DE COMPRESSION

Comme pour la traction, l'essai de compression permet de déterminer le module de compression, ainsi que les contraintes et les déformations relatives aux points singuliers (seuils d'écoulement, rupture). La quantité de matière étant limitée, nous avons préféré réaliser des éprouvettes cylindriques afin de pouvoir caractériser le comportement mécanique des mélanges issus du mélangeur interne.

4.9.1. Appareillage

Les essais de compression sont réalisés sur une machine INSTRON Adamel-Lhomargy DY22. Ce modèle comprend :

- un bâti d'essais pouvant mettre en oeuvre une force maximale de 500 daN
- une armoire électronique munie d'une table traçante ($F=f(t)$)

La partie sensible de l'ensemble est constituée par le capteur de force qui mesure la force appliquée à l'éprouvette. Les échantillons à tester sont posés entre deux plateaux (figure 2.17).

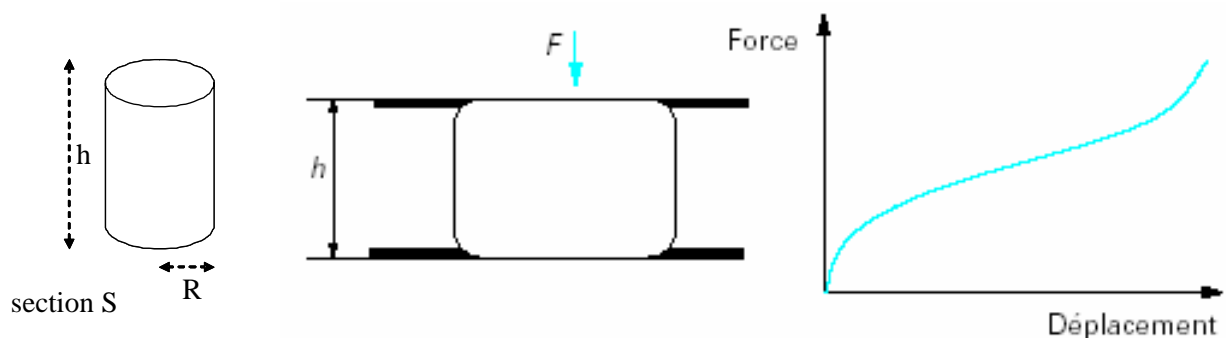


Figure 2.17 : Principe du test de compression.

4.9.2. Principe de la méthode

L'essai consiste à écraser un cylindre avec une vitesse constante en mesurant les forces au cours de l'écrasement (figure 2.17). La résistance en compression est mesurée sur des petites éprouvettes d'essai pour limiter le risque de flambage.

Soit un cylindre de longueur h_o , de diamètre d_o , soumis à une force axiale F , telle que défini dans la figure 2.17. Sous l'effet de cette force, ce cylindre se déforme.

Soient h le hauteur de l'échantillon après déformation, S_i et δ_i respectivement la surface et le déplacement à l'instant t . En considérant un volume constant ($V = S_o \cdot h_o = S_i \cdot h$ avec $h = h_o - \delta_i$) on définit la déformation nominale ε et la contrainte nominale σ comme suit :

$$\begin{aligned}
 d\varepsilon &= \frac{dh}{h_0} \Rightarrow \varepsilon = \int_{h_0}^h \frac{dh}{h_0} = \ln \frac{h}{h_0} \\
 &\Rightarrow \varepsilon = \ln \left(\frac{h_0 - \delta_i}{h_0} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

La contrainte nominale, σ , est définie comme le rapport de la force par la section, S_i :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \frac{F}{S_i} \quad \text{avec} \quad S_i = \frac{S_o \cdot h_o}{h_o - \delta_i} \\
 &\Rightarrow \sigma = \left(\frac{h_o - \delta_i}{h_o} \right) \frac{F}{S_o}
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

La vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$, se définit alors comme : $\dot{\varepsilon} = \frac{v}{h_o - \delta_i}$, v représente la vitesse du plateau mobile.

4.9.3. Préparation des échantillons et méthode

Les essais ont été réalisés à température ambiante et à vitesse du plateau variant entre 0,1 et 100 mm/min sur des éprouvettes cylindriques (7,5 mm de hauteur et 5 mm de diamètre). Les cylindres sont élaborés à l'aide de la presse hydraulique manuelle (3.3.1).

Chapitre 3 :

Etude et modélisation de la polymérisation anionique du lauryllactame

| | |
|--|------------|
| 1. INTRODUCTION..... | 83 |
| 2. ELABORATION DU MODELE : ASPECTS THEORIQUES..... | 84 |
| 2.1. PROCESSUS REACTIONNELS ELEMENTAIRES | 84 |
| 2.1.1. <i>Amorçage</i> | 84 |
| 2.1.2. <i>Propagation</i> | 85 |
| 2.1.3. <i>Réactions de Claisen</i> | 87 |
| 2.2. SCHEMA REACTIONNEL ET HYPOTHESES POUR L'ETABLISSEMENT DU MODELE CINETIQUE | 88 |
| 2.3. BILANS MOLAIRES DES DIFFERENTS ESPECES ET GROUPEMENTS FONCTIONNELS | 91 |
| 2.3.1. <i>Catalyseur</i> | 91 |
| 2.3.2. <i>Monomère</i> | 91 |
| 2.3.3. <i>Groupelements fonctionnels</i> | 91 |
| 2.4. MASSES MOLAIRES MOYENNES | 92 |
| 2.4.1. <i>Nombre de branches par macromolécule</i> | 94 |
| 2.4.2. <i>Distribution des longueurs des branches</i> | 95 |
| 3. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE | 96 |
| 3.1. METHODES ET OUTILS DE CALCUL UTILISES | 96 |
| 3.2. RESULTATS OBTENUS | 97 |
| 3.3. INCERTITUDES SUR LES PARAMETRES..... | 99 |
| 3.4. DISCUSSION..... | 101 |
| 4. VALIDATION DU MODELE | 102 |
| 4.1. EFFET DE LA TEMPERATURE | 102 |
| 4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SYSTEME CATALYTIQUE (ACTIVATEUR ET CATALYSEUR)..... | 103 |
| 4.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR | 103 |
| 4.4. TEST DE FISCHER-SNEDECOR | 105 |
| 5. SIMULATION..... | 105 |
| 5.1. CONCENTRATION DES MACROMOLECULES | 106 |
| 5.2. CONCENTRATIONS DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS | 106 |
| 5.3. DEGRE DE POLYMERISATION DES BRANCHES..... | 108 |
| 5.4. MASSES MOLAIRES MOYENNES | 109 |

6. CONCLUSION..... 110

1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de réaliser, par extrusion réactive, des mélanges de polyamide12 et de PDMS, selon un protocole au cours duquel le PA12 et le compatibilisant sont élaborés pendant l'extrusion. Généralement, les temps de séjours au sein d'une extrudeuse sont relativement courts, et cela implique que les réactions chimiques mises en jeu soient rapides. A cet effet, nous avons choisi de développer dans ce procédé des réactions de polymérisation par voie anionique connues pour leur grande réactivité.

En effet, comme en témoigne la revue réalisée sur ce sujet par Udipi *et al* [130], la synthèse des polyamides par voie anionique a déjà fait l'objet de nombreuses études. La rapidité des réactions ainsi que la nature du polymère résultant rendent ce type de polymérisation très attrayant pour plusieurs procédés industriels tels que l'extrusion réactive [131], la pultrusion [132,133] et le moulage « réactif » par injection (RIM) [134, 135].

Parmi les modèles cinétiques proposés dans la littérature pour décrire cette polymérisation, aucun ne prend en compte l'ensemble des réactions qui interviennent [136-138]. En particulier, aucun ne considère les réactions de ramifications provoquées par l'activateur et les réactions secondaires telles que les condensations de Claisen.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier, puis d'élaborer un modèle cinétique de la polymérisation anionique du lauryllactame, en tenant compte de ces réactions. Ce modèle devra permettre de prédire l'évolution, en fonction du temps, des concentrations des différents réactifs et la microstructure des macromolécules élaborées. La méthodologie qui sera utilisée comportera :

- l'identification des processus réactionnels élémentaires intervenant pendant la polymérisation,
- l'écriture du schéma cinétique et le choix des principales hypothèses tant sur les mécanismes réactionnels que sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu,
- l'écriture des bilans molaires des différentes espèces introduites et formées dans le milieu réactionnel,
- l'identification des paramètres cinétiques correspondants, identification qui sera réalisée grâce à une série d'expériences conduites en réacteur fermé,
- la validation du modèle par des expériences effectuées dans des conditions expérimentales différentes de celles utilisées pour l'étape d'identification,
- et enfin, la simulation de l'évolution au cours de la polymérisation des différentes espèces présentes dans le milieu.

2. ELABORATION DU MODELE : ASPECTS THEORIQUES

2.1. PROCESSUS REACTIONNELS ELEMENTAIRES

Joyce et Ritter [139] ont mis au point et breveté en 1941 la première polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactame en présence d'une base forte. Cependant, c'est seulement une vingtaine d'années plus tard, que les travaux de Mottus *et al.* [140] ont permis de mieux comprendre les mécanismes de la polymérisation anionique des lactames, stimulant ainsi plusieurs chercheurs à s'engager dans ce domaine de recherche.

La polymérisation anionique activée des lactames (AAPL) met en jeu plusieurs réactions réversibles et irréversibles pour lesquelles les espèces actives sont consommées et régénérées [137]. Les mécanismes de polymérisation des lactames, par ouverture de cycle, est bien connu [136, 137, 141, 142] et diffère de celui de la plupart des autres monomères hétérocycliques. Il s'agit d'une polymérisation dite par « monomère activé ».

Les catalyseurs de la polymérisation (parfois appelés aussi amorceurs) sont des bases fortes comme les sels de métaux alcalins (caprolactamate de sodium...), les hydrures ou les dérivés organométalliques. L'emploi d'un activateur, molécule comportant un site plus électrophile que la fonction carbonyle du monomère permet, d'une part, d'éliminer la période d'induction de la polymérisation et d'autre part, d'obtenir des vitesses de réaction plus rapides. Les composés qui satisfont ces critères ont une structure du type : X-N-CO, X étant un substituant électroattracteur.

Dans le cadre de ce travail, l'hydruide de sodium et de bisméthoxyéthoxy aluminium caprolactame a été choisi comme catalyseur et le (4,4' diphényl méthane) dicarbamyl dicaprolactame comme activateur (figure 3.1). Les synthèses de ces deux molécules ont été détaillées au chapitre 2 (§2.1.2 et 2.1.3).

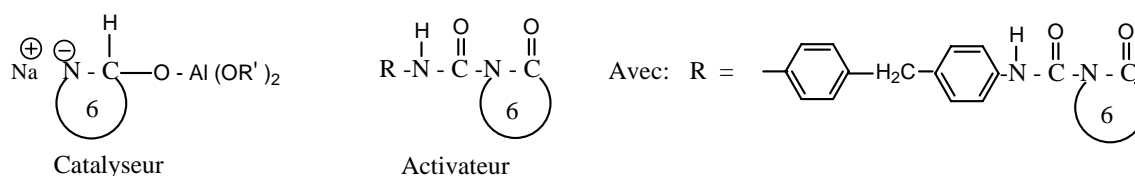
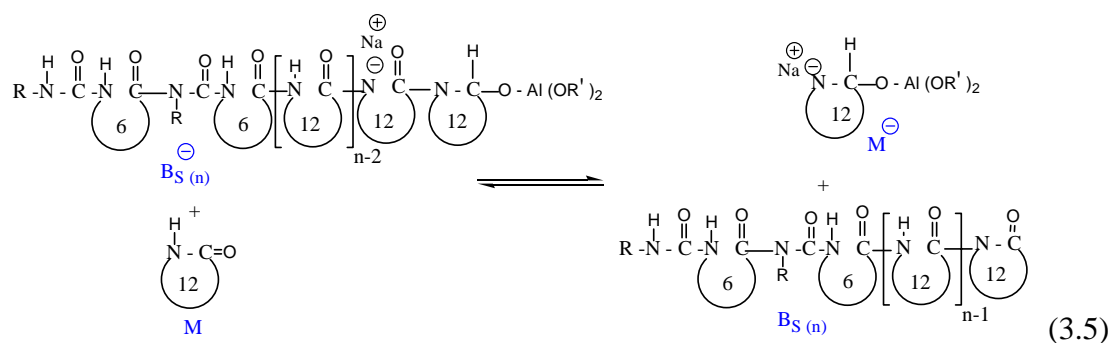
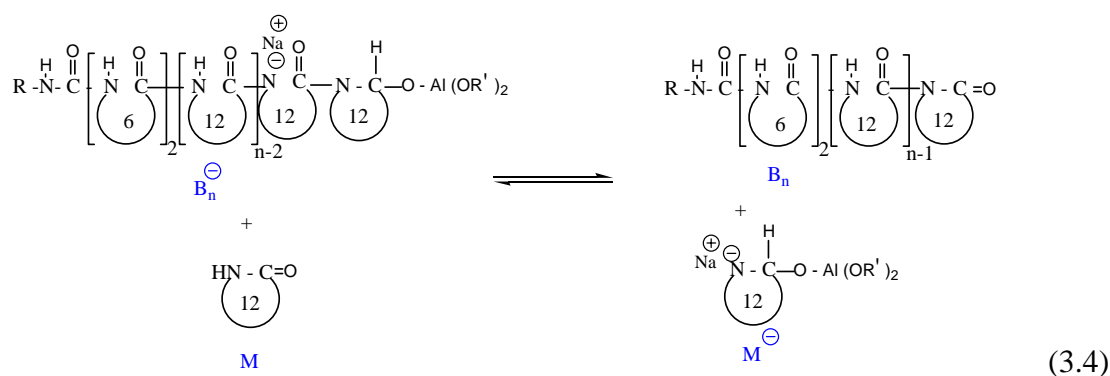
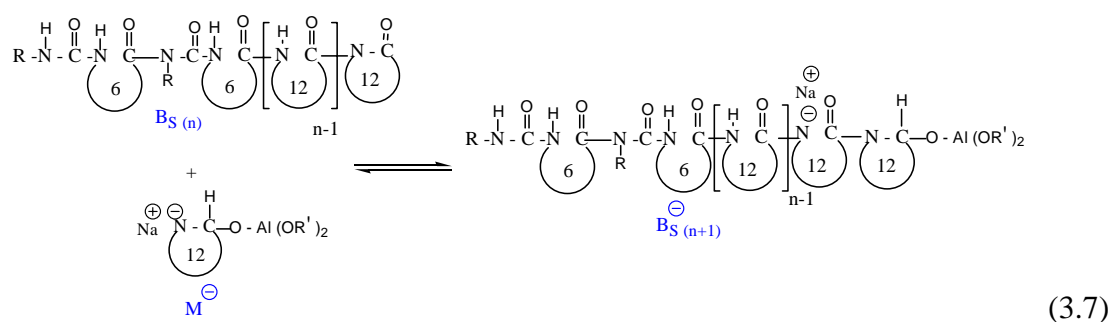
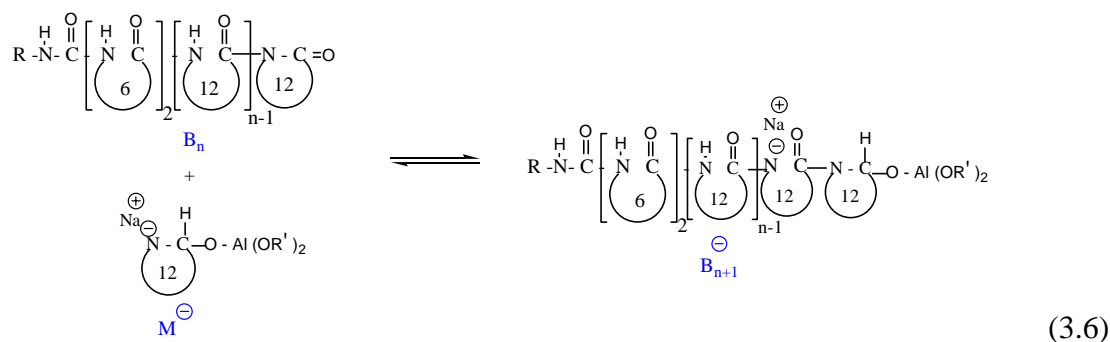


Figure 3.1 : Molécule de catalyseur et de l'activateur utilisé dans ce travail.

2.1.1. Amorçage

Deux réactions se produisent entre le catalyseur, C, et l'activateur, A :

- Une réaction d'addition par ouverture de cycle de l'activateur (réaction 3.1) avec formation d'un anion B^- . Cette réaction se produit également sur R pour conduire finalement à un dianion.

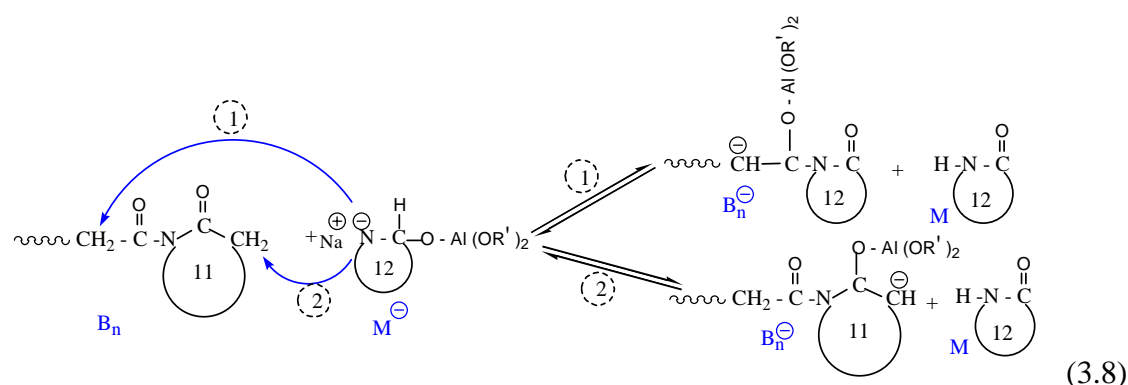
Transfert de protonAttaque nucléophile

Ce mécanisme met en évidence l'importance de la régénération du monomère anion, M^- , pour la croissance des chaînes. Hashimoto [143] a montré que le transfert de proton pendant la polymérisation anionique des lactames est essentiel pour l'accomplissement de la polymérisation vivante.

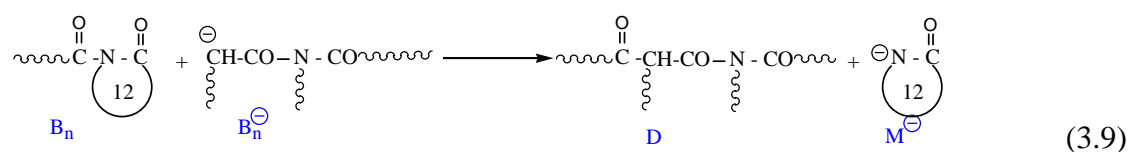
2.1.3. Réactions de Claisen

Les polyamides synthétisés au cours de cette étude ne sont pas totalement solubles dans les solvants usuels des polyamides (acide formique, m-crésol, hexafluoroisopropanol...). Ceci a également été observé par Sobotik *et al* [144] avec le même activateur. Les auteurs ont conclu que les chaînes formées n'étaient pas toutes linéaires, dues aux réactions de condensations de Claisen. Plusieurs auteurs [140, 145] ont montré que ces réactions restent limitées tant que le monomère est présent en quantité appréciable mais qu'elles deviennent très importantes lorsque la conversion du monomère est élevée. Petit *et al* [146] ont observé un changement rapide de la concentration des groupements imides et du lactame anion dès les premiers stades de la polymérisation, et ont estimé que ce phénomène était également dû à des condensations de Claisen qui pouvant intervenir entre les chaînes macromoléculaires de faibles masses molaires et/ou les espèces catalytiques.

Sebenda [147] a rapporté que les groupes carbonyles, situés en α du groupe imide terminal (acyl endo- ou exo-cyclique), se comportent comme des fonctions ester ou cétone. Dans les conditions opératoires utilisées ($T > 160^\circ\text{C}$), l'acidité de l'hydrogène en α de la fonction imide est suffisante pour provoquer son arrachement sous l'action d'agents basiques. Deux types d'anions peuvent en résulter, selon que l'arrachement du proton se produit à partir du groupe méthylène de la chaîne ou à partir du cycle lactame terminal [135, 148, 149] :



La réaction 3.8 est également valable pour les macromolécules de type B_S . Les carbanions B_n^- ou $B_{S(n)}^-$ ainsi générés, peuvent entrer en compétition avec ceux mis en jeu dans les réactions de propagation. Ils peuvent également attaquer, suivant différentes combinaisons, les macromolécules présentes dans le milieu et conduire à des β -cétamide [141] de structure générale (D) (éq 3.9). Ces réactions de condensations affectent à la fois la cinétique de formation des polyamides ainsi que leur structure et, par conséquent leurs propriétés.



2.2. SCHEMA REACTIONNEL ET HYPOTHESES POUR L'ETABLISSEMENT DU MODELE CINETIQUE

La cinétique de la polymérisation anionique a été modélisée dans le cas du polyamide 6 mais rarement pour celui du polyamide 12. Deux approches ont été proposées : l'une de type mécanistique [137, 138, 150] et l'autre basée sur l'établissement de relations empiriques [135, 149, 151].

Les auteurs [137] ayant développé la première approche n'ont cependant pris en compte que les mécanismes réactionnels simples (réactions 3.1, 3.4 et 3.5). Certains auteurs [138, 150] ont essayé d'inclure des réactions de ramifications et de dégradations, mais ils ont simplifié le mécanisme réactionnel en combinant les réactions d'addition et de transfert de proton. Par conséquent, les résultats expérimentaux obtenus n'ont pas pu être corroborés par simulation.

D'autres chercheurs [135, 149] ont montré qu'il était possible de modéliser correctement la conversion, X , du monomère à partir de l'équation empirique suivante :

$$\frac{dX}{dt} = K(1 - X)^n (1 + B X) \exp(-Ea/RT) \quad (3.10)$$

où n , K , B , et Ea sont respectivement l'ordre de la réaction, un facteur pré-exponentiel, un facteur d'auto-accélération et l'énergie d'activation.

Comme indiqué précédemment, dans ce travail, nous avons élaboré un modèle qui prend en compte les condensations de Claisen et la formation des ramifications. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Tous les anions sont supposés être équiréactifs.
- Dans l'étape d'amorçage, la réaction entre A et C (réaction 3.1) est très rapide et est considérée comme irréversible. La même hypothèse est appliquée à la réaction 3.3 entre A^- et A .
- Dans le bilan molaire, la concentration de l' ϵ -caprolactame généré par la réaction 3.2 est intégrée dans la concentration totale du monomère. Toutefois, notons que cette concentration est faible par rapport à celle du lauryllactame et que ces deux composés réagissent de la même manière.
- La réaction de formation des énols (réaction 3.8) est similaire à celle de transfert de protons (réaction 3.4). La constante cinétique correspondante est donc incluse dans celle du transfert de proton.
- Les constantes de propagation, de transfert et de condensation sont indépendantes du degré de polymérisation des chaînes en croissance.
- Le milieu réactionnel est supposé isotherme et parfaitement agité.

Le tableau 3.1 résume d'une manière schématique les mécanismes précédents et, par souci de clarté, désigne les unités actives directement concernées par ces mécanismes ainsi que leurs représentations simplifiées. Ces représentations seront adoptées pour permettre d'effectuer les bilans molaires nécessaires à l'élaboration du modèle cinétique.

| Mécanisme | Espèces | Unités actives concernées | Représentations simplifiée correspondantes |
|--|--------------|---------------------------|--|
| $A + C \rightarrow B^-$ | A | | $-A$ |
| $A + A^- \rightarrow B_S^-$ $A + C \rightarrow A^- + M$ | A^- | | $-A^-$ |
| $B_n^- + M \rightleftharpoons B_n + M^-$ | B_n^- | | $-P^-$ (quelque soit n) |
| $B_n + M^- \rightleftharpoons B_{n+1}^-$ | B_n | | $-P$ (quelque soit n) |
| $B_{S(n)}^- + M \rightleftharpoons B_{S(n)} + M^-$ $B_{S(n)} + M^- \rightleftharpoons B_{S(n+1)}^-$ | $B_{S(n)}^-$ | | $-P_S^- -$ (quelque soit n) |
| | $B_{S(n)}$ | | $-P_S -$ (quelque soit n) |
| $B_n^- + B_n \rightarrow D + M^-$ $B_n^- + B_{S(n)} \rightarrow D + M^-$ $B_{S(n)}^- + B_n \rightarrow D + M^-$ $B_{S(n)}^- + B_{S(n)} \rightarrow D + M^-$ | D | | $-D-$ |

Tableau 3.1 : Mécanismes réactionnels et unités actives impliquées dans le modèle cinétique.

Les mécanismes réactionnels ci-dessus montrent que les réactions de propagations ne sont pas toutes strictement linéaires et que les chaînes sont soumises à des réactions de condensations de Claisen et à la formation des ramifications issues de l'activateur dès le début de la polymérisation. Le modèle tiendra compte des ramifications résultantes notamment pour le calcul des masses molaires moyennes. De ce fait, chaque macromolécule va être considérée comme un ensemble successif de branches de différents types reliées par des nœuds (figure 3.1). Les macromolécules seront donc distinguées alors suivant le nombre de branche qu'elles comportent, ainsi que la longueur de ces branches qui peuvent être de type $-P^-$, $-P_S^- -$, $-P$, $-P_S -$, $-D-$, $-A$ ou $-A^-$.

La concentration, C_j , des branches de type j est donnée par l'équation 3.11 où ψ_{jn} est la probabilité pour obtenir n branches de type j par macromolécule et $[N]$ est la concentration des macromolécules.

$$C_j = \sum_{n=0}^{\infty} [N] n \psi_{jn} \quad (3.11)$$

Le nombre moyen de branches de type j est donc $C_j/[N]$.

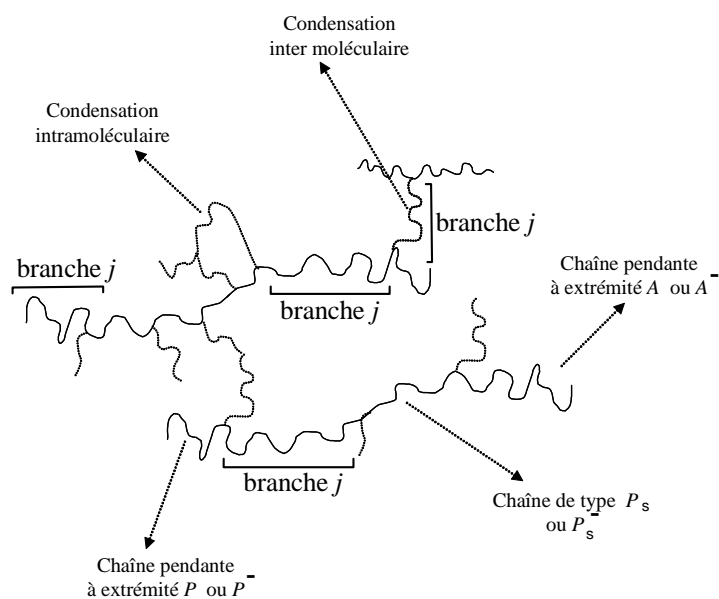


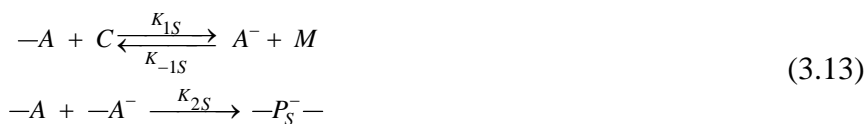
Figure 3.1 : Représentation schématique des macromolécules présentes dans le milieu.

Sur la base de ces hypothèses, le schéma cinétique peut donc s'écrire comme suit :

Amorçage classique

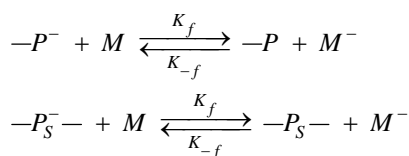


Amorçage par transfert de proton

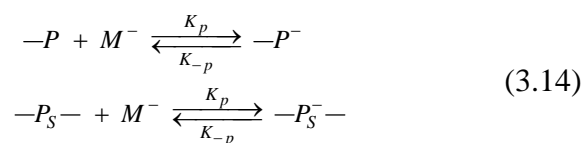


Propagation

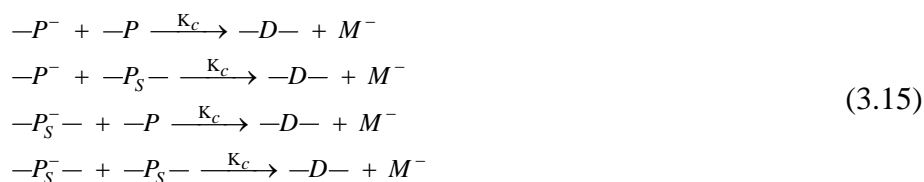
Transfert de proton



Addition nucléophile



Réactions de Claisen



2.3. BILANS MOLAIRES DES DIFFERENTS ESPECES ET GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Les bilans molaires sont écrits en réacteur fermé pour tous les groupements fonctionnels présents dans le milieu. Les concentrations initiales du monomère, du catalyseur et de l'activateur sont respectivement $[M]_0$, $[C]_0$ et C_{A_0} . La molécule d'activateur est formée de deux unités actives. La concentration initiale de ces derniers est : $[A]_0 = 2 * C_{A_0}$. Les concentrations initiales des autres unités actives ($-P^-$, $-P_S^-$, $-P$, $-P_S$, $-D$, et $-A^-$) ainsi que celle du monomère activé sont nulles.

Les concentrations à un instant donné des groupements fonctionnels $-P^-$, $-P_S^-$, $-P$, $-P_S$, $-D$, $-A$ et $-A^-$ sont notées respectivement $[P^-]$, $[P_S^-]$, $[P]$, $[P_S]$, $[D]$, $[A]$ et $[A^-]$ (il s'agit des concentrations C_j fournies par la relation 3.11) . Les concentrations du monomère, du monomère activé et du catalyseur sont notées respectivement $[M]$, $[M^-]$ et $[C]$.

2.3.1. Catalyseur

Le catalyseur est consommé dans l'étape d'initiation (réactions 3.12 et 3.13). Le bilan s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_1[A][C] - K_{1s}[A][C] + K_{-1s}[A^-][M] \quad (3.16)$$

2.3.2. Monomère

La concentration molaire du monomère dans le réacteur varie principalement en raison des réactions de propagation (réaction 3.14) :

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & K_{1s}[A][C] - K_{-1s}[A^-][M] - K_f[P^-][M] + K_{-f}[P][M^-] \\ & - K_f[P_S^-][M] + K_{-f}[P_S][M^-] \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M^-]}{dt} = & K_f[P^-][M] - K_{-f}[P][M^-] - K_p[P][M^-] + K_{-p}[P^-] \\ & + K_f[P_S^-][M] - K_{-f}[P_S][M^-] - K_p[P_S][M^-] + K_{-p}[P_S^-] \\ & + K_C[P^-][P] + K_C[P^-][P_S] + K_C[P_S^-][P] + K_C[P_S^-][P_S] \end{aligned} \quad (3.18)$$

2.3.3. Groupements fonctionnels

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A][C] - K_{1s}[A][C] + K_{-1s}[A^-][M] - K_{2s}[A^-][A] \quad (3.19)$$

$$\frac{d[A^-]}{dt} = K_{1s}[A][C] - K_{-1s}[A^-][M] - K_{2s}[A^-][A] \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} = & -K_p[M^-][P] + K_{-p}[P^-] - K_{-f}[M^-][P] + K_f[M][P^-] \\ & - K_C[P^-][P] - K_C[P_S^-][P] \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P^-]}{dt} = & K_1[A][C] + K_p[M^-][P] - K_{-p}[P^-] + K_{-f}[M^-][P] - K_f[M][P^-] \\ & - K_C[P^-][P] - K_C[P^-][P_S] \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_S]}{dt} = & -K_p[M^-][P_S] + K_{-p}[P_S^-] - K_{-f}[M^-][P_S] + K_f[M][P_S^-] \\ & - K_C[P^-][P_S] - K_C[P_S^-][P_S] \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_S^-]}{dt} = & K_{2S}[A][A^-] + K_p[M^-][P_S] - K_{-p}[P_S^-] + K_{-f}[M^-][P_S] - K_f[M][P_S^-] \\ & - K_C[P_S^-][P] - K_C[P_S^-][P_S] \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = K_C[P^-][P] + K_C[P^-][P_S] + K_C[P_S^-][P] + K_C[P_S^-][P_S] \quad (3.25)$$

2.4. MASSES MOLAIRES MOYENNES

Pour calculer la masse molaire d'une macromolécule présente dans ce milieu, nous avons besoin de connaître le nombre et le degré de polymérisation de chaque type de branche. Chaque macromolécule peut renfermer jusqu'à 7 types de branches (figure 3.1) correspondant aux groupements fonctionnels ($-P^-$, $-P_S^-$, $-P$, $-P_S$, $-D$, $-A$ et $-A^-$). Afin d'alléger la notation, un numéro sera attribué à chaque groupement fonctionnel selon la relation suivante :

$$j \in \{1, 2, \dots, 7\} \text{ où } \{1, 2, \dots, 7\} \equiv \left\{ [P^-], [P_S^-], [P], [P_S], [D], [A], [A^-] \right\} \quad (3.26)$$

Ainsi, la masse molaire d'une macromolécule contenant n_j branches de type j comportant l_j unités monomères, est donnée par :

$$\sum_{j=1}^7 n_j (l_j M_{mon} + M_j) \quad (3.27)$$

où M_{mon} est la masse molaire du monomère, et M_j est la masse molaire de l'extrémité des branches de type j . Les valeurs de M_j sont données dans le tableau suivant :

| M_{P^-} | $M_{P_S^-}$ | M_P | M_{P_S} | M_D | M_A | M_{A^-} |
|-----------|-------------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| 553 | 594 | 352 | 393 | 750 | 238 | 356 |

Tableau 3.2 : Masse molaire de l'extrémité des différentes branches.

La masse molaire moyenne en nombre des macromolécules est donc :

$$\overline{M}_n = E_m \left[\sum_{j=1}^7 n_j (l_j M_{mon} + M_j) \right] \quad (3.28)$$

où E_m représente l'espérance mathématique (moyenne statistique). La masse molaire moyenne en poids des macromolécules est donnée par :

$$\overline{M}_n \overline{M}_w = E_m \left[\left(\sum_{j=1}^7 n_j (l_j M_{mon} + M_j) \right)^2 \right] \quad (3.29)$$

Les distributions des n_j et des l_j sont considérées comme indépendantes. Par ailleurs, la distribution de n_i est indépendante de celle de n_j si i est différent de j . Il en est de même pour l_j . Ainsi :

$$\overline{M}_n = \sum_{j=1}^7 E_m [n_j] (E_m [l_j] M_{mon} + M_j) \quad (3.30)$$

et :

$$\overline{M}_n \overline{M}_w - (\overline{M}_n)^2 = \text{Var} \left[\sum_{j=1}^7 n_j (l_j M_{mon} + M_j) \right] = \sum_{j=1}^7 \text{Var} [n_j (l_j M_{mon} + M_j)] \quad (3.31)$$

C'est-à-dire :

$$\overline{M}_n \overline{M}_w - (\overline{M}_n)^2 = \sum_{j=1}^7 \left(E_m [n_j^2] E_m [(l_j M_{mon} + M_j)^2] - E_m [n_j]^2 E_m [l_j M_{mon} + M_j]^2 \right) \quad (3.32)$$

Posons :

$$E_m [n_j] = \frac{C_j}{[N]}; \quad E_m [(n_j)^2] = \varphi_j; \quad E_m [l_j] = \phi_{j1}; \quad E_m [(l_j)^2] = \phi_{j2} \quad (3.33)$$

où C_j est la concentration des branches de type j , $[N]$ est la concentration des macromolécules, φ_j est le moment d'ordre 2 de la distribution des branches j tandis que ϕ_{j1} et ϕ_{j2} sont les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution du degré de polymérisation des branches j .

Finalement :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{j=1}^7 C_j (\phi_{j1} * M_{mon} + M_j)}{[N]} \quad (3.34)$$

$$\overline{M}_w = \overline{M}_n + \frac{\sum_{j=1}^7 \left[\left(\varphi_j \phi_{j2} - \frac{C_j^2 \phi_{j1}^2}{[N]^2} \right) * M_{mon}^2 + M_j \left(\varphi_j - \frac{C_j^2}{[N]^2} \right) (2\phi_{j1} M_{mon} + M_j) \right]}{\overline{M}_n} \quad (3.35)$$

Afin de calculer les masses molaires moyennes en nombre et en poids, il convient de déterminer les moments d'ordre 1 et 2 présentés dans la relation 3.33. Ces derniers seront évalués en s'inspirant de la méthode des moments de la distribution des degrés de polymérisation développée par Villermaux et Blavier en 1984 [152] et, récemment adaptée à la polymérisation en émulsion par Ginsburger *et al* [153]. L'application de cette méthode à la polymérisation anionique du lauryllactame nécessite la connaissance des deux distributions indépendantes :

- la distribution du nombre de branches par macromolécule,
- la distribution instantanée de la longueur des différentes branches.

Dans le but d'alléger le contenu de ce chapitre, le détail des calculs de ces deux distributions est présenté dans l'annexe A.

2.4.1. Nombre de branches par macromolécule

Il s'agit de déterminer la distribution statistique du nombre de branches de type j par macromolécule et ceci en utilisant le schéma réactionnel du § 2.2.

Considérons par exemple le cas où le type j correspond aux branches de type $-P^-$ ($j=1$, cf. relation 3.26). Soit ψ_{1i} la fraction de macromolécules ayant i branches de type 1 ($-P^-$). Le bilan molaire de ces macromolécules peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\psi_{1i})}{dt} = & K_1[A][C]\psi_{1i-1} - K_1[A][C]\psi_{1i} + K_{2S}[A][A^-] \sum_{p=0}^i \psi_{1p}\psi_{1i-p} - K_{2S}[A][A^-]\psi_{1i} - iK_f[M][N]\psi_{1i} \\ & + (i+1)K_f[M][N]\psi_{1i+1} + K_{-f}[M^-][P]\psi_{1i-1} - K_{-f}[M^-][P]\psi_{1i} + K_p[M^-][P]\psi_{1i-1} - K_p[M^-][P]\psi_{1i} \\ & + (i+1)K_{-p}[N]\psi_{1i+1} - iK_{-p}[N]\psi_{1i} + (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S]) \sum_{p=1}^{i+1} p\psi_{1p}\psi_{1i-p+1} - (1-\beta)iK_C[N]([P]+[P_S])\psi_{1i} \\ & - (1-\beta)K_C[P^-]([P]+[P_S])\psi_{1i} + (1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S]) \sum_{p=0}^i \psi_{1p}\psi_{1i-p} - 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S])\psi_{1i} \\ & + \beta(i+1)K_C([P]+[P_S])[N]\psi_{1i+1} - \beta iK_C([P]+[P_S])[N]\psi_{1i} \end{aligned} \quad (3.36)$$

où β et $1-\beta$ sont respectivement les probabilités des réactions de condensation entre deux branches de la même macromolécule et entre deux branches de macromolécules différentes (figure 3.1).

Le nombre de branches par macromolécule peut être calculée en utilisant le moment d'ordre k de la distribution de ces branches, φ_k , qui est défini quelque soit j par l'équation suivante :

$$\varphi_{jk} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \psi_{jn} \quad \text{avec} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{jn} = 1 \quad (3.37)$$

Le moment d'ordre zéro correspond à la concentration de toutes les macromolécules présentes dans le milieu (pour plus de détails, voir annexe A) et donné par :

$$\frac{d([N])}{dt} = -K_{2S}[A][A^-] - (1-\beta)K_C([P^-] + [P_S^-])([P] + [P_S]) \quad (3.38)$$

Le moment d'ordre 1 correspond à la concentration de toutes les branches de type j donnée pour cet exemple l'équation 3.22.

Le moment d'ordre 2 est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\phi_1)}{dt} = & K_1[A][C] \left(2 \frac{[P^-]}{[N]} + 1 \right) + K_{2S}[A][A^-] 2 \left(\frac{[P^-]}{[N]} \right)^2 - K_f[M] (2[N]\phi_1 - [P^-]) + K_{-f}[M^-][P] \left(2 \frac{[P^-]}{[N]} + 1 \right) \\ & + K_p[M^-][P] \left(2 \frac{[P^-]}{[N]} + 1 \right) - K_{-p} (2[N]\phi_1 - [P^-]) + (1-\beta)K_C([P] + [P_S]) \left(2 \frac{[P^-]}{[N]} \phi_1 - 2[N]\phi_1 - 2 \frac{[P^-]^2}{[N]} + [P^-] \right) \\ & + 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P] + [P_S]) \left(\frac{[P^-]}{[N]} \right)^2 - \beta K_C([P] + [P_S]) (2[N]\phi_1 - [P^-]) \end{aligned} \quad (3.39)$$

La même méthode a été utilisée pour les autres types de branches. Les bilans correspondants sont donnés en annexe A.

2.4.2. Distribution des longueurs des branches

Le principe utilisé pour déterminer la distribution de la longueur des branches (P^- , P^{S-} , P , P^S , D , A et A^-) est basé sur l'écriture des moments d'ordre k correspondants (μ_k , μ_k^S , λ_k , λ_k^S et δ_k). Il faut noter que les moments de A et A^- sont nuls. Les autres moments sont définis par les relations suivantes :

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \omega_i ; \mu_k^S = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \omega_i^S ; \lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k w_i ; \lambda_k^S = \sum_{i=1}^{\infty} i^k w_i^S \text{ et } \delta_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \gamma_i \quad (3.40)$$

ω_i , ω_i^S , w_i , w_i^S et γ_i sont les fractions en nombre des branches de degré de polymérisation égal à i . Elles sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$[P_i^-] = [P^-] \omega_i ; [P_i^{S-}] = [P^{S-}] \omega_i^S ; [P_i] = [P] w_i ; [P_i^S] = [P^S] w_i^S \text{ et } [D_i] = [D] \gamma_i \quad (3.41)$$

Avec, par ailleurs :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \omega_i = 1 ; \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i^S = 1 ; \sum_{i=1}^{\infty} w_i = 1 ; \sum_{i=1}^{\infty} w_i^S = 1 \text{ et } \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i = 1 \quad (3.42)$$

Prenons l'exemple des branches de type D de degré de polymérisation (DP) égal à n (avec $n=i+j-1$). Il faut rappeler que la branche D résulte de la combinaison de deux branches

de type P^- ou P^{S-} avec une branche de P ou P^S avec une élimination d'une molécule de monomère activé. Les bilans sont donc écrits :

$$\frac{d[D_n]}{dt} = K_C \sum_{j=1}^n [P_{n-j+1}^-] [P_j] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{n-j+1}^-] [P_{S,j}] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{S,n-j+1}^-] [P_{S,j}] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{S,n-j+1}^-] [P_j] \quad (3.43)$$

où i est le DP de la première branche, j est le DP de la deuxième branche et n est le DP de la branche D diminué d'une unité correspondant à la molécule de monomère activé éliminée.

Le moment d'ordre zéro est la concentration de toutes les branches de type D . Il s'agit de l'équation 3.25.

Le moment d'ordre 1 représente le degré de polymérisation de toutes les branches de type D .

$$\frac{d([D]\delta_1)}{dt} = K_C [P^-] [P] (\mu_1 + \lambda_1 - 1) + K_C [P^-] [P_S] (\mu_1 + \lambda_1^S - 1) + K_C [P_S^-] [P_S] (\mu_1^S + \lambda_1^S - 1) + K_C [P_S^-] [P] (\mu_1^S + \lambda_1 - 1) \quad (3.44)$$

Le moment d'ordre 2 est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{d([D]\delta_2)}{dt} = & K_C [P^-] [P] (\mu_2 + \lambda_2 + 1 + 2\mu_1\lambda_1 - 2\mu_1 - 2\lambda_1) + K_C [P^-] [P^S] (\mu_2 + \lambda_2^S + 1 + 2\mu_1\lambda_1^S - 2\mu_1 - 2\lambda_1^S) \\ & + K_C [P^{S-}] [P^S] (\mu_2^S + \lambda_2^S + 1 + 2\mu_1^S\lambda_1^S - 2\mu_1^S - 2\lambda_1^S) + K_C [P^{S-}] [P] (\mu_2^S + \lambda_2 + 1 + 2\mu_1^S\lambda_1 - 2\mu_1^S - 2\lambda_1) \end{aligned} \quad (3.45)$$

La même méthode a été utilisée pour les autres types de branches. Les bilans correspondants sont donnés dans l'annexe A.

3. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

Les paramètres du modèle sont identifiés à partir des données expérimentales (les conversions en fonction du temps de polymérisation). Pour obtenir ces données dans une plage expérimentale assez large, la polymérisation anionique du lauryllactame a été réalisée à plusieurs températures (160 °C, 200 °C et 235 °C), avec des concentrations initiales en monomère, $[M]_0$, catalyseur, $[C]_0$, et activateur, $[A]_0$, respectivement égales à 4.55 mol.l⁻¹, 4.55x10⁻² mol.l⁻¹, et 4.55x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

L'influence des concentrations en activateur et en catalyseur sur la conversion sera étudiée plus loin par simulation à l'aide du jeu de paramètres identifiés.

3.1. METHODES ET OUTILS DE CALCUL UTILISES

Le système d'équations non linéaires algèbro-différentielles obtenu est résolu grâce à une méthode numérique adaptée par Gear [154]. C'est une méthode de discrétisation arrière d'ordre 5 couplée à une méthode prédicteur-correcteur. La subroutine DASSL (*Differential*

Algebraic System Solver), basée sur cette méthode, est utilisée dans le code de calcul [155]. Les équations utilisées doivent être normées pour éviter tout problème numérique.

Le modèle étant écrit, il convient d'évaluer ses paramètres afin de l'utiliser ensuite comme un simulateur. Cette étape est appelée « identification paramétrique ». L'objectif vise, grâce à une optimisation adéquate, de trouver le jeu de paramètres optimaux permettant de minimiser un critère J dépendant de la différence entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales. La minimisation est obtenue à l'aide d'un algorithme évolutionnaire développé dans notre laboratoire [156, 157]. Le critère du maximum de vraisemblance J choisi est du type [158] :

$$J(\theta) = \sum_{i=1}^n (X(t_i) - \hat{X}(t_i, \theta))^2 \quad (3.46)$$

où les termes $X(t_i)$ et $\hat{X}(t_i, \theta)$ se rapportent, respectivement, aux conversions expérimentales et simulées au temps i , pour un vecteur donné de paramètres, θ .

La conversion, X , est calculée par la relation suivante:

$$X = 1 - \frac{[M] + [M^-]}{[M]_0} \quad (3.47)$$

3.2. RESULTATS OBTENUS

Dans un premier temps, les paramètres ont été identifiés en utilisant l'ensemble des résultats expérimentaux de conversion à différentes températures mais en ne prenant pas en compte les réactions de Claisen. Le tableau 3.3 donne les valeurs des paramètres ainsi identifiés. La figure 3.2 montre que le modèle obtenu ne prédit pas de manière satisfaisante la conversion et son évolution pendant la polymérisation.

| Coefficients cinétiques | Unités des K | Coefficients cinétiques | Unités des K |
|---|------------------------|--|------------------------|
| $K_p = 1,13.10^5 \exp\left(\frac{-1,6.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ | $K_{1s} = 2,02.10^4 \exp\left(\frac{-2,49.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ |
| $K_{-p} = 4,5.10^3 \exp\left(\frac{-1,83.10^4}{RT}\right)$ | s^{-1} | $K_{-1s} = 4,43.10^3 \exp\left(\frac{-2,32.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ |
| $K_f = 1,39.10^5 \exp\left(\frac{-3,92.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ | $K_{2s} = 7,05.10^2 \exp\left(\frac{-2,88.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ |
| $K_{-f} = 6,45.10^3 \exp\left(\frac{-1,69.10^4}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ | $K_1 = 9,69.10^4 \exp\left(\frac{-4,72.10^3}{RT}\right)$ | $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ |

Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres sans les réactions de Claisen.

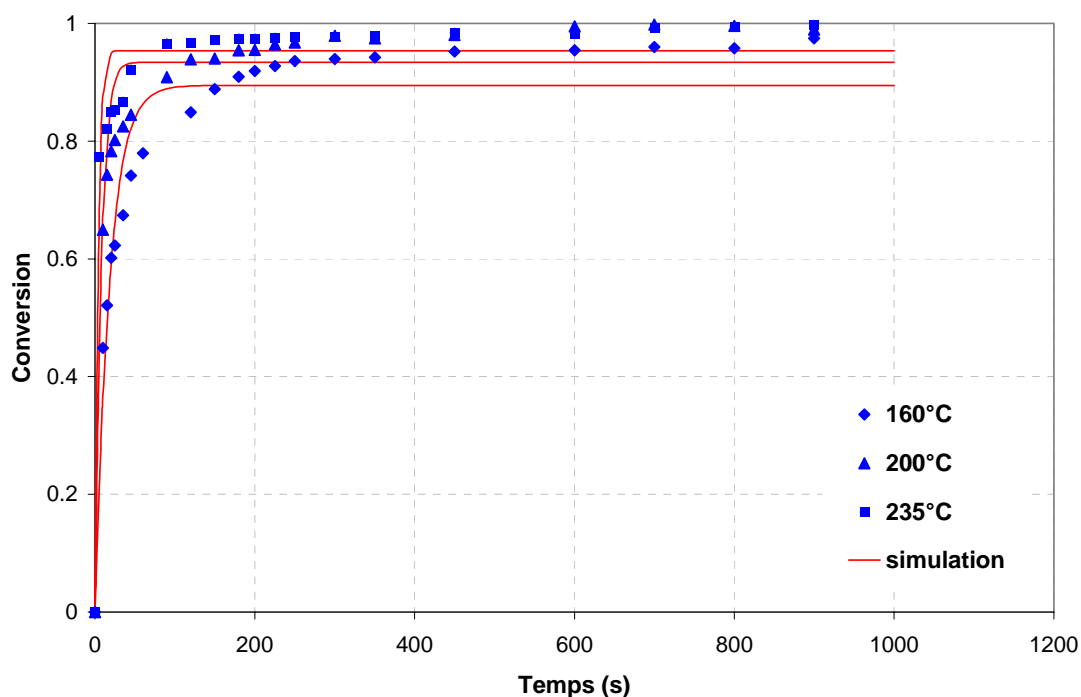


Figure 3.2 : Comparaison entre les conversions simulées sans les réactions de Claisen et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations initiales : $[M]_o$: 4.55 mol.l^{-1} ; $[C]_o$: $4.55 \times 10^2 \text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_o$: $4.55 \times 10^2 \text{ éq-mol.l}^{-1}$.

La prise en compte des réactions de Claisen conduit aux résultats fournis dans le tableau 3.4. Dans ce cas, 18 paramètres ont été identifiés (9 facteurs préexponentiels et 9 énergies d'activation). Comme le montre la figure 3.3, un meilleur accord entre le modèle et l'expérience est obtenu, il traduit de manière significative l'effet de la température sur l'avancement de la réaction. Malgré quelques légers écarts entre les valeurs expérimentales et simulées, la simulation semble être plus précise que précédemment surtout pour les derniers stades de la polymérisation ce qui constitue un résultat important qui valide et justifie la prise en compte des réactions de Claisen.

| Coefficients cinétiques | Unités des K | Coefficients cinétiques | Unités des K |
|---|---|---|---|
| $K_p = 5,21.10^3 \exp\left(\frac{-8,76.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ | $K_{1s} = 6,75.10^2 \exp\left(\frac{-9,21.10^2}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| $K_{-p} = 28,3 \exp\left(\frac{-2,36.10^3}{RT}\right)$ | s^{-1} | $K_{-1s} = 74,4 \exp\left(\frac{-4,52.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| $K_f = 2,88.10^3 \exp\left(\frac{-8,36.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ | $K_1 = 1,12.10^3 \exp\left(\frac{-3,85.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| $K_{-f} = 1,21.10^2 \exp\left(\frac{-2,93.10^2}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ | $K_{2s} = 6,22.10^2 \exp\left(\frac{-1,05.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| $K_C = 4,79.10^2 \exp\left(\frac{-1,4.10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ | | |

Tableau 3.4 : Valeurs optimales des paramètres.

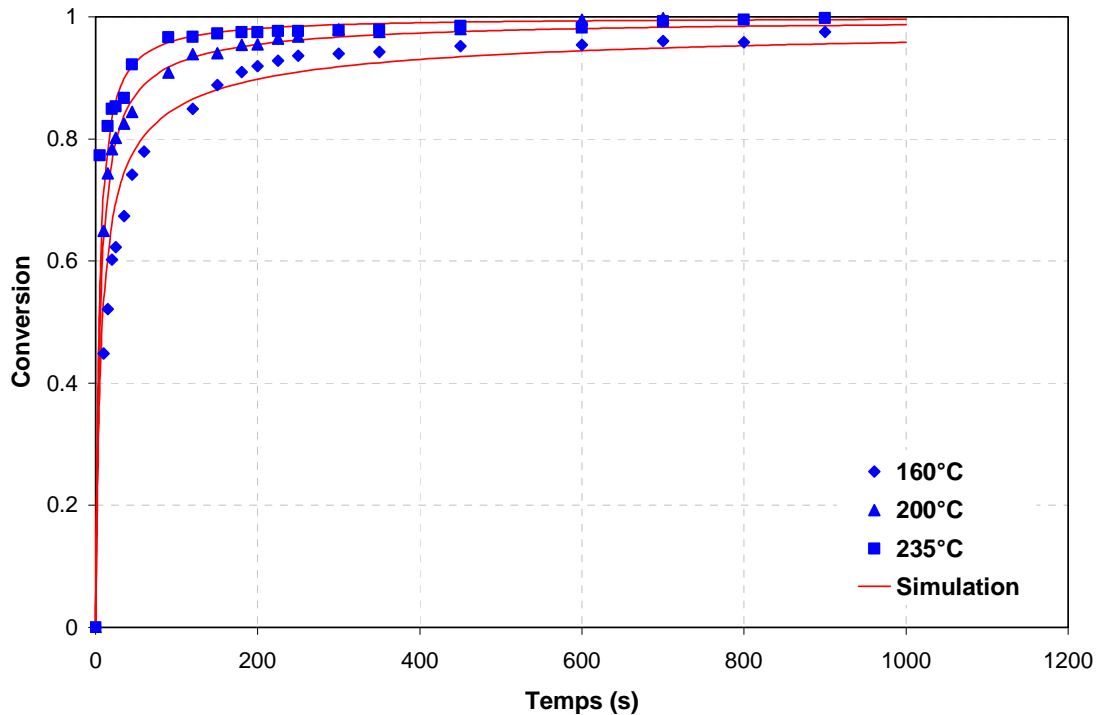


Figure 3.3 : Comparaison entre les conversions simulées et expérimentales pour différentes températures en prenant en compte les réactions de Claisen.

Concentrations initiales : $[M]_o$: 4.55 mol.l^{-1} ; $[C]_o$: $4.55 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_o$: $4.55 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$.

3.3. INCERTITUDES SUR LES PARAMETRES

On ne peut dans cette démarche se contenter de la valeur des paramètres sans évaluer l'incertitude résultant des erreurs expérimentales et numériques. Parmi les techniques existantes pour apprécier cette incertitude, nous avons retenu le test de Fischer-Snedecor qui est donné par la relation suivante [159, 160] :

$$J(\theta) \leq J(\hat{\theta}) \left[1 + \frac{p}{n-p} F_{0.05}(p, n-p) \right] \quad (3.48)$$

où p est le nombre de paramètres identifiés, n est le nombre de mesures, $\hat{\theta}$ est le vecteur des paramètres identifiés et $F_{0.05}(p, n-p)$ est la valeur de la fonction de Fischer-Snedecor avec un risque de 5 % et des degrés de liberté p et $n-p$.

Le tableau 3.5 regroupe les valeurs des intervalles de confiance déterminés pour chaque paramètre grâce à une optimisation de $J(\theta)$ en stoppant l'optimiseur dès que l'ensemble de tous les paramètres concernés respecte l'inégalité de la relation 3.48. Les résultats montrent que le modèle est moins sensible aux énergies d'activations qui sont obtenues avec une plus faible précision.

| Energie d'activation | Valeur estimée | Minimum | Maximum | Facteur préexponentiel | Valeur estimée | Minimum | Maximum |
|---------------------------------------|----------------|---------|---------|---|----------------|---------|---------|
| E_p (kJ.kmol ⁻¹) | 8760 | 4800 | 9860 | A_p (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 3850 | 2240 | 4950 |
| E_{-p} (kJ.kmol ⁻¹) | 2360 | 51 | 2520 | A_{-p} (s ⁻¹) | 28.3 | 15.5 | 90 |
| E_f (kJ.kmol ⁻¹) | 8360 | 6120 | 9410 | A_f (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2880 | 1210 | 4060 |
| E_{-f} (kJ.kmol ⁻¹) | 293 | 13 | 450 | A_{-f} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 121 | 38.4 | 197 |
| E_c (kJ.kmol ⁻¹) | 1400 | 37 | 1760 | A_c (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 479 | 223 | 556 |
| E_{1S} (kJ.kmol ⁻¹) | 921 | 66 | 1880 | A_{1S} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 675 | 182 | 939 |
| E_{-1S} (kJ.kmol ⁻¹) | 4520 | 622 | 5290 | A_{-1S} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 74.4 | 41.6 | 196 |
| E_{2S} (kJ.kmol ⁻¹) | 1050 | 152 | 4780 | A_{2S} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 622 | 113 | 939 |
| E_1 (kJ.kmol ⁻¹) | 3850 | 713 | 4510 | A_1 (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 1120 | 267 | 1910 |

Tableau 3.5 : Intervalles de confiance des constantes cinétiques calculées avec un risque de 5%.

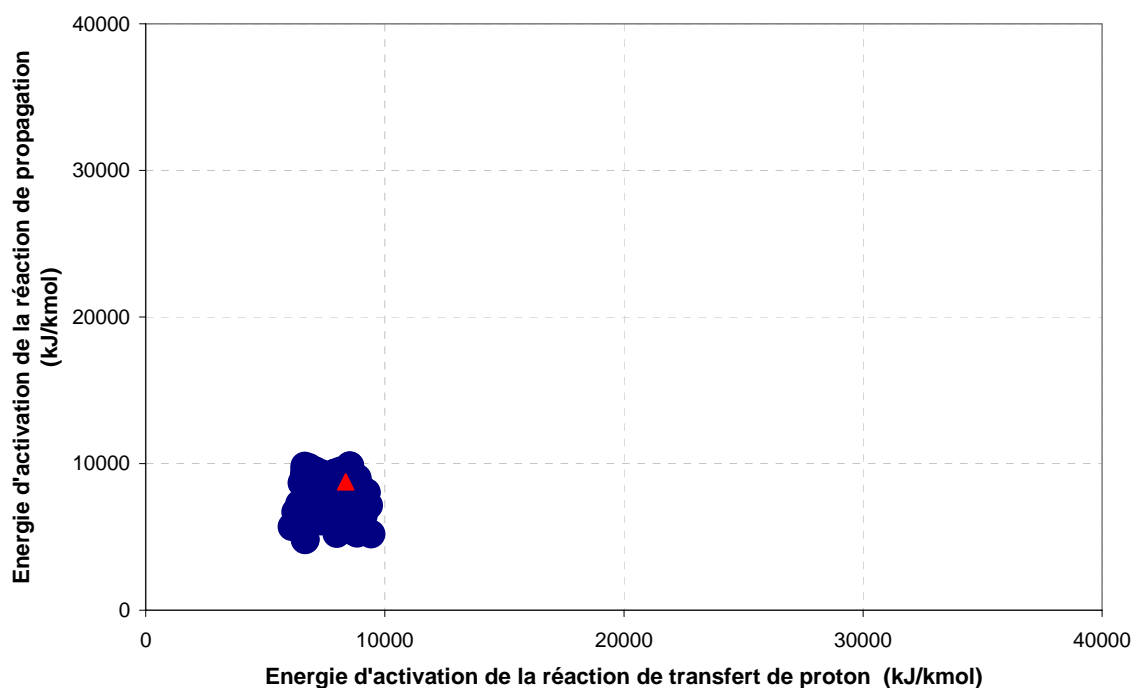


Figure 3.4 : Domaine de confiance des énergies d'activation des réactions de propagation et de transfert de proton (Δ : Valeurs estimées de ces deux paramètres)

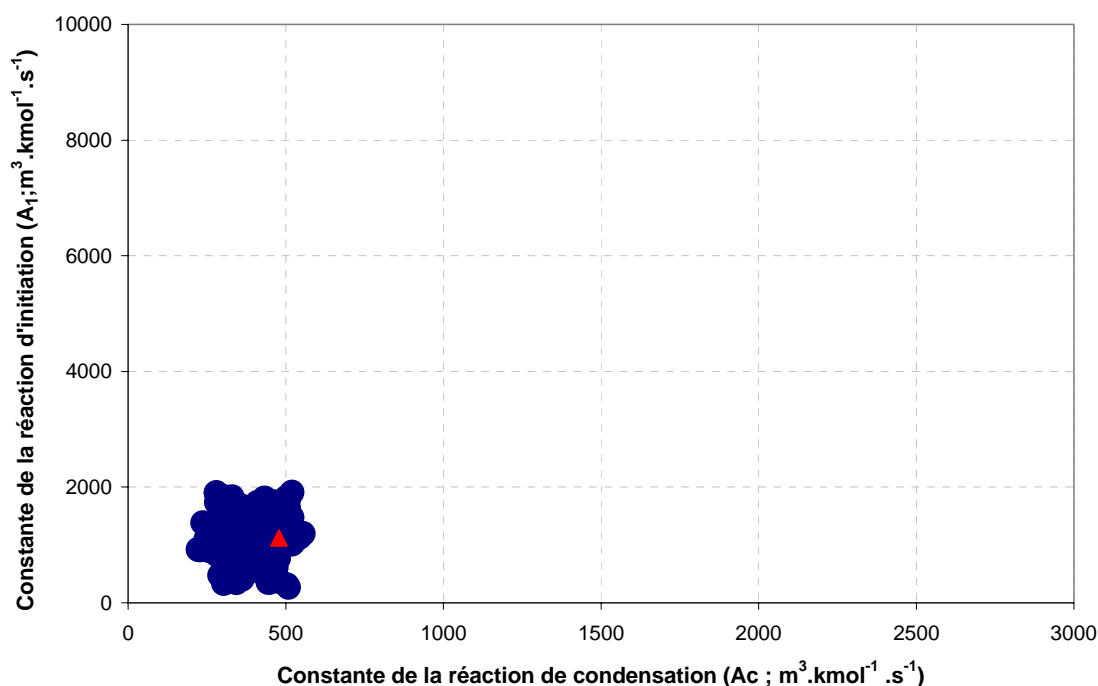


Figure 3.5 : *Domaine de confiance des constantes de la réaction d'initiation et de la réaction de condensation (Δ : Valeurs estimées de ces deux paramètres)*

Les figures 3.4 et 3.5 montre deux exemples de projection du domaine de confiance du jeu de paramètres dans un plan bidimensionnel. Ces figures montrent, respectivement, la projection du domaine de confiance sur le plan formé par l'énergie d'activation de la propagation en fonction de celle du transfert de proton, et la constante de la réaction d'initiation en fonction de celle relative à la condensation de Claisen. Le nuage de points montre la forme de ce domaine et la position du meilleur résultat obtenu (valeur la plus probable). La forme du nuage de points n'étant pas allongée dans une direction proche d'une bissectrice, on peut dire qu'il n'existe pas de corrélation entre les deux paramètres considérés. Le même comportement est observé pour les autres paramètres. Ceci est dû à la non linéarité du modèle développé. Les coefficients de corrélations entre les paramètres sont donnés dans l'annexe A.

3.4. DISCUSSION

La littérature propose un grand nombre de valeurs pour certains de ces paramètres mais celles-ci concernent surtout la polymérisation de l' ϵ -caprolactame [138, 142, 148, 150, 161]. Plusieurs auteurs ont montré que les constantes cinétiques dépendent des mécanismes réactionnels retenus et de la nature et structure de l'activateur utilisé. Sobotik *et al* [144] ont testé différents types d'activateurs et constaté que la cinétique de la polymérisation dépend fortement de la structure et de la fonctionnalité des activateurs utilisés. La même observation a été faite par Kim *et al* [162]. Partant de ce constat, il n'est pas possible de comparer les paramètres évalués dans notre étude car, à notre connaissance, il n'existe pas de modèle cinétique de la polymérisation du lauryllactame en présence d'hydru de sodium et de

bisméthoxyéthoxy aluminium caprolactame comme catalyseur et de (4,4' diphényl méthane) dicarbamyl dicaprolactame comme activateur.

4. VALIDATION DU MODELE

Dans ce qui suit nous avons cherché à tester la validité du modèle obtenu sur une série d'expérimentations n'ayant pas été utilisées pour l'identification paramétrique et réalisées dans des conditions opératoires (température et composition du milieu réactionnel) résumées dans le tableau 3.6. Ce modèle sera également validé par un test statistique de type Fischer-Snedecor.

| Composition du milieu réactionnel | | | |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Température (°C) | Monomère ([M] ₀ ; mole/l) | Catalyseur ([C] ₀ ; mole/l) | Activateur ([A] ₀ ; éq-mole/l) |
| 180 | 4.55 | 4.55x10 ⁻² | 4.55x10 ⁻² |
| | 4.55 | 3x10 ⁻² | 3x10 ⁻² |
| 200 | 4.55 | 1.5x10 ⁻² | 1.5x10 ⁻² |
| | 4.55 | 2.275x10 ⁻² | 4.55x10 ⁻² |
| 220 | 4.55 | 4.55x10 ⁻² | 4.55x10 ⁻² |

Tableau 3.6 : Recettes utilisées pour la validation du modèle.

4.1. EFFET DE LA TEMPERATURE

La figure 3.6 montre la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et simulées de la conversion pour les deux expériences réalisées à 180 et 220 °C avec les mêmes concentrations initiales d'activateur et de catalyseur (tableau 3.6) et confirme l'effet classique de la température sur la vitesse de polymérisation. Ces résultats montrent que le modèle prédit de façon correcte l'influence de la température sur l'évolution de la conversion en fonction du temps.

Les valeurs des conversions simulées sont pratiquement égales à celles obtenues expérimentalement surtout pour les conversions à 220° C. On remarque cependant, pour l'évolution de la conversion à 180 °C un écart entre le modèle et l'expérience au début de la polymérisation. Ce phénomène peut être attribué à un décalage dans le temps au moment de la mesure aux premiers stades de la polymérisation.

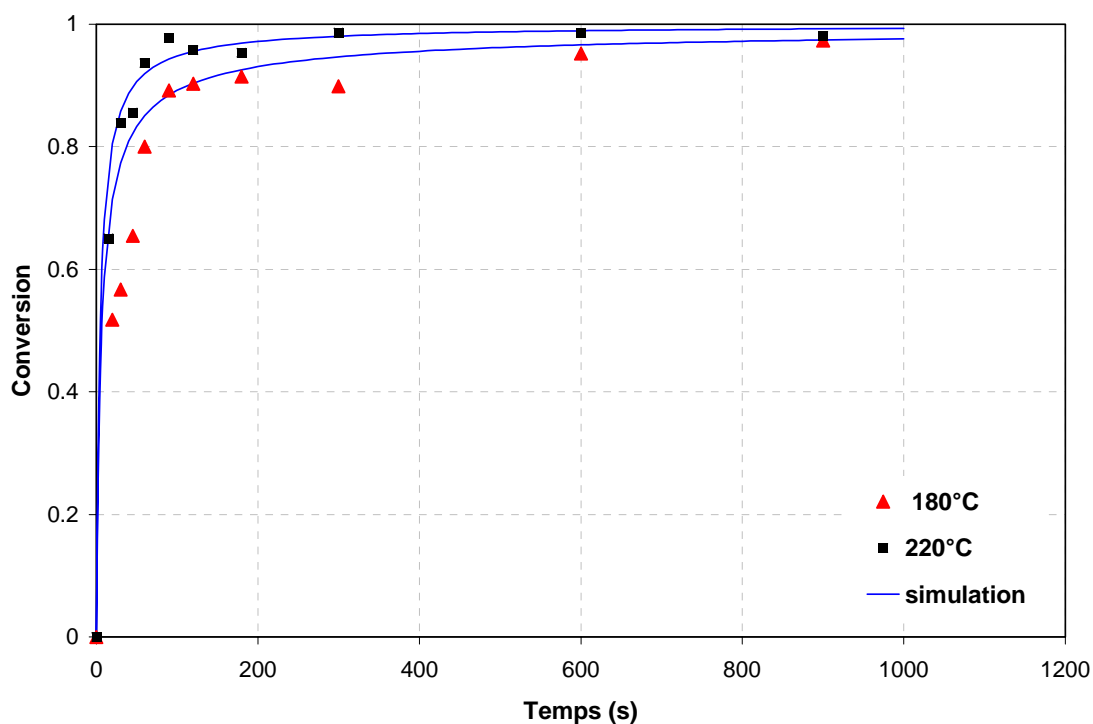


Figure 3.6 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations initiales : $[M]_o$: 4.55 mol.l^{-1} ; $[C]_o$: $4.55 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_o$: $4.55 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$.

4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SYSTEME CATALYTIQUE (ACTIVATEUR ET CATALYSEUR)

La figure 3.7 confirme encore la bonne concordance entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle. Elle montre clairement que la vitesse de polymérisation diminue lorsque la concentration du système catalytique est plus faible c'est-à-dire lorsqu'il y a moins de sites actifs dans le milieu réactionnel.

4.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR

L'effet de la concentration initiale du catalyseur est également confirmé : la conversion du monomère est nettement plus importante (figure 3.8) lorsque la concentration du catalyseur est plus grande.

Comme précédemment, ces résultats montrent que la simulation et l'expérience concordent remarquablement.

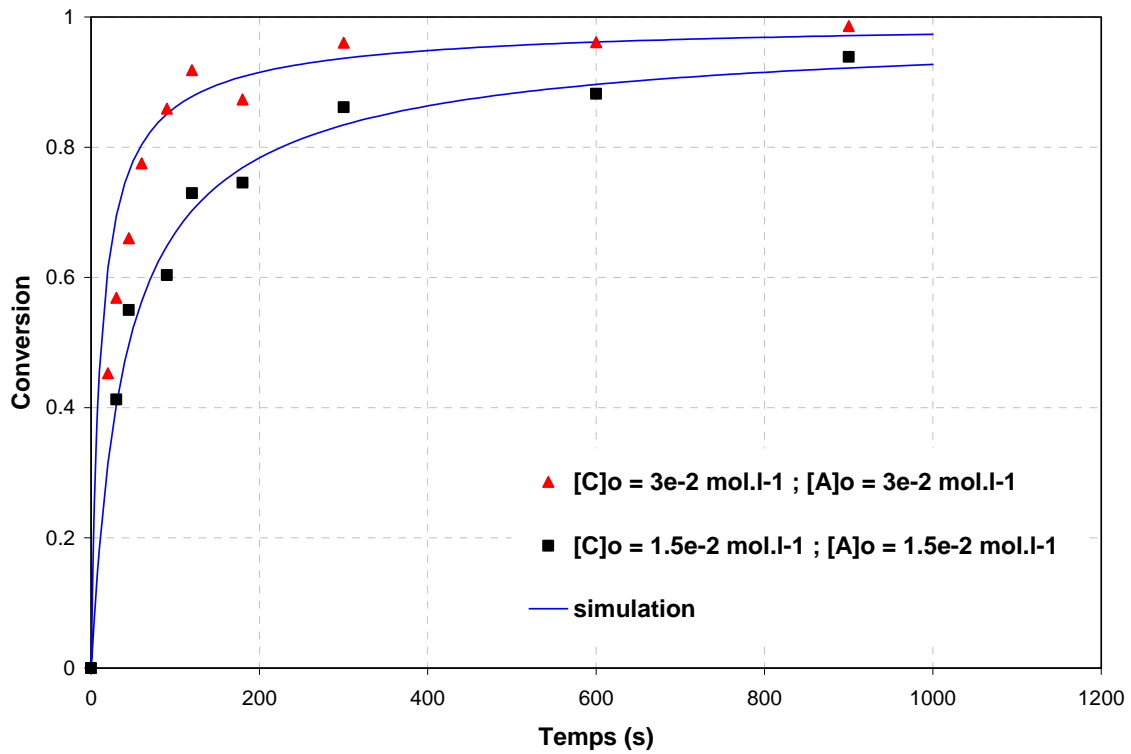


Figure 3.7 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du système catalytique.
Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹.

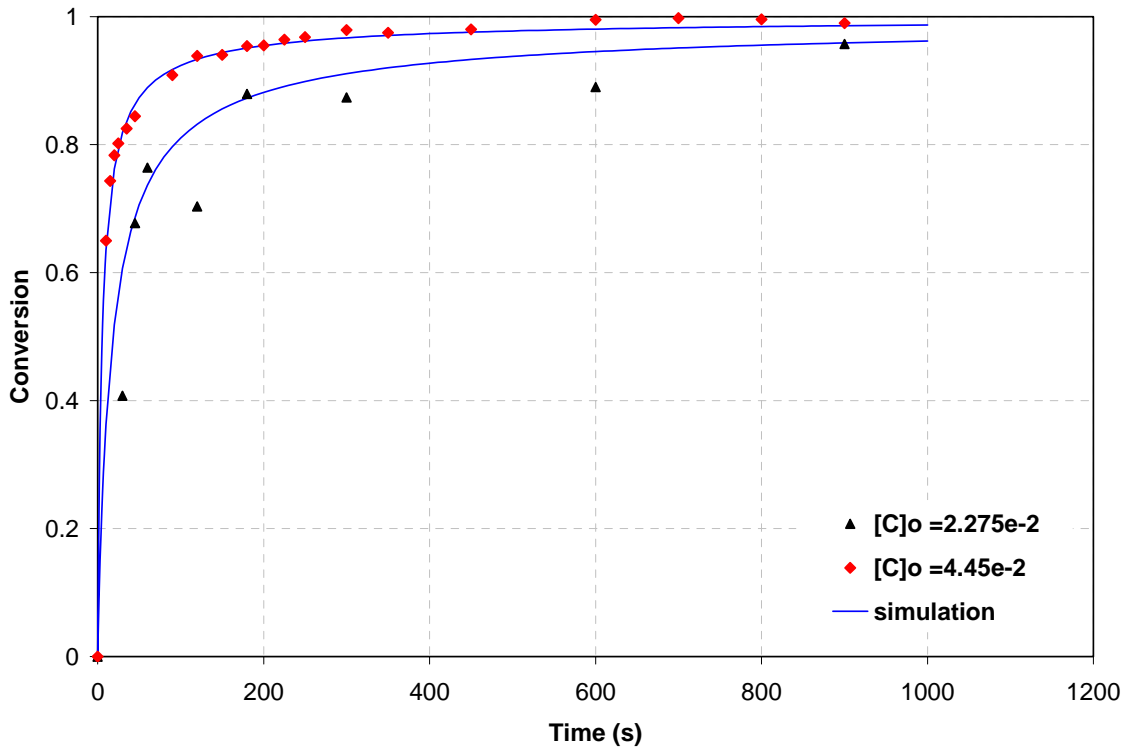


Figure 3.8 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes compositions de catalyseur.
Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹ ; $[A]_0$: 4.55×10^{-2} éq-mol.l⁻¹.

4.4. TEST DE FISCHER-SNEDECOR

Après avoir évalué la validité du modèle par comparaison des données expérimentales et simulées, il est souhaitable de tester l'écart entre ces deux données par un test statistique de type Fischer-Snedecor. Le principe de calcul est de comparer une fonction de type $F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$ à une fonction $F_{\text{théorique}} = F_{\alpha}(n_1, n_2)$ lue dans la table de Fischer-Snedecor pour un risque d'erreur α et avec des degrés de liberté n_1 et n_2 respectivement.

$$\frac{1}{F_{\alpha}(n_1, n_2)} \leq F \leq F_{\alpha}(n_1, n_2) \quad (3.49)$$

La variance d'erreur entre les résultats du modèle et des expériences peut être calculée par l'équation :

$$\sigma^2 = \frac{1}{(n_{\text{exp}} - p)} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (X_{\text{mod}}(t_i, \hat{\theta}) - X_{\text{exp}}(t_i))^2 \quad (3.50)$$

où σ^2 est variance d'erreur, n_{exp} est le nombre de mesures et p le nombre de paramètres. Les termes $X_{\text{exp}}(t_i)$ et $\hat{X}_{j\text{mod}}(t_i, \hat{\theta})$ se rapportent, respectivement, aux conversions expérimentales et simulées au temps t_i pour le jeu de paramètres $\hat{\theta}$ qui ont été identifiés (tableau 3.4) pour une mesure i .

Ainsi, la relation 3.50 permet de calculer :

- un écart type issu de l'identification des paramètres égal à 0.047 pour un degré de liberté, $n_{\text{exp}} - p$, égal à 45. De ce fait, un maximum d'erreur égal à 0.09 sur la conversion du monomère peut être obtenu avec un risque de 5%.
- Une variance d'erreur entre le modèle et les expériences qui ont servi à la validation (tableau 3.6) égale à 0,00354 pour un degré de liberté égal à 40.

Le rapport des deux variances est égal à 1,545 ce qui est inférieur à la valeur lue dans la table de Fischer-Snedecor (1,665) avec un risque de 5% et de degrés de liberté de 40 et 45 respectivement. Le modèle est donc validé.

5. SIMULATION

Le modèle ainsi élaboré permet de simuler la concentration et les masses molaires moyennes des macromolécules ainsi que celle de leurs branches durant la polymérisation.

5.1. CONCENTRATION DES MACROMOLECULES

La figure 3.9 présente l'évolution de cette concentration en fonction de la conversion (équation 3.38) pour différentes valeurs de β (probabilité d'avoir une réaction de Claisen entre deux branches de la même macromolécule).

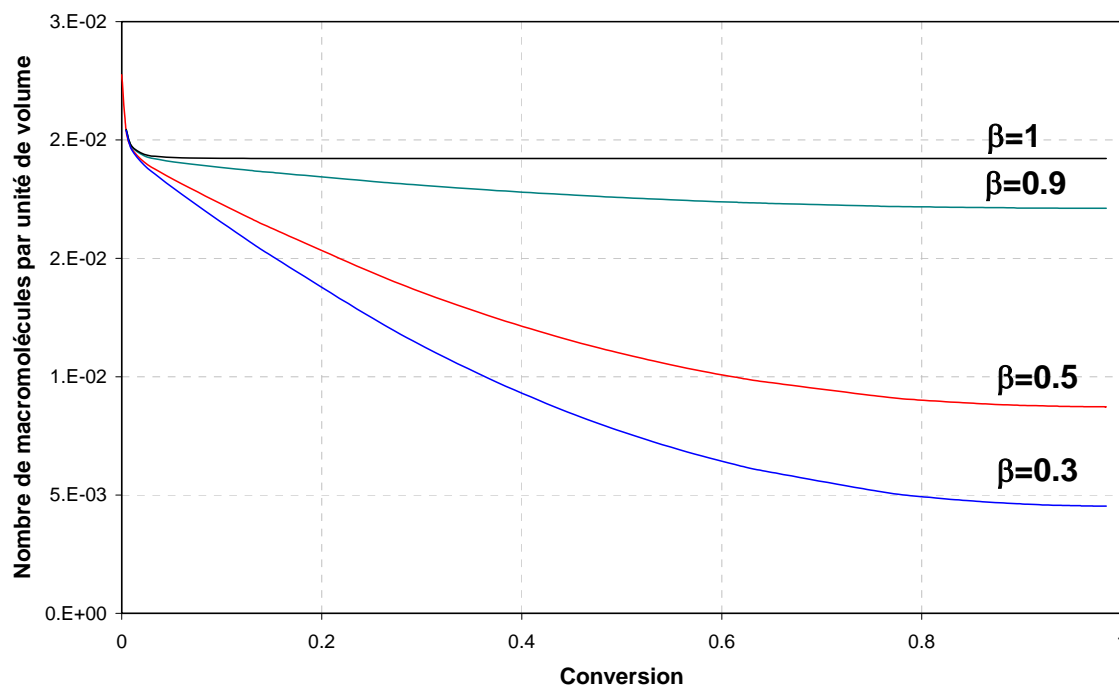


Figure 3.9 : Evolution de la concentration des macromolécules en fonction de la conversion. Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹; $[C]_0$: 4.55 x10⁻² mol.l⁻¹, $[A]_0$: 4.55x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

Cette figure montre que dès le début de la polymérisation la concentration des macromolécules dans le milieu est égale à la concentration initiale de l'activateur (2.275×10^{-2} mole/l). Les courbes obtenues diminuent rapidement lorsque la conversion est comprise entre 0.02 et 0.14. Après cette diminution, la variation de la concentration dépend fortement de la valeur de β . Pour β égal à 1, le nombre de macromolécules dans le milieu reste constant, ce comportement est normal du fait que les condensations de Claisen sont exclusivement intramoléculaires. En revanche, une diminution plus ou moins importante des concentrations est observée en fonction de la conversion pour des valeurs de β inférieures à 1 c'est-à-dire lorsqu'on commence à avoir des condensations de Claisen entre des macromolécules différentes.

5.2. CONCENTRATIONS DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

La figure 3.10 montre l'évolution de la concentration des groupements fonctionnels P^- , P_S^- , P et P_S pour une polymérisation réalisée à 200 °C avec des concentrations initiales de monomère, catalyseur et activateur respectivement égales à 4.55 mol.l⁻¹, 4.55x10⁻² mol.l⁻¹, et 4.55x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

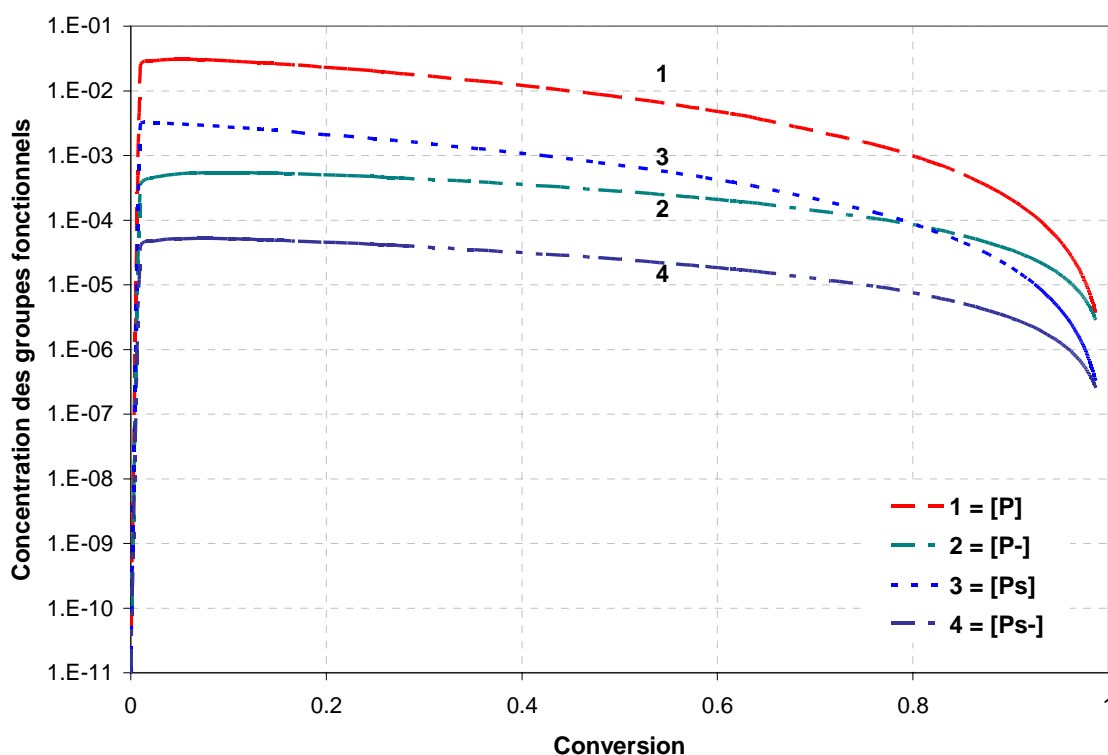


Figure 3.10 : Evolution de la concentration des groupements fonctionnels en fonction de la conversion.

Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹ ; $[C]_0$: 4.55 x10⁻² mol.l⁻¹, $[A]_0$: 4.55x10⁻² éq.mol.l⁻¹.

Ces concentrations augmentent très rapidement et atteignent un maximum pour une conversion comprise entre 0 et 0.06 (temps de polymérisation égal à 0.7 seconde). Ce maximum est suivi d'une légère diminution des concentrations jusqu'à une conversion de 0.8, au delà de laquelle elle est fortement accentuée. Ce comportement permet d'avancer que les condensations de Claisen se produisent dès le début de la polymérisation. Le même phénomène a été observé par Petit *et al* [146]. La décroissance de la concentration de ces groupements est très probablement liée à l'augmentation du nombre de condensations de Claisen (figure 3.11). Cette dernière a, en effet, été considérée comme une réaction importante une fois le monomère consommé [140, 141, 145, 148, 162, 163]. Il faut noter qu'aux derniers stades de la polymérisation, la concentration du monomère est effectivement faible et que les groupements actifs ont plus de chance de réagir avec une macromolécule ou une branche voisine au lieu de réagir avec une unité de monomère pour continuer la propagation.

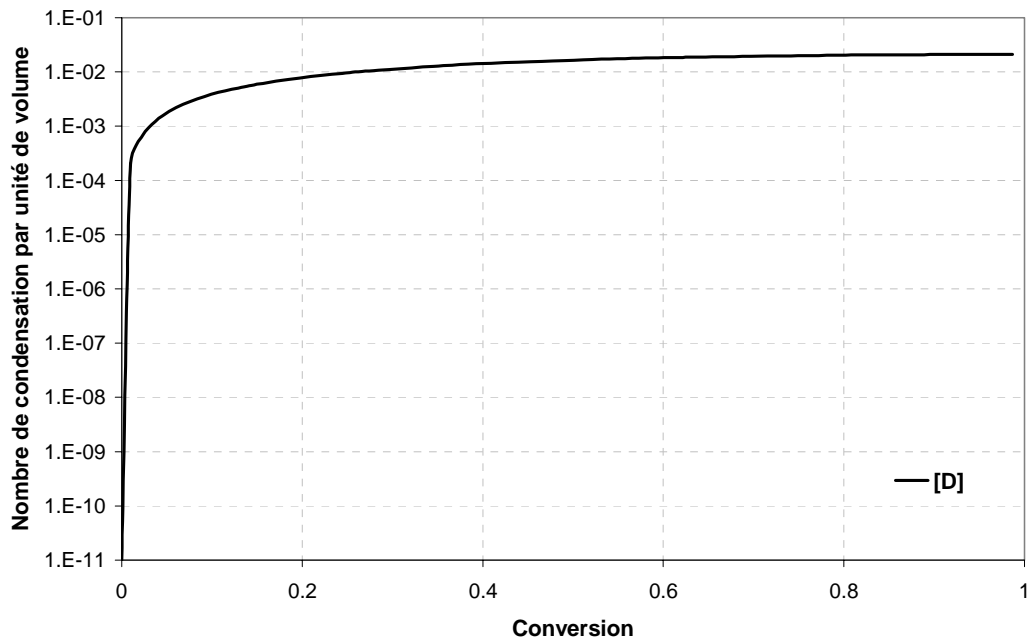


Figure 3.11 : Evolution du nombre de condensation en fonction de la conversion.
 Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹ ; $[C]_0$: 4.55 x10⁻² mol.l⁻¹ , $[A]_0$: 4.55x10⁻² éq.mol.l⁻¹.

5.3. DEGRE DE POLYMERISATION DES BRANCHES

La figure 3.12 représente l'évolution des degrés de polymérisation (DP) des branches de type P^- et D . Il faut noter que l'évolution des moments des autres branches (P_S^- , P et P_S) est la même que celle de P^- .

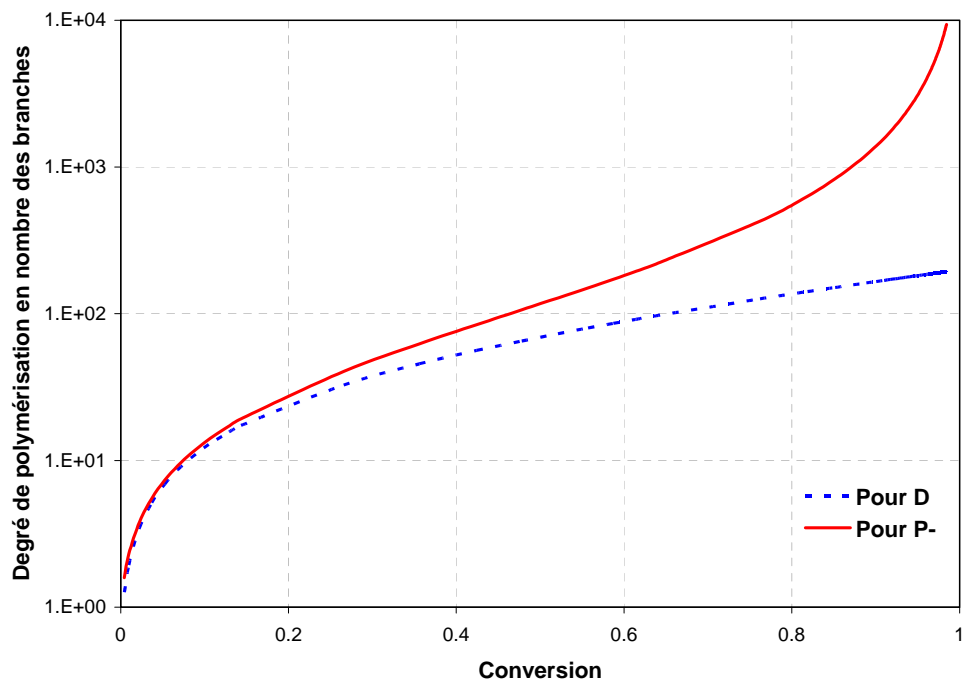


Figure 3.12 : Evolution de la de distribution du degré de polymérisation en fonction de la conversion.

Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.55 mol.l⁻¹ ; $[C]_0$: 4.55 x10⁻² mol.l⁻¹ , $[A]_0$: 4.55x10⁻² éq.mol.l⁻¹.

Ces courbes montrent que la longueur moyenne des branches augmente avec la conversion. Au début de la polymérisation, le degré de polymérisation des différentes branches est le même puis il augmente légèrement avant de se stabiliser pour les branches de types *D* et de s'accroître pour les autres branches.

5.4. MASSES MOLAIRES MOYENNES

L'originalité de ce modèle vient de la prise en compte de la distribution instantanée du nombre de branches par macromolécule ainsi que de celle de la longueur de ses branches afin de pouvoir simuler les masses molaires moyennes.

Après l'évolution de la concentration des macromolécules, des groupements fonctionnels ou branches et leurs degrés de polymérisation (figures 3.9 à 3.12), on peut imaginer que la polymérisation se déroule en plusieurs étapes : une très rapide augmentation de la concentration de tous les groupements fonctionnels au début de la polymérisation, accompagnée par une augmentation de leurs degrés de polymérisation par propagation. Ensuite une décroissance de la concentration de ces branches est observée, liée à l'augmentation du nombre de condensations de Claisen. L'effet engendré par la concentration des branches du type *D* est moins marqué au niveau des concentrations dans les figures précédentes, mais elle est ressentie surtout au niveau des masses molaires comme on va le voir dans ce qui va suivre.

Les figures 3.13 (a) et 3.13 (b) montrent respectivement l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et l'indice de polymolécularité ($I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) en fonction de la conversion pour différents valeurs de β (β étant la probabilité d'avoir une réaction de condensation interne). La figure 3.13 (a) montre que plus β augmente, plus la masse molaire moyenne en nombre diminue. La figure 3.13 (b) montre que l'indice de polymolécularité (I_p) varie légèrement tant que la conversion reste comprise entre 0 et 0.6. Au-delà de cette conversion, I_p augmente rapidement et ceci pour toutes les valeurs de β . Il faut aussi noter que pour des valeurs de β variant entre 0.3 et 1, I_p varie entre 18 et 23 pour des conversions proches de l'unité. Pour plus de clarté, I_p a été représenté sur la figure 3.13 (c) en fonction de temps. Cette augmentation de l'indice de polymolécularité est due en majorité aux réactions de Claisen qui sont considérées comme des réactions importantes pendant le dernier stade de la polymérisation [140, 141, 145, 148, 162, 163].

D'une manière générale il semble que les valeurs de l'indice de polymolécularité obtenues avec ce modèle soient un peu plus élevées que celles issues de la littérature. Par exemple, Rusu *et al* [163] et Kim *et al* [162] ont trouvé respectivement pour le PA6 synthétisé par voie anionique des valeurs de I_p égales à 11.8 et 9.2.

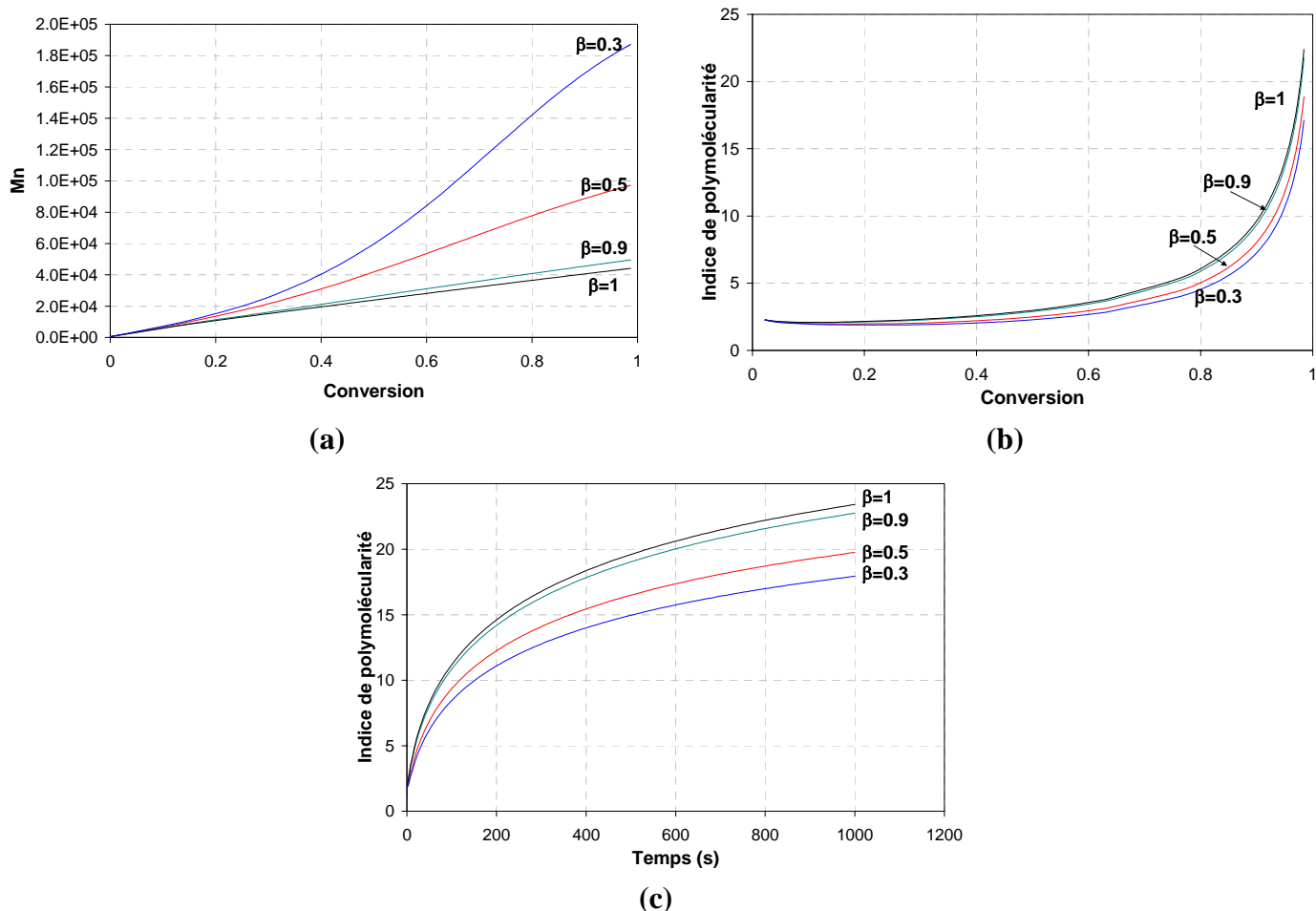


Figure 3.13 : Pour différentes valeurs de β : évolution des masses molaires moyennes en nombre (a) et de l'indice de polymolécularité (b) en fonction de la conversion ; (c) évolution de l'indice de polymolécularité en fonction du temps.

Température : $200\text{ }^\circ\text{C}$; $[M]_0$: 4.55 mol.l^{-1} ; $[C]_0$: $4.55 \times 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_0$: $4.55 \times 10^{-2}\text{ éq.mol.l}^{-1}$.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, une approche méthodologique a été développée pour établir un modèle cinétique de la polymérisation anionique du lauryllactame, en tenant compte des ramifications issues de l'activateur et des condensations de Claisen. Cette méthodologie a été réalisée en deux étapes : dans un premier temps, un schéma cinétique a été écrit après l'identification des processus réactionnels élémentaires intervenant pendant la polymérisation, suivi par l'écriture des bilans molaires des différents groupements fonctionnels présents dans le milieu. Ensuite, les paramètres du modèle ont été identifiés et validés à partir des données expérimentales.

Ce modèle est capable de prédire avec précision l'évolution, en fonction du temps, de la conversion, des concentrations des différents réactifs et la microstructure des macromolécules élaborées. L'originalité de ce modèle réside en la prise en compte de la distribution instantanée du nombre de branches par macromolécule ainsi que de celle de la longueur de ses branches afin de pouvoir simuler les masses molaires moyennes. Les macromolécules

obtenues étant insolubles dans tous les solvants, il n'a pas été possible de valider les résultats fournis par le modèle pour les masses molaires.

Chapitre 4 :
***Elaboration du macroactivateur et
 modélisation de la synthèse du
 compatibilisant***

| | |
|--|------------|
| 1. INTRODUCTION | 117 |
| 2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MACROACTIVATEURS..... | 117 |
| 2.1. SYNTHESE DU MACROACTIVATEUR 1 (α,ω -DICARBAMOYLOXYCAPROLACTAME PDMS) | 117 |
| 2.1.1. Réactivité du silanol | 118 |
| 2.1.2. Caractérisation du macroactivateur 1 | 120 |
| 2.2. SYNTHESE DU MACROACTIVATEUR 2 (α,ω -DIACYLLACTAME PDMS)..... | 122 |
| 3. SYNTHESE ET PROPRIETES DES COPOLYMERES | 122 |
| 3.1. SYNTHESE DES COPOLYMERES | 122 |
| 3.2. PROPRIETES THERMOMECHANIQUES | 124 |
| 3.2.1. Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)..... | 124 |
| 3.2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 127 |
| 4. MODELISATION DE LA COPOLYMERISATION | 130 |
| 4.1. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE..... | 130 |
| 4.2. VALIDATION DU MODELE | 131 |
| 4.2.1. Effet de la température..... | 132 |
| 4.2.2. Effet de la concentration du macroactivateur..... | 134 |
| 4.3. MASSES MOLAIRES MOYENNES | 134 |
| 4.4. CONCLUSION | 136 |
| 5. MODELISATION DE LA PRODUCTION SIMULTANEE DE LA MATRICE ET DU COPOLYMERE | 136 |
| 5.1. SCHEMA REACTIONNEL | 137 |
| 5.2. BILAN MOLAIRES..... | 139 |
| 5.2.1. Catalyseur | 139 |
| 5.2.2. Monomère..... | 139 |
| 5.2.3. Groupements fonctionnels..... | 140 |
| 5.3. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE..... | 141 |
| 5.4. VALIDATION..... | 143 |
| 5.4.1. Effet de la température..... | 143 |

| | |
|---|------------|
| 5.4.2. <i>Effet de la concentration des activateurs</i> | 143 |
| 5.5. CONCLUSION | 146 |
| 6. CONCLUSION | 146 |

1. INTRODUCTION

Le travail repose sur la réalisation des mélanges de PA12 et de PDMS par polymérisation simultanée de la matrice et du compatibilisant. Après avoir étudié la cinétique de l'activateur responsable de la formation de la matrice au chapitre 3, ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation du macroactivateur responsable de la formation *in situ* du compatibilisant. Ensuite une partie sera consacrée à la modélisation de la cinétique de synthèse du copolymère PA12-PDMS-PA12 qui, couplée à la cinétique de la synthèse de la matrice, visera une meilleure compréhension du procédé dans sa globalité.

2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MACROACTIVATEURS

L'intérêt suscité par les copolymères multiphasés à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) est dû à leurs propriétés uniques reliées à leur structure chimique particulière. Plusieurs études ont déjà évoqué la synthèse des copolymères blocs composés de blocs PDMS et différents polyamides [125, 164-167]. La raison de leur succès est l'utilisation d'agents particuliers [126, 168-170] capable d'initier la polymérisation anionique d' ϵ -caprolactame (ϵ -CL) tout en évitant la dégradation des chaînes de PDMS qui a été observée dans les travaux de Lefebvre *et al* [127]. En revanche, la réussite de la synthèse de tels copolymères par voie anionique à partir de PDMS fonctionnalisé nécessite la présence d'une fonction capable d'activer la croissance de la chaîne PA12. A notre connaissance, peu d'auteurs ont déjà utilisé cette méthode. Veith *et al* [168] ont décrit la synthèse d' ω -acyllactame PDMS par polymérisation anionique du hexaméthylcyclotrisiloxane modifié par un chlorosilylacyllactame. Un autre macroactivateur a été obtenu par Mougine *et al* [125] par réaction d'hydrosilylation d'un α,ω -dihydro PDMS avec un undécénylcaprolactame.

2.1. SYNTHÈSE DU MACROACTIVATEUR 1 (α,ω -DICARBAMOYLOXYCAPROLACTAME PDMS)

L' α,ω -dicarbamoxyloxy caprolactame PDMS (Macroactivateur 1) a été synthétisé en deux étapes (figures 4.1) :

- Dans la première étape, un macro diisocyanate a été obtenu par réaction d'un équivalent d'un dihydroxy PDMS avec 2,1 équivalents d'un diisocyanate aromatique (MDI), en suivant une procédure très proche de la première étape de synthèse des polyuréthanes [171].
- La deuxième étape consiste à accrocher un ϵ -caprolactame (ϵ -CL) sur le macro diisocyanate ainsi formé.

Une grande attention a été portée sur la pureté des réactifs pendant la synthèse et pendant leur stockage car la liaison SiOCONHR, stable thermiquement, est hydrolysable. Le macroactivateur synthétisé a permis l'élaboration de copolymères blocs PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 qui ont été caractérisés (§ 3). A cause de leur sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse, de tels copolymères ne peuvent pas être utilisés comme matériaux de structure. Par contre, comme

nous le verrons plus loin, leur génération *in situ* sous atmosphère inerte et à haute température s'est révélée efficace pour la compatibilisation des mélanges PA12/PDMS (cf. chapitre 5).

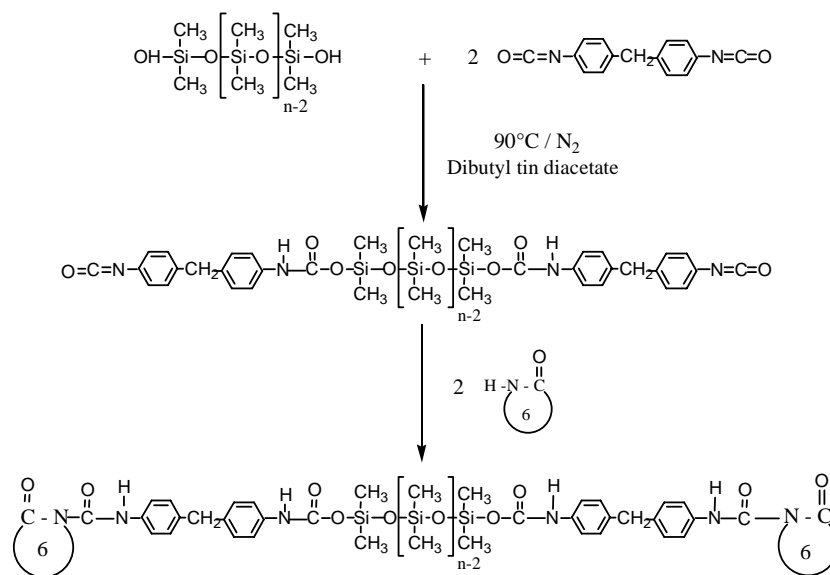


Figure 4.1: Synthèse de l' α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS (Macroactivateur1).

Une des originalités du schéma de synthèse décrit dans la figure 4.1 est l'utilisation d'un PDMS avec une fonction terminale SiOH à la place d'un groupe hydroxyalkyl (du type $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$) dont l'utilisation est préférable dans le domaine des polyuréthanesiloxanes. En effet, la majorité des chercheurs qui ont travaillé sur les polyuréthanesiloxanes s'accordent à dire que la réactivité des hydroxyalkyls PDMS est très proche de celle des simples alcools [172-177]. Cependant, un α,ω -hydroxyalkyl PDMS est dix fois plus coûteux qu'un α,ω -dihydroxy PDMS. L'utilisation d'un tel produit n'est donc pas très rentable pour une utilisation à l'échelle industrielle.

2.1.1. Réactivité du silanol

Si la réaction des alcools simples ou celle des hydroxyalkyl PDMS est bien connue et largement documentée, les références sur les réactions qui impliquent les simples silanols restent rares. De plus la réactivité de tels groupes hydroxyles est peu connue. Les premières références relatives à cette réaction, pour des PDMS de faibles masses molaires, ont noté que le groupe carbamoyloxy résultant, SiOCONHR , est très sensible à l'hydrolyse [178, 179]. D'autres auteurs se sont intéressés à la fonctionnalisation des fibres de verre par réaction entre les groupes SiOH des fibres et des fonctions isocyanates [180-183]. Dans leur étude, Yosomiya *et al* [181] ont rapporté que la réactivité des groupes SiOH est similaire à celle des groupes hydroxyles présents dans les alcools simples. La réaction des silanols et des isocyanates a été également évoquée, dans des brevets industriels, lors de la formulation de mélanges PDMS/Polyuréthanes (PU) [184-186]. De plus, dans des travaux sur les polyuréthanesiloxanes, Stanciu *et al* [172] ont utilisé des PDMS portant des fonctions hydroxy et ou hydroxyalkyl terminales, mais aucune comparaison au niveau de la réactivité n'a été effectuée.

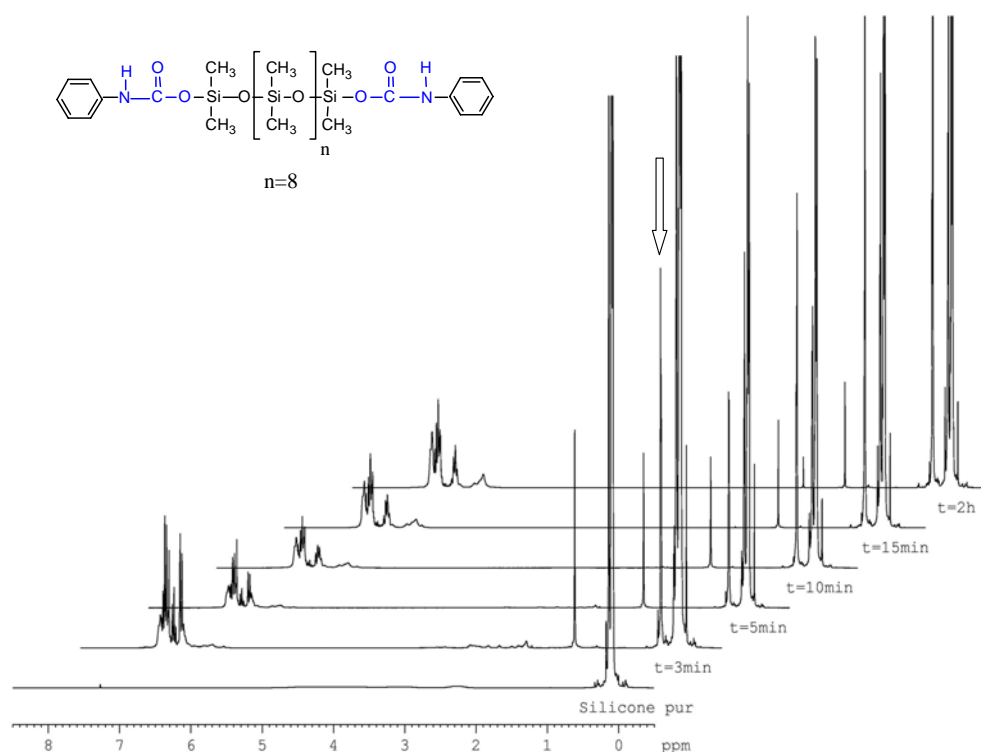


Figure 4.2: Suivi par ^1H RMN de la réaction entre l' α,ω -dihydroxy PDMS ($M_n = 600$ g/mol) et le phényl isocyanate en utilisant comme catalyseur du dibutyltin diacétate en solution dans le toluène.

Aucune étude sur la réactivité de ces groupes silanols n'ayant été réalisée jusqu'à présent, il nous a paru indispensable d'élucider la vitesse de formation de la fonction carbamate. De fait, on a eu recours à une réaction modèle entre un α,ω -dihydroxy PDMS de faible masse molaire ($M_n = 600$ g/mol) et un phényl isocyanate.

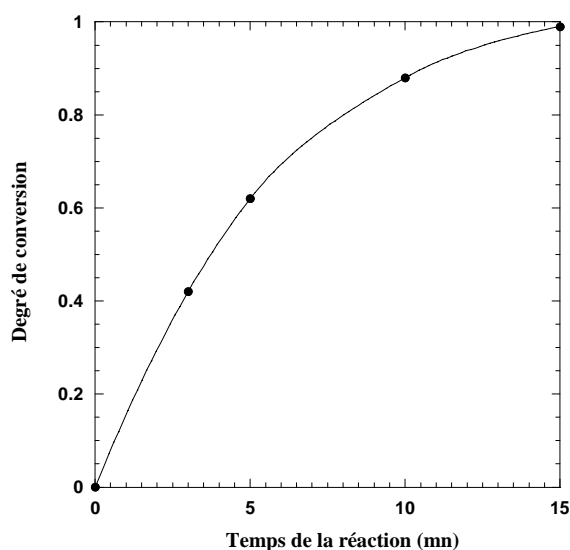


Figure 4.3: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la réaction modèle de l' α,ω -dihydroxy PDMS ($M_n = 600$ g/mol) avec phényl isocyanate.

Le suivi de la réaction par $^1\text{HRMN}$ a été d'une grande utilité. Il est à noter que le pic 0,35-0,36 sur la figure 4.2 (flèche blanche) est relié à la formation de la liaison carbamate. Ce nouveau pic est attribué aux protons des groupes Si $(\text{CH}_3)_2$ situés en α de la fonction carbamate et va permettre de calculer l'évolution de la conversion en fonction du temps. Cette réaction modèle est très rapide, la conversion atteignant 100% après 15 minutes de réaction à 90 °C (figure 4.3). Les conditions opératoires de cette réaction ont été facilement transposables pour la première étape de synthèse du macroactivateur 1 à partir d'un α,ω -dihydroxy PDMS de masse molaire plus élevée ($M_n = 3100$ g/mol) et un MDI pour donner un macro diisocyanate en 2 heures à 90°C.

2.1.2. Caractérisation du macroactivateur 1

Le macroactivateur ainsi formé a été caractérisé par FTIR, $^1\text{HRMN}$ et par analyse élémentaire. Le spectre infrarouge (figure 4.4) révèle la présence d'un large pic à 3333 cm^{-1} correspondant à la fonction NH. Les vibrations caractéristiques de l'amide I et l'amide II à 1713 et 1537 cm^{-1} sont une preuve claire et nette de la présence de groupes uréthanes. En revanche, on pense que les bandes d'absorptions de l'amide I et l'amide II de la fonction imide terminale sont probablement masquées par celle du groupe uréthane. Comme attendu pour cet oligomère téléchélique de masse molaire élevée ($M_n = 3100$ g/mol), les bandes de faible intensité, caractéristiques de la fonction imide ($\nu\text{ CO} \cong 1770\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{ CN} \cong 1380\text{ cm}^{-1}$ et $\gamma\text{ CO} \cong 725\text{ cm}^{-1}$) [187] n'ont pas pu être identifiées à partir du spectre infrarouge.

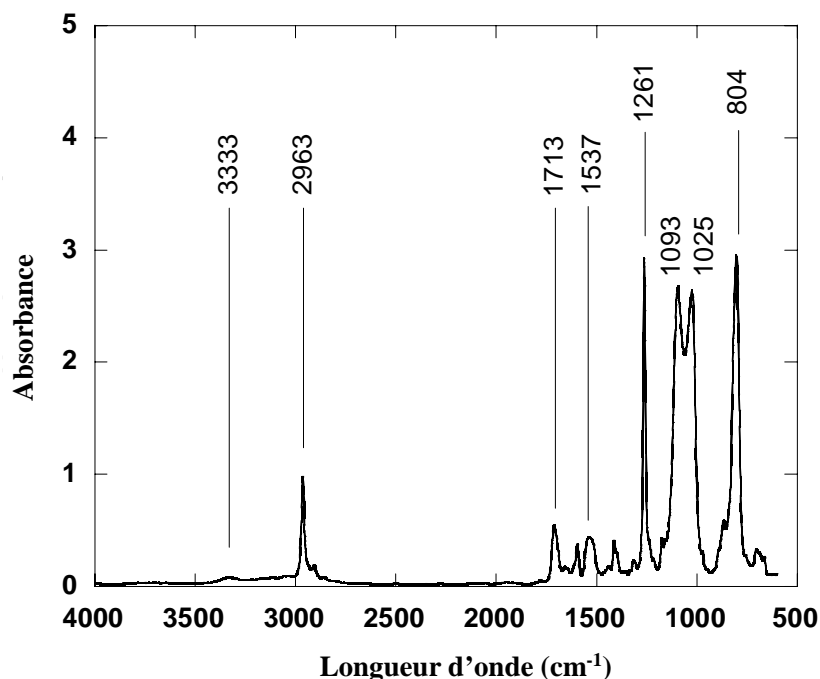


Figure 4.4: Spectre FTIR du macroactivateur 1.

Dans le but d'apporter une information précise sur la présence de ces deux groupes imide terminaux, nous avons eu recours au $^1\text{HRMN}$ qui a permis de montrer que le pic situé à 11.45 ppm est caractéristique de l'hydrogène du groupe NH en position α du groupe imide terminal. Les protons méthylène de l' ϵ -CL sont facilement identifiés à 1.78, 2.76 et 3.89 ppm.

En revanche le pic large à 6.89 n'est autre que celui correspondant au groupe uréthane (figure 4.5). L'attribution complète des protons du macroactivateur 1 est présentée dans le tableau 4.1 Ce macroactivateur a été caractérisé également par une analyse élémentaire dont les valeurs expérimentales (Si, 30.05 %; C, 39.95 %; H, 7.95 %; N, 2.15 %) sont comparables aux valeurs théoriques (Si, 30.23 %; C, 39.52 %; H, 7.66 %; N, 2.26 %).

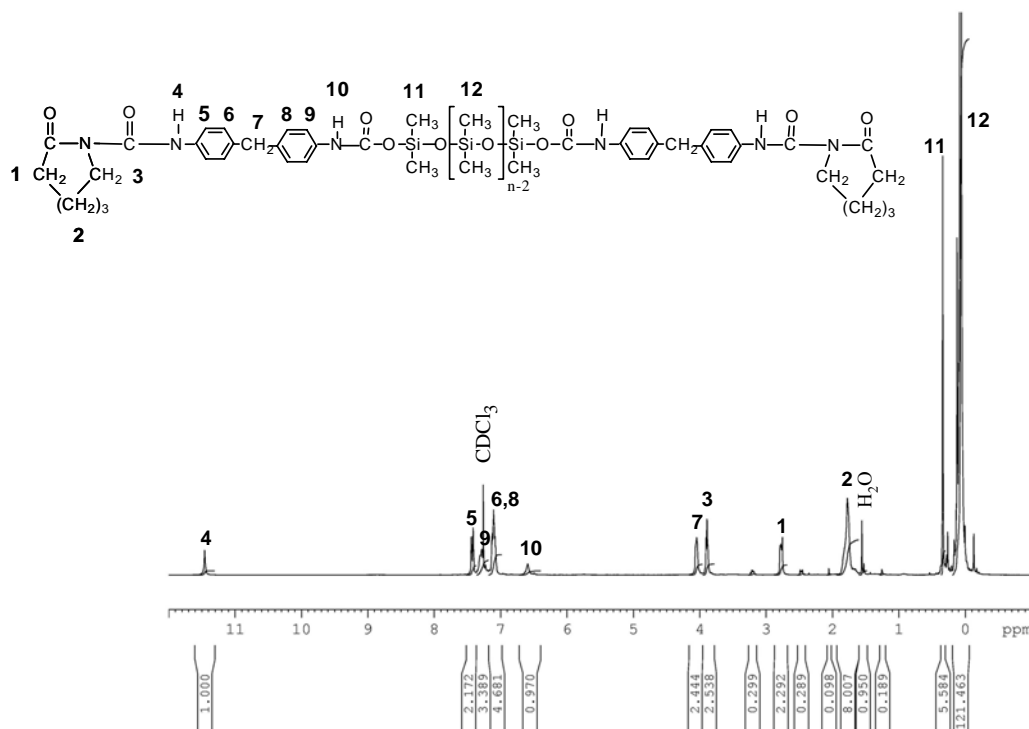


Figure 4.5: Spectre ¹H RMN du macroactivateur 1.

| N° | Fonction | Déplacement chimique des protons |
|--------|---|----------------------------------|
| 1 | <u>CH</u> ₂ -N CL | 2.76 |
| 2 | (<u>CH</u> ₂) ₃ CL | 1.78 |
| 3 | <u>CH</u> ₂ -CO CL | 3.89 |
| 4 | <u>NH</u> CONCO | 11.45 |
| 5 | <u>CH</u> du MDI | 7.43 |
| 6 et 8 | <u>CH</u> du MDI | 7.12 |
| 7 | <u>CH</u> ₂ MDI | 4.05 |
| 9 | <u>CH</u> du MDI | 7.25 |
| 10 | <u>NH</u> -CO-PDMS | 6.59 |
| 11 | NHCOOSi(<u>CH</u> ₃) ₂ O PDMS | 0.34 |
| 12 | [Si(<u>CH</u> ₃) ₂ O] PDMS | 0 |

Tableau 4.1: Pics du ¹HRMN caractéristiques du macroactivateur 1.

2.2. SYNTHÈSE DU MACROACTIVATEUR 2 (α,ω -DIACYLLACTAME PDMS)

Afin de fournir un moyen de comparaison avec les données de la littérature, un autre macroactivateur, α,ω -diacyllactame PDMS, a été synthétisé en adaptant le protocole de Mougin *et al* [125, 128]. La figure 4.6 illustre la méthode de synthèse de ce produit réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser la fonction acyllactame à partir du chlorure d'acide undécénoïque avec un léger excès de caprolactamate de sodium. Après, la solution est filtrée puis lavée avec du cyclohexane, l'undécénoyl caprolactame est obtenu avec une conversion de 75 %. Sa caractérisation par FTIR et $^1\text{HRMN}$ confirme sa structure chimique (pour plus de détails voir annexe B). Cette molécule vinylique est ensuite utilisée comme réactif dans la réaction d'hydrosilylation des fonctions silanes de l' α,ω -dihydro PDMS ($M_n = 24\ 000\ \text{g/mol}$). Cette réaction est catalysée par l'acide hexachloroplatinique et a été suivie par FTIR. Etant donné la faible quantité de sites terminaux vis-à-vis de la masse molaire élevée de l' α,ω -dihydro PDMS, le macroactivateur 2 n'a pas pu être caractérisé ni par FTIR ni par $^1\text{H RMN}$ [125].

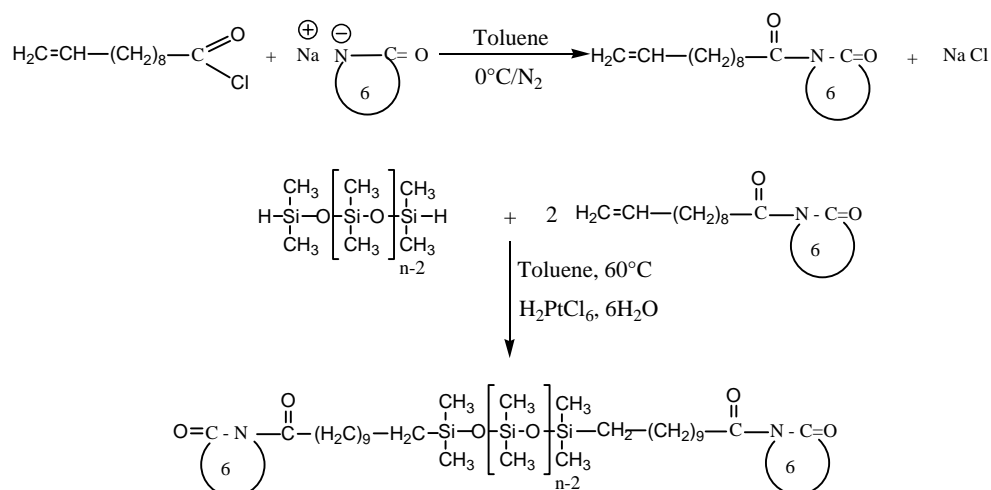


Figure 4.6: Synthèse de l' α,ω -diacyllactame PDMS (Macroactivateur 2).

3. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES COPOLYMERES

3.1. SYNTHÈSE DES COPOLYMERES

Les copolymères issus des macroactivateurs 1 et 2, ont été synthétisés par polymérisation anionique du lauryllactame (LL) dans un réacteur fermé à haute température. Dans ces conditions, la réactivité des deux macroactivateurs a été comparée ainsi que les propriétés des copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 résultants. Les principales caractéristiques et compositions des copolymères sont regroupées dans le tableau 4.2.

La première conclusion qui peut être tirée porte sur la nature des produits synthétisés. Une large gamme de copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 à séquence centrale PDMS dont le degré de polymérisation varie entre 55 et 165 ou bien entre 260 et 1265 suivant la masse molaire du macroactivateur utilisé a été obtenue, ce qui correspond à une masse molaire, M_n ,

variant entre 10800 et 250 000 g/mol. Le degré de polymérisation des blocs PA12 est déterminé à partir de l'analyse élémentaire (pour plus de détails voir annexe B). La réaction a été menée à 200 °C pendant 15 minutes.

| échantillon | LL/macroactivateur (w/w %) | Rendement (w %) | PDMS Résiduel (w %) | point de gel (sec.) | DP _n des blocs PA12 (Theor.) ^{c)} | DP _n des blocs PA12 (Exper.) ^{d)} | PDMS (w %) (Exper.) ^{e)} |
|---|-------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|--|--|---|
| A partir du macroactivateur 1^{a)} | | | | | | | |
| A5 | 95/5 | 79 | 10 | 15 | 155 | 165 | 5.5 |
| A10 | 90/10 | 81 | 10 | 8 | 75 | 80 | 10.8 |
| A20 | 80/20 | 57 | 40 | 5 | 40 | 55 | 14.9 |
| A partir du macroactivateur 2^{b)} | | | | | | | |
| B5 | 95/5 | 67 | 15 | 120 | 1000 | 1265 | 4.6 |
| B10 | 90/10 | 61 | 23 | 60 | 425 | 395 | 13.4 |
| B20 | 80/20 | 64 | 25 | 45 | 240 | 260 | 19.0 |

a) α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS ($M_n = 3800$ g/mol)

b) α,ω -diacyllactame PDMS ($M_n = 24500$ g/mol)

c) DP_n théorique des blocs PA12 calculé à partir de la conversion et le pourcentage de PDMS résiduel.

d) DP_n expérimental des blocs PA12 calculé à partir de l'analyse élémentaire.

e) Pourcentage de PDMS calculé à partir du DP_n expérimental des blocs PA12.

Tableau 4.2: Caractéristiques des copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 obtenus par polymérisation anionique du LL en utilisant les deux macroactivateurs.

En effet, la polymérisation du LL s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu, qui, à partir d'une certaine valeur, conduit à l'arrêt de la rotation du barreau magnétique. Ce moment, qui a été appelé « point de gel », correspond à un certain avancement de la réaction de polymérisation et donne une indication sur la réactivité des activateurs utilisés. Pour le macroactivateur 1, le point de gel a été atteint au bout de 15 secondes pour un rapport LL/macroactivateur 1 égal à 95/5 w/w % (pourcentage en poids). La conversion est de l'ordre de 80 % tandis que la proportion de PDMS résiduel est faible (10 %). Comme attendu, plus la quantité du macroactivateur augmente, et donc plus le nombre de sites actifs augmente, meilleure est la vitesse de gélification (5 sec pour 20 w % pour le macroactivateur 1). Cependant, la forte augmentation de la vitesse de polymérisation à 20 w % est obtenue au détriment de la conversion (60 %). La proportion de PDMS résiduelle, dans ce cas, atteint 40%. Nous pensons que ce phénomène est dû à un problème d'inaccessibilité des fonctions actives : en utilisant un macroactivateur, la polymérisation se déroule en phase hétérogène du fait de l'incompatibilité entre les chaînes polysiloxanes et les chaînes polyamides en croissance. Par conséquent, plus la vitesse de la réaction augmente, plus grande est la difficulté des espèces actives pour accéder à la chaîne en croissance, diminuant ainsi la conversion.

D'autres expériences ont été faites avec le macroactivateur 2. Celui-ci a été déjà utilisé comme activateur de la polymérisation anionique du caprolactame à plus basse température (80°C). Dans cette étude, les auteurs [125, 128] ont remarqué que la conversion est étroitement reliée à la masse molaire de la chaîne PDMS : la conversion varie entre 95 % et

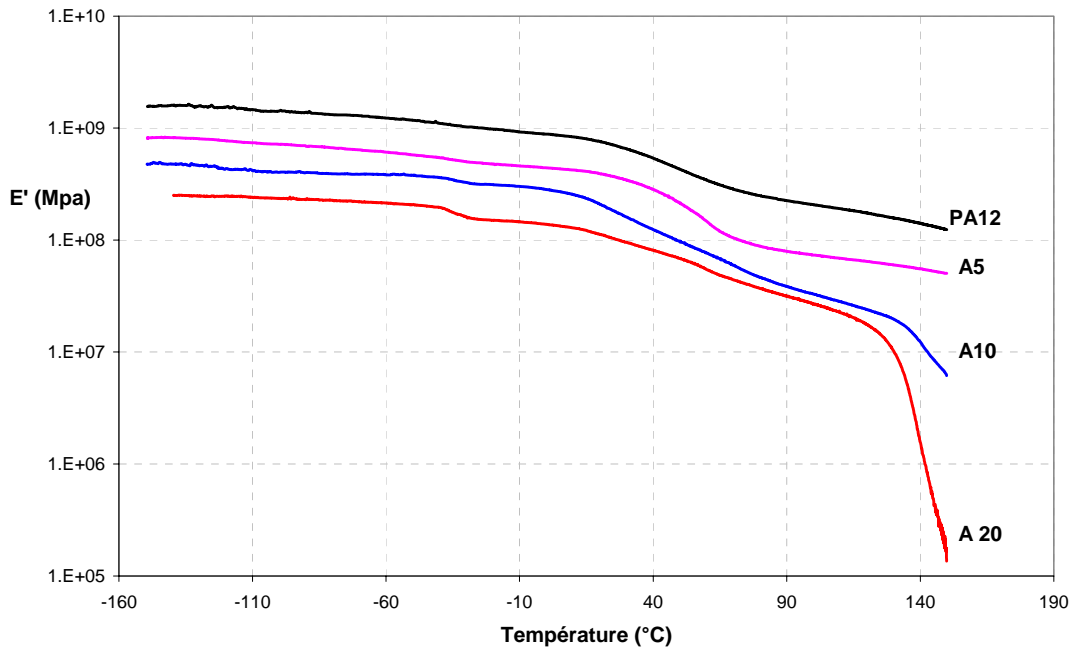
30% pour un PDMS de masse molaire allant de 133 à 10 000 g/mol pour un temps de polymérisation de 2 heures. Dans ce travail, le macroactivateur 2 a été utilisé à une température très élevée (200 °C). Dans ces conditions, il a donné des copolymères avec une conversion égale à 64% après 15 minutes de réaction. Par contre, le temps nécessaire pour atteindre le point de gel a été multiplié par 8 par comparaison au macroactivateur 1. Néanmoins, cette diminution de la vitesse de polymérisation observée pour ce macroactivateur peut être due à la différence de masse molaire entre les deux macroactivateurs et non pas à leurs réactivités intrinsèques. Une simple comparaison de leurs points de gel à même concentration de sites actifs montre que leurs réactivités sont très proches (+ 25% pour le macroactivateur 1).

3.2. PROPRIETES THERMOMECANIQUES

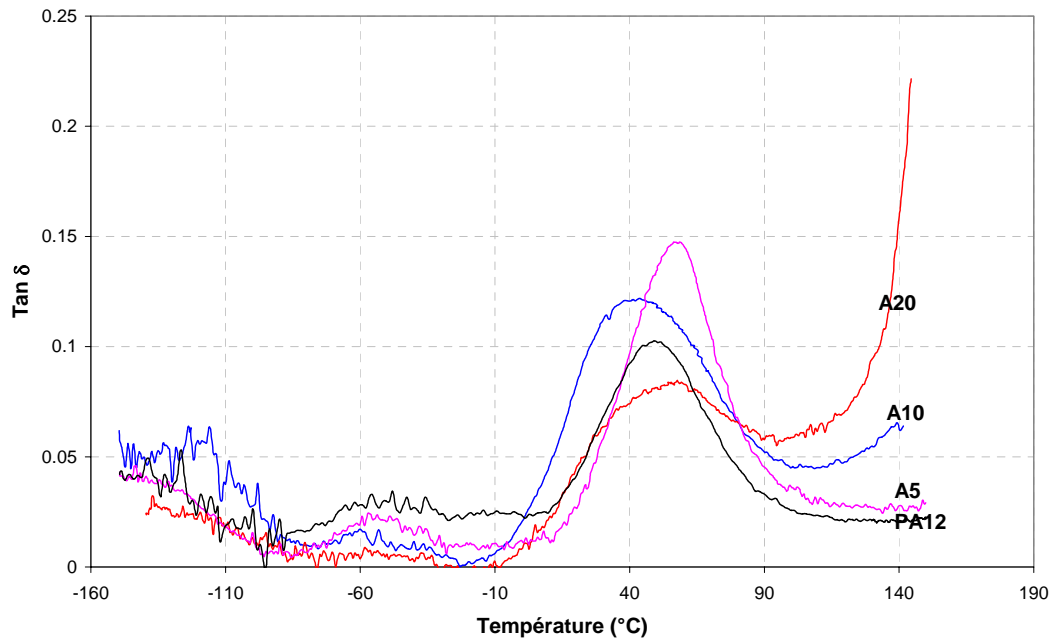
3.2.1. Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)

Les courbes d'analyse thermique mécanique des différents copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 obtenus en faisant varier la fraction des macroactivateurs sont données dans les figures 4.7 et 4.8.

Les figures 4.7 (a) et 4.8 (a) montrent l'évolution des modules d'élasticité en fonction de la température pour les deux types de copolymères (les courbes ont été décalées pour plus de clarté). On observe trois zones différentes caractéristiques des phases souples et rigides : la diminution du module vers -35 °C (figure 4.7a- copolymère A) et vers -28 °C (figure 4.8a- copolymère B) est attribuée à la fusion de la partie cristalline des séquences PDMS. L'amplitude de ces transitions augmente avec la fraction de PDMS présente dans les copolymères, les chutes les plus élevées étant obtenues pour A20 et B20 (tableau 4.2). La température de fusion des blocs PDMS est indépendante de la quantité de PDMS présente dans les copolymères ce qui peut indiquer une séparation de phase de la séquence souple [188, 189]. La deuxième transition n'est autre que la transition vitreuse (T_g) de la phase rigide dans la zone de température entre 20 et 60° C [188, 190, 191]. Cependant, la chute du module à haute température correspond à la fin du plateau caoutchoutique et donc à l'écoulement des segments rigides.



(a)

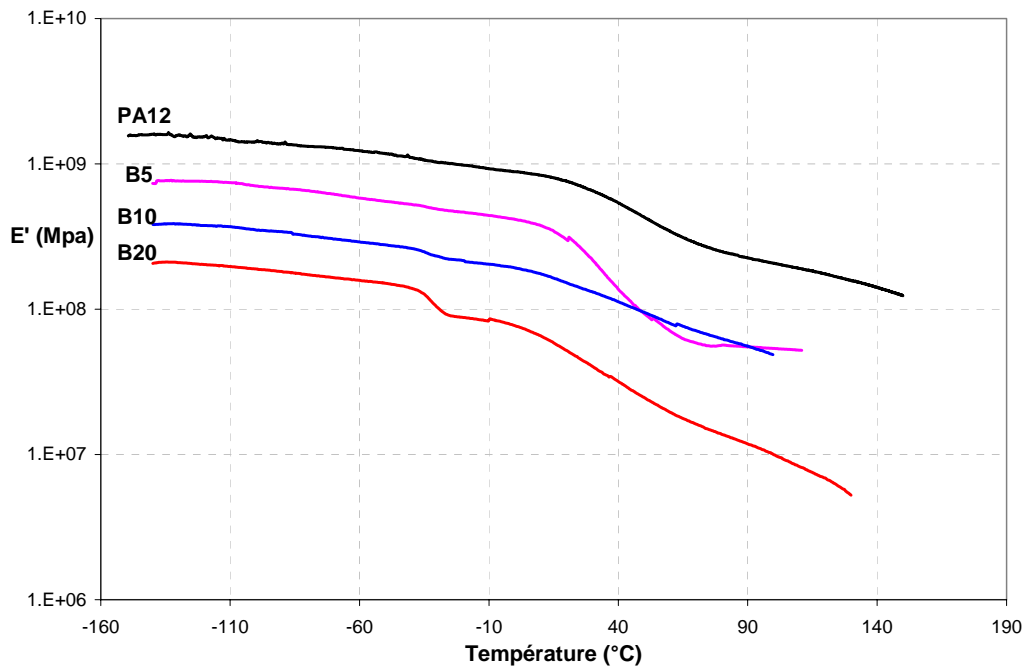


(b)

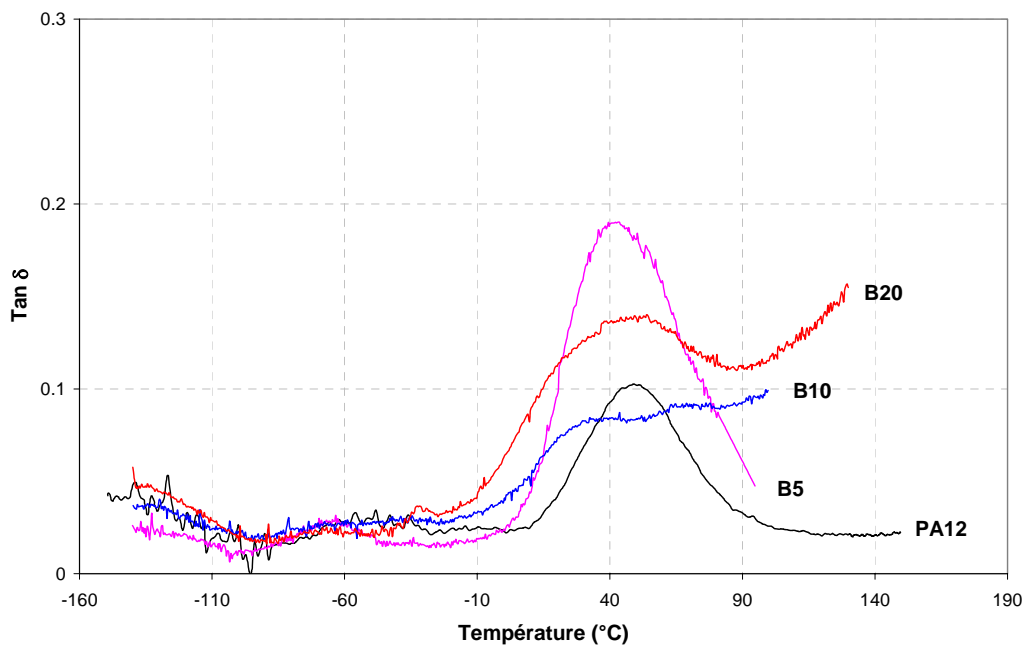
Figure 4.7: Evolution du module d'élasticité E' (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction de la température pour les PA12-b-PDMS-b-PA12 issus du macroactivateur 1.

Les courbes de tangente δ ($\tan \delta$) (figures 4.7 b et 4.8 b) fournissent plus d'informations sur le comportement des copolymères en révélant des nouvelles transitions dans cinq zones différentes. La première transition à basse température (entre -150 et -100 °C) correspond à la température de transition vitreuse de PDMS et à la relaxation de la transition γ issue des mouvements des groupes méthylènes de la phase rigide dont le nombre est supérieur à quatre [190]. La transition β du PA12, située entre -100 et -50 °C, et qui correspond aux liaisons hydrogènes situées dans la zone amorphe, est influencée par la fusion de la phase PDMS qui

est présente dans la zone $-50-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 4.8 b). Comme attendu, la transition vitreuse (T_g) de la phase rigide se trouve dans la région entre $0-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(a)



(b)

Figure 4.8: Evolution du module d'élasticité E' (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction de la température pour les PA12-b-PDMS-b-PA12 issus du macroactivateur 2.

Cependant, la hauteur du pic correspondant à la T_g est influencée par la présence de la phase souple, on remarque qu'en allant de A5 vers A20 (de même pour la série B), T_g est moins marquée et tend à disparaître (surtout A20, B10 et B20). En plus une simple

comparaison entre les deux types d'échantillons de même fraction de PDMS (A10 et A20 par rapport à B10 et B20), montre que la T_g est influencée par la masse molaire de la phase élastomère. On note l'existence d'un plateau caoutchoutique entre 60 et 120 °C. La figure 4.7 b montre que la largeur de ce plateau dépend de la fraction de phase rigide présente dans les copolymères. Elle augmente en fonction du DP_n de PA12 en allant de A20 à A5 (de même pour la série B). La température d'écoulement de la phase cristalline des segments rigides passe de 160 °C pour un DP_n de 155 à 120 °C pour DP_n de 40. Ces résultats montrent l'influence de la masse molaire des domaines rigides et souples sur la tenue en température des copolymères.

3.2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des différents copolymères sont données sur les figures 4.9 et 4.10. Les caractéristiques de cristallisation et de fusion correspondant aux différents cycles de chauffage et de refroidissement sont regroupées dans le tableau 4.3.

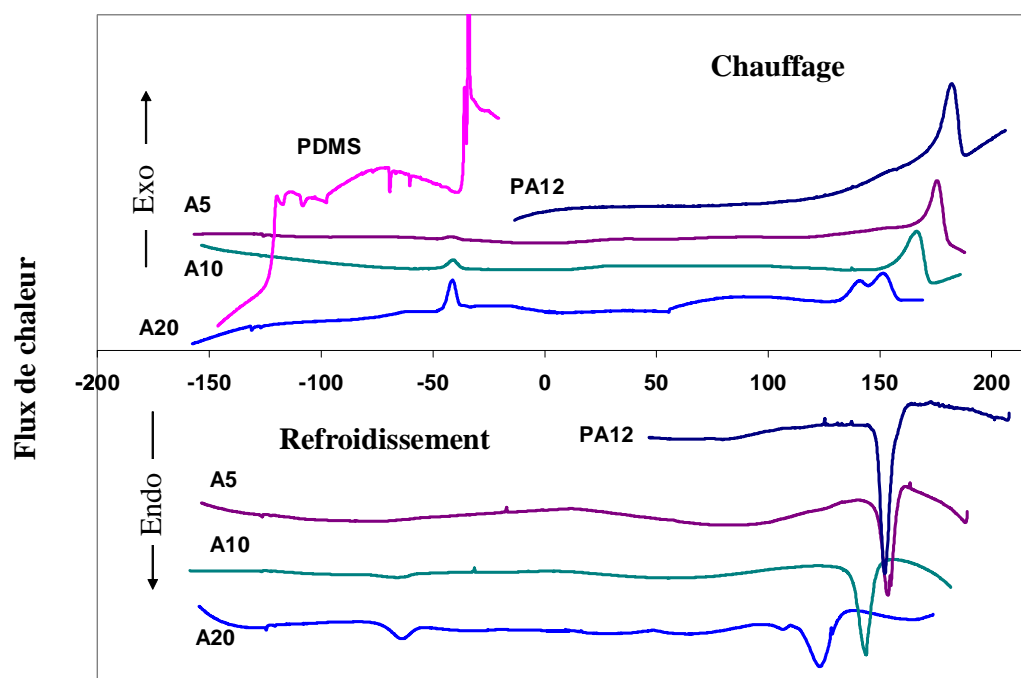


Figure 4.9: Courbes de DSC des copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 la séquence souple de faible M_n (3100 g/mol).

On remarque sur la figure 4.10 que seul le PDMS de masse molaire élevée (i.e. α,ω -dihydro PDMS, $M_n = 24\,000$ g/mol) présente toutes les transitions caractéristiques des PDMS. Cette courbe montre que la transition vitreuse se situe vers -120 °C, suivie par un pic exothermique de cristallisation et un double pic de fusion de la phase cristalline. Dans la littérature, l'apparition d'un tel double pic pendant le cycle de chauffage a été interprétée de différentes façons : soit par une réorganisation de petits ou imparfaits cristallites différents [192] soit par une fusion de deux réseaux cristallins différents [193-195]. Cependant, pour le PDMS de faible masse molaire ($M_n = 3100$ g/mol), la figure 4.9 montre que seul un type de cristallite est détecté par DSC, ce qui est en bon accord avec les observations rapportées

auparavant [196]. Pour les copolymères, un seul pic de fusion est observé pour la phase souple, à une température légèrement plus basse ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ - tableau 4.3) par rapport aux PDMS précurseurs. Néanmoins, cette température de fusion (T_f) est indépendante de la fraction de PDMS présente dans les copolymères et ceci pour les deux séries de copolymères.

On peut noter que l'enthalpie de fusion de la phase PDMS dans les copolymères de la série A à des valeurs très fluctuantes. Ceci est peut être dû à des incertitudes dans les mesures pour les polymères de faible masse molaire. La seule conclusion que l'on peut tirer est la faible cristallinité de cette phase. La même observation a été faite par Boulares *et al* [191] pour des phases souples de polyoxypropylène et polyoxyéthylène de faibles masses molaires dans des copolymères à blocs en présence de PA12 comme phase rigide. En revanche, une croissance de l'organisation de la phase souple est enregistrée lorsqu'un PDMS de haute masse molaire est utilisé (série B) [197]. Il se trouve que les échantillons B10 et 20 sont les seuls à montrer un pic exothermique de cristallisation dans les cycles de chauffage et refroidissement par comparaison avec leurs correspondants de la série A qui se limitent à un pic exothermique dans la phase de refroidissement. On peut noter que si la T_f de la phase souple ne dépend pas de la fraction de PDMS présente dans les copolymères, la phase souple est cristallisable, si et seulement si, la masse molaire est suffisamment élevée [191, 198].

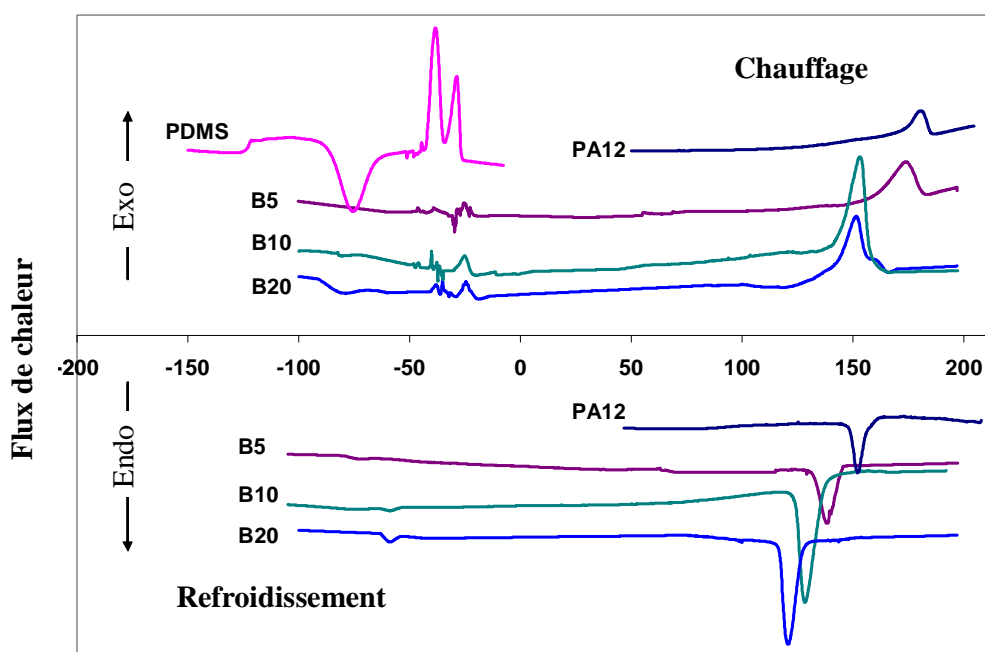


Figure 4.10: Courbes de DSC des copolymères PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 la séquence souple de élevée M_n (24000 g/mol).

Parallèlement à cette T_f fixe de la phase souple dans tous les copolymères synthétisés, on observe une T_f des segments rigides de PA12 qui décroît avec l'augmentation de la quantité de PDMS dans les copolymères (table 4.3). Le même phénomène a été observé par Xie et Camberlin [198] et Sheth *et al* [188] qui ont travaillé sur les copolymères à blocs éther-amide (PEBA) contenant plusieurs fractions de PA 12 et poly (oxytétraméthylène) (PTOM) comme segments souples. Ces auteurs ont montré que la T_f des segments rigides de PA 12 croît avec la quantité de polyamide présent dans les copolymères. Cependant, une simple comparaison de la T_f des deux copolymères ayant la même fraction de PDMS (A5/B5 etc.) montre clairement que cette température ne dépend pas de la masse molaire du PDMS. Il faut

aussi noter que les deux endothermes observées dans le copolymère A20 peuvent correspondre, suivant Yu *et al* [199-201], à des lamelles de cristallites de différentes épaisseurs ou à des imperfections des cristallites.

Durant le cycle de refroidissement, tous les copolymères montrent des pics de cristallisation de PA 12 entre 110 et 150 °C. Les courbes de DSC dans les figures 4.9 et 4.10 indiquent clairement l'influence du PDMS sur la température de cristallisation, T_c , de la phase rigide. Cette diminution de la T_c est attribuée à une croissance de la mobilité des chaînes due à la présence de la phase souple PDMS. Pour les copolymères de série B, l'enthalpie de fusion est plus élevée que celle du PA12 pur dans les mêmes conditions d'analyse. Ce comportement peut être relié à l'immiscibilité entre les deux phases, favorisée par la masse molaire élevée des segments PDMS. L'interface entre les deux phases peut jouer le rôle des sites de nucléation pour les segments rigides. Cette explication est en bon accord avec les observations faites par Dell'Ebra *et al* [189] pour les mélanges de poly (L,L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone). D'un autre côté, on remarque que les enthalpies de fusion et de cristallisation de PA12 blocs de la série A sont beaucoup plus faibles que celles des copolymères de la série B. Cette observation montre que la diminution de la longueur des segments souples et rigides peut jouer un rôle inhibiteur vis-à-vis de la cristallisation.

| Echantillon | Chauffage | | | | | | Refroidissement | | | |
|--------------------------|--|---------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|------|
| | Paramètres de cristallisation et de fusion | | | | | | Paramètres de cristallisation | | | |
| | Segment souple | | | Segment rigide | | | Segment souple | | Segment rigide | |
| T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^{c)} | T_f (°C) | ΔH_f (J/g) ^{c)} | T_f (°C) | ΔH_f (J/g) ^{d)} | T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^{c)} | T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^{d)} | |
| PA12 | – | – | – | – | 181 | 25.2 | – | – | 151 | 29 |
| PDMS^{a)} | – | – | –35 | 4.2 | – | – | – | – | – | – |
| A5 | – | – | –39 | – | 176 | 15.5 | – | – | 152 | 25.7 |
| A10 | – | – | –39 | 15.7 | 167 | 18.7 | –67 | 3.8 | 142 | 23.9 |
| A20 | – | – | –40 | 3.35 | 152 | 10.9 | –66 | 18.8 | 120 | 18.6 |
| PDMS^{b)} | –74 | 30.7 | –38 | 19.2 | – | – | – | – | – | – |
| | | | –28 | 29 | | | | | | |
| B5 | – | – | –24 | 54.3 | 175 | 30.7 | – | – | 137 | 33.1 |
| B10 | –77 | 20.9 | –24 | 31.3 | 154 | 57.7 | –62 | 5.2 | 128 | 57.7 |
| B20 | –80 | 48.4 | –24 | 27.9 | 152 | 49.1 | –62 | 20.5 | 120 | 61.7 |

a) α,ω -dihydroxy PDMS $\overline{M}_n = 3100 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\nu = 10^2 \text{ CSt}$.

b) α,ω -dihydro PDMS $\overline{M}_n = 24000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\nu = 10^3 \text{ CSt}$.

c) J/g des segments souples, PDMS, dans les copolymères

d) J/g des segments rigides, PA12, dans les copolymères

Tableau 4.3: Caractéristiques thermiques des copolymères PA12-b-PDMS-b-PA12 par DSC.

4. MODELISATION DE LA COPOLYMERISATION

Dans cette partie, l'approche méthodologique du chapitre précédent a été reprise et étendue à la polymérisation anionique du lauryllactame (LL) amorcée par un macroactivateur. Dans ce qui suit, à partir du schéma réactionnel et des bilans de matière du chapitre 3 § 2, nous identifions les paramètres spécifiques de la polymérisation du LL avec ce nouveau système d'activation, suivi par une validation des résultats obtenus.

4.1. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

L'identification paramétrique de cette polymérisation est effectuée sur une série d'expériences, donnant accès aux conversions en fonction du temps de polymérisation, réalisées à deux différentes températures (160 et 200 °C) et pour différentes compositions (tableau 4.4).

| Composition du milieu réactionnel | | | |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Température (°C) | Monomère ([M] ₀ ; mole/l) | Catalyseur ([C] ₀ ; mole/l) | Macroactivateur ([MA] ₀ ; éq-mole/l) |
| 160 | 4.57 | 4.57x10 ⁻² | 2.56x10 ⁻² |
| | 4.57 | 4.57x10 ⁻² | 1.245x10 ⁻² |
| 200 | 4.57 | 4.57x10 ⁻² | 5.4x10 ⁻² |
| | 4.57 | 4.57x10 ⁻² | 1.245x10 ⁻² |

Tableau 4.4 : Recettes utilisées pour l'identification paramétrique.

Le nombre de paramètres du modèle est le même que précédemment (9 énergies d'activation et 9 facteurs préexponentiels). Le critère d'optimisation utilisé est également le même que celui du chapitre précédent (cf. équation 3.46). Les paramètres ainsi identifiés à l'aide de l'algorithme génétique sont présentés dans le tableau 4.5.

| Coefficients cinétiques | Unités des K | Coefficients cinétiques | Unités des K |
|--|---|--|---|
| $K_{pe} = 2.18 \times 10^3 \exp\left(\frac{-8.12 \times 10^3}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ | $K_{1se} = 2.15 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1.90 \times 10^4}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ |
| $K_{-pe} = 3.21 \times 10^2 \exp\left(\frac{-1.94 \times 10^3}{RT}\right)$ | s ⁻¹ | $K_{-1se} = 1.26 \times 10^2 \exp\left(\frac{-1.09 \cdot 10^4}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ |
| $K_{fe} = 2.54 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1.18 \times 10^4}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ | $K_{1e} = 2.35 \times 10^3 \exp\left(\frac{-9.6 \times 10^3}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ |
| $K_{-fe} = 1.04 \times 10^2 \exp\left(\frac{-1.84 \times 10^3}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ | $K_{2se} = 2.43 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1.25 \times 10^4}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ |
| $K_{Ce} = 1.28 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1.09 \times 10^4}{RT}\right)$ | m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹ | | |

Tableau 4.5 : Valeurs trouvées des paramètres.

Seule deux courbes de comparaison entre les conversions simulées et expérimentales sont présentées ici (figure 4.11), les autres figures issues du tableau 4.4 étant présentées dans l'annexe C. La figure 4.11 illustre l'évolution de la conversion à 200 °C pour deux concentrations différentes du macroactivateur. Un assez bon accord entre le modèle et l'expérience est obtenu. Les courbes montrent, de manière significative, l'effet du macroactivateur sur l'avancement de la réaction : plus la quantité du macroactivateur est importante, meilleure est la conversion.

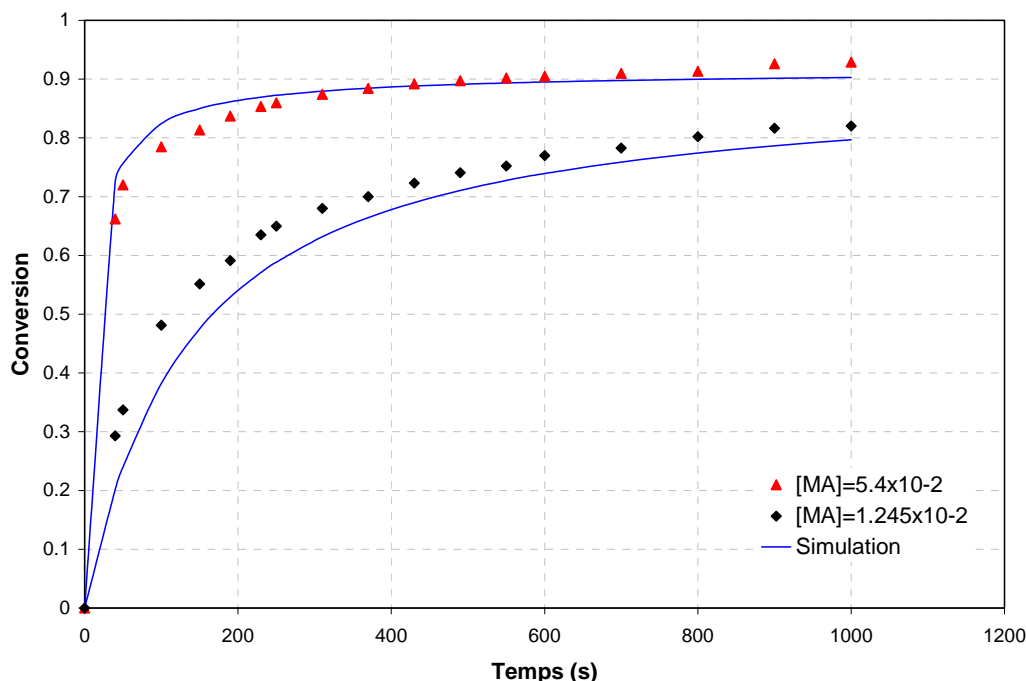


Figure 4.11 : Comparaison à 200 °C entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Concentrations initiales : $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹ ; $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹.

Les constantes cinétiques identifiées sont différentes de celles obtenues au chapitre précédent. Outre le changement de l'activateur, on peut invoquer l'immiscibilité entre les polysiloxanes (macroactivateur) et les chaînes de polyamide en croissance, ce qui rend difficile l'accès aux fonctions actives. Ces nouvelles valeurs caractérisent le nouveau système catalytique composé du macroactivateur (α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS) et du catalyseur (l'hydru de sodium et de bisméthoxyéthoxy aluminium caprolactame).

Les incertitudes sur les paramètres ainsi que leurs coefficients de corrélation sont présentés dans l'annexe C.

4.2. VALIDATION DU MODELE

Dans ce paragraphe, une série d'expériences n'ayant pas servi à l'identification paramétrique et réalisées dans les conditions opératoires (température et composition du milieu réactionnel) résumées dans le tableau 4.6, vont permettre de valider ce modèle.

| Composition du milieu réactionnel | | | |
|--|--|--|--|
| Température (°C) | Monomère ([M]₀ ; mole/l) | Catalyseur ([C]₀ ; mole/l) | Macroctivateur ([MA]₀ ; éq-mole/l) |
| 170 | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 2.56×10^{-2} |
| | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 3.94×10^{-2} |
| 180 | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 1.245×10^{-2} |
| | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 2.56×10^{-2} |
| | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 5.4×10^{-2} |
| 200 | 4.57 | 4.57×10^{-2} | 2.56×10^{-2} |

Tableau 4.6 : Recettes utilisées pour la validation du modèle.

La variance d'erreur entre les résultats du modèle et les expériences qui ont servi à la validation a été calculée à l'aide de l'équation 3.50 (cf. chapitre 3). Elle est de l'ordre 0.00275 pour un degré de liberté égal à 108 (nombre de mesures de conversion). En revanche, la variance d'erreur issue de l'identification des paramètres est de l'ordre de 0.0029 avec un degré de liberté égal à 50. Le rapport des deux variances est égal à 0.943, ce qui est supérieur à la valeur lue dans la table de Fischer-Snedecor ($1/1.546 = 0.647$) pour un risque de 5% et des degrés de liberté de 108 et 50 respectivement. Le modèle est donc validé statistiquement.

L'écart-type correspondant à la variance de l'identification est alors égal à 0.054. De ce fait, un maximum d'erreur égal à 0.106 sur la conversion du monomère peut être obtenu avec un risque de 5%.

4.2.1. Effet de la température

La figure 4.12 montre les évolutions des conversions expérimentales et simulées des trois expériences réalisées à 170, 180 et 200 °C en utilisant la même concentration initiale d'activateur et de catalyseur (tableau 4.6). Pour chacune des ces expériences, un écart raisonnable entre les valeurs expérimentales et simulées est obtenu (écart inférieur ou égal au maximum d'erreur (0.106) calculé dans le paragraphe précédent). Les ordres de grandeur sont respectés, même si les simulations ne suivent pas parfaitement l'évolution des conversions expérimentales surtout pour les deux températures 170 et 180°C. Cet écart peut être dû soit à un problème survenu lors de la mesure de la conversion soit à une surestimation de la conversion par le modèle aux premiers stades de la polymérisation. L'effet de la température est cependant clairement vérifié : plus la température augmente, meilleur est l'avancement de la polymérisation.

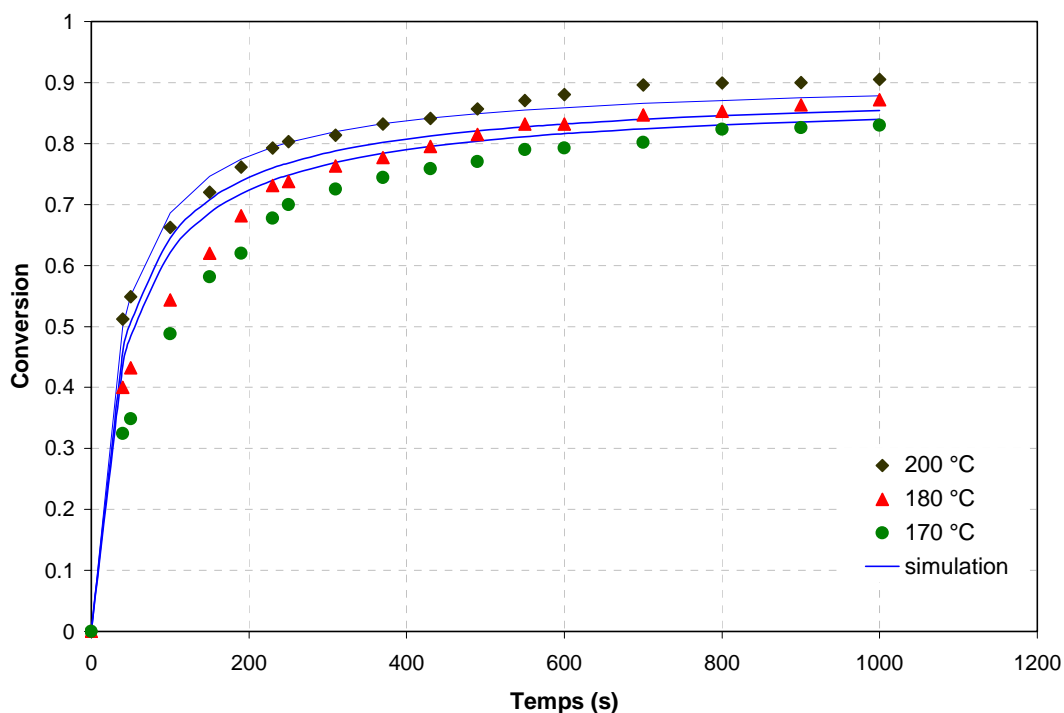


Figure 4.12 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations : $[M]_0$: 4.57 mol.l^{-1} ; $[C]_0$: $4.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. $[MA]_0$: $2.56 \times 10^{-2} \text{ eq-mol.l}^{-1}$.

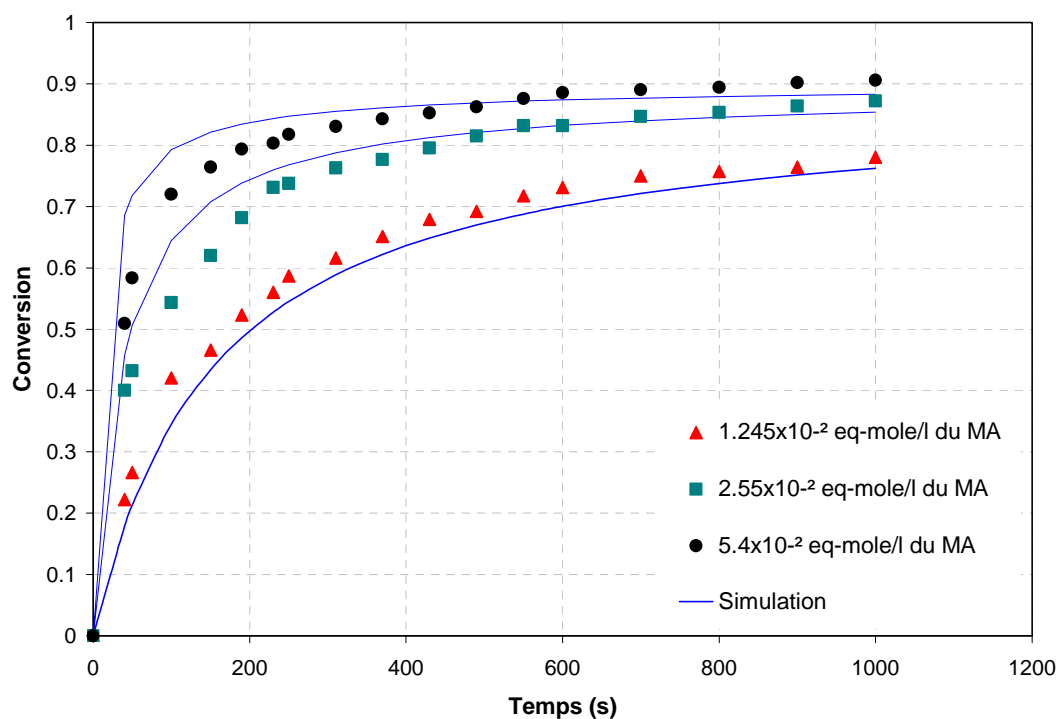


Figure 4.13 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Température : 180 °C ; $[M]_0$: 4.57 mol.l^{-1} , $[C]_0$: $4.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

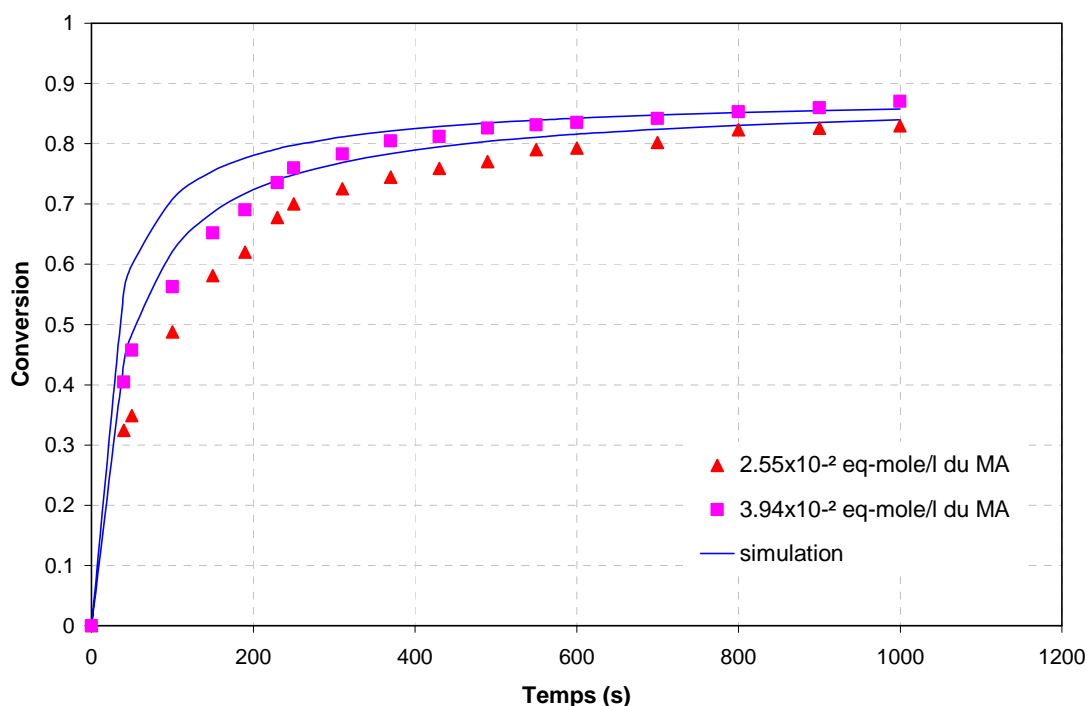


Figure 4.14 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Température : 170 °C ; $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹, $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹.

4.2.2. Effet de la concentration du macroactivateur

Les figures 4.13 et 4.14 confirment la bonne concordance entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle à différentes concentrations du macroactivateur. Elle montre clairement que la vitesse de polymérisation augmente lorsque la concentration de macroactivateur est plus importante c'est-à-dire lorsqu'il y a plus de sites actifs dans le milieu réactionnel. Cependant, il faut noter qu'à 170 °C (figure 4.14), l'allure de la courbe de simulation n'est pas tout à fait identique à celle de l'expérience surtout dans la première moitié de la courbe.

4.3. MASSES MOLAIRES MOYENNES

Comme dans le chapitre 3 nous avons pris en compte, pour le calcul des masses molaires moyennes, la distribution instantanée du nombre de branches par macromolécule ainsi que celle de la longueur des différentes branches. La simulation de la concentration des macromolécules, de leurs branches, et de leurs degrés de polymérisation durant la polymérisation sont présentés dans l'annexe C.

Les figures 4.15 (a) et (b) montrent respectivement l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et l'indice de polymolécularité ($I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) en fonction de la conversion pour différents valeurs de β (probabilité des condensations intramoléculaires). Pour une température et une concentration du système catalytique données, les courbes montrent que, lorsque la conversion est élevée, la masse molaire moyenne en nombre varie entre 60 000 et 220 000 g/mole si β varie entre 1 et 0.3 respectivement. Comme le montre la

figure 4.15 (b), les valeurs d' I_p obtenues avec le macroactivateur sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avec l'activateur utilisé dans l'homopolymérisation du LL (chapitre 3). Cette différence peut être reliée d'un part à la différence de réactivité des deux systèmes et d'autre part au fait que les conversions finales obtenues avec le macroactivateur sont plus faibles que celles obtenues dans l'autre cas (0.87 au lieu de 0.965 pour la même concentration des sites actifs).

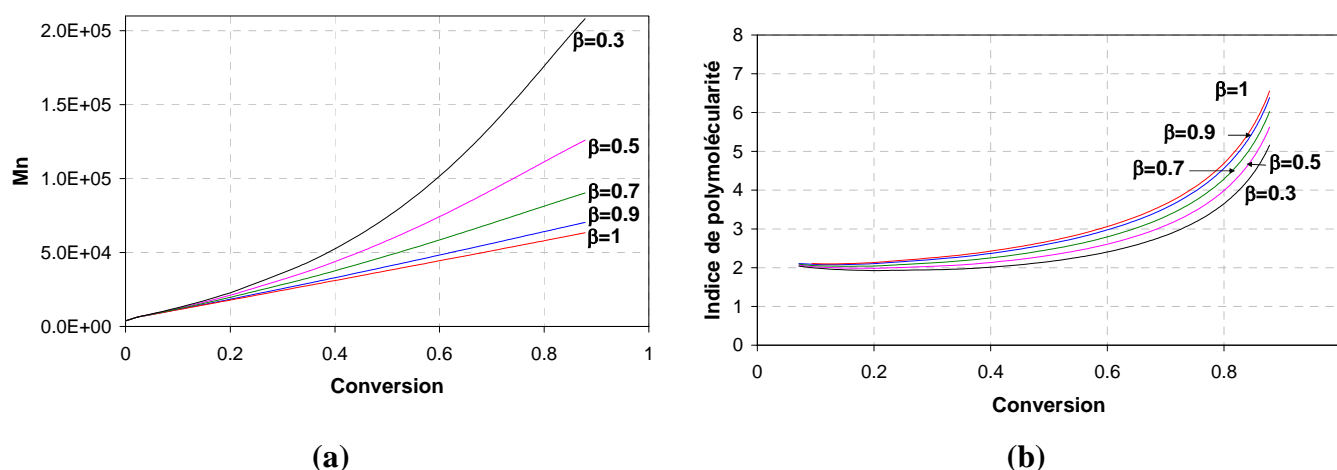


Figure 4.15 : Pour différentes valeurs de β : (a) évolution des masses molaires moyennes en et (b) de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion.

Température : 200 °C ; $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹, $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹, $[MA]_0$: 2.56.10⁻² éq.mol.l⁻¹.

Etant donné les problèmes rencontrés pour obtenir des masses molaires expérimentales (annexe B), seuls les 3 expériences du § 3 obtenues à partir de l'analyse élémentaire nous permettent de comparer avec les résultats du modèle pour β égal à 0.95 (tableau 4.7).

| échantillon | LL/macroactivateur (w/ w %) | M_n (g/mole) des blocs | M_n (g/mole) des blocs |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | | PA12 (Analyse élémentaire) | PA12 (Modèle) |
| A5 | 95/5 | 65000 | 69600 |
| A10 | 90/10 | 31500 | 36000 |
| A20 | 80/20 | 21700 | 21000 |

Tableau 4.7 : comparaison entre les masses molaires moyennes en nombres expérimentales (analyse élémentaire) et simulées (modèle) pour différentes concentrations initiales en MA (5, 10 et 20 %w) à 200 °C.

Le calcul de la masse molaire par le modèle est effectué en prenant en compte le rendement de la polymérisation et la quantité de PDMS résiduel. Le tableau 4.7 compare les masses molaires moyennes en nombres obtenues par analyse élémentaire à celles obtenues par simulation pour trois concentrations différentes du macroactivateur. On peut simplement remarquer un léger écart entre le modèle et les mesures pour les trois expériences effectuées, les ordres de grandeur sont respectés. D'autres points expérimentaux seraient peut-être préférables pour bien valider le modèle mais on peut considérer que la prédiction de la masse

molaires moyenne en nombre est malgré tout acceptable en vue de l'utilisation du modèle comme un simulateur.

4.4. CONCLUSION

Les résultats de la polymérisation anionique activée par un nouveau macroactivateur sont satisfaisants pour décrire les expériences effectuées. L'influence de la température ainsi que de la concentration du macroactivateur a été étudiée. On peut regretter la précision moindre obtenue sur certaines expériences surtout au premier stade de la polymérisation mais il faut noter que le modèle est capable de prédire avec précision la conversion en fonction des différentes conditions opératoires de la polymérisation. Malgré le nombre limité des points de comparaison entre l'expérience et le modèle au niveau des masses molaires, on peut considérer que la prédiction de la masse molaire moyenne en nombre est malgré tout acceptable. Les valeurs des paramètres obtenues dans le cadre de la polymérisation avec un activateur (chapitre 3) et celles avec un macroactivateur seront utilisées dans la suite de ce travail. Seuls les paramètres relatifs aux réactions résultantes de la combinaison des deux activateurs seront identifiés dans la partie suivante.

5. MODELISATION DE LA PRODUCTION SIMULTANEE DE LA MATRICE ET DU COPOLYMERE

L'objectif de ce travail repose sur l'élaboration simultanée, par voie anionique, de la matrice thermoplastique (PA 12) et du compatibilisant (copolymère à blocs polyamide-élastomère) en présence de la phase élastomère (PDMS). Pour cela, au milieu réactionnel, constitué initialement par le monomère (lauryllactame (LL)) et l'élastomère (PDMS), est ajouté le macroactivateur dont la synthèse et la cinétique ont été décrites précédemment. Ainsi, la copolymérisation du lactame se développe à partir des sites actifs du macroactivateur. On obtient *in situ* un copolymère tribloc PA12-b-PDMS-b-PA12 qui est compatible avec la phase PA 12 et avec la phase PDMS et qui stabilise l'interface entre les deux phases. Parallèlement à la croissance du copolymère, l'homopolymérisation du LL conduit à la formation de PA 12 grâce à l'utilisation de l'activateur étudié au chapitre 3. Il faut noter que cette étude a été menée sans ajout de PDMS libre. Une telle étude mériterait d'être réalisée pour étudier l'influence de la présence de PDMS libre sur la cinétique réactionnelle. Dans les chapitres suivants, la mise en œuvre de cette réaction a été faite en malaxeur puis dans une extrudeuse. Le couplage entre les cinétiques réactionnelles et l'hydrodynamique complexe de ces appareils n'a pas été possible par manque de temps. De ce fait dans les chapitres suivants, nous n'utiliserons pas l'ensemble de ce modèle cinétique.

La polymérisation du lauryllactame en présence de ces deux activateurs est amorcée simultanément par tous les sites promoteurs présents dans le milieu. Cependant, les macromolécules ne sont pas toutes amorcées en même temps par ces sites à cause de la différence de réactivité de ces deux activateurs. Les courbes d'avancement de la réaction en présence de ces deux activateurs sont présentées à la figure 4.16 qui montrent une tendance surprenante : plus la concentration des activateurs est importante dans le milieu, moins important est l'avancement de la réaction.

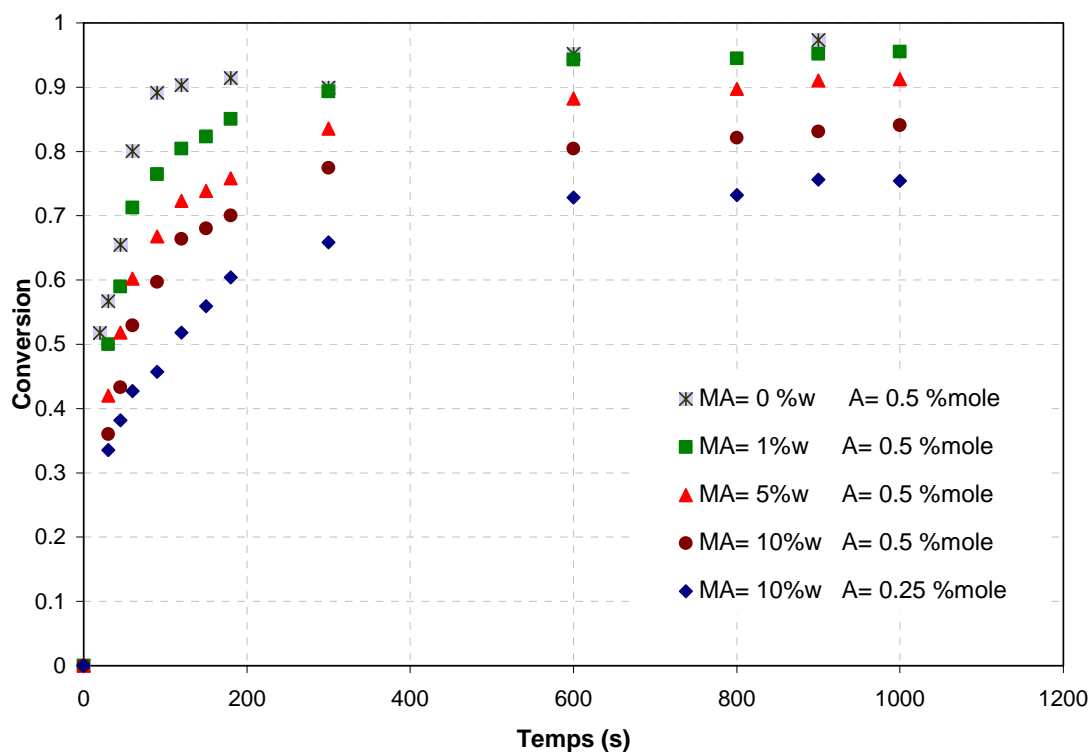


Figure 4.16 : Evolution de la conversion expérimentale pour différentes concentrations du macroactivateur et de l'activateur (pourcentage en poids et en moles par rapport au monomère respectivement). La température est fixée à 180 °C.

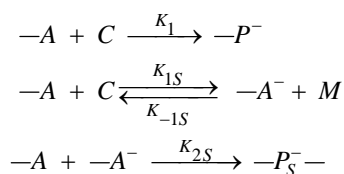
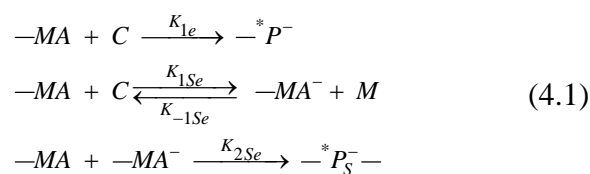
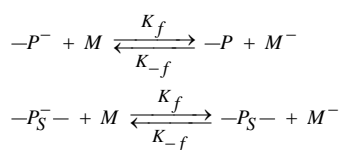
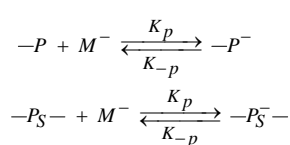
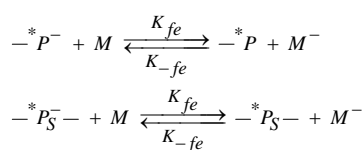
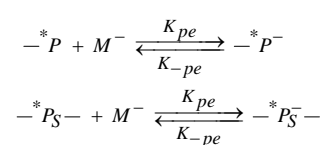
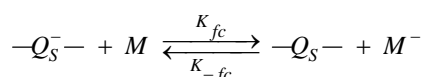
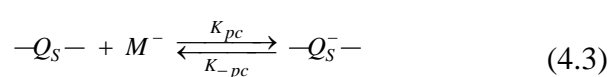
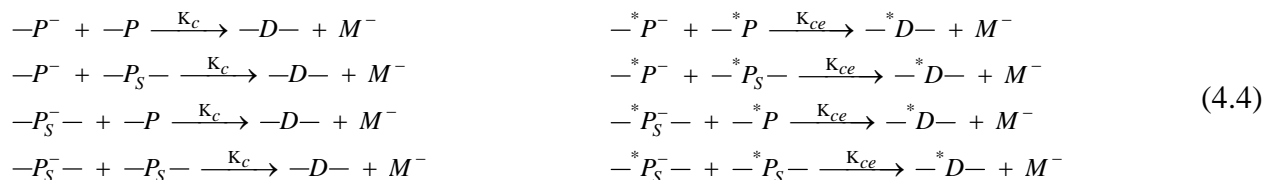
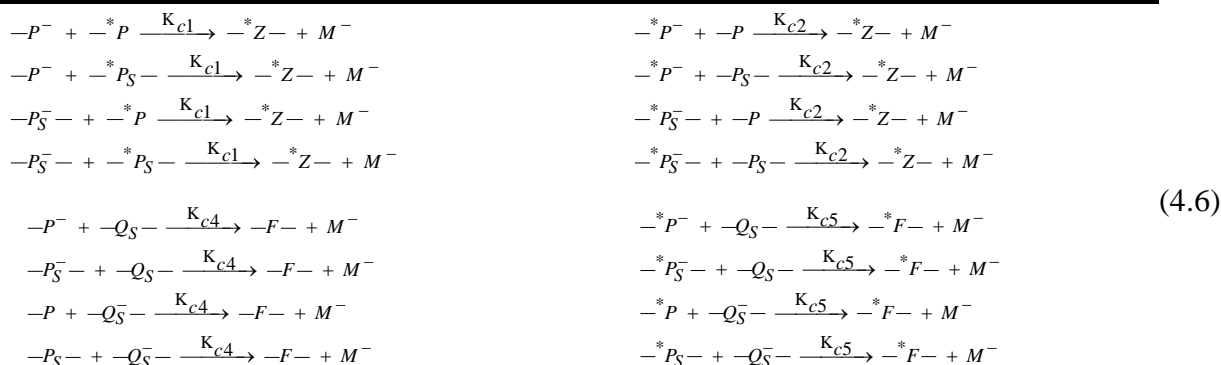
En effet, même si une compétition existe entre les deux activateurs et si les réactions d'amorçage et de la propagation ne sont pas identiques, la vitesse de la réaction aurait du conduire à une durée de réaction nettement plus courte car la quantité des activateurs a augmenté (multiplication des sites réactionnels). Afin de mieux comprendre ces observations et expliquer les différences de cinétique entre les deux systèmes, nous formulerons plusieurs hypothèses.

La formation des groupes fonctionnels au cours de la première étape de polymérisation est certainement perturbée par l'amorçage simultané des chaînes par les deux d'activateurs. On peut avancer qu'une consommation de sites réactionnels se produit ce qui se traduirait par un nombre de sites moins important dans le milieu et pénaliserait l'efficacité de la réaction d'amorçage. Nous pensons alors qu'une réaction d'addition entre les deux activateurs peut se produire faisant ainsi disparaître une partie de sites réactionnels.

En se basant sur ces hypothèses, on peut proposer un schéma réactionnel qui tenterait d'expliquer la cinétique lorsque les deux systèmes d'activateurs sont en présence. Dans ce qui suit nous avons utilisé à nouveau la même méthodologie que celle proposée dans le chapitre 3.

5.1. SCHEMA REACTIONNEL

La principale différence avec les hypothèses du chapitre précédent, réside dans la prise en compte d'une éventuelle addition des deux activateurs. Ce phénomène est modélisé pour tenter d'expliquer le phénomène observé dans la figure 4.16.

Amorçage par l'activateur (A)**Amorçage par le macroactivateur (MA)****Addition des deux activateurs****Propagation des macromolécules issues du A***Transfert de protons**Addition nucléophile***Propagation des macromolécules issues du MA***Transfert de protons**Addition nucléophile***Propagation des macromolécules issues de la combinaison des deux activateurs A***Transfert de protons**Addition nucléophile***Réactions de Claisen pour les groupes fonctionnels issus de A et de MA respectivement****Réactions de Claisen pour les groupes fonctionnels issus de la combinaison de A et de MA****Réactions de Claisen entre les groupes fonctionnels issus des différents sites réactionnels**

Dans ce qui suit on fera l'hypothèse que $K_{c1} = K_{c2}$

Le schéma cinétique comprend alors plusieurs étapes : nous considérerons trois modes d'amorçages. L'amorçage se fait par addition nucléophile du catalyseur sur l'activateur pour former deux sites promoteurs, cette étape peut aussi être réalisée à partir du macroactivateur (éq 4.1). A ces deux modes d'amorçages peuvent s'ajouter les réactions d'addition entre les deux activateurs (éq 4.2).

Le processus de croissance des macromolécules est le même que celui présenté au chapitre 3. La propagation se fait par l'alternance de deux réactions : une réaction de transfert acide-base activant le monomère et une attaque nucléophile de celui-ci afin d'intégrer une unité monomère à la chaîne. La chaîne de polymère en croissance passe alternativement d'une macromolécule activée (portant la charge négative sur l'azote pénultième) à un polymère « mort ou inactif » (ayant activé une molécule de monomère). Notons qu'au cours de la propagation une macromolécule donnée passe alternativement d'un état « activé » à un état « mort ou inactif ».

Les molécules issues de l'addition des deux activateurs vont participer à ce processus, de la même façon que les autres groupes fonctionnels, mais avec une réactivité différente (éq 4.3). Pendant la polymérisation, les macromolécules sont soumises à des réactions de condensation (réaction de Claisen) entre les groupes fonctionnels issus de A, MA et de leurs réactions additions. Il ne faut pas oublier aussi toutes les combinaisons qui peuvent se mettre en place entre les différentes macromolécules ou branches (éq 4.4, 4.5 et 4.6).

5.2. BILAN MOLAIRES

Les bilans molaires sont écrits pour tous les groupements fonctionnels présents dans le milieu. Les concentrations initiales du monomère, catalyseur et activateur sont respectivement $[M]_0$, $[C]_0$, C_{Ao} et C_{MAo} . Les deux molécules d'activateur sont bifonctionnelles, elles contiennent chacune deux sites promoteurs, leurs concentrations initiales sont : $[A]_0 = 2 * C_{Ao}$ et $[MA]_0 = 2 * C_{MAo}$ respectivement. La concentration des autres groupements fonctionnels présents dans le milieu est nulle.

5.2.1. Catalyseur

Le catalyseur est consommé dans l'étape d'amorçage par les réactions 4.1 et 4.2. Le bilan s'écrit en réacteur fermé :

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_1[A][C] - K_{1S}[A][C] + K_{-1S}[A^-][M] - K_{1e}[MA][C] - K_{1Se}[MA][C] + K_{-1Se}[MA^-][M] \quad (4.7)$$

5.2.2. Monomère

La concentration molaire du monomère dans le réacteur varie principalement en raison des réactions de propagation :

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & K_{1S}[A][C] - K_{-1S}[A^-][M] + K_{1Se}[MA][C] - K_{-1Se}[MA^-][M] - K_f[P^-][M] + K_{-f}[P][M^-] \\ & - K_f[P_S^-][M] + K_{-f}[P_S][M^-] - K_{fe}[^*P^-][M] + K_{-fe}[^*P][M^-] - K_{fe}[^*P_S^-][M] + K_{-fe}[^*P_S][M^-] \\ & - K_{fc}[Q_S^-][M] + K_{-fc}[Q_S][M^-] \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[M^-]}{dt} = & K_f[P^-][M] - K_{-f}[P][M^-] - K_p[P][M^-] + K_{-p}[P^-] + K_f[P_S^-][M] - K_{-f}[P_S][M^-] - K_p[P_S][M^-] \\
 & + K_{-p}[P_S^-] + K_{fe}[^*P^-][M] - K_{-fe}[^*P][M^-] - K_{pe}[^*P][M^-] + K_{-pe}[^*P^-] + K_{fe}[^*P_S^-][M] - K_{-fe}[^*P_S][M^-] \\
 & - K_{pe}[^*P_S][M^-] + K_{-pe}[^*P_S^-] + K_{fc}[Q_S^-][M] - K_{-fc}[Q_S^S][M^-] - K_{pc}[Q_S][M^-] + K_{-pc}[Q_S^-] + K_C[P^-][P] \\
 & + K_C[P^-][P_S] + K_C[P_S^-][P] + K_C[P_S^-][P_S] + K_{Ce}[^*P^-][^*P] + K_{Ce}[^*P^-][^*P_S] + K_{Ce}[^*P_S^-][^*P] + K_{Ce}[^*P_S^-][^*P_S] \\
 & + K_{Cl}[P^-][^*P] + K_{Cl}[P^-][^*P_S] + K_{Cl}[P_S^-][^*P] + K_{Cl}[P_S^-][^*P_S] + K_{Cl}[^*P^-][P] + K_{Cl}[^*P^-][P_S] + K_{Cl}[^*P_S^-][P] \\
 & + K_{Cl}[^*P_S^-][P_S] + K_{C4}[P^-][Q_S] + K_{C4}[Q_S^-][P] + K_{C4}[P_S^-][Q_S] + K_{C4}[Q_S^-][P_S] + K_{C5}[^*P^-][Q_S^S] + K_{C5}[^*P][Q_S^-] \\
 & + K_{C5}[^*P_S^-][Q_S] + K_{C5}[^*P_S][Q_S^-] + K_{C3}[Q_S][Q_S^-]
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

5.2.3. Groupements fonctionnels

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A][C] - K_{1S}[A][C] + K_{-1S}[A^-][M] - K_{2S}[A^-][A] - K_i[MA^-][A] \tag{4.10}$$

$$\frac{d[A^-]}{dt} = K_{1S}[A][C] - K_{-1S}[A^-][M] - K_{2S}[A^-][A] - K_{i1}[A^-][MA] \tag{4.11}$$

$$\frac{d[MA]}{dt} = -K_{1e}[MA][C] - K_{1Se}[MA][C] + K_{-1Se}[MA^-][M] - K_{2Se}[MA^-][MA] - K_{i1}[A^-][MA] \tag{4.12}$$

$$\frac{d[MA^-]}{dt} = K_{1S}[MA][C] - K_{-1Se}[MA^-][M] - K_{2Se}[MA^-][MA] - K_i[MA^-][A] \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[P]}{dt} = & -K_p[M^-][P] + K_{-p}[P^-] - K_{-f}[M^-][P] + K_f[M][P^-] - K_C[P^-][P] \\
 & - K_C[P][P_S^-] - K_{C1}[P][^*P^-] - K_{C1}[P][^*P_S^-] - K_{C4}[P][Q_S^-]
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[P^-]}{dt} = & K_1[A][C] + K_p[M^-][P] - K_{-p}[P^-] + K_{-f}[M^-][P] - K_f[M][P^-] - K_C[P^-][P] \\
 & - K_C[P^-][P_S] - K_{C1}[P^-][^*P] - K_{C1}[P^-][^*P_S] - K_{C4}[P^-][Q_S]
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[P_S]}{dt} = & -K_p[M^-][P_S] + K_{-p}[P_S^-] - K_{-f}[M^-][P_S] + K_f[M][P_S^-] - K_C[P^-][P_S] \\
 & - K_C[P_S][P_S^-] - K_{C1}[P_S][^*P^-] - K_{C1}[P_S][^*P_S^-] - K_{C4}[P_S][Q_S^-]
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[P_S^-]}{dt} = & K_{2S}[A][A^-] + K_p[M^-][P_S] - K_{-p}[P_S^-] + K_{-f}[M^-][P_S] - K_f[M][P_S^-] - K_C[P_S^-][P] \\
 & - K_C[P_S^-][P_S] - K_{C1}[P_S^-][^*P] - K_{C1}[P_S^-][^*P_S] - K_{C4}[P_S^-][Q_S]
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[^*P]}{dt} = & -K_{pe}[M^-][^*P] + K_{-pe}[^*P^-] - K_{-fe}[M^-][^*P] + K_{fe}[M][^*P^-] - K_{Ce}[^*P^-][^*P] \\
 & - K_{Ce}[^*P][^*P_S] - K_{C1}[^*P][P^-] - K_{C1}[^*P][P_S^-] - K_{C5}[^*P][Q_S^-]
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^*P^-]}{dt} = & K_{1e}[MA][C] + K_{pe}[M^-][{}^*P] - K_{-pe}[{}^*P^-] + K_{-fe}[M^-][{}^*P] - K_{fe}[M][{}^*P^-] - K_{Ce}[{}^*P^-][{}^*P] \\ & - K_{Ce}[{}^*P^-][{}^*P_S] - K_{C1}[{}^*P^-][P] - K_{C1}[{}^*P^-][P_S] - K_{C5}[{}^*P^-][Q_S] \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^*P_S]}{dt} = & -K_{pe}[M^-][{}^*P_S] + K_{-pe}[{}^*P_S^-] - K_{-fe}[M^-][{}^*P_S] + K_{fe}[M][{}^*P_S^-] - K_{Ce}[{}^*P^-][{}^*P_S] \\ & - K_{Ce}[{}^*P_S][{}^*P_S^-] - K_{C1}[{}^*P^-][{}^*P_S] - K_{C1}[{}^*P_S^-][{}^*P_S] - K_{C5}[{}^*P_S][Q_S] \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^*P_S^-]}{dt} = & K_{2Se}[MA][MA^-] + K_{pe}[M^-][{}^*P_S^-] - K_{-pe}[{}^*P_S^-] + K_{-fe}[M^-][{}^*P_S^-] - K_{fe}[M][{}^*P_S^-] - K_{Ce}[{}^*P_S^-][{}^*P] \\ & - K_{Ce}[{}^*P_S^-][{}^*P_S] - K_{C1}[{}^*P_S^-][P] - K_{C1}[{}^*P_S^-][P_S] - K_{C5}[{}^*P_S^-][Q_S] \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Q_S]}{dt} = & -K_{pc}[M^-][Q_S] + K_{-pc}[Q_S^-] - K_{-fc}[M^-][Q_S] + K_{fc}[M][Q_S^-] - K_{C3}[Q_S^-][Q_S] \\ & - K_{C5}[Q_S][{}^*P^-] - K_{C5}[Q_S][{}^*P_S^-] - K_{C4}[Q_S][P_S^-] - K_{C4}[Q_S][P^-] \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Q_S^-]}{dt} = & K_i[A][MA^-] + K_{ii}[A^-][MA] + K_{pc}[M^-][Q_S] - K_{-pc}[Q_S^-] + K_{-fc}[M^-][Q_S] - K_{fc}[M][Q_S^-] - K_{C3}[Q_S^-][Q_S] \\ & - K_{C5}[Q_S^-][{}^*P_S] - K_{C5}[Q_S^-][{}^*P] - K_{C4}[Q_S^-][P_S] - K_{C4}[Q_S^-][P] \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = K_C[P^-][P] + K_C[P^-][P_S] + K_C[P_S^-][P] + K_C[P_S^-][P_S] \quad (4.24)$$

$$\frac{d[{}^*D]}{dt} = K_{Ce}[{}^*P^-][{}^*P] + K_{Ce}[{}^*P^-][{}^*P_S] + K_{Ce}[{}^*P_S^-][{}^*P] + K_{Ce}[{}^*P_S^-][{}^*P_S] \quad (4.25)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = K_{C3}[Q_S^-][Q_S] \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^*Z]}{dt} = & K_{C1}[{}^*P^-][P] + K_{C1}[{}^*P^-][P_S] + K_{C1}[{}^*P_S^-][P] + K_{C1}[P_S^-][{}^*P_S] \\ & + K_{C1}[P^-][{}^*P] + K_{C1}[P^-][{}^*P_S] + K_{C1}[P_S^-][{}^*P] + K_{C1}[P_S^-][{}^*P_S] \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = K_{C4}[P^-][Q_S] + K_{C4}[P_S^-][Q_S] + K_{C4}[Q_S^-][P] + K_{C4}[Q_S^-][P_S] \quad (4.28)$$

$$\frac{d[{}^*F]}{dt} = K_{C5}[{}^*P^-][Q_S] + K_{C5}[{}^*P_S^-][Q_S] + K_{C5}[Q_S^-][{}^*P] + K_{C5}[Q_S^-][{}^*P_S] \quad (4.29)$$

5.3. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

Cette partie présente les résultats d'identification des paramètres de la polymérisation du lauryllactame activée par l'activateur responsable de la formation de la matrice et le macroactivateur responsable de la formation du copolymère PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12. Les paramètres cinétiques de l'homopolymérisation (chapitre 3) et de la copolymérisation déterminés précédemment sont utilisés comme constantes dans le modèle global. Seuls les

paramètres relatifs aux réactions résultantes de la combinaison des deux activateurs seront identifiés. L'identification paramétrique est effectuée sur différentes expériences (91 mesures de conversion). La polymérisation a été réalisée à plusieurs températures (160, 180 et 200 °C) et pour différents concentrations des activateurs résumées dans le tableau 4.8. Les coefficients cinétiques du modèle à identifier sont les suivants :

$$K_{pc}, K_{-pc}, K_{fc}, K_{-fc}, K_{c1}, K_{c3}, K_{c4}, K_{c5}, K_i, K_{li}$$

Soit en fait, 20 paramètres (10 énergies d'activation et 10 facteurs préexponentiels). Les valeurs obtenues à l'aide de l'algorithme génétique sont présentées dans le tableau 4.9. Les incertitudes d'erreur sur les paramètres ainsi que leurs coefficients de corrélations sont présentés dans l'annexe D. Les figures issues des 7 expériences utilisées pour l'identification (tableau 4.8) sont également présentées dans cette annexe.

| Composition du milieu réactionnel | | | | |
|--|---|---|--|--|
| Température (°C) | Monomère ([M]₀; mole/l) | Catalyseur ([C]₀; mole/l) | Activateur ([A]₀; éq-mole/l) | Macroactivateur ([MA]₀; éq-mole/l) |
| 160 | 4.43 | 4.43x10 ⁻² | 2.17x10 ⁻² | 1.41x10 ⁻² |
| | 4.14 | 4.14x10 ⁻² | 2.07x10 ⁻² | 4.77x10 ⁻² |
| 180 | 4.34 | 4.34x10 ⁻² | 2.17x10 ⁻² | 2.37x10 ⁻² |
| | 4.51 | 4.51x10 ⁻² | 4.51x10 ⁻² | 4.72x10 ⁻³ |
| | 4.34 | 4.34x10 ⁻² | 4.34x10 ⁻² | 2.37x10 ⁻² |
| | 4.14 | 4.14x10 ⁻² | 4.14x10 ⁻² | 4.77x10 ⁻² |
| 200 | 4.34 | 4.34x10 ⁻² | 4.34x10 ⁻² | 2.37x10 ⁻² |

Tableau 4.8 : Recettes utilisées pour l'identification paramétrique.

| Coefficients cinétiques | Unités des K | Coefficients cinétiques | Unités des K |
|--|---|---|---|
| $K_{pc} = 2.69 \times 10^3 \exp\left(\frac{-1.32 \times 10^4}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{li} = 1.74 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2.39 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $K_{-pc} = 95 \exp\left(\frac{-1.33 \times 10^4}{RT}\right)$ | s^{-1} | $K_{c1} = 2.46 \times 10^4 \exp\left(\frac{-1.23 \times 10^4}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $K_{fc} = 1.78 \times 10^4 \exp\left(\frac{-7.54 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{c3} = 9.14 \times 10^3 \exp\left(\frac{-3.25 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $K_{-fc} = 1.56 \times 10^2 \exp\left(\frac{-1.86 \times 10^4}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{c4} = 6.46 \times 10^3 \exp\left(\frac{-6.9 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $K_i = 2.06 \times 10^4 \exp\left(\frac{-6.8 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{c5} = 2.74 \times 10^4 \exp\left(\frac{-1.4 \times 10^3}{RT}\right)$ | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |

Tableau 4.9 : Valeurs trouvées des paramètres.

5.4. VALIDATION

Plusieurs expériences n'ayant pas servi à l'identification paramétrique ont été utilisées pour valider ce modèle. Le tableau 4.10 résume les conditions opératoires correspondantes.

| Composition du milieu réactionnel | | | | |
|--|--|--|---|---|
| Température (°C) | Monomère ([M]₀ ; mole/l) | Catalyseur ([C]₀ ; mole/l) | Activateur ([A]₀ ; éq-mole/l) | Macroactivateur ([MA]₀ ; éq-mole/l) |
| 160 | 4.34 | 4.34×10^{-2} | 4.34×10^{-2} | 2.37×10^{-2} |
| | 4.34 | 4.34×10^{-2} | 2.17×10^{-2} | 2.37×10^{-2} |
| 170 | 4.14 | 4.14×10^{-2} | 2.07×10^{-2} | 4.77×10^{-2} |
| | 4.51 | 4.51×10^{-2} | 2.25×10^{-2} | 4.72×10^{-3} |
| 180 | 4.14 | 4.14×10^{-2} | 2.07×10^{-2} | 4.77×10^{-2} |
| | 4.43 | 4.43×10^{-2} | 4.43×10^{-2} | 1.41×10^{-2} |
| 200 | 4.34 | 4.34×10^{-2} | 2.17×10^{-2} | 2.37×10^{-2} |

Tableau 4.10 : Recettes utilisées pour la validation du modèle.

La variance d'erreur entre les résultats du modèle et les expériences qui ont servi à la validation a été calculée à l'aide de l'équation 3.50 (cf. chapitre 3). Elle est de l'ordre 0.00327 pour un degré de liberté égal à 77 (nombre de mesures de conversion). En revanche, la variance d'erreur issue de l'identification des paramètres est de l'ordre de 0.00395 avec un degré de liberté égal à 71. Le rapport des deux variances est égal à 0.826, ce qui est supérieur à la valeur lue dans la table de Fischer-Snedecor ($1/1.3719 = 0.729$ pour un risque de 5% et des degrés de liberté de 77 et 71 respectivement). Le modèle est donc validé statistiquement.

L'écart-type correspondant à la variance de l'identification est alors égal à 0.063. De ce fait, un maximum d'erreur égal à 0.123 sur la conversion du monomère peut être obtenu avec un risque de 5%.

5.4.1. Effet de la température

Les figures 4.17 (a) et (b) comparent les valeurs expérimentales et simulées des conversions obtenues pour les expériences réalisées à 160, 170, 180 et 200 °C. On peut voir que la vitesse de polymérisation augmente avec la température du milieu réactionnel. D'une façon générale, un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience.

5.4.2. Effet de la concentration des activateurs

Les figures 4.18 à 4.20 montrent les évolutions des conversions expérimentales et simulées pour les expériences réalisées avec différentes concentrations initiales en activateurs. D'après ces figures, on peut voir que la vitesse de polymérisation est d'autant plus faible que la concentration initiale d'un des deux activateurs augmente. Cela confirme la forte réaction d'addition des deux activateurs, couplée à leur faible réaction de propagation après combinaison.

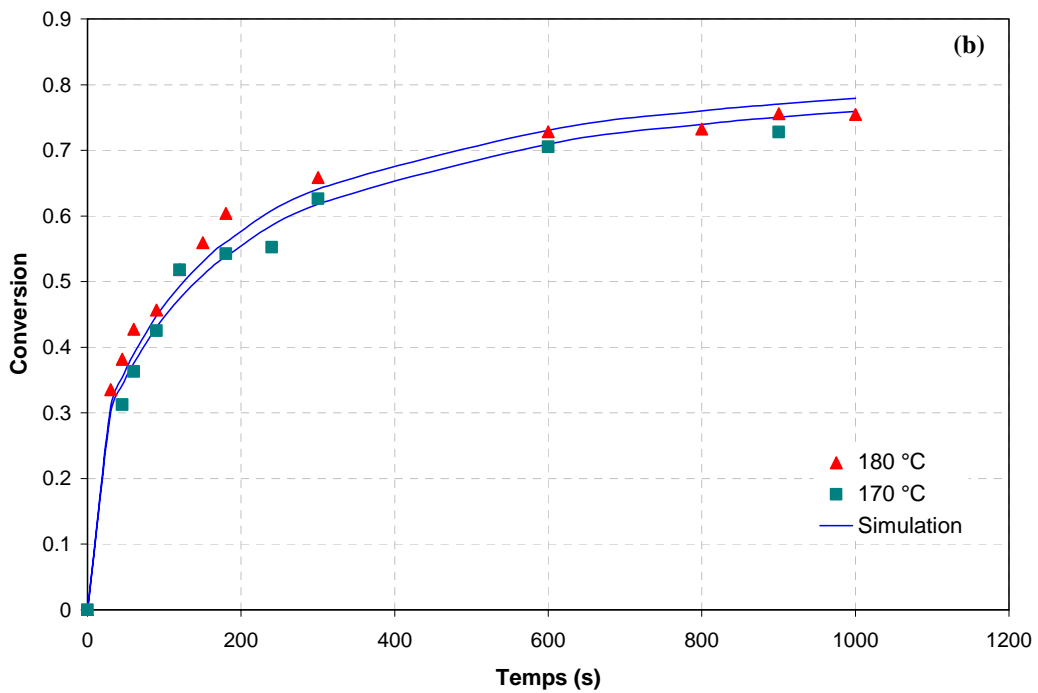
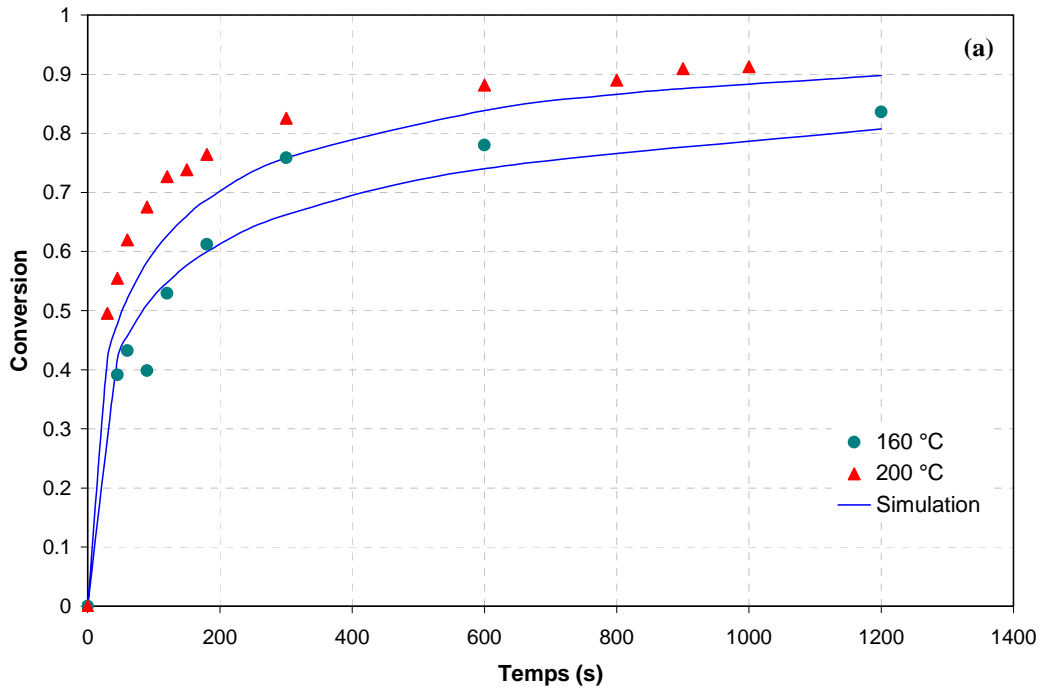


Figure 4.17 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations : (a) $[M]_o : 4.34 \text{ mol.l}^{-1}$, $[C]_o : 4.34 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_o : 4.34 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$, $[MA]_o : 2.37 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$; (b) $[M]_o : 4.14 \text{ mol.l}^{-1}$, $[C]_o : 4.14 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[A]_o : 2.07 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$, $[MA]_o : 4.77 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$.

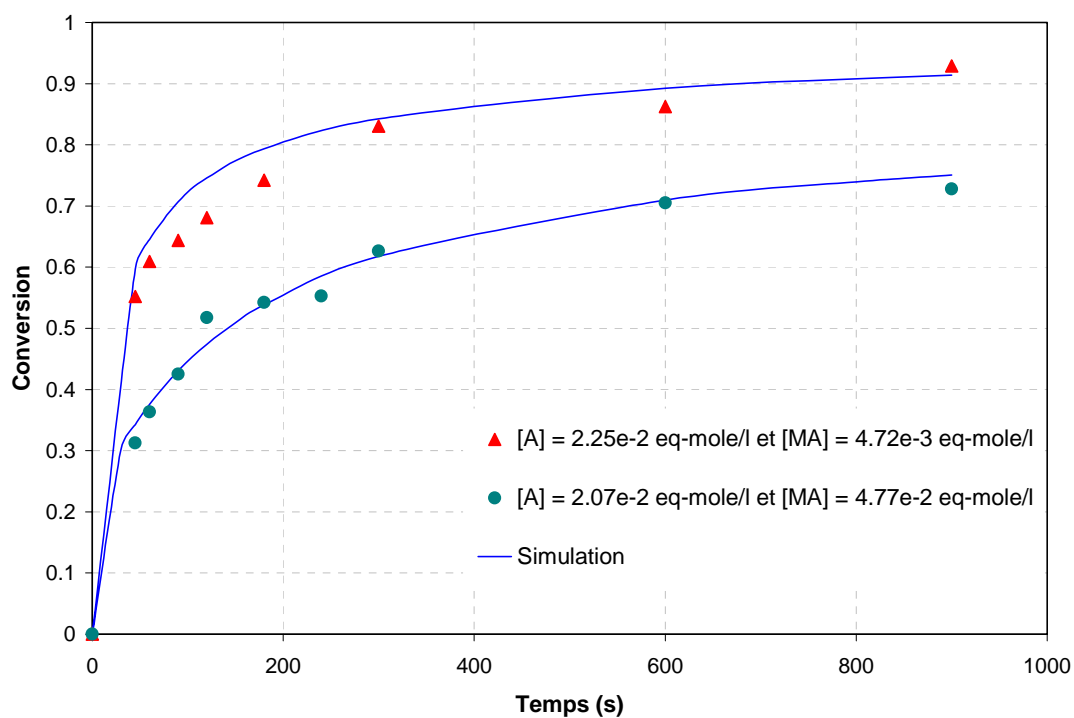


Figure 4.18 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Température : 170 °C ; (▲) $[M]_o$: 4.51 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.51x10⁻² mol.l⁻¹ ; (●) $[M]_o$: 4.14 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.14x10⁻² mol.l⁻¹.

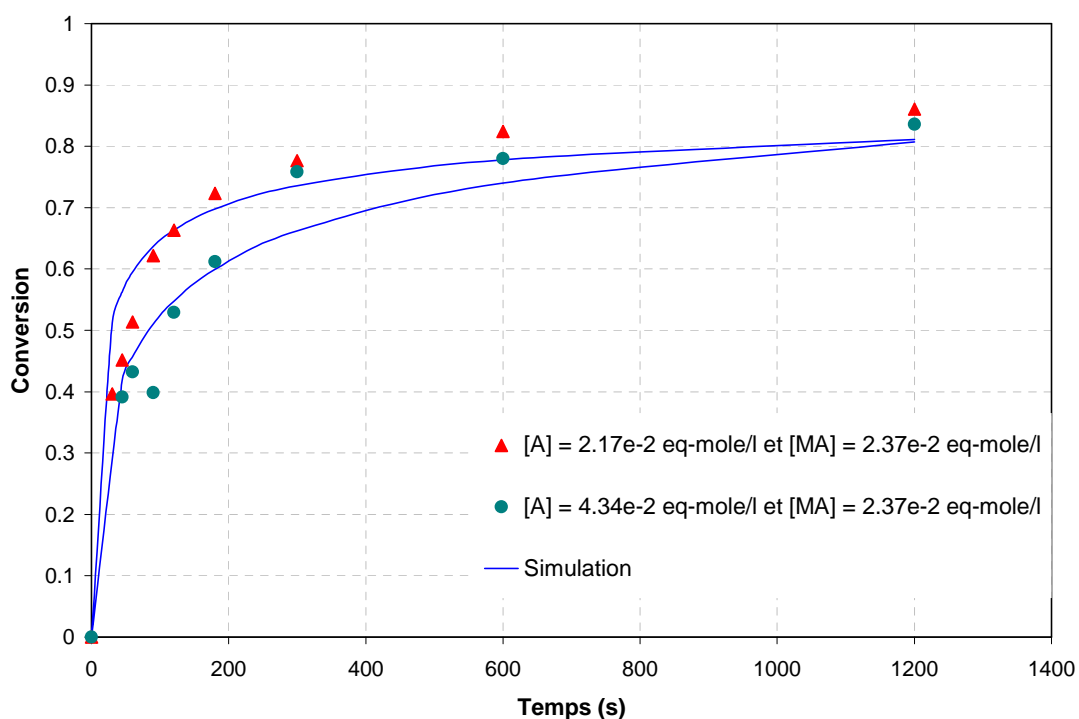


Figure 4.19 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Température : 160 °C, $[M]_o$: 4.34 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.34x10⁻² mol.l⁻¹.

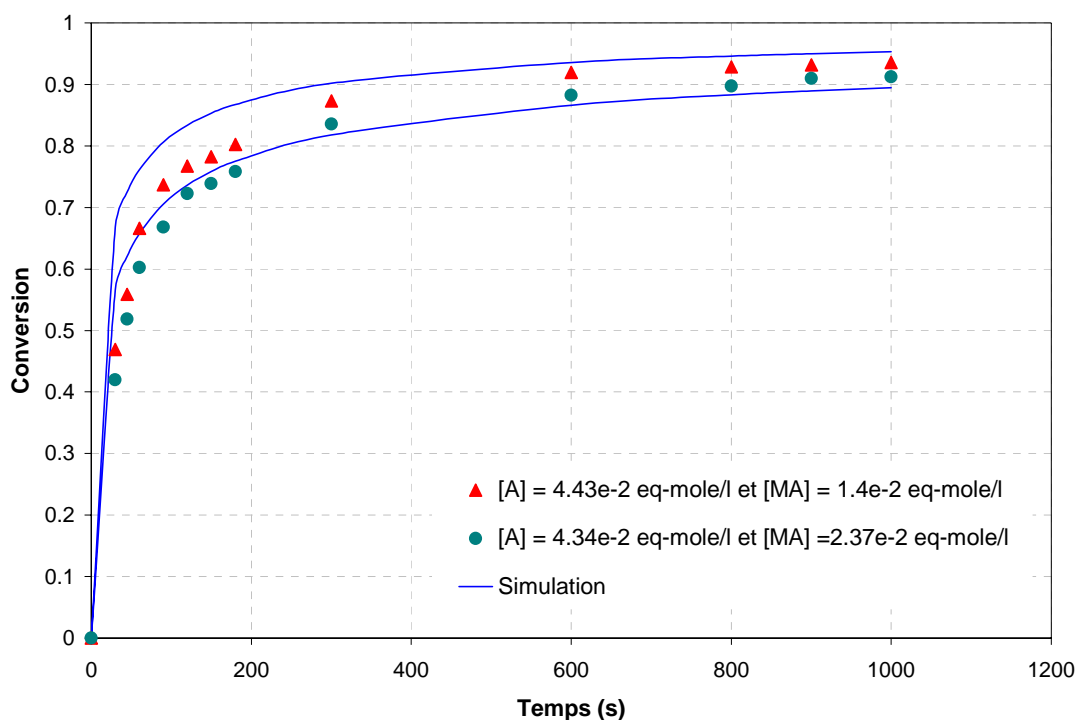


Figure 4.20 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Température : 180 °C ; (▲) $[M]_o : 4.43 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[C]_o : 4.43 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; (●) $[M]_o : 4.34 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[C]_o : 4.34 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

5.5. CONCLUSION

Les résultats issus de la simulation du modèle global qui considère simultanément les deux activateurs, sont en bon accord avec ceux de l'expérience. Ce modèle a été élaboré pour prendre en compte la baisse éventuelle du nombre de sites réactionnels dans le milieu suite à la réaction d'addition qui peut intervenir lors de l'utilisation des deux activateurs. Seuls les paramètres relatifs aux réactions résultant de la combinaison des deux activateurs ont été identifiés. D'une façon générale, le modèle prédit de façon correcte l'influence de la température et la concentration des deux activateurs sur l'évolution de la conversion en fonction du temps.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre un nouveau macroactivateur téléchélique a été synthétisé (α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS) via un schéma de synthèse original, par réaction entre un diisocyanate et un silanol. En modifiant le rapport entre le lauryllactame et le macroactivateur, une série de copolymères à bloc ont été synthétisés par polymérisation anionique du lauryllactame.

A titre de comparaison avec les résultats fournis par la littérature, un α,ω -diacyllactame PDMS (Macroactivateur 2) a également été synthétisé en adaptant le protocole de Mougin *et al* [125, 128]. En utilisant les deux macroactivateurs, une famille de copolymères à bloc de masse molaire moyenne comprise entre 10 800 et 250 000 g/mole ont été synthétisées.

L'analyse thermomécanique de ces copolymères a montré que leurs propriétés dépendent fortement de la fraction des segments souples et rigides.

L'approche méthodologique du chapitre précédent a ensuite été reprise et étendue à la polymérisation anionique du lauryllactame en présence du macroactivateur (α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS) suivi par une étude de l'influence de ce dernier sur l'avancement de la polymérisation lorsqu'il est en présence de l'activateur de la synthèse de PA12. La première étape a consisté à prendre en compte la baisse éventuelle du nombre de sites réactionnels en intégrant dans le schéma cinétique la possibilité d'une réaction d'addition. Une fois le schéma réactionnel est établi, les bilans de matière des différents groupes fonctionnels ont été écrits pour prendre en compte les évolutions de la conversion. Seuls les paramètres relatifs aux réactions résultant de la combinaison des deux activateurs ont été identifiés. Le modèle ainsi élaboré est alors capable de prédire l'influence de la température et des concentrations initiales des activateurs sur la cinétique de polymérisation.

Chapitre 5 :
***Etude expérimentale du procédé
d'élaboration des mélanges de polymères
nanostructurés en réacteur fermé***

| | |
|---|------------|
| 1. INTRODUCTION..... | 153 |
| 2. METHODOLOGIE | 153 |
| 3. INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LA CONVERSION ET LA MORPHOLOGIE DES MELANGES..... | 154 |
| 3.1. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION..... | 155 |
| 3.1.1. <i>Influence sur le couple et sur la conversion.....</i> | <i>155</i> |
| 3.1.2. <i>Influence sur la morphologie</i> | <i>156</i> |
| 3.2. INFLUENCE DE LA TENEUR EN MACROACTIVATEUR..... | 157 |
| 3.2.1. <i>Influence sur le couple et sur la conversion.....</i> | <i>157</i> |
| 3.2.2. <i>Influence sur la morphologie</i> | <i>158</i> |
| 3.3. INFLUENCE DE LA PROPORTION DE PDMS LIBRE ET MODIFIE..... | 159 |
| 3.3.1. <i>Influence sur le couple et la conversion.....</i> | <i>159</i> |
| 3.3.2. <i>Influence sur la morphologie</i> | <i>161</i> |
| 3.4. INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DES PDMS LIBRE ET MODIFIE.. | 164 |
| 3.4.1. <i>Influence sur le couple</i> | <i>164</i> |
| 3.4.2. <i>Influence sur la morphologie</i> | <i>165</i> |
| 3.5. CONCLUSION | 169 |
| 4. PROPRIETES DES MELANGES..... | 169 |
| 4.1. ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE (DMTA)..... | 169 |
| 4.2. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)..... | 170 |
| 4.3. PROPRIETES MECANQUES | 175 |
| 4.3.1. <i>Influence de la quantité de PDMS modifié.....</i> | <i>177</i> |
| 4.3.2. <i>Influence de la proportion de PDMS libre et modifié.....</i> | <i>178</i> |
| 4.3.3. <i>Influence de la masse molaire du PDMS libre et modifié.....</i> | <i>180</i> |
| 4.4. CONCLUSION | 181 |
| 5. CONCLUSION..... | 182 |

Parallèlement à la synthèse du copolymère, l'homopolymérisation du LL conduit à la formation de PA 12 non lié à la silicone. Pour que l'échelle d'une nano dispersion soit atteinte, il faut que la vitesse de formation du copolymère soit au moins aussi rapide que celle de l'homopolymérisation, de telle sorte que la morphologie puisse se mettre en place et être stabilisée dès le début de la formation de la matrice. Finalement, la procédure originale développée doit permettre d'obtenir un matériau constitué d'une matrice polyamide 12 et d'une dispersion régulière et très fine de nodules de PDMS (figure 5.2).

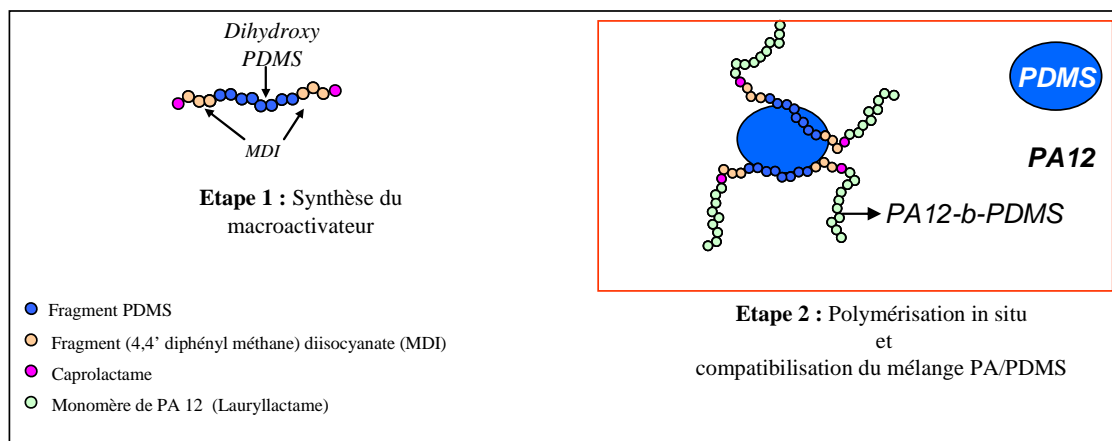


Figure 5.2 : Schéma du principe de la compatibilisation.

Ce procédé de compatibilisation présente plusieurs avantages par rapport à la compatibilisation classique :

- Le matériau final n'est pas obtenu directement à partir du mélange de deux polymères mais à partir d'un mélange initial du monomère constitutif de la matrice et de l'élastomère à disperser. Par cette technique, on s'affranchit des problèmes liés à la viscosité initiale des deux constituants du mélange. L'objectif visé par cette méthode est de disperser et de stabiliser l'élastomère à une échelle nanométrique, dans la matrice de polyamide qui se forme.
- Le copolymère est formé directement à l'interface.
- La quantité de copolymère formé à l'interface n'est pas limitée et la longueur des segments PA 12 obtenus doit favoriser une bonne adhésion interfaciale.

3. INFLUENCE DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LA CONVERSION ET LA MORPHOLOGIE DES MELANGES

Comme mentionné précédemment, les mélanges sont réalisés à l'aide du mélangeur interne. Les paramètres du procédé concerné sont :

- la vitesse d'agitation des rotors,
- la quantité du macroactivateur (PDMS modifié)
- la proportion de PDMS libre et modifié,
- les masses molaires du PDMS libre et modifié.

Pour la série d'expériences réalisées, la température du mélangeur interne a été fixée à 200°C afin de garantir une cinétique de réaction très rapide et une conversion maximale. Tous les essais ont été effectués suivant le protocole décrit au chapitre 2 (cf. § 3.1.1). Il faut noter que le terme PDMS modifié utilisé par la suite se réfère au macroactivateur mis au point dans le chapitre 4.

| * Mélange | LL/PDMS libre/PDMS modifié (w %) | paramètres | Domaine de variations correspondants |
|-------------------------------------|--|--|---|
| LL/PDMS/ PDMS modifié | 90/3/2 | Vitesse | 50, 75, 100, 125, et 150 |
| | 90/6/4 | <i>d'agitation (trs.min⁻¹)</i> | 50, 75, 100, 125, et 150 |
| | (90-X)/10/X | Quantité de PDMS modifié | X= 2, 4, 6, 8 et 10 |
| LL/PDMS/ PDMS modifié Ou LL/R | 95/ (5-x/x) | | x= 0, 0.5, 1, 2, 3 et 4 (R=5, 9, 4, 1.5, 0.67, et 0.25) |
| | 90/ (10-x/x) | Rapport de PDMS libre et modifié | x= 1, 2, 4, 6 et 8 (R= 9, 4, 1.5, 0.67 et 0.25) |
| | 80/ (20-x/x) | | x= 4 et 8 (R= 4 et 1.5) |
| LL/PDMS/ PDMS modifié LL/Y/Z | 90/(10-x/x) | Masse molaire de PDMS libre et modifié | * Z=S21 * Y= T21, T25, T31 et T41 * Z=S31 Avec x=2, 4 et 6 |

* T21, T25, T31 et T41 sont les PDMS libres de masses molaires égales respectivement à 6000, 17000, 28000 et 62700 g/mole. S21, S31 sont les PDMS modifiés de masses molaires égales respectivement à 3800 et 17000 g/mole.

Tableau 5.1 : Composition et nature des mélanges élaborés.

3.1. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

3.1.1. Influence sur le couple et sur la conversion

Pour une vitesse de rotation donnée des rotors, le couple de torsion mesuré dépend directement de la viscosité du milieu réactionnel et reflète ainsi, qualitativement, l'état d'avancement de la polymérisation. La figure 5.3 représente l'évolution de ce couple en fonction du temps pour différentes vitesses de rotation lors de la synthèse de mélanges de compositions identiques (tableau 5.1). Elle montre que la vitesse de rotation des rotors a un effet non négligeable sur la conversion du monomère : le temps nécessaire pour initier la polymérisation diminue et la conversion augmente lorsque la vitesse d'agitation augmente. L'augmentation de la vitesse d'agitation permet une meilleure interaction entre le monomère et le système catalytique.

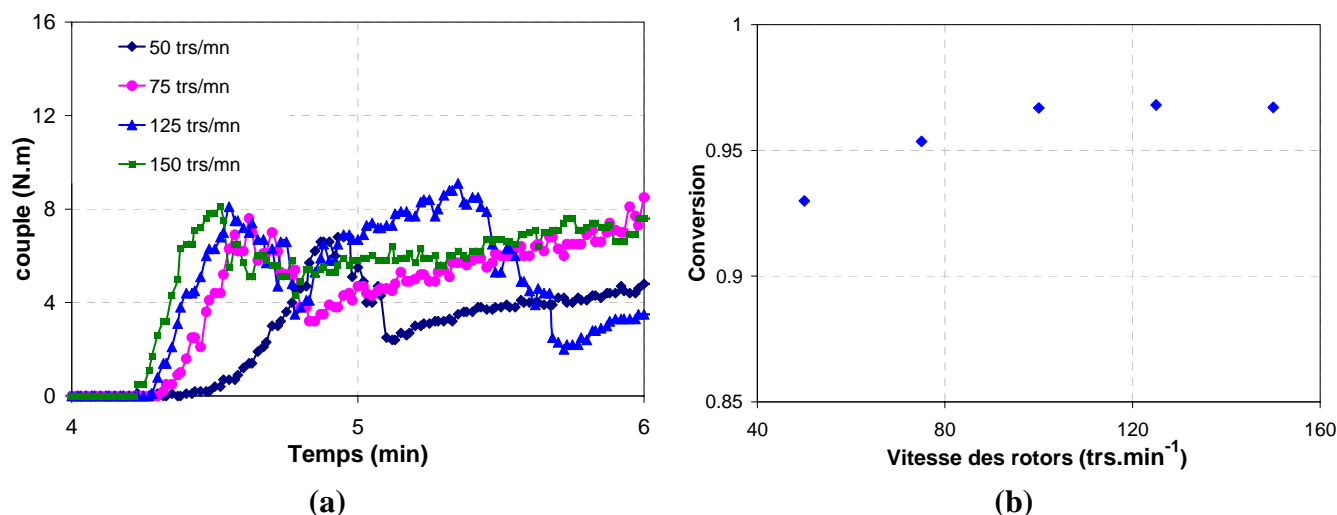


Figure 5.3 : Evolutions du couple (a) et de la conversion (b) des mélanges 95/3/2 w% en fonction de la vitesse de rotation des rotors.

3.1.2. Influence sur la morphologie

L'observation des mélanges PA12/PDMS au MEB montre l'influence de la vitesse d'agitation sur leurs morphologies.

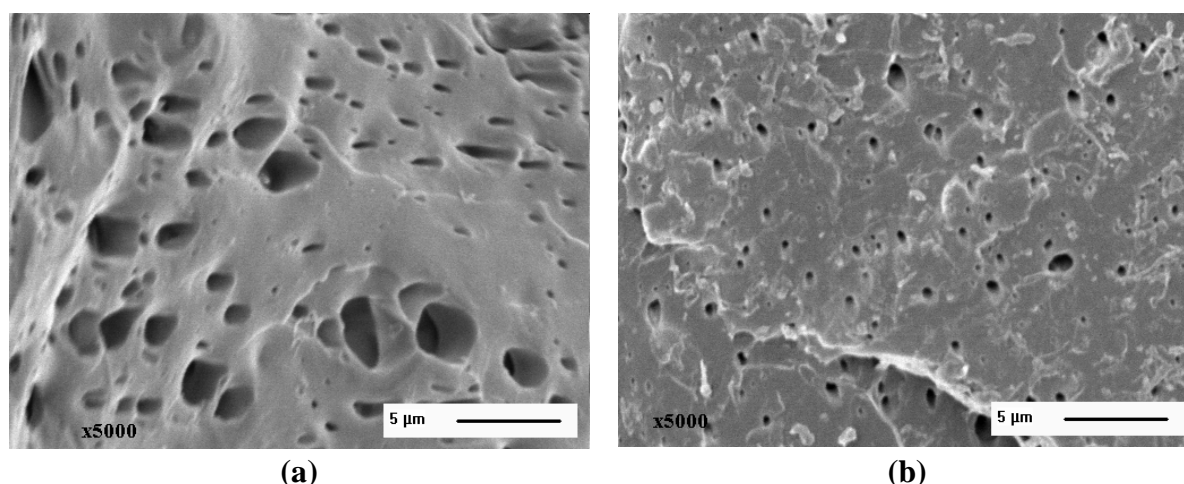


Figure 5.4 : Morphologie de mélanges en fonction de la vitesse d'agitation, (a) 50 trs.min⁻¹, (b) 150 trs.min⁻¹.

La morphologie des images obtenues au MEB (figure 5.4 (a) et (b)) montre que la taille des particules d'élastomère diminue nettement lorsque la vitesse d'agitation passe de 50 à 150 trs.min⁻¹. Plus la vitesse d'agitation est élevée, plus l'énergie mécanique appliquée au mélange est importante [202], ce qui provoque une forte diminution de la taille des nodules.

L'analyse des images obtenues permet de déduire l'évolution de la dimension des particules de la phase dispersée. La figure 5.5 montre que le diamètre moyen de la phase dispersée diminue tout d'abord rapidement pour des vitesses d'agitation, N , égales à 50 et 100 trs.min⁻¹, puis d'une façon plus faible, pour atteindre un plateau pour N comprise entre 100 et 150 trs.min⁻¹. A partir d'environ 100 trs.min⁻¹, aucune diminution de la taille des nodules n'est observée. Pour une composition identique des réactifs, une importante énergie mécanique est

donc nécessaire pour surmonter le phénomène de coalescence et aboutir à la formation d'une dispersion fine et stable.

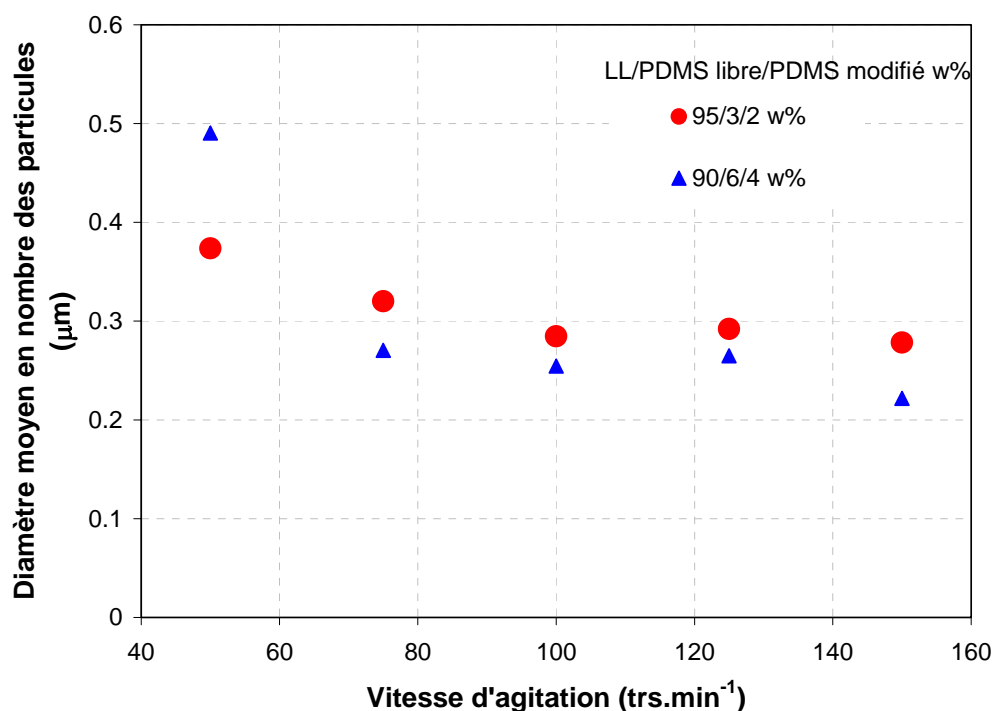


Figure 5.5 : Evolution du diamètre moyen en nombre de la phase dispersée pour des mélanges de LL/PDMS/PDMS modifié réalisés en malaxeur interne à différentes vitesses d'agitation.

Compte tenu des résultats obtenus pour la conversion et la morphologie, tous les mélanges réalisés par la suite ont été élaborés en maintenant une vitesse d'agitation égale à 100 trs.min⁻¹.

3.2. INFLUENCE DE LA TENEUR EN MACROACTIVATEUR

Afin de quantifier l'efficacité de la compatibilisation sur la morphologie des mélanges, des essais ont été effectués en faisant varier le pourcentage massique du macroactivateur (PDMS modifié) entre 2 et 10 w% pour un taux fixe de PDMS libre (10 w%).

3.2.1. Influence sur le couple et sur la conversion

Les courbes d'évolution du couple obtenues avec 4 et 10 % de macroactivateur sont présentées sur la figure 5.6 (a). L'évolution du couple montre que la viscosité du milieu est plus importante lorsque le taux de macroactivateur est plus important. Ceci est dû à la concentration du copolymère PA-*b*-PDMS qui augmente avec le taux du macroactivateur [203, 204]. De ce fait, une meilleure adhésion entre les deux polymères est obtenue provoquant une augmentation de la viscosité du milieu [204]. En revanche, (figure 5.6 (b)) la conversion est d'autant plus faible que le taux de macroactivateur est plus élevé. Comme cela a été montré au chapitre 4 (cf. § 5), ce phénomène peut être attribué à la réaction d'addition

entre les deux activateurs, réaction susceptible d'entraîner la disparition d'une partie de sites réactionnels.

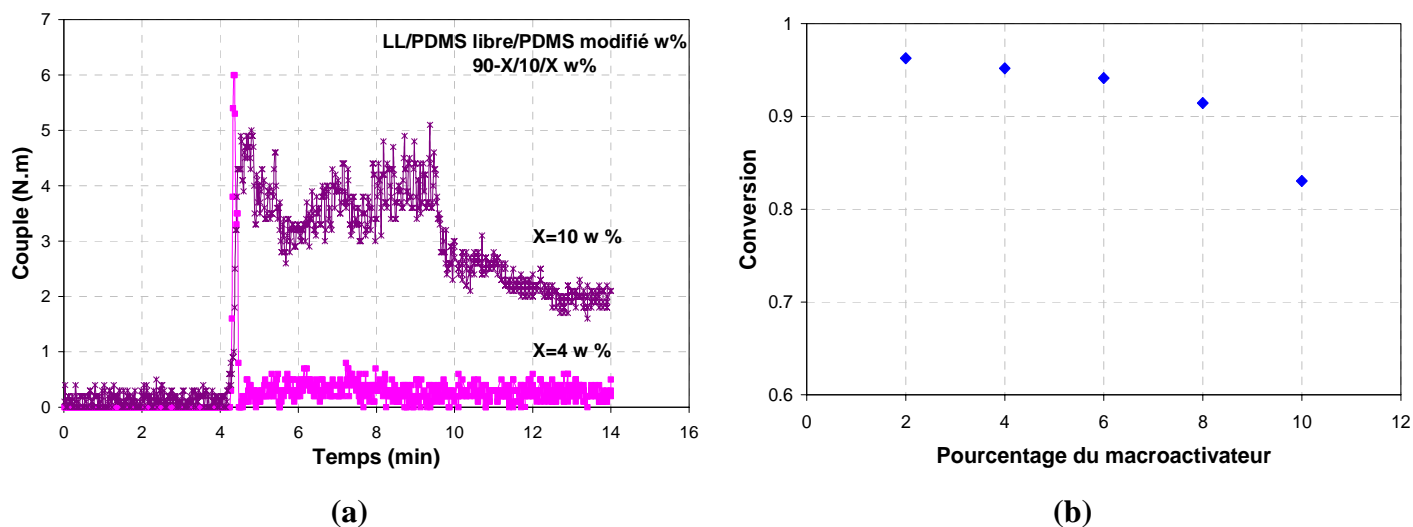


Figure 5.6 : Evolutions du couple (a) et de la conversion des mélanges (b) en fonction de la quantité de macroactivateur.

3.2.2. Influence sur la morphologie

Les morphologies données sur la figure 5.7 illustrent l'effet de la formation *in situ* du compatibilisant lors de la synthèse. Plusieurs différences peuvent être relevées : en absence de compatibilisant, une séparation macroscopique entre le polyamide et le PDMS est obtenue (figure 5.7 (a)). Lorsque l'on ajoute le PDMS modifié dans le milieu, la dispersion de la phase minoritaire s'améliore, et la taille des particules diminue (figure 5.7 (b) et (c)).

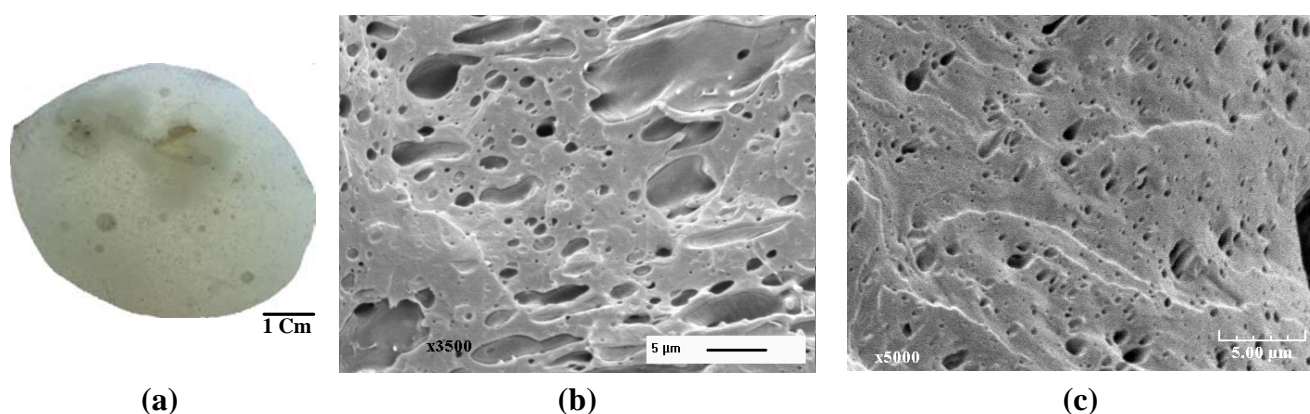


Figure 5.7 : Evolution morphologique des mélanges 90-X/10/X en fonction de la quantité du PDMS modifié, X : (a) X= 0 w%; (b) X= 2 w%, (c) X= 10 w%

La figure 5.8 (a) montre que la dispersion est large avec des diamètres de particules variant entre 0.1 et 4 μm pour un taux de PDMS modifié égal à 2 w%. La distribution des tailles devient de plus en plus étroite lorsque le taux de PDMS modifié augmente. Pour un taux égal à 10 w%, la taille moyenne des particules est de l'ordre de 200 nm, et 70% des particules ont alors un diamètre compris entre 100 et 200 nm (figure 5.8 (a) et (b)).

La finesse des particules obtenues est due à la formation *in situ* du copolymère PA12-*b*-PDMS. La présence de ce copolymère à l'interface du PDMS et du PA12 entraîne une augmentation de la viscosité autour des particules. Le drainage de la matière entre deux particules voisines devient alors plus difficile voire impossible [205, 206]. La réduction observée de la taille moyenne de la phase dispersée est due à la réduction de la coalescence et à la diminution de la tension interfaciale [23, 207-210].

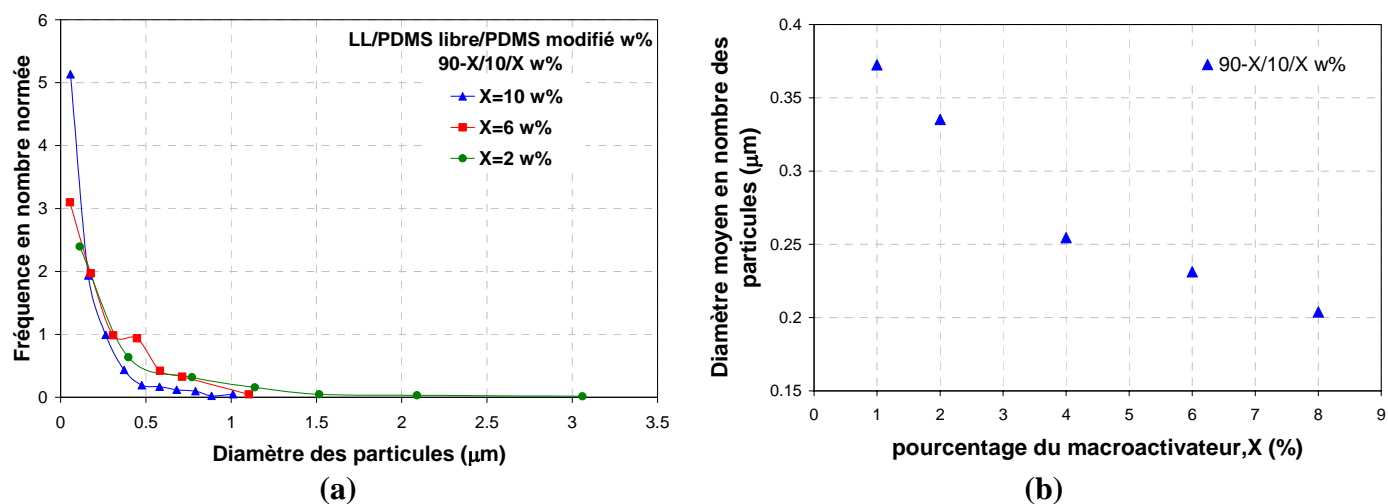


Figure 5.8 : (a) Evolution de la distribution des particules en fonction de leurs diamètres ; (b) Variation du diamètre moyen en nombre de la phase dispersée avec le taux de PDMS modifié.

3.3. INFLUENCE DE LA PROPORTION DE PDMS LIBRE ET MODIFIÉ

Dans cette étude, nous avons successivement analysé :

- l'influence du rapport PDMS libre/ PDMS modifié noté R (où la quantité de PDMS libre et modifié ont été variée simultanément).
- l'influence de la fraction du PDMS libre pour un taux fixe de PDMS modifié.

3.3.1. Influence sur le couple et la conversion

Différentes informations sur le déroulement de la réaction (figure 5.9), peuvent être tirées à partir de l'évolution du couple en fonction du rapport R. Dans un premier temps, le pourcentage de la phase dispersée (PDMS libre+modifié) a été fixé à 5 w%, le rapport R variant entre 9 et 0.25. Puis, le pourcentage du PDMS modifié a été fixé à 4 w%, le taux de PDMS libre varie entre 1 et 16 w% (tableau 5.1).

Comme le montre la figure 5.9 (a) et (b), pour tous les rapports R, un maximum est observé au bout de 4 et 5 minutes après l'injection du catalyseur. Au-delà de ce maximum, le couple se stabilise à une valeur plus ou moins élevée qui dépend de la valeur de R. On peut remarquer que lorsque la quantité de PDMS libre augmente, le couple diminue, puis se stabilise à un niveau proche de la ligne de base (pour 10 et 16 w% de PDMS libre).

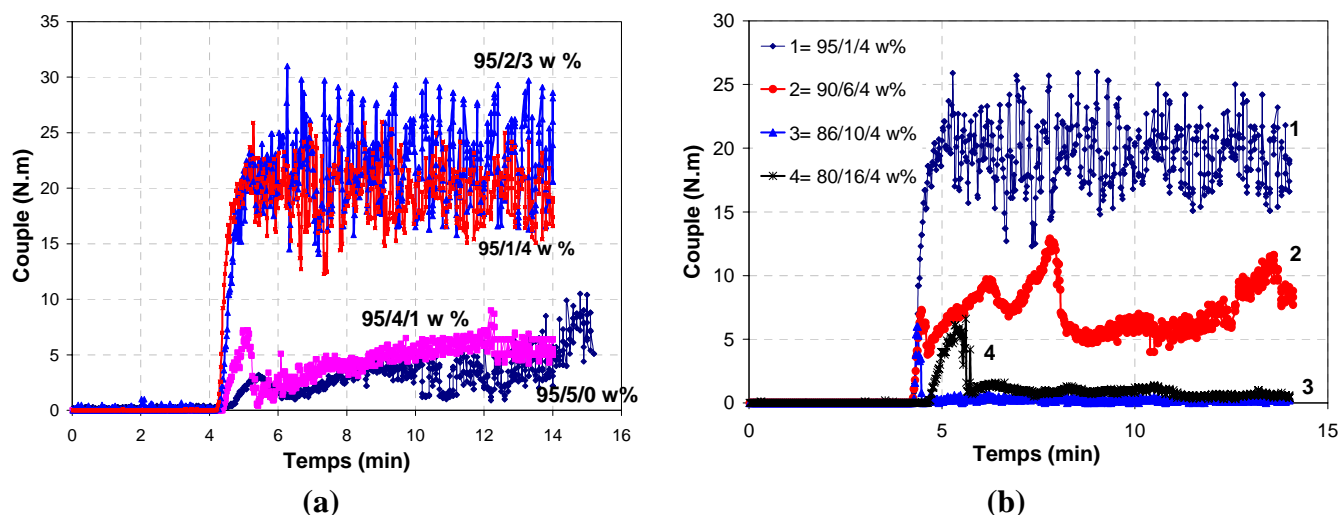


Figure 5.9 : Evolution du couple en fonction du temps : (a) pour différents rapports R de PDMS libre/PDMS modifié et (b) pour différents taux de PDMS libre dans le milieu.

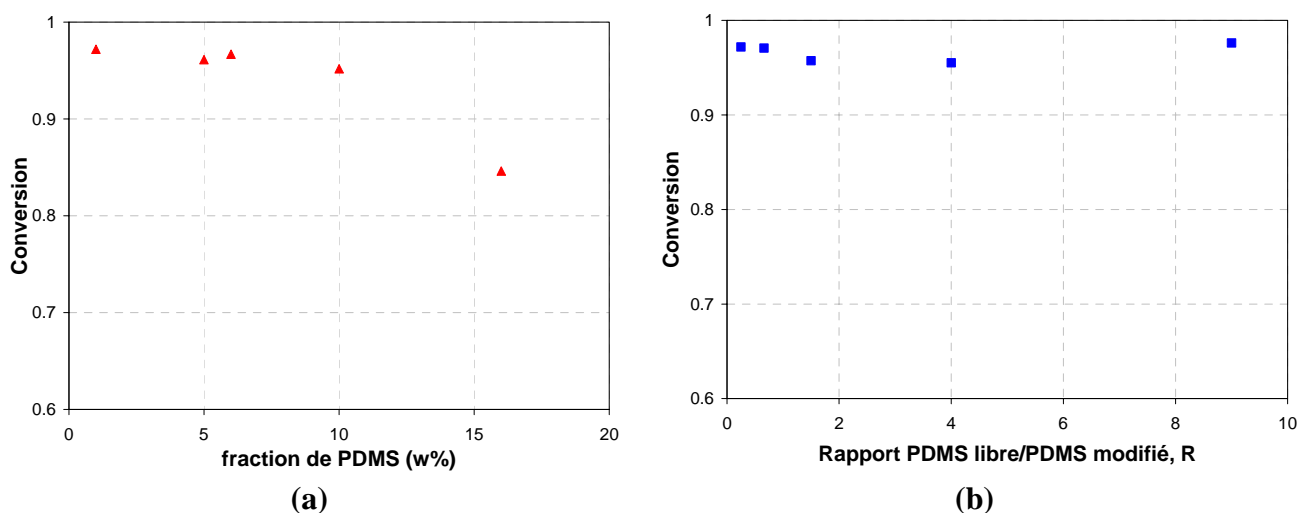


Figure 5.10 : Evolution de la conversion en fonction du taux de PDMS libre (a) et du rapport R (b) : (▲) PDMS modifié = 4 w% ; (■) (PDMS libre+modifié) = 5 w%, R variant entre 0.25 et 9.

La quantité de PDMS libre a également un effet sur la cinétique de la polymérisation et sur la conversion : un pourcentage de PDMS libre élevé (figure 5.9) se traduit par un retard de la polymérisation d'environ 30 secondes. De plus, la figure 5.10 montre que si la conversion ne varie pas beaucoup en fonction de R pour les mélanges 95/5 w%, l'augmentation de la quantité de PDMS libre dans le milieu conduit à une diminution de la conversion (la conversion passe de 97 % à 85 % pour un taux de PDMS allant de 1 w% à 16 w%). Ces résultats (figure 5.9 et 5.10) peuvent être attribués aux effets de dilution du PDMS. Le même phénomène a été rapporté par Saha [211] qui a étudié les mélanges de polychlorure de vinyle (PVC)/polychloroprène (PCP).

3.3.2. Influence sur la morphologie

Influence du rapport PDMS libre/PDMS modifié

Les images de la figure 5.11 (a et b) présentent deux mélanges observés au MEB pour deux grossissements différents ($\times 3500$ et $\times 5000$) et mettent en évidence des différences de morphologie selon le rapport R utilisé.

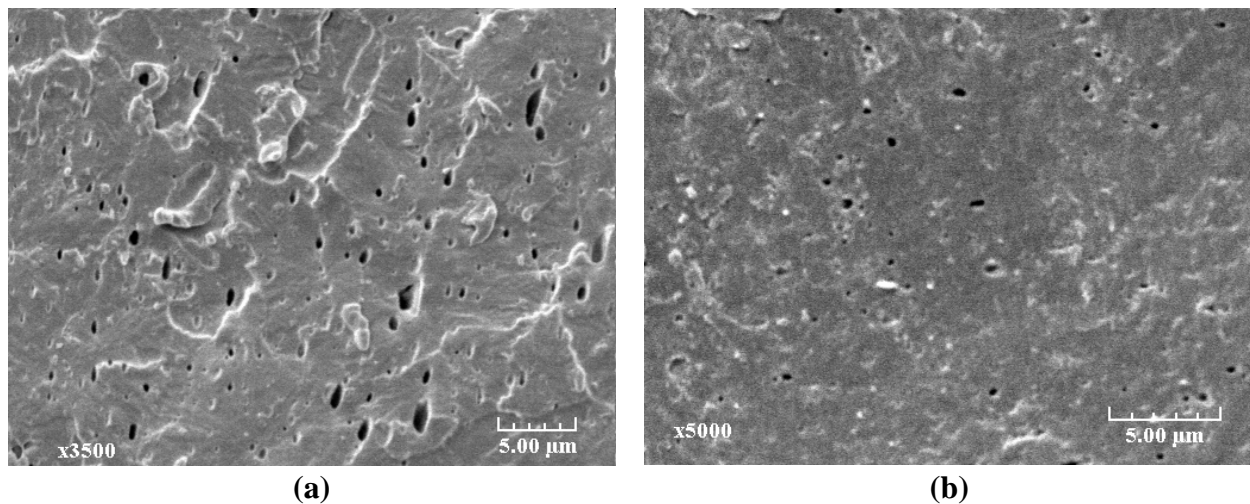


Figure 5.11 : Evolution morphologique des mélanges 95/5 (LL/(PDMS libre+modifié)) en fonction du rapport R, (a) $R=9$, (b) $R=0.25$.

Ces images montrent par exemple que l'échantillon 95/1/4 w% ($R=0.25$, figure 5.11 (b)) est caractérisé par une dispersion fine et homogène alors que l'échantillon 95/4.5/0.5 w% ($R=9$, figure 5.11 (a)) correspond à une dispersion plus hétérogène. L'analyse d'images permet de quantifier ces différences de morphologie.

La détermination de la distribution en nombre des diamètres des particules, pour chaque mélange, met en évidence des distributions différentes (figure 5.12 (a)). Pour un rapport de 0.25, la distribution des tailles des particules est étroite et relativement homogène. Elle est caractérisée par très peu de particules de diamètre supérieur à 200 nm et par une population assez homogène (80 % des particules ont un diamètre inférieur à 200 nm). Plus R augmente, plus la distribution devient hétérogène et large avec une majorité de diamètre de particules supérieure à 0.4 μm pour un rapport égal à 9. La même observation a été rapportée par Wilkinson *et al* [212] pour des mélanges à base de polypropylène (PP)/PA6/SEBS-*g*-MA et en faisant varier le rapport de PA6/ SEBS-*g*-MA.

L'augmentation du rapport R entre 0.25 et 9 a deux effets :

- i/ la fraction de PDMS libre augmente, entraînant une augmentation de la probabilité de coalescence [213],
- ii/ simultanément la quantité des copolymères PDMS-*b*-PA12 décroît suite à la diminution du taux du PDMS modifié, provoquant une réduction de l'efficacité de la compatibilisation.

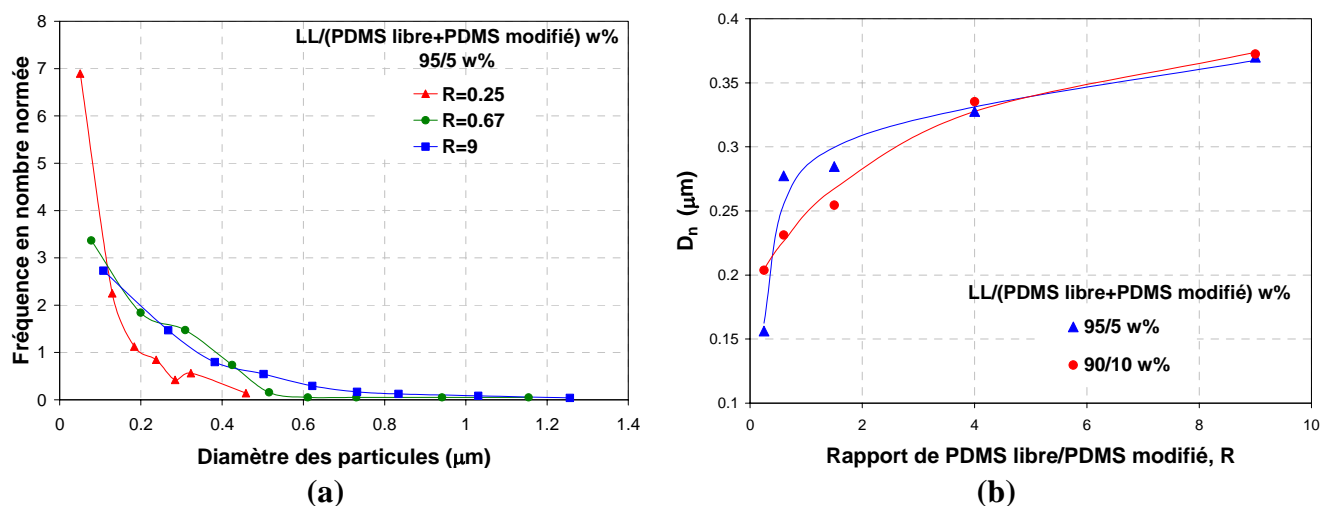


Figure 5.12 : Evolution de la distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres (a) ; Diamètre moyen en nombre de la phase dispersée en fonction du rapport R (b).

La figure 5.12 (b) présente le diamètre moyen des particules en fonction du rapport R. Ces courbes montrent que plus la quantité du PDMS modifié diminue, plus le diamètre moyen des particules est important. Ce diamètre moyen en nombre reflète l'efficacité du compatibilisant et l'importance de la formation *in situ* du copolymère à l'interface des deux phases. Des résultats similaires sont obtenus pour des mélanges 90/10 pour des rapports variant entre 0.25 et 9 (figure 5.12 (b)).

Influence de la fraction de PDMS libre

Pour mettre en évidence l'effet de la fraction du PDMS libre sur la morphologie, plusieurs échantillons ont été synthétisés en fixant le pourcentage du PDMS modifié à 4 w% et en faisant varier le taux de PDMS libre entre 1 et 16 w%. Les images de la figure 5.13 (a, b et c) présentent différents mélanges observés au MEB pour un même grossissement ($\times 5000$) et mettent en évidence des différences de morphologie pour des taux de PDMS libre respectivement égaux à 1, 6 et 16 w%.

En étudiant les morphologies des mélanges de polymères avec différentes fractions de PDMS libre, on remarque que celles-ci passent par plusieurs stades pour un taux de PDMS modifié donné :

- i/ pour de très faibles fractions de PDMS (1 w%), la morphologie est de type matrice/phase dispersée avec des tailles de particules très fines et une distribution homogène (figure 5.13 (a) et (d)),
- ii/ à des fractions plus élevées, la phase dispersée commence à évoluer d'un état nodulaire homogène vers des structures avec des tailles de particules de plus en plus grossières (figures 5.13 (b) et (c)) et des distributions de diamètre larges et hétérogènes (figure 5.13 (d)). A ce stade, sous l'effet de la coalescence et de la déformation, les nodules peuvent prendre une forme ellipsoïdale pour conduire, pour des taux de phase dispersée très élevés, à une structure co-continue. D'après la relation de Wu [47], l'augmentation de la fraction de la phase dispersée entraîne une diminution de la distance interparticulaire. Une distance faible entre les nodules favorise la probabilité de coalescence des particules [60, 85, 213].

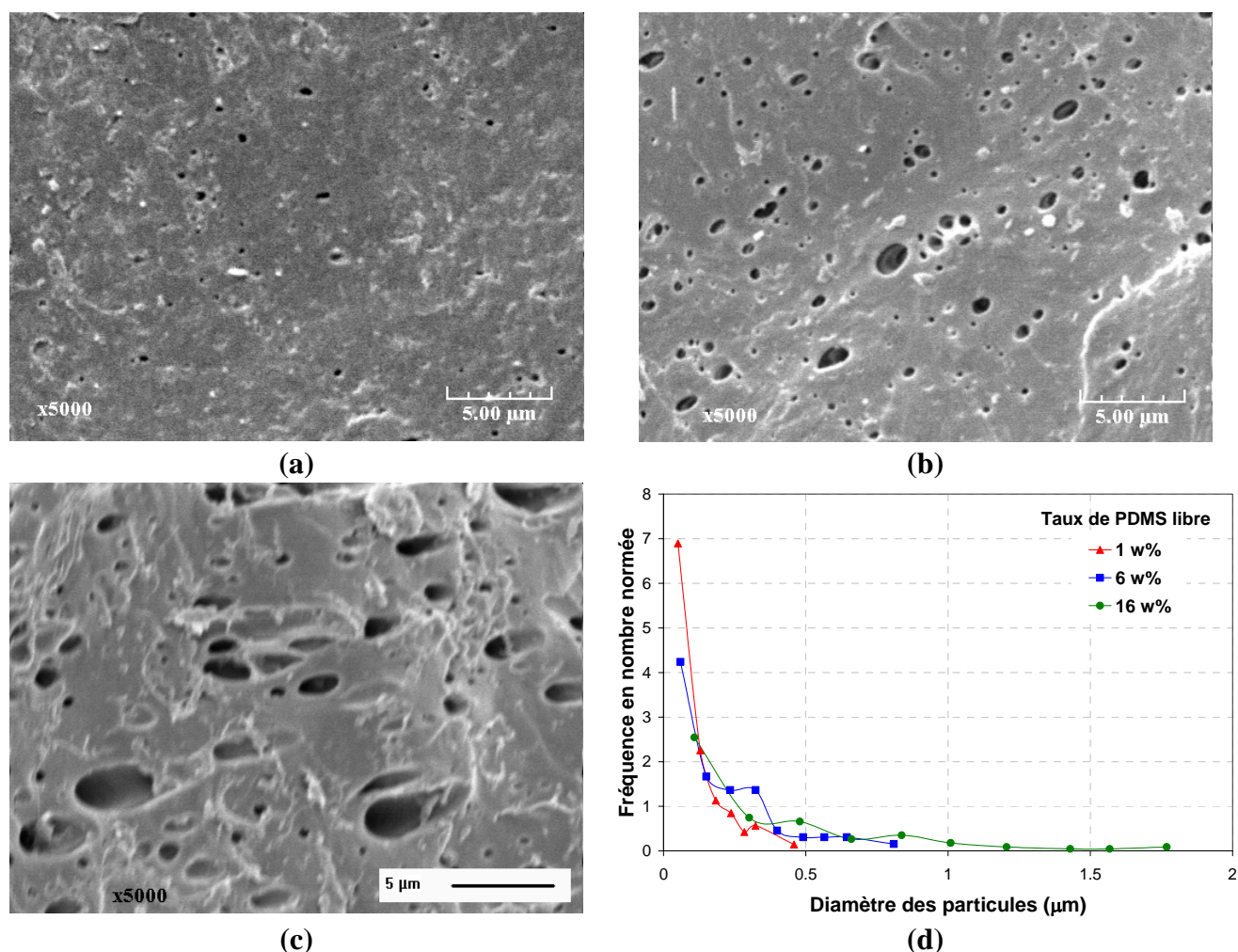


Figure 5.13 : Evolution morphologique des mélanges (LL/PDMS libre/ PDMS modifié) en fonction du taux de PDMS libre, (a) 1 w%, (b) 6 w% et (c) 16w% ; (d) Evolution de la distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres.

Pour des faibles fractions de phase dispersée, une taille minimale du diamètre moyen en nombre peut être atteinte [8, 25, 30], la dispersion obtenue est alors peu sensible à la coalescence. Le diamètre moyen en nombre passe de 150 nm à 470 nm pour des taux de PDMS libre respectivement égaux à 1 et 16 w% (figure 5.14).

Les mêmes résultats sont obtenus pour des mélanges contenant 2 w% de PDMS modifié avec une fraction de PDMS libre variant entre 3 et 10 w%. Il faut noter que pour la même fraction de PDMS libre (figure 5.14), le diamètre moyen en nombre diminue avec l'augmentation du taux du PDMS modifié de 2 à 4 w%. Cette observation vient confirmer les résultats obtenus au paragraphe 3.2.

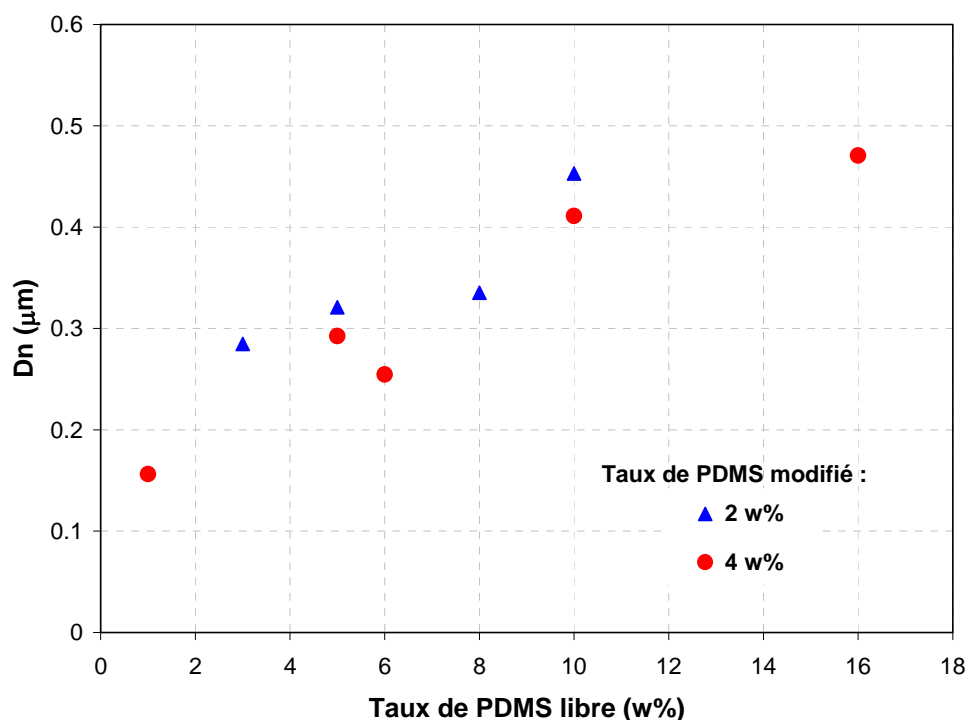


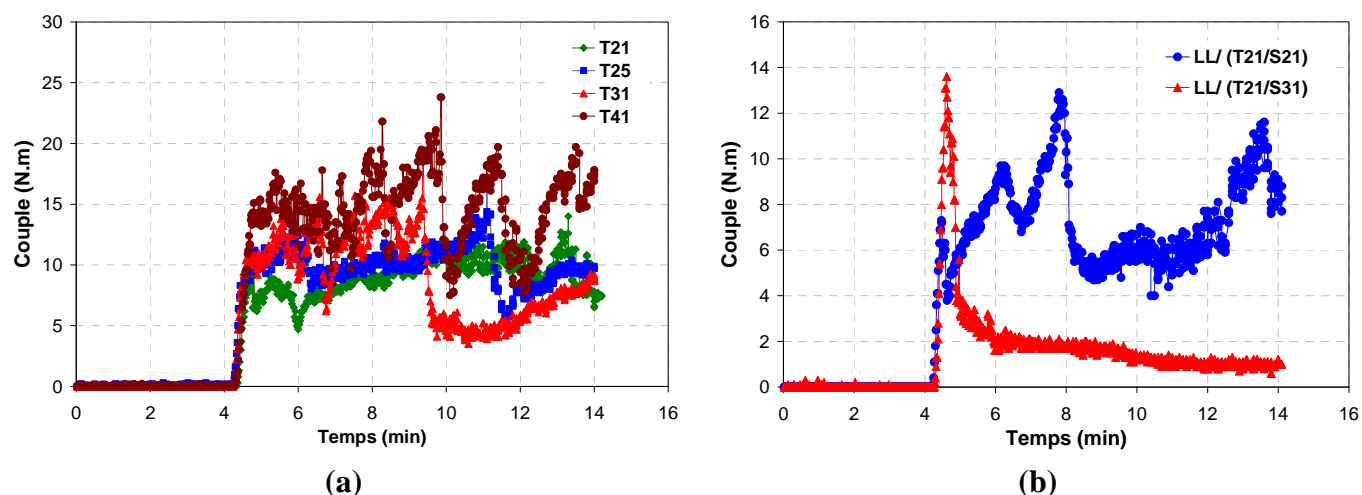
Figure 5.14 : Evolution du diamètre moyen en nombre des particules pour différents taux de PDMS libre.

3.4. INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DES PDMS LIBRE ET MODIFIÉ

Après avoir montré l'influence d'un ajout d'élastomère dans la matrice de PA12 et l'effet du rapport R sur la morphologie des mélanges formés, l'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'influence des masses molaires des PDMS libre et modifié sur les caractéristiques des mélanges pour un rapport R donné. A cette fin, des mélanges contenant 90 % de lauryllactame et 10 % de phase dispersée (PDMS libre + PDMS modifié) ont été sélectionnés.

3.4.1. Influence sur le couple

La figure 5.15 (a) montre que l'évolution du couple est la même quelle que soit la masse molaire de PDMS libre. En revanche, une plus grande différence est observée lorsque des masses molaires différentes de PDMS modifié sont utilisées (S21 et S31 de masse molaire égale à 3800 et 17000 g/mole respectivement). Plus la masse molaire du PDMS modifié augmente, plus le niveau du couple est faible. Pour un même pourcentage massique (4 w%), la diminution de la masse molaire du PDMS modifié entraîne une augmentation du nombre de sites actifs et par conséquent une augmentation de la production des copolymères PA-*b*-PDMS [203, 204].



T21, T25, T31 et T41 sont les PDMS libres de masses molaires respectivement égales à 6000, 17000, 28000 et 62700 g/mole. S21, S31 sont les PDMS modifiés de masses molaires respectivement égales à 3800 et 17000 g/mole.

Figure 5.15 : Evolution du couple en fonction du temps pour différentes masses molaires de PDMS libre (a) pour un mélange 90/4/6 w% et pour deux masses molaires différentes de PDMS modifié (b) pour un mélange 90/6/4 w%.

3.4.2. Influence sur la morphologie

Les images de la figure 5.16 présentent la morphologie des mélanges réalisés en variant la masse molaire du PDMS libre entre 6000 et 62700 g/mol, et en utilisant deux masses molaires différentes de PDMS modifié, respectivement égales à 3800 (a, b, c et d) et 17000 g/mole (a', b', c' et d').

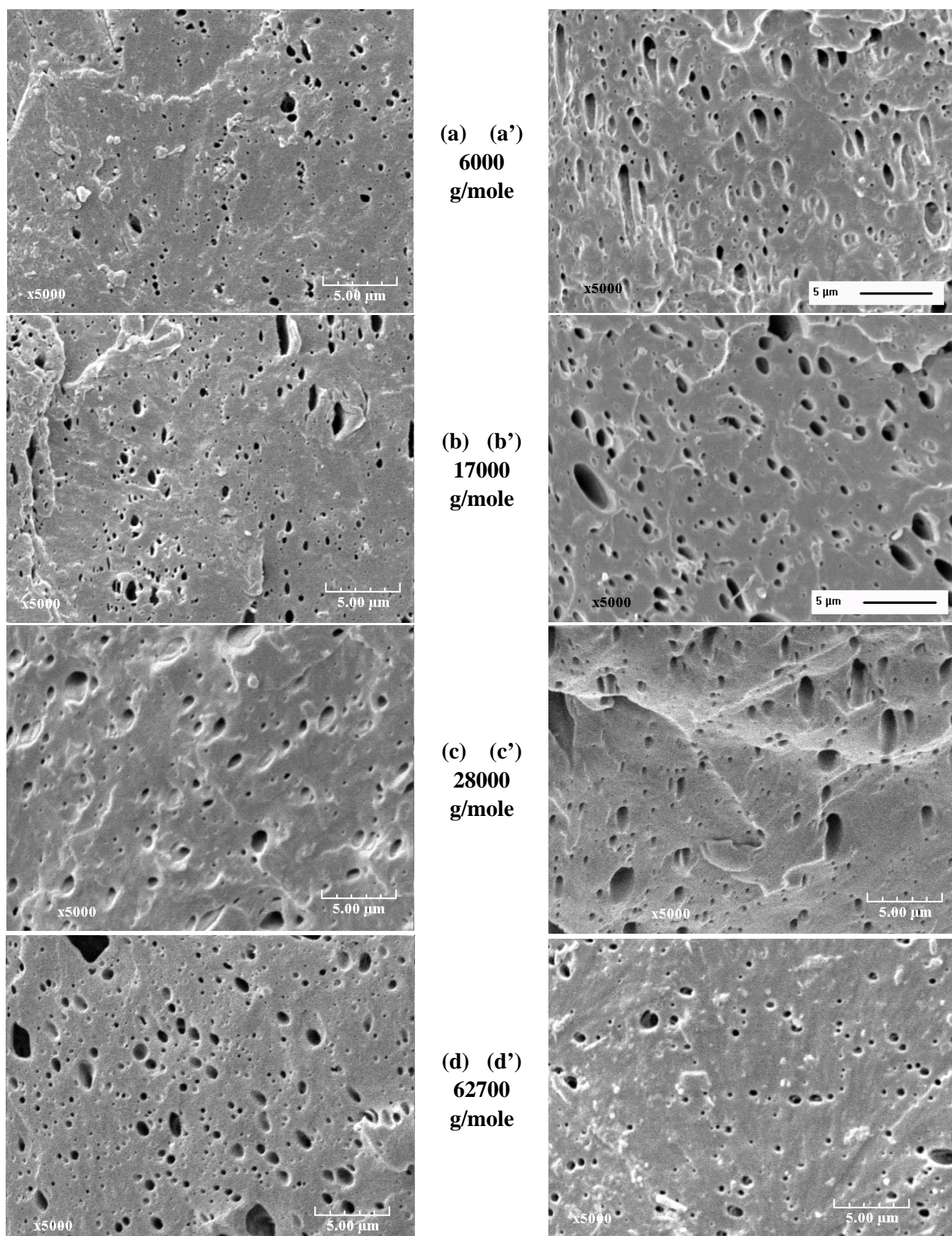


Figure 5.16 : Evolution morphologique des mélanges 90/4/6 w% pour différentes masses molaires du PDMS libre (6000, 17000, 28000 et 62700 g/mol) et pour une masse molaire de PDMS modifié égale à : 3800 g/mole (a, b, c et d) et 17000 g/mole (a', b', c' et d').

L'analyse d'images montre que, pour une masse molaire donnée de PDMS modifié ($S21 = 3800$ g/mole), le diamètre moyen, D_n , des particules augmente avec l'augmentation de la masse molaire du PDMS libre (figure 5.17- lignes continues) et ceci pour différents rapports R . La même observation a été rapportée par Yokoyama et Ricco [214] et par D'orazio *et al* [215] pour des mélanges à base de polypropylène (PP)/éthylène propylène (EPR) en variant la masse molaire de la phase dispersée.

En revanche, pour ces mêmes rapports R , l'utilisation d'un PDMS modifié de masse molaire plus élevée ($S31 = 17000$ g/mole) permet d'obtenir des D_n qui diminuent avec l'augmentation de la masse molaire du PDMS libre (figure 5.17- lignes discontinues). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Gonzalez-montiel *et al* [75] et Cassagnau *et al* [216] qui ont expliqué ce phénomène par le fait que plus la masse molaire de la phase dispersée augmente, meilleur est le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice et par conséquent meilleure est la dispersion.

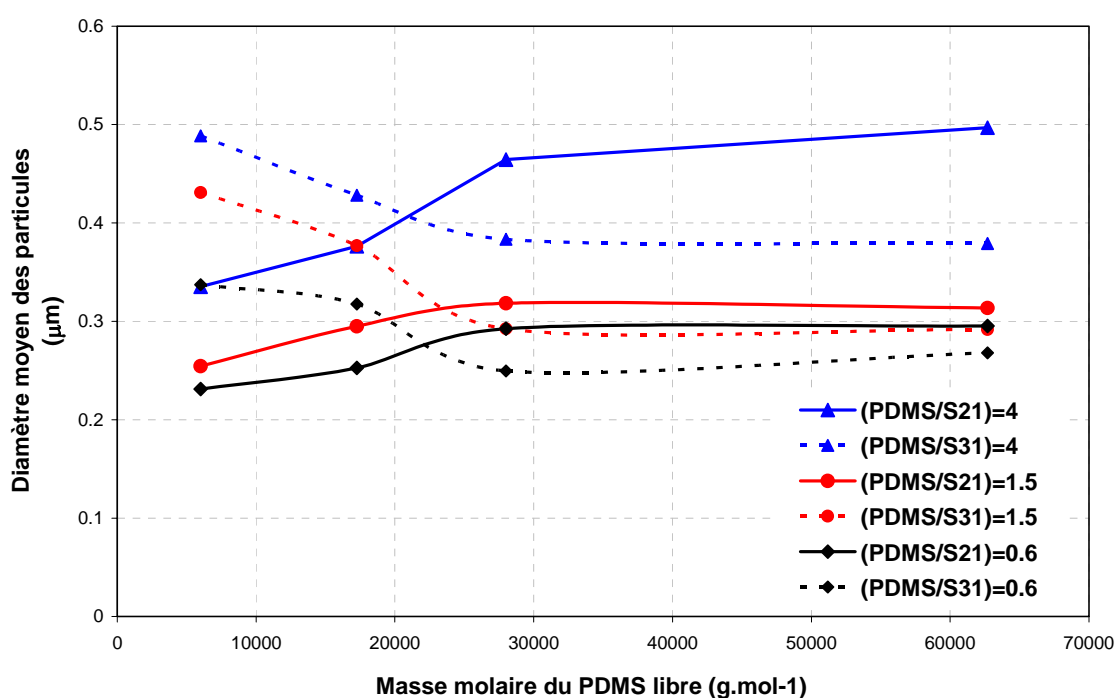


Figure 5.17 : Evolution du diamètre moyen en nombre de la phase dispersée en fonction de la masse molaire du PDMS libre pour différents rapports R .

Ligne continue, PDMS modifié de faible masse molaire ($S21=3800$ g/mole) et ligne discontinue, PDMS modifié de masse molaire élevée ($S31=17000$ g/mole).

La figure 5.17 montre qu'un PDMS modifié de faible masse molaire, $S21$, a un meilleur pouvoir compatibilisant qu'un PDMS modifié de masse molaire plus élevée, $S31$, pour une masse molaire de PDMS libre inférieure à 10000 g/mole. Au-delà de cette masse, la tendance est inversée, l'utilisation de $S31$ permet d'avoir des D_n plus petits. Plusieurs auteurs ont montré que la morphologie des mélanges est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée, à taux de compatibilisant dans le milieu égal [217-219]. Ces constatations peuvent s'expliquer par le meilleur ancrage des longues branches dans chacune des phases par enchevêtrement et de la diminution de la tension interfaciale. Cependant, des

constatations contradictoires ont également été faites pour les mélanges PP/PS 70/30. Il a été ainsi trouvé qu'un copolymère tribloc SEBS de faible masse molaire a un meilleur effet sur la morphologie et les propriétés mécaniques qu'un SEBS de masse molaire élevée [220].

Ces résultats plutôt contradictoires montrent la complexité de ces mélanges de polymères pour lesquels la morphologie est fortement affectée par de nombreux paramètres (structure du copolymère, masse molaire des composants, nature des interactions interfaciales, composition...). Comme il a été montré au chapitre 1, il existe une relation donnant le diamètre final des particules de phase dispersée en fonction du rapport des viscosités de la matrice et de la phase dispersée. On peut penser qu'il existe une masse molaire critique ou bien un rapport critique entre la masse molaire du PDMS libre et celle du PDMS modifié. Par ailleurs, les expériences faites par Park *et al* [217] montrent que la variation de la masse molaire moyenne (M_n) du polystyrène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (MPS) a une grande influence sur la compatibilisation des mélanges de polyamide 6 et du polystyrène (115000 g/mole). De ce fait, l'augmentation de la masse molaire entre 15000 et 125000 g/mole du MPS, entraîne une forte diminution du diamètre moyen des particules. Si le rapport de la masse molaire moyenne des deux polymères (PS/MPS) augmente de 0.9 à 7.5, une augmentation du diamètre moyen est observée.

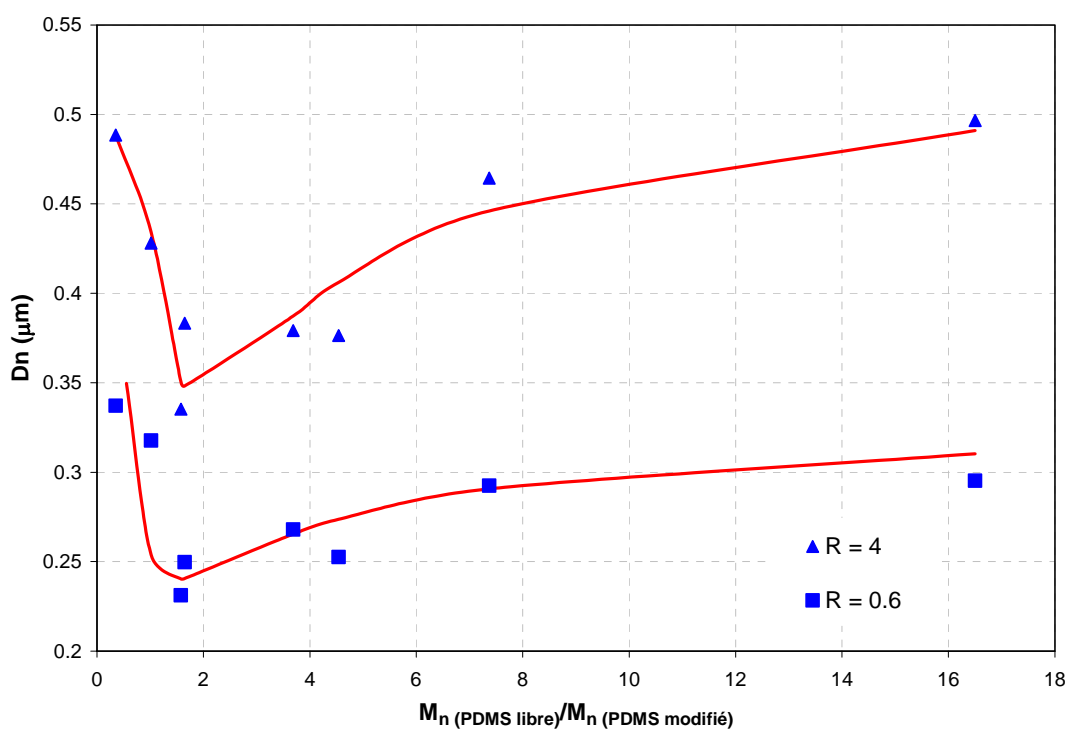


Figure 5.18 : Evolution du diamètre moyen en nombre en fonction du rapport de la masse molaire du PDMS libre et modifié.

En se basant sur ces observations, le diamètre moyen des particules en fonction du rapport de la masse molaire de PDMS libre et modifié a été tracé sur la figure 5.18. Il semble que D_n chute considérablement avec le rapport M_n (PDMS libre) / M_n (PDMS modifié) pour atteindre

un minimum entre 1 et 2 puis tend à augmenter progressivement avec ce rapport des masses molaires.

En plus de tous les facteurs à contrôler pour parvenir à une compatibilisation efficace, le choix du PDMS modifié devra donc prendre en compte la masse molaire de la phase à disperser pour obtenir une réduction de la taille moyenne des particules et une distribution fine.

3.5. CONCLUSION

Cette étude permet de mettre en évidence :

- qu'une vitesse d'agitation minimale est nécessaire pour permettre d'obtenir une bonne dispersion de la phase dispersée et une conversion élevée.
- que la compatibilisation *in situ* par le copolymère PA-*b*-PDMS améliore nettement l'état de la dispersion.
- que le diamètre moyen des particules diminue fortement avec le rapport PDMS libre/ PDMS modifié.
- que pour obtenir une dispersion fine et homogène, il ne faut pas dépasser un certain pourcentage de PDMS libre (environ 10 w%) tout en gardant un rapport entre PDMS libre/PDMS modifié inférieur à 1.5.
- que la morphologie dépend de la masse molaire du PDMS libre et de celle du PDMS modifié.
- et qu'il existe une valeur critique du rapport $M_n(\text{PDMS libre}) / M_n(\text{PDMS modifié})$ au-delà de laquelle la distribution des tailles des particules devient large.

Pour parvenir à une compatibilisation efficace, à une vitesse d'agitation donnée, le choix du PDMS modifié doit donc prendre en compte la masse molaire et la quantité de PDMS libre.

4. PROPRIETES DES MELANGES

L'objectif de cette partie de l'étude vise à mettre en évidence l'effet du compatibilisant et de la phase dispersée sur les propriétés thermomécaniques et mécaniques des mélanges.

4.1. ANALYSE THERMOMECHANIQUE DYNAMIQUE (DMTA)

Le comportement thermomécanique des mélanges de polymères, 90-X/10/X, synthétisés avec différents pourcentages de PDMS modifié, X, est présenté sur la figure 5.19 pour des températures comprises entre -150° et 170°C et à une fréquence de 10 Hz.

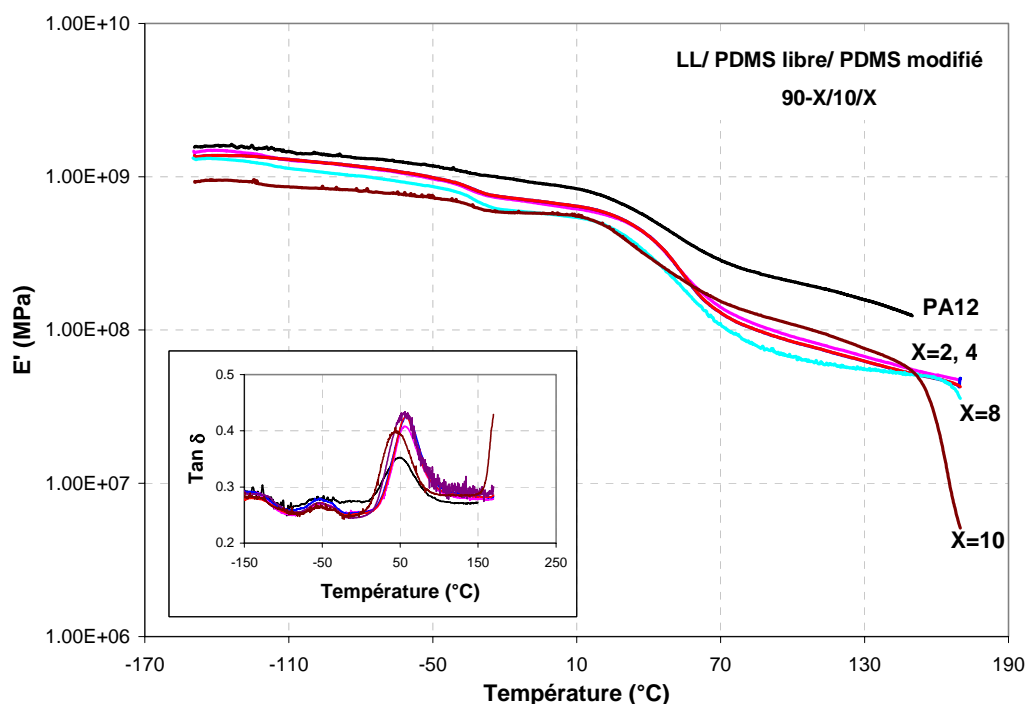


Figure 5.19: Evolution du module d'élasticité E' et du $\tan \delta$ en fonction de la température à différents taux du PDMS modifié.

Le comportement des échantillons est caractérisé par trois processus de relaxation. Pour chaque échantillon, nous distinguons entre -80° et -30°C la transition β du PA12 et la fusion de la phase PDMS. La transition vitreuse de PA12 est bien visible entre 30° et 60°C . Elle s'accompagne d'une baisse d'environ une décade du module d'élasticité. Les variations de la température de transition vitreuse entre le PA12 pur et les mélanges peuvent être dues, soit à la présence de molécules d'eau, soit à celle du PDMS qui peuvent jouer le rôle de plastifiant [209]. L'augmentation finale du signal de $\tan \delta$ (baisse du module E') correspond à la fusion des parties cristallines du PA12.

4.2. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Les courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des mélanges sont données sur les figures 5.20 à 5.22. Les caractéristiques de cristallisation et de fusion correspondantes sont regroupées dans le tableau 5.2.

| Echantillon | Chauffage | | | | | | Refroidissement | | | |
|--|--|-------------------------------------|---------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| | Paramètres de cristallisation et de fusion | | | | | | | | | |
| | Segment souple | | | | Segment rigide | | Segment souple | | Segment rigide | |
| | T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^c | T_f (°C) | ΔH_f (J/g) ^c | T_f (°C) | ΔH_f (J/g) ^d | T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^c | T_c (°C) | $-\Delta H_c$ (J/g) ^d |
| PA12 | – | – | – | – | 183 | 25.2 | – | – | 151 | 29 |
| PDMS ^{a)} | –93 | 5.53 | –46 | 18.6 | – | – | –89 | 27.5 | – | – |
| | | | –31 | 23 | | | | | | |
| LL/PDMS libre/PDMS modifié^{b)} | | | | | | | | | | |
| 90-X/10/X | Quantité de PDMS modifié (X) | | | | | | | | | |
| X=2 | – | – | –36 | 2.2 | 180 | 19.3 | –73 | 1 | 155 | 30 |
| X=4 | – | – | –36 | 2 | 180 | 20.4 | –73 | 0.8 | 154 | 31 |
| X=6 | – | – | –38 | 3.68 | 179 | 22.3 | –77 | 1.05 | 153 | 31 |
| X=8 | – | – | –38.5 | 4.8 | 172 | 17.5 | –74 | 2 | 146 | 28 |
| X=10 | –77 | 20.9 | –39.5 | 24 | 172 | 22 | –75 | 21 | 146 | 24 |
| LL/Y/4 | Quantité de PDMS libre (Y) | | | | | | | | | |
| Y=1 | – | – | – | – | 184 | 22 | – | – | 159 | 24 |
| Y=6 | – | – | –35 | 1.15 | 184 | 26.1 | – | – | 157 | 35.7 |
| Y=10 | – | – | –36 | 2 | 180 | 20.4 | –73 | 0.8 | 154 | 31 |
| Y=16 | – | – | –35.5 | 12.45 | 175 | 30 | –71 | 7.9 | 153 | 45.6 |
| LL/Y/2 | | | | | | | | | | |
| Y=3 | – | – | –33 | 0.4 | 183 | 27 | – | – | 158 | 52.8 |
| Y=8 | – | – | –35 | 2 | 181 | 29 | – | – | 157 | 46 |
| Y=10 | – | – | –36 | 2.2 | 180 | 19.3 | –73 | 1 | 155 | 30 |
| LL/Y/X | Rapport PDMS libre/PDMS modifié (Y/X) | | | | | | | | | |
| Y/X=4/1 | – | – | –33 | 4.1 | 190 | 36 | – | – | 162 | 58 |
| Y/X=3/2 | – | – | –33 | 0.4 | 184 | 27 | – | – | 158 | 52.8 |
| Y/X=2/3 | – | – | –32 | 0.35 | 184 | 21 | – | – | 162 | 46 |
| Y/X=1/4 | – | – | – | – | 184 | 22 | – | – | 159 | 24 |
| 90/8/2 | Masse molaire du PDMS libre | | | | | | | | | |
| 6000 g/mole | – | – | –35 | 2 | 181 | 29 | – | – | 157 | 46 |
| 17000 g/mole | – | – | –35 | 1.85 | 181 | 31 | – | – | 158 | 46.5 |
| 28000 g/mole | – | – | –34 | 2.5 | 183 | 27.5 | – | – | 159 | 44 |
| 62700 g/mole | – | – | –34 | 3 | 182 | 32 | – | – | 158 | 48 |

a) PDMS $\overline{M}_n = 6000 \text{ g.mol}^{-1}$; b) pourcentage en poids des constituants ; c) des segments souples, PDMS, dans les mélanges ; d) des segments rigides, PA12, dans les mélanges

Tableau 5.2: Caractéristiques thermiques des mélanges PA12/PDMS par DSC.

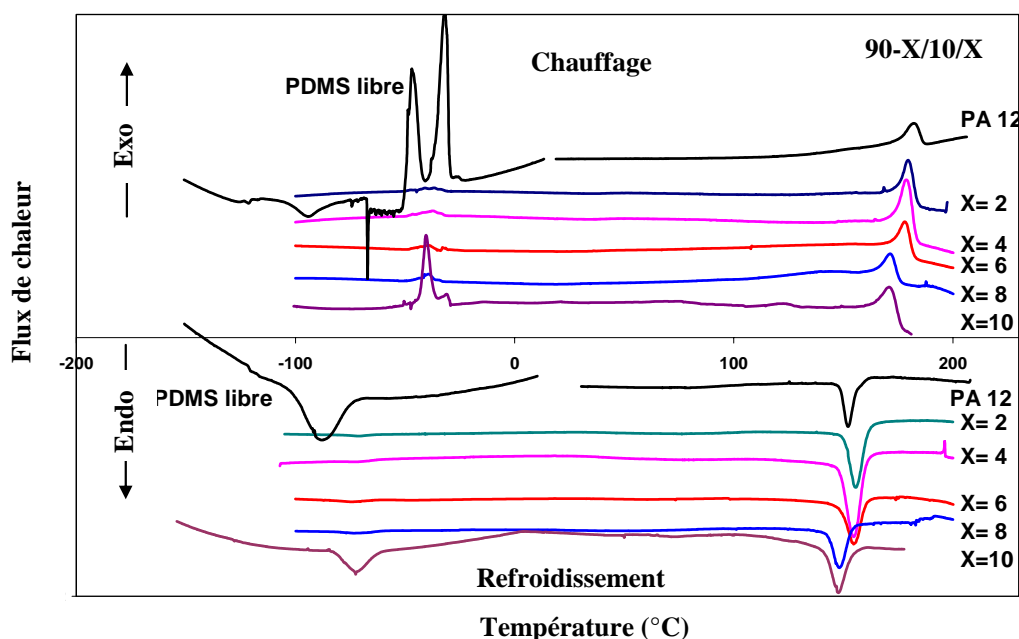
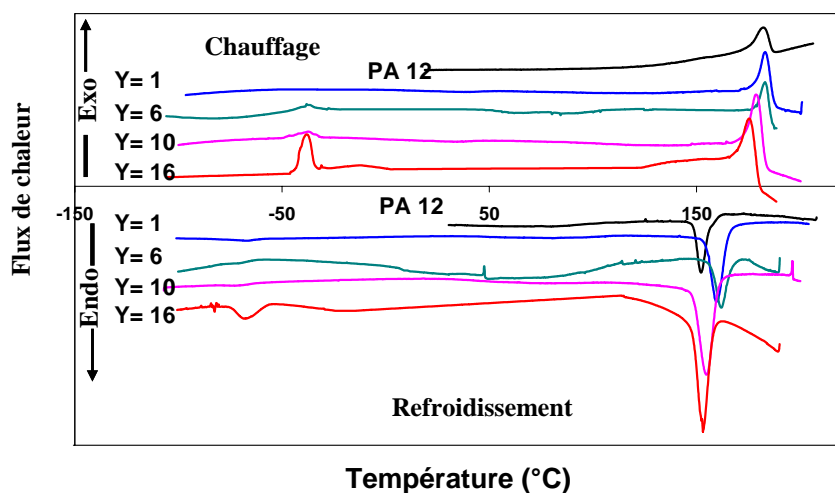


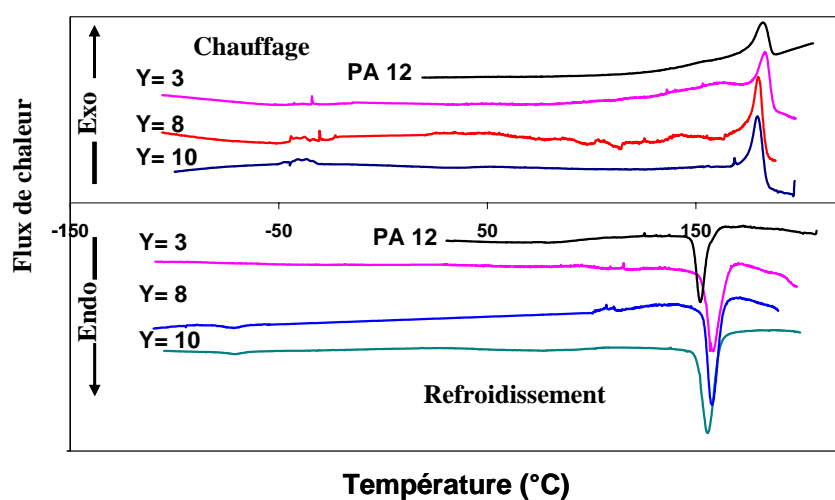
Figure 5.20: Courbes de DSC des mélanges PA12/PDMS avec différents taux de PDMS modifié.

On remarque sur la figure 5.20 que les mélanges synthétisés présentent un seul pic de fusion de la phase PDMS, à une température située entre les deux pics de fusion du PDMS pur (-46 et -31 °C-tableau 5.2). Cette température de fusion, T_f , dépend de la fraction de PDMS modifié présente dans les mélanges. En effet, plus la quantité du PDMS modifié augmente, plus la température de fusion du PDMS augmente. On peut noter également que l'enthalpie de fusion, ΔH_f , du PDMS dans le mélange suit la même tendance que T_f (tableau 5.2). Parallèlement à cette augmentation de l'organisation de la phase souple, on observe une diminution de la température de fusion de la phase rigide polyamide. De plus, les enthalpies associées à ces pics de fusion diminuent également.

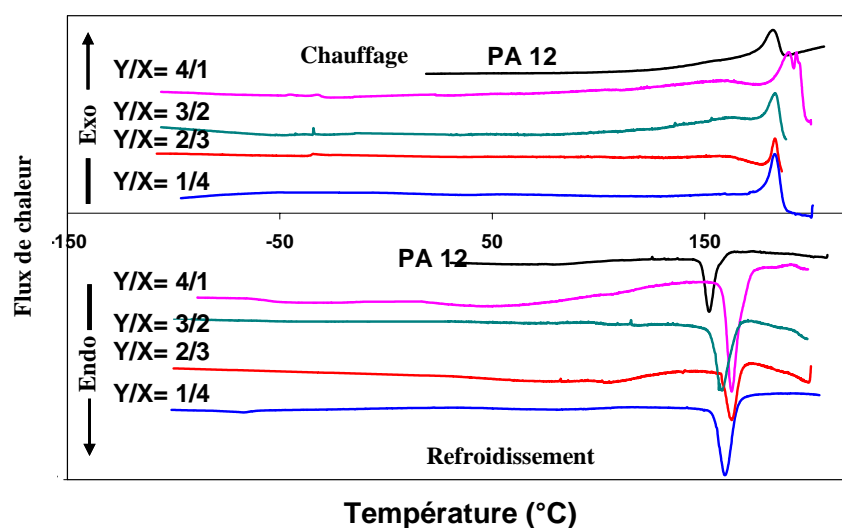
Durant le cycle de refroidissement, tous les mélanges présentent des pics de cristallisation du PA 12 compris entre 140 et 155 °C. On peut remarquer que pour taux de PDMS modifié inférieur ou égal à 6 w%, la température de cristallisation, T_c , ainsi que l'enthalpie de cristallisation du PA12, ΔH_c , sont légèrement supérieures à celles du PA12 pur. Cette augmentation peut être attribuée à une augmentation de la perfection des cristallites. Cette explication est en bon accord avec les observations faites par Dell'Ebra *et al* [189] pour les mélanges de poly (L,L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone). En revanche au-delà de cette valeur, de 6 w%, la tendance s'inverse (T_c diminue). Ces résultats peuvent être dus, soit à l'augmentation de la mobilité des chaînes en présence de la phase PDMS, soit à la diminution de la conversion (figure 5.6 (b)) et, en conséquence, de la masse molaire du PA12.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.21: Courbes de DSC des mélanges PA12/PDMS : pour différents taux, Y , de PDMS libre et pour un taux de PDMS modifié égal à 4 w% (a) et 2 w% (b) et pour différents rapports, Y/X , de PDMS libre et modifié (c).

La figure 5.21 représente l'évolution des courbes de cristallisation et de fusion des mélanges PA12/PDMS en fonction de la proportion des phases PDMS libre et modifié. On peut remarquer que T_f et ΔH_f de la matrice PA12 dépendent de la quantité de PDMS libre présente dans les mélanges : plus cette dernière augmente, plus T_f diminue [104] et ΔH_f augmente (figure 5.21 (a) et (b)). Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout d'une phase élastomère a une influence sur le développement de la morphologie cristalline de la matrice [104, 115-118, 207, 221-223]. Tous ces auteurs s'accordent à penser que les particules d'élastomère peuvent jouer le rôle d'agents nucléants. L'augmentation de la température et de l'enthalpie de cristallisation avec la fraction de PDMS libre (figure 5.21 (a) et (b)) est due à l'augmentation de la cristallinité du PA.

De plus, si T_f de la phase PDMS dans les mélanges est stable, les enthalpies correspondantes augmentent avec la fraction de PDMS. On peut dire que l'évolution de la morphologie a une influence faible mais continue sur l'enthalpie de fusion du PDMS. En effet, l'augmentation de la taille des nodules lors de l'augmentation de la quantité de PDMS, faciliterait la mobilité moléculaire de l'élastomère et augmenterait son taux de cristallinité. D'après ces résultats, on peut dire alors que la phase souple est cristallisable, si et seulement si, sa quantité est suffisamment élevée [221].

Un comportement similaire est obtenu pour les différentes valeurs du rapport PDMS libre/ PDMS modifié (figure 5.21 (c)). Plus ce rapport augmente, plus la quantité de PDMS libre augmente et par conséquent les mêmes effets que précédemment sont observés.

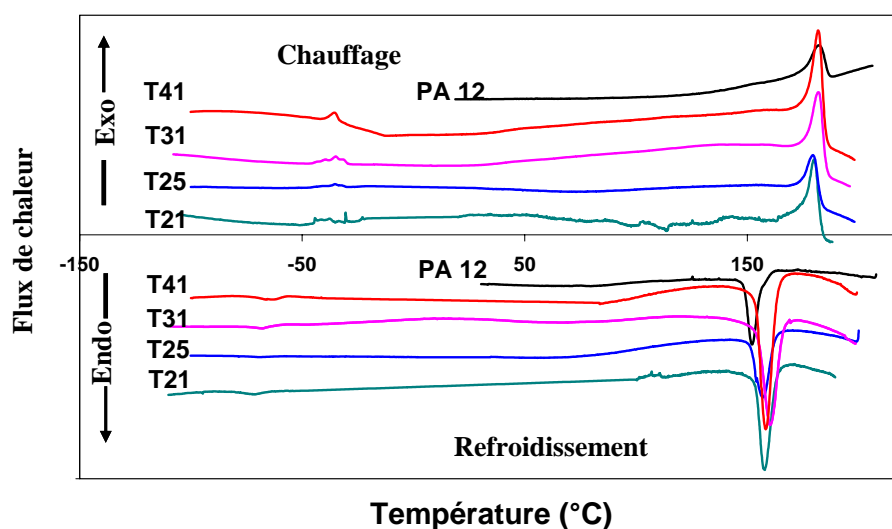


Figure 5.22: Courbes de DSC des mélanges PA12/PDMS libre/PDMS modifié (90/8/2 w%) en fonction de la masse molaire de PDMS libre. (T21, T25, T31 et T41 respectivement égales à 6000, 17000, 28000 et 62700 g/mole).

La figure 5.22 représente l'évolution des courbes de cristallisation et de fusion dans les mélanges PA12/PDMS en fonction de la masse molaire de PDMS. On remarque que l'enthalpie de fusion du PDMS augmente avec la masse molaire ce qui traduit une augmentation du taux de cristallinité.

4.3. PROPRIETES MECANIQUES

En plus des conditions extérieures (humidité, température, vitesse de sollicitation...), les paramètres spécifiques du matériau (morphologie, nature de la phase dispersée, additifs...) peuvent avoir une influence significative sur le comportement mécanique du matériau. L'augmentation de la déformation et de la flexibilité d'un polymère peut être contrôlée par ajout d'une phase élastomère. L'accroissement de la mobilité et de la flexibilité des chaînes de la matrice en présence d'un élastomère est connu pour augmenter la ténacité, diminuer le module d'Young et la dureté. Ces effets sont visibles sur les courbes de la figure 5.23 où des essais de compression ont été réalisés à température ambiante sur des échantillons cylindriques pour différentes vitesses de la traverse (0.1, 1, 10 et 100 mm/min).

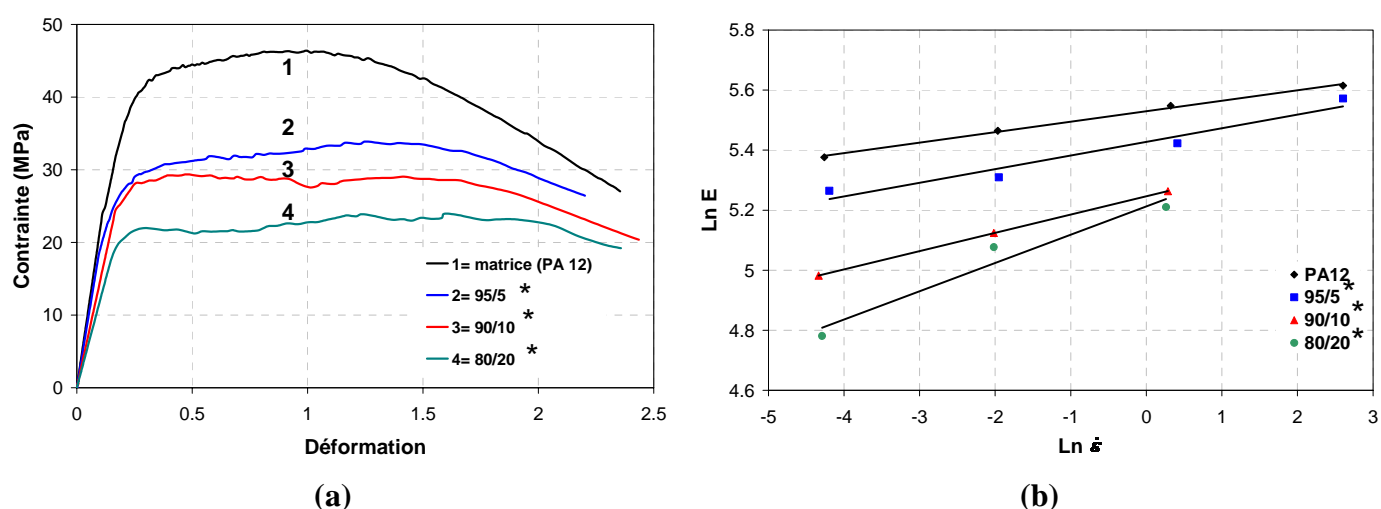


Figure 5.23: (a) Courbes contrainte-déformation de la matrice PA12 avec différents taux de phase dispersée (PDMS libre + modifié); (b) évolution du module d'Young en fonction de la vitesse de sollicitation.

(*LL/phase dispersée, avec 40 % de la phase dispersée est du PDMS modifié et 60 % est du PDMS libre).

La figure 5.23 (a) présente les courbes « contrainte-déformation » caractéristiques des mélanges PA12/PDMS, contenant différentes fractions de PDMS, et obtenues pour une vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$, égal à 0.014 s^{-1} . La contrainte d'écoulement est d'autant plus faible que la fraction massique de la phase dispersée est élevée. Le domaine plastique présente un plateau jusqu'à une déformation, ε , égal à 2 alors que dans le cas de PA12 pur la fin du plateau est obtenue pour $\varepsilon=1.2$.

La figure 5.23 (b) illustre la variation du module élastique pour différentes vitesses de sollicitation. A vitesse de déformation élevée, la capacité de réarrangement des molécules est difficile compte tenu du temps d'application de la sollicitation par rapport au temps de relaxation des chaînes. La réorganisation des macromolécules est défavorisée et leurs enchevêtrements offrent une plus grande résistance à la déformation du matériau d'où une augmentation du module. De plus l'augmentation du pourcentage de la phase dispersée (figure 5.24) provoque une diminution considérable de la contrainte maximale (rigidité) et une augmentation de la déformation à l'écoulement (ductilité). Globalement, l'augmentation du taux d'élastomère dans le mélange améliore la résistance à l'impact (figure 5.24). Cependant, une diminution se produit pour des proportions d'élastomère très élevées,

diminution qui peut être expliquée par l'agrégation consécutive d'une fraction des particules d'élastomère [103]. Ceci est dû aussi en partie à la diminution du module d'Young qui décroît de 45 % pour une vitesse de déformation égale à 0.014 s^{-1} lorsque la concentration du PDMS croît de 0 à 20 w %.

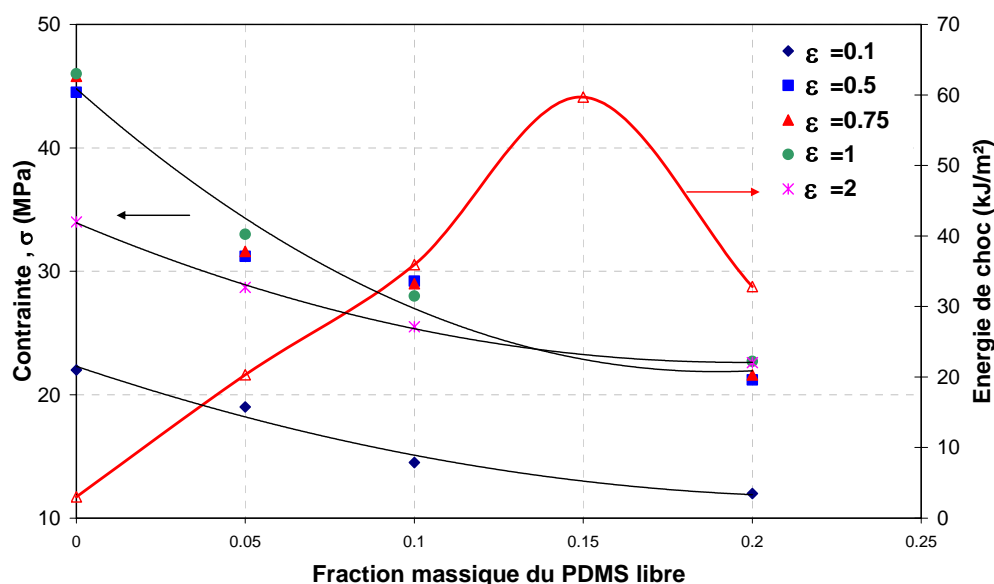


Figure 5.24: Variation de la contrainte en fonction de la fraction de PDMS à différentes déformations (rapport PDMS libre et modifié constant, vitesse de déformation = 0.014 s^{-1}).

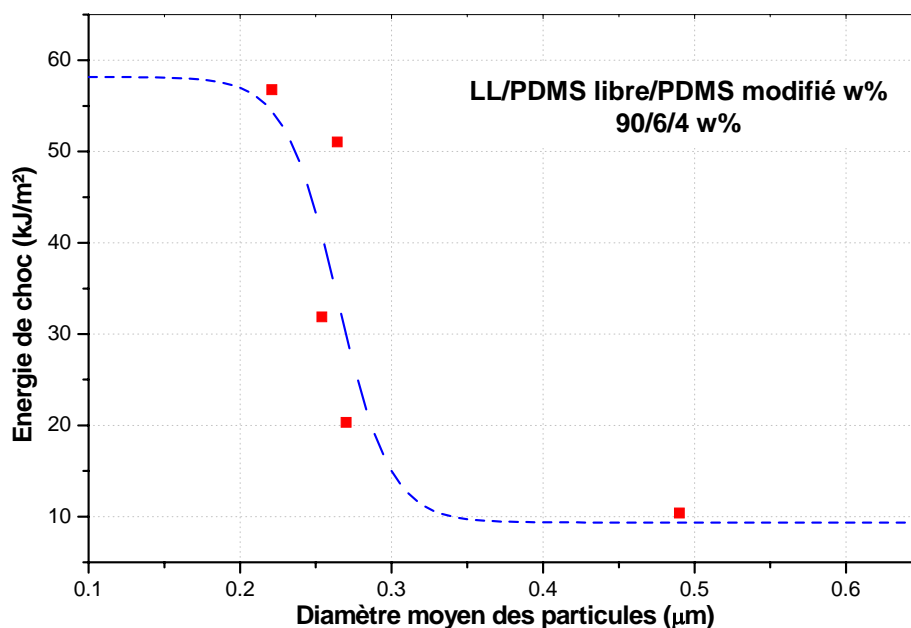


Figure 5.25 : Variation de la résistance au choc avec la taille des particules.

La figure 5.25 montre qu'il existe, pour un taux de PDMS libre et modifié donné, une transition « ductile-fragile » liée à la taille des nodules. Ces nodules doivent avoir un diamètre moyen en nombre inférieur ou égal $0.25 \mu\text{m}$ pour que le matériau acquière une bonne résistance au choc. De nombreux auteurs ont mis en évidence une taille limite pour les nodules dispersés au dessus de laquelle le renforcement devient moins efficace [47, 95, 105-

108]. Ce phénomène est relié à la distance entre les nodules qui doit être inférieure à une certaine valeur critique pour être efficace pour le renforcement au choc.

4.3.1. Influence de la quantité de PDMS modifié

La figure 5.26 présente la variation de la résilience (énergie de choc) des éprouvettes entaillées en fonction du pourcentage du PDMS modifié pour des mélanges PA12/PDMS libre/PDMS modifié contenant 10 w% de PDMS libre.

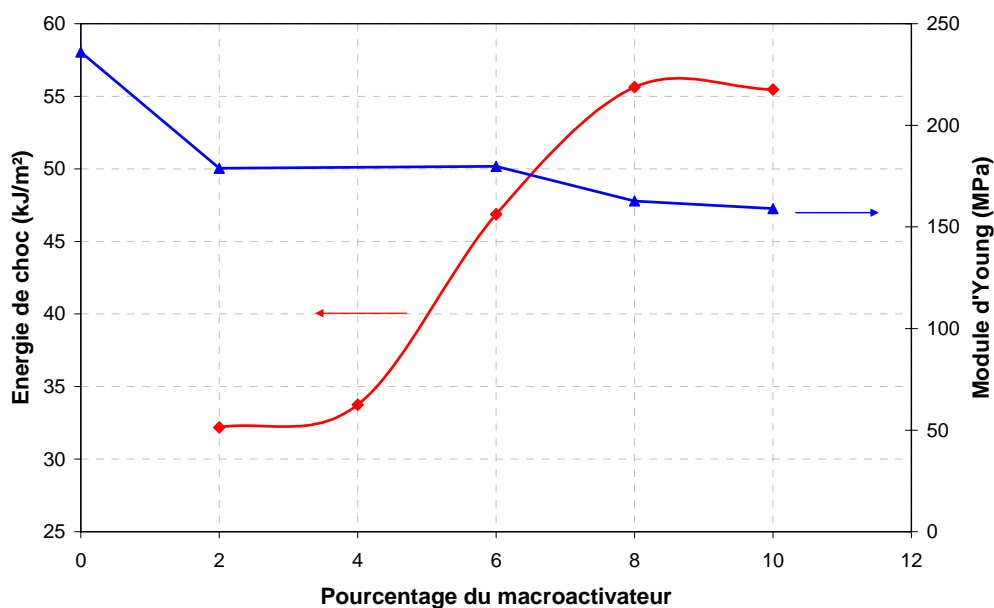


Figure 5.26 : Variation de la résistance au choc et du module d'Young avec le pourcentage du PDMS modifié.

L'énergie de choc évolue lentement jusqu'à environ 4 w% de PDMS modifié puis augmente considérablement pour atteindre une valeur limite. La présence du copolymère PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 provoque une amélioration de la dispersion de la phase minoritaire (diminution de la taille des particules) et une augmentation de l'adhésion entre les phases. La formation des nodules de tailles sub-microniques favorise la déformation plastique de la matrice et, par conséquent, l'amélioration des propriétés chocs des mélanges.

Le principal problème pour ces mélanges est que le gain en résilience apparaît au détriment de la résistance mécanique du matériau. L'étude des propriétés mécaniques en compression de ces mêmes mélanges PA12/PDMS montre, en effet, que le module d'Young de la matrice (235 MPa pour une vitesse de compression égale à 1 mm/min) décroît de 25% après incorporation dans la matrice d'une phase de faible module (10 w% de PDMS libre) et de faible viscosité [75, 78, 224, 225]. En revanche on peut noter que le pourcentage du PDMS modifié n'a pas beaucoup d'influence sur le module d'Young, la légère diminution observée pour des taux supérieurs à 6 w% peut être due à la présence de monomère résiduel dans le mélange [225].

4.3.2. Influence de la proportion de PDMS libre et modifié

La figure 5.27 (a) représente les variations du module d'Young, E , en fonction du rapport PDMS libre/PDMS modifié pour une vitesse de déformation de 0.014 s^{-1} . D'une façon générale, le module des mélanges dépend non seulement des modules et des fractions massiques des deux phases en présence, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation et tension interfaciale), et la morphologie des matériaux (dispersion et distribution de taille des particules dispersées). Sur la figure 5.27 (a), on note une légère augmentation des modules pour les mélanges à 5 w% par rapport à leurs homologues à 10 w% (PDMS libre+PDMS modifié). L'évolution enregistrée sur ces courbes montre que la diminution du module peut être contrôlée en ajustant le rapport entre le PDMS libre et le PDMS modifié : plus ce rapport diminue, plus on s'approche de la valeur obtenue de la matrice pure.

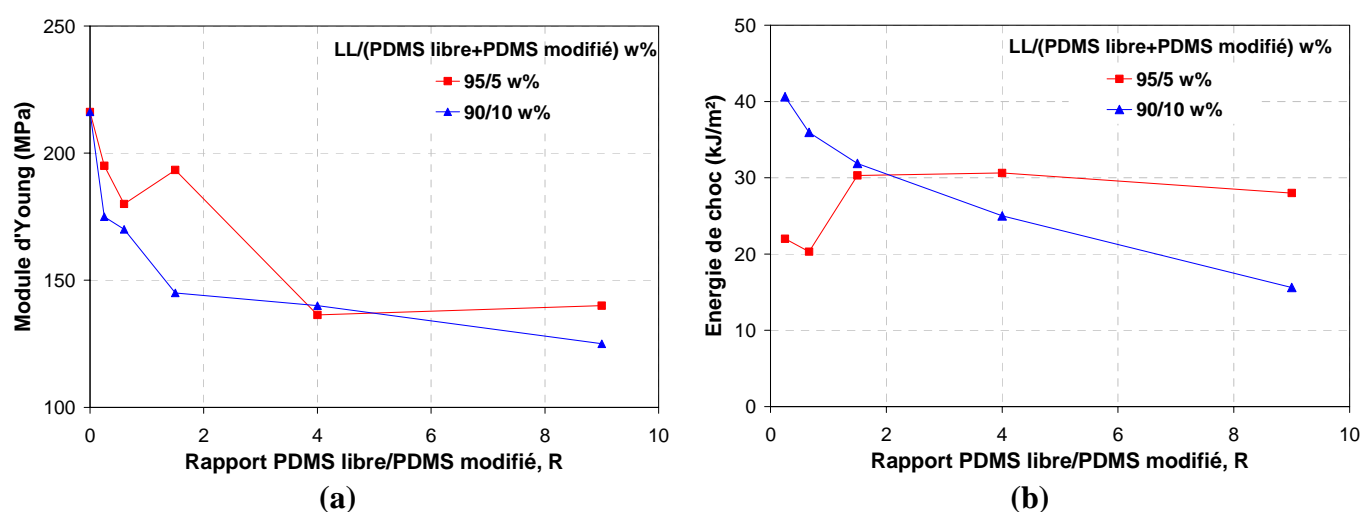


Figure 5.27 : Variation du module d'Young (a) et de l'énergie de choc (b) avec le rapport PDMS libre/PDMS modifié.

En revanche, l'influence de la variation du rapport sur la résistance au choc est visible sur la figure 5.27 (b), où l'on remarque que pour les mélanges 95/5 w%, la résilience augmente rapidement avec le rapport pour atteindre un plateau au-delà de 1.5. Cependant pour les mélanges 90/10 w%, la résistance au choc diminue continuellement lorsque le rapport augmente. Il faut noter que pour les rapports, R respectivement égaux à 0.25 et 0.67, la résistance au choc est meilleure que leurs homologues dans la série 95/5 w%. Ce comportement peut être relié à la morphologie des échantillons [226] et au pouvoir compatibilisant du copolymère formé *in situ*. A partir de ces résultats, on peut dire qu'il existe, pour chaque formulation ou chaque composition, un rapport PDMS libre/PDMS modifié spécifique pour obtenir une meilleure résistance au choc.

D'une façon générale, l'augmentation du pourcentage de PDMS libre est accompagnée d'une diminution du module d'Young (figure 5.28) [75, 222, 225]. Cette diminution est due à l'incorporation dans la matrice d'une phase de faible module [75, 78, 224, 225].

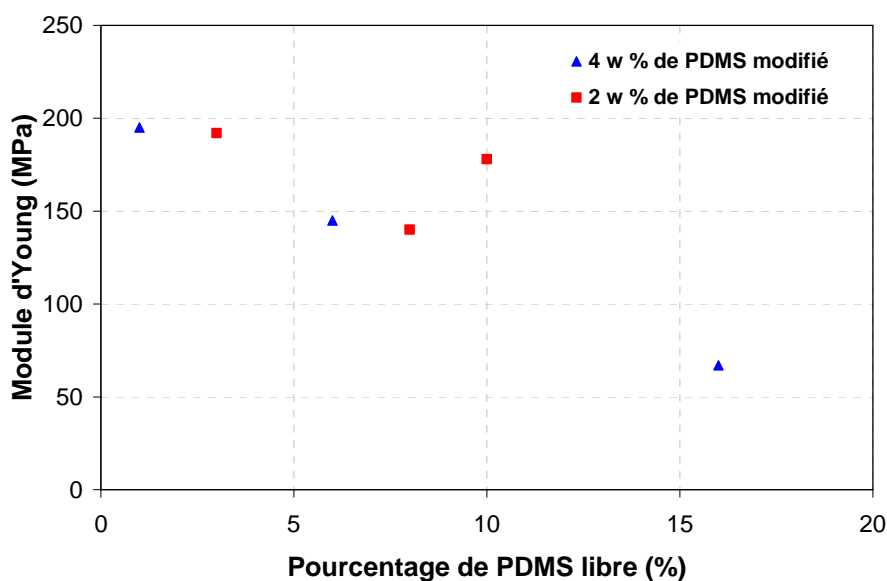


Figure 5.28 : Variation du module d'Young avec le pourcentage de PDMS libre pour deux taux différents de PDMS modifié.

La figure 5.29 présente l'évolution de l'énergie de choc avec la quantité de PDMS libre présente dans la matrice PA12 pour deux taux de PDMS modifié. On peut remarquer que pour des pourcentages de PDMS libre inférieurs à 10 w%, le niveau de la résilience est régi par la quantité de PDMS modifié présent dans le milieu : plus cette dernière augmente, meilleure est la génération des copolymères à l'interface. Une amélioration de la dispersion est alors obtenue entraînant une augmentation de la résistance au choc augmente.

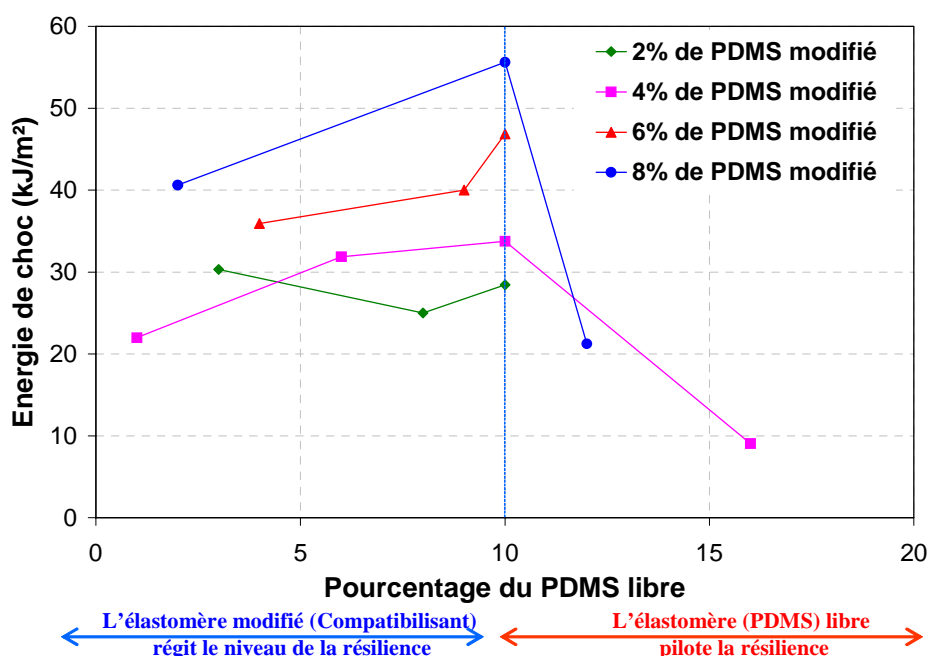


Figure 5.29 : Variation de l'énergie de choc avec le pourcentage de PDMS libre pour différents taux de PDMS modifié.

Cependant, pour un taux fixe de PDMS modifié, la figure 5.29 montre que l'augmentation de PDMS libre (jusqu'à 10 w%) entraîne une augmentation de l'énergie de choc. Au-delà de cette valeur, l'énergie de choc subit une chute brusque même pour des taux de PDMS modifié élevés. Ce comportement serait dû au fait qu'à partir d'un certain pourcentage de la phase dispersée, la probabilité de collision des particules favorise le phénomène de coalescence [3, 71, 173, 180]. En effet, l'augmentation de la taille des particules va conduire à la création de sites de faiblesse à partir desquels pourra éventuellement se développer une fissure favorisant ainsi une rupture précoce du matériau. Des résultats similaires ont été obtenus par Gonzalez-Montiel *et al* [75] sur les mélanges de PA6/ polypropylène (PP) compatibilisés par de l'éthylène propylène greffé anhydride maléique.

Il est intéressant de noter que des valeurs importantes de l'énergie sont obtenues même avec un pourcentage faible de PDMS modifié (2 w%, voir figure 5.29) et ceci pour une proportion de PDMS libre comprise entre 0 et 10 w%. Ces résultats confirment l'effet compatibilisant du copolymère PA12-*b*-PDMS-*b*-PDMS synthétisé *in situ* par voie anionique à partir du PDMS modifié.

4.3.3. Influence de la masse molaire du PDMS libre et modifié

La figure 5.30 (a) présente le module d'Young en fonction de la masse molaire du PDMS libre pour le mélange 90/8/2 w%. Il semble que l'augmentation de la masse molaire n'a pas une influence significative sur le module d'Young. Au contraire, un gain appréciable de la résilience du mélange est obtenu (figure 5.30 (b)). Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs [214, 215, 227]. Il faut noter que plus le rapport R (PDMS libre / PDMS modifié) diminue meilleure est l'énergie de choc.

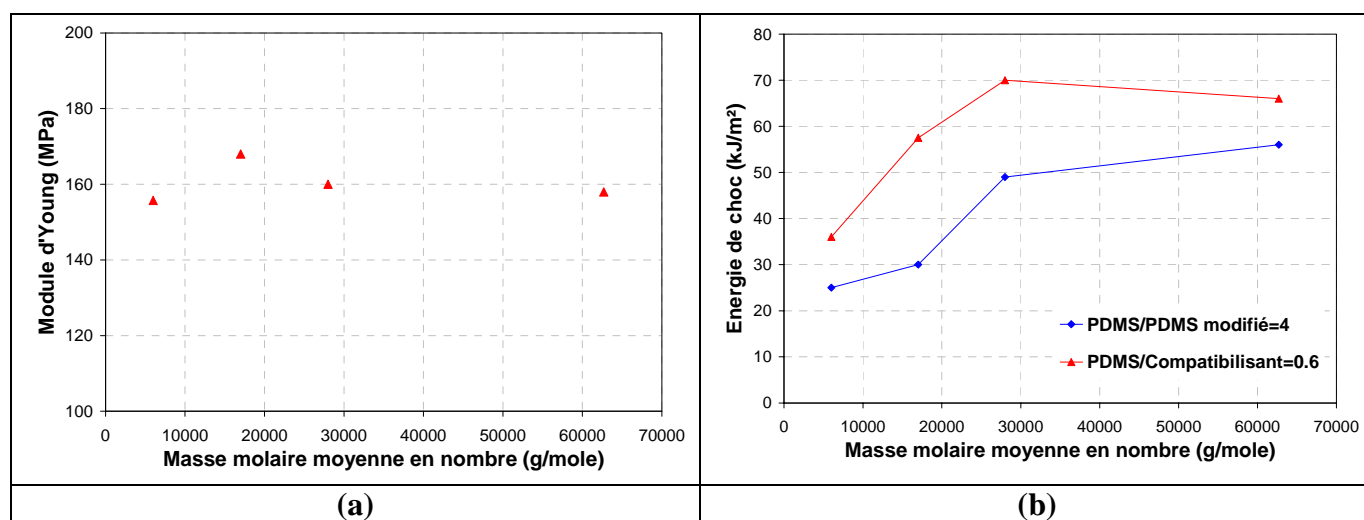


Figure 5.30 : Variation du module d'Young pour le mélange 90/8/2 w% (a) et de l'énergie de choc pour les mélanges 90/8/2 et 90/4/6 w% (b) en fonction de la masse molaire de PDMS libre.

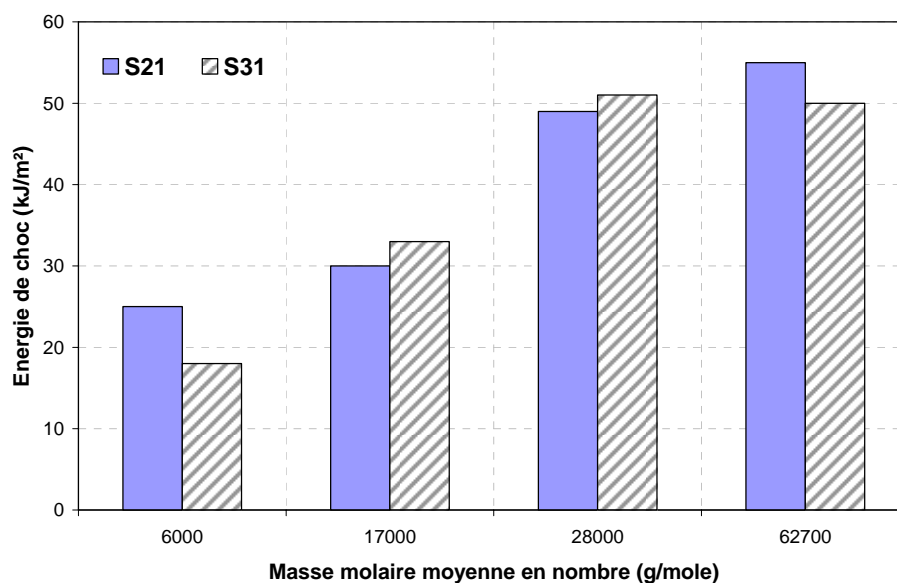


Figure 5.31 : Variation de l'énergie de choc en fonction de la masse molaire de PDMS libre pour le mélanges 90/8/2 w% en utilisant S21 ($M_n=3800$ g/mole) et S31 (17000 g/mole) comme PDMS modifié.

La figure 5.31 montre que l'utilisation du PDMS modifié, de masse molaire égale à 17000 g/mole, ne conduit pas à une modification notable de l'énergie de choc pour les quatre PDMS libres de masses molaires différentes par rapport à leur homologue de faible masse molaire (S21=3800 g/mole).

Il est délicat d'interpréter les résultats obtenus sur la figure 5.31 et surtout conclure quand à l'effet de la masse molaire du PDMS modifié sur la résistance au choc des mélanges. Il est bien connu que les propriétés des mélanges dépendent de plusieurs facteurs (morphologie, masse molaire et viscosité des composants, composition, nature des interactions interfaciales et conditions de mise en œuvre). Tous ces facteurs n'étant pas indépendants, il est délicat d'en modifier un sans en faire varier d'autres simultanément.

4.4. CONCLUSION

Globalement différents points peuvent être soulignés concernant les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PA12/PDMS :

- Ces propriétés sont influencées par la présence de la phase PDMS. Plus la fraction de PDMS libre augmente, meilleure est la cristallinité et plus faible est la température de fusion de la matrice polyamide.
- L'énergie de choc est influencée positivement par la compatibilisation et la masse molaire du PDMS. La résilience augmente avec le taux de PDMS modifié qui améliore la dispersion. Cependant, Il existe un taux de PDMS libre limite (10 w%) au-delà duquel l'énergie de choc diminue brusquement même pour des taux de PDMS modifié élevés. Pour une formulation donnée, une transition ductile-fragile, dépendant du diamètre moyen des particules de PDMS, a été observée.

- La compatibilisation a également un effet sur le module d'Young. Ce dernier diminue fortement lorsque le rapport entre le PDMS libre et le PDMS modifié augmente. Cette diminution du module peut être contrôlée en ajustant ce rapport.

5. CONCLUSION

Cette étude montre que la synthèse simultanée et *in situ* de la matrice et du compatibilisant durant le processus de mélange conduit à la structuration du matériau en une phase polyamide (*la matrice*) au sein de laquelle est dispersé finement l'élastomère (*PDMS*) stabilisé par *le compatibilisant*. Comme nous l'avons déjà souligné dans la partie bibliographique, la morphologie est le paramètre le plus influent sur les propriétés mécaniques des mélanges de polymères.

Les observations au MEB de cette morphologie des mélanges montrent une amélioration remarquable de la dispersion en fonction du taux du compatibilisant. En effet, on passe d'une séparation macroscopique dans le mélange PA12/PDMS non compatibilisé, à une dispersion de nodules de PDMS dont le diamètre moyen en nombre compris entre 100 et 300 nanomètres pour la majorité des mélanges compatibilisés. Il a, enfin, été montré que la morphologie ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges dépendent fortement de la vitesse d'agitation, du pourcentage du PDMS modifié, des proportions des constituants du mélange, ainsi que leurs masses molaires.

Chapitre 6 :
Développement du procédé par extrusion
réactive : Stratégie expérimentale,
modélisation et optimisation multicritère

| | |
|--|------------|
| 1. INTRODUCTION..... | 187 |
| 2. PROCEDE D'ELABORATION EN CONTINU..... | 187 |
| 3. METHODOLOGIE | 188 |
| 4. DEFINITION D'UN PLAN D'EXPERIENCE | 190 |
| 4.1. PRINCIPE | 190 |
| 4.2. DEFINITION DU PLAN D'EXPERIENCES | 190 |
| 4.2.1. <i>Expériences complémentaires</i> | 191 |
| 4.2.2. <i>Estimation de l'erreur expérimentale</i> | 193 |
| 4.2.3. <i>Plan d'expériences final</i> | 193 |
| 5. RESULTATS ET DISCUSSION | 194 |
| 5.1. CONVERSION ET TEMPERATURE DE FUSION DE LA MATRICE PA12 | 196 |
| 5.1.1. <i>Conversion</i> | 196 |
| 5.1.2. <i>Température de fusion</i> | 196 |
| 5.2. MORPHOLOGIE DES MATERIAUX..... | 196 |
| 5.2.1. <i>Morphologie après extrusion</i> | 196 |
| 5.2.2. <i>Comparaison des échantillons issus du malaxeur et de l'extrudeuse</i> | 197 |
| 5.2.3. <i>Stabilité de la morphologie</i> | 199 |
| 5.3. ESSAI DE CHOC | 200 |
| 5.3.1. <i>Comparaison des échantillons issus du malaxeur et de l'extrudeuse</i> | 200 |
| 5.3.2. <i>Energie de choc à basse température</i> | 201 |
| 5.4. MODULE D'YOUNG..... | 202 |
| 6. MODELISATION DES PROPRIETES..... | 203 |
| 6.1. MORPHOLOGIE | 203 |
| 6.1.1. <i>Incertitude sur les coefficients</i> | 203 |
| 6.1.2. <i>Réduction du modèle</i> | 204 |
| 6.1.3. <i>Corrélation des coefficients</i> | 205 |
| 6.1.4. <i>Test de Fischer-Snedecor</i> | 207 |
| 6.2. CONVERSION | 207 |
| 6.3. TEMPERATURE DE FUSION, T_F | 209 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 6.4. | ENERGIE DE CHOC..... | 211 |
| 6.5. | MODULE D'YOUNG | 212 |
| 7. | OPTIMISATION MULTICRITERE : DETERMINATION D'UN ENSEMBLE DE COMPROMIS | 214 |
| 8. | CLASSEMENT DES SOLUTIONS POTENTIELLES | 216 |
| 9. | CONCLUSION..... | 219 |

1. INTRODUCTION

Les publications portant sur l'élaboration par extrusion et par voie anionique des polyamides sont nombreuses [42, 225, 228-238]. Par sa conception, une extrudeuse baxis est un excellent moyen pour transporter et mélanger en continu à des températures assez bien contrôlée des milieux visqueux. Ces fonctions permettent d'élaborer des produits de qualité homogène. Il est même possible d'introduire certains constituants en différents sites le long du fourreau, ce qui peut avoir pour conséquence, un meilleur contrôle de la structure du matériau.

Dans ce qui suit, nous proposons de mettre au point un nouveau procédé pour réaliser les mélanges PA/PDMS par extrusion et par polymérisation anionique. Ce procédé comportera une étape au cours de laquelle la majorité des réactifs seront intimement mélangés et une étape de polymérisation proprement dite. La première étape sera réalisée en réacteur fermé et la seconde, en continu, dans une extrudeuse contrarotative. L'objectif final de l'étude étant d'élaborer des matériaux présentant des propriétés d'usage désirées, il sera nécessaire d'appréhender les relations existant entre ces propriétés d'usages et les caractéristiques physicochimiques des matériaux élaborés, caractéristiques qui dépendent beaucoup des conditions opératoires.

Les travaux réalisés dans ce cadre seront présentés selon la démarche suivante :

- dans un premier temps, nous décrirons le protocole qui sera utilisé,
- puis, nous développerons la méthodologie qui sera utilisée pour réaliser l'ensemble de l'étude.
- la troisième étape sera ensuite consacrée à la mise en place de la stratégie expérimentale qui définit le plan d'expériences nécessaire pour la suite de l'étude, au cours de laquelle les principaux résultats seront, dans un premier temps, discutés.
- puis nous élaborerons les modèles simples qui devront permettre de relier les différentes propriétés des matériaux élaborés aux principaux paramètres du procédé.
- enfin grâce à ces modèles, nous appliquerons une procédure originale d'optimisation multicritère qui devra permettre de proposer les conditions opératoires les mieux adaptées pour obtenir les matériaux présentant les caractéristiques désirées.

2. PROCEDE D'ELABORATION EN CONTINU

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la mise au point du procédé de fabrication des matériaux nanostructurés a nécessité une série d'études préalables à l'aide d'un mélangeur interne. Ces études ont permis d'analyser l'influence des principaux paramètres du procédé sur les caractéristiques des matériaux.

Le procédé repose sur l'élaboration simultanée, par voie anionique, de la matrice thermoplastique et du compatibilisant en présence de la phase élastomère. La transposition du protocole opératoire discontinu ainsi mis au point, à un procédé mettant en jeu une extrudeuse (donc continu), nécessite la conception d'un dispositif pilote adapté dont la description détaillée a été donnée dans le chapitre 2 (cf. § 3.2). Cette description montre que le procédé d'élaboration de ces matériaux par extrusion comporte deux étapes. Le mélange, constitué

initialement par le monomère (le lauryllactame (LL)) et l'élastomère (PDMS), le macroactivateur et l'activateur, est d'abord placé dans une cuve agitée portée à une température supérieure à la température de fusion du monomère (153 °C) et soumis à une agitation de l'ordre de 300 tours par minute. Ce mélange est ensuite introduit, en même temps que le catalyseur, dans l'extrudeuse bivi, à une température de fourreau adaptée (figure 6.1). A la sortie de l'extrudeuse, les mélanges sont caractérisés pour mettre en évidence les effets des conditions opératoires sur les propriétés des matériaux.

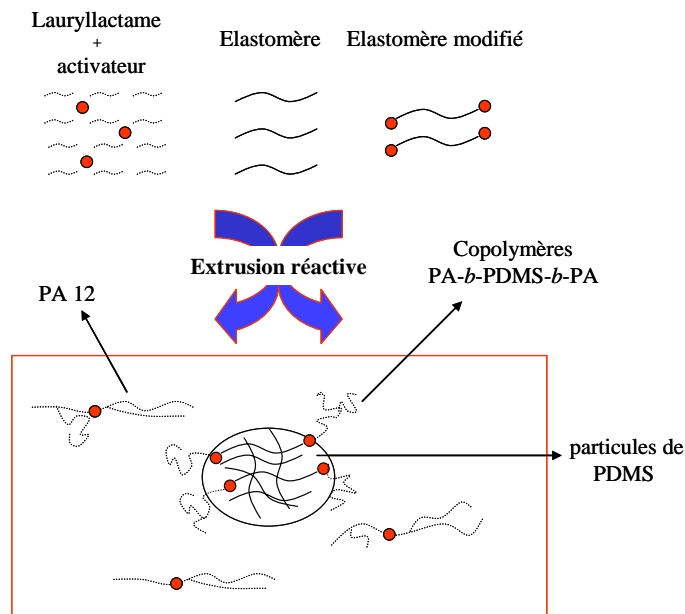


Figure 6.1 : *Compatibilisation mis en œuvre et état final de mélange recherché.*

La polymérisation doit s'effectuer donc au sein de l'extrudeuse dans laquelle la température a été fixée à 200°C pour garantir une cinétique de réaction très rapide et donc une conversion maximale. Il a été montré précédemment (cf. chapitre 5) qu'il est suffisant d'utiliser 60 % du macroactivateur par rapport au PDMS libre pour obtenir une dispersion fine des particules d'élastomères. Les quantités de catalyseur et d'activateur ont été respectivement fixées à 1 % et 0.25 % (% exprimée en mole par rapport au monomère).

3. METHODOLOGIE

Lors de l'élaboration par extrusion réactive des matériaux nano-structurés, les paramètres opératoires du procédé, susceptibles d'influencer les propriétés des matériaux, sont, pour un profil des vis de l'extrudeuse et une température de fourreau donnés :

- la vitesse de rotation des vis, N ,
- le débit total d'alimentation du mélange préparé dans le réacteur, Q ,
- la masse molaire moyenne en nombre de l'élastomère utilisé, M_n ,
- la fraction de l'élastomère, F .

L'objectif final est de définir les valeurs de ces paramètres qui permettront d'optimiser :

- la taille de la phase dispersée,
- la résistance au choc des matériaux,
- le module d'Young des mélanges,
- le taux résiduel de lauryllactame (conversion),
- et la température de fusion de la matrice PA12.

Notons au préalable que pour réaliser l'optimisation complète du procédé, il faut disposer de modèles assez simples permettant de réaliser les calculs dans des temps de calculs convenables. Or, dans ce cas, les modèles basés sur les bilans massiques couplés au comportement dynamique complexe des matériaux dans l'extrudeuse présentent des temps de calculs prohibitifs en égard au grand nombre d'opérations nécessaires pour l'optimisation multicritère. Ils ne seront donc pas choisis. La méthodologie appliquée dans ce travail comporte trois étapes schématisées dans la figure 6.2 :

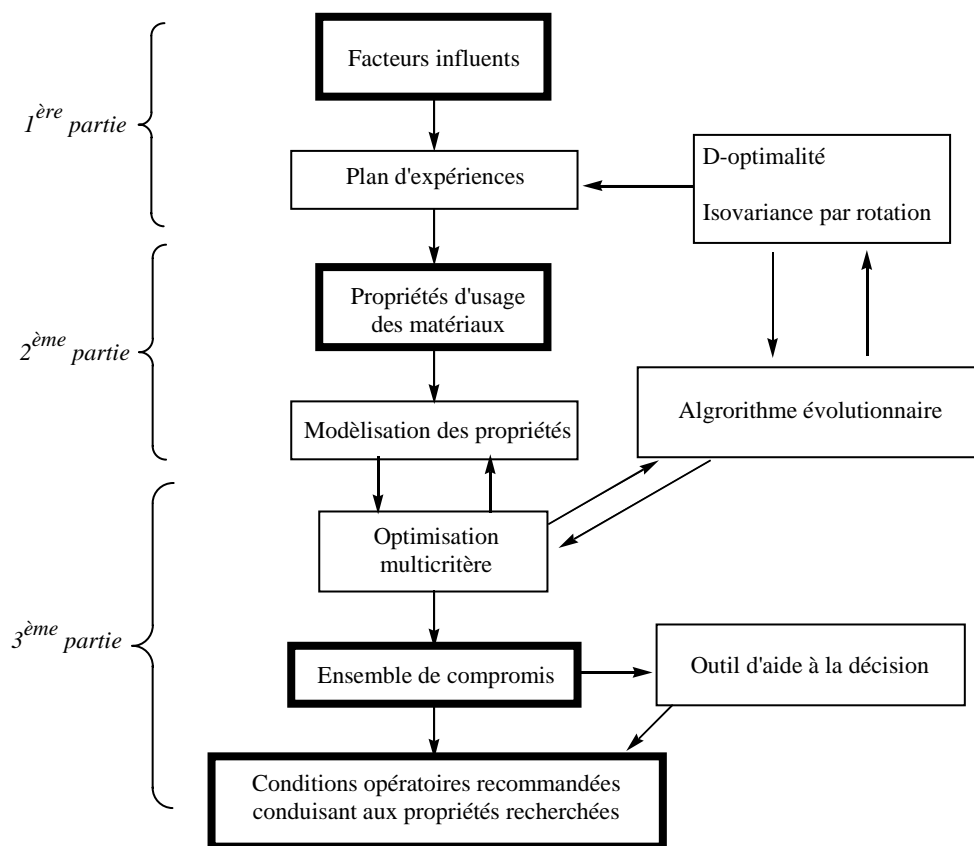


Figure 6.2: Méthodologie expérimentale mise au point pour l'étude menée.

La première étape consiste à développer une stratégie expérimentale adaptée qui permettra de définir les expériences à réaliser. A cette fin, deux concepts importants seront utilisés : la D-optimalité et l'isovariance par rotation.

La deuxième étape porte sur l'étude des propriétés des matériaux synthésés. Elle devra permettre d'établir des relations entre ces propriétés et les paramètres du procédé.

Elle sera suivie de la mise en place d'une procédure d'optimisation multicritère grâce à laquelle se sera possible de déterminer un ensemble de compromis au problème posé. Cette procédure sera alors complétée par l'utilisation d'outils d'aide à la décision qui devront à leur

tour permettre de classer les solutions obtenues et de choisir celles qui seront les mieux adaptées aux objectifs visés par un décideur.

4. DEFINITION D'UN PLAN D'EXPERIENCE

4.1. PRINCIPE

Il s'agit d'établir le nombre d'expériences significatives à réaliser en prenant en compte les paramètres influents du procédé. Ces paramètres ainsi que leurs domaines de variation sont donnés dans le tableau suivant :

| Facteurs | Minimum | Maximum |
|--|---------------------|----------------------|
| Vitesse de rotation des vis (N) | 50 mn ⁻¹ | 150 mn ⁻¹ |
| Débit total d'alimentation (Q) | 10 g/mn | 50 g/mn |
| Fraction massique de l'élastomère (F) | 2 w% | 10 w% |
| Masse molaire du PDMS (M _n)* | 6000 g/mole | 62700 g/mole |

* la masse molaire du PDMS est un facteur discret, quatre masses molaires différentes (6000, 17000, 28000 et 62700 g/mole) ont été utilisées.

Tableau 6.1: Domaines de variation des différents paramètres du procédé.

Afin d'optimiser le nombre d'expériences à effectuer sur l'installation, deux critères sont utilisés : le critère de D-optimalité et le critère d'isovariance par rotation couplés à l'utilisation de l'algorithme évolutionnaire.

Le critère de D-optimalité est souvent utilisé pour obtenir un nombre minimal d'expériences pertinentes. Généralement, un nombre d'essais est imposé et l'algorithme de calcul permet de conserver, pour un modèle donné, les meilleurs points expérimentaux. La détermination de ce critère de D-optimalité impose de sélectionner au préalable un modèle mathématique de représentation des réponses analysées pour différents paramètres opératoires. Pour tenir compte des non-linéarités pouvant exister dans les systèmes pour lesquels les relations entre les paramètres et les réponses sont complexes, des polynômes du second degré peuvent être choisis. Ce critère d'optimisation a été décrit par différents auteurs [158, 239]. Le principe sur lequel il repose est résumé dans l'annexe E.

4.2. DEFINITION DU PLAN D'EXPERIENCES

Comme mentionné ci-dessus, pour définir le plan d'expériences, il faut disposer d'un modèle traduisant les variations des réponses en fonction des paramètres imposés. Pour notre étude, nous avons choisi à priori un modèle polynomial du second degré (équation 6.1). Ce modèle compte 15 coefficients a_i ($i = 0..14$), ce qui définit un nombre minimal de 15 expériences.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} a_n x_i x_j + \sum_{i=1}^4 a_{i+10} x_i^2 + e \quad \text{avec } n = 2 + j + \text{Max}(i, 2i - 3) \quad (6.1)$$

y représente la réponse analysée. x_i sont les facteurs fixés dans le tableau 6.1. e est le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle mathématique et la valeur mesurée expérimentalement.

Cependant, à ce stade, il est impossible d'évaluer la variance d'erreur des mesures, puisque le nombre d'expériences est égal au nombre de coefficients du modèle. Il faut donc ajouter d'autres expériences afin de compléter le plan d'expériences. A cette fin, nous utilisons le concept d'isovariance par rotation qui est présentée dans l'annexe E.

4.2.1. Expériences complémentaires

Il faut noter que l'incertitude sur les coefficients du modèle est minimale lorsque les points choisis sont les plus éloignés possible les uns des autres, c'est-à-dire proches des bords du domaine de définition. En revanche, le critère d'isovariance par rotation porte sur l'incertitude de prédiction qui doit être symétrique par rotation autour du centre du domaine et, dans le meilleur des cas, minimale au centre et maximale sur les bords du domaine de définition. Ainsi, ce critère sera mieux optimisé si suffisamment de points sont choisis au centre du domaine de définition. Les critères de D-optimalité et d'isovariance par rotation sont donc antagonistes et un compromis doit être trouvé.

Afin de pouvoir comparer des plans ayant des nombres d'expériences différents, le critère de D-optimalité est corrigé en considérant le degré de D-efficacité, D_{eff} , du plan d'expériences, défini comme suit [158] :

$$D_{eff} = \frac{p}{n_e} \left(\frac{D_r}{D_{opt}} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (6.2)$$

Où n_e est le nombre total d'expériences, p est le nombre de paramètres du modèle, D_r est la valeur du critère de D-optimalité pour le plan à n_e expériences, D_{opt} est la valeur maximale du critère de D-optimalité.

Après avoir défini par D-optimalité un plan comprenant au moins 15 expériences, une expérience supplémentaire est ajoutée en maximisant le critère d'isovariance par rotation. Ensuite, le degré de D-efficacité est à nouveau calculé. Cette opération est répétée plusieurs fois. Plus on ajoute d'expériences, plus le critère d'isovariance par rotation augmente. Mais parallèlement, le degré de D-efficacité décroît. Il faut donc choisir un compromis, permettant d'améliorer le critère d'isovariance par rotation sans que le degré de D-efficacité ne soit trop dégradé. Ceci est mis en évidence sur la figure 6.3.

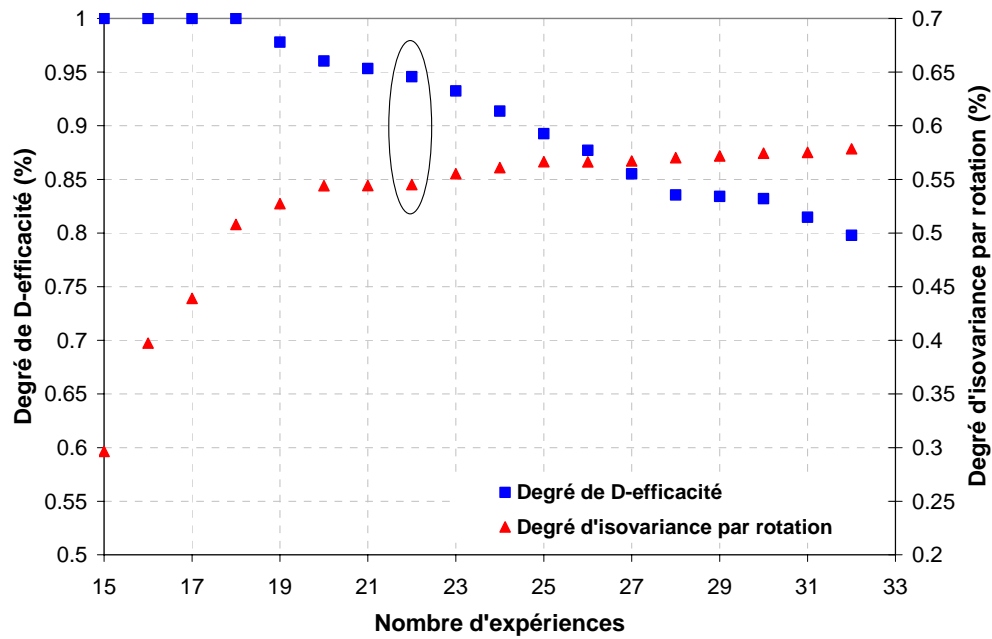


Figure 6.3: Evolution des degrés de D-efficacité et d'isovariance par rotation avec le nombre d'expériences du plan.

De ce fait, sept expériences ont été choisies, le degré de D-efficacité a alors diminué de 5.5 % tandis que le critère d'isovariance par rotation a augmenté de 25 % par rapport aux valeurs maximales atteinte par le plan expérimental composé de 15 expériences. Le plan d'expériences comporte actuellement 22 expériences. La figure 6.4 représente les projections des expériences dans les plans (vitesse des vis - débit) et (fraction de PDMS - débit). Comme attendu, la plupart des points expérimentaux issus du critère de D-optimalité, se situent sur les bords du domaine expérimental, tandis que ceux issus de l'isovariance se situent au centre. Trois autres points ont été ajoutés de telle sorte qu'ils viennent combler les espaces libres.

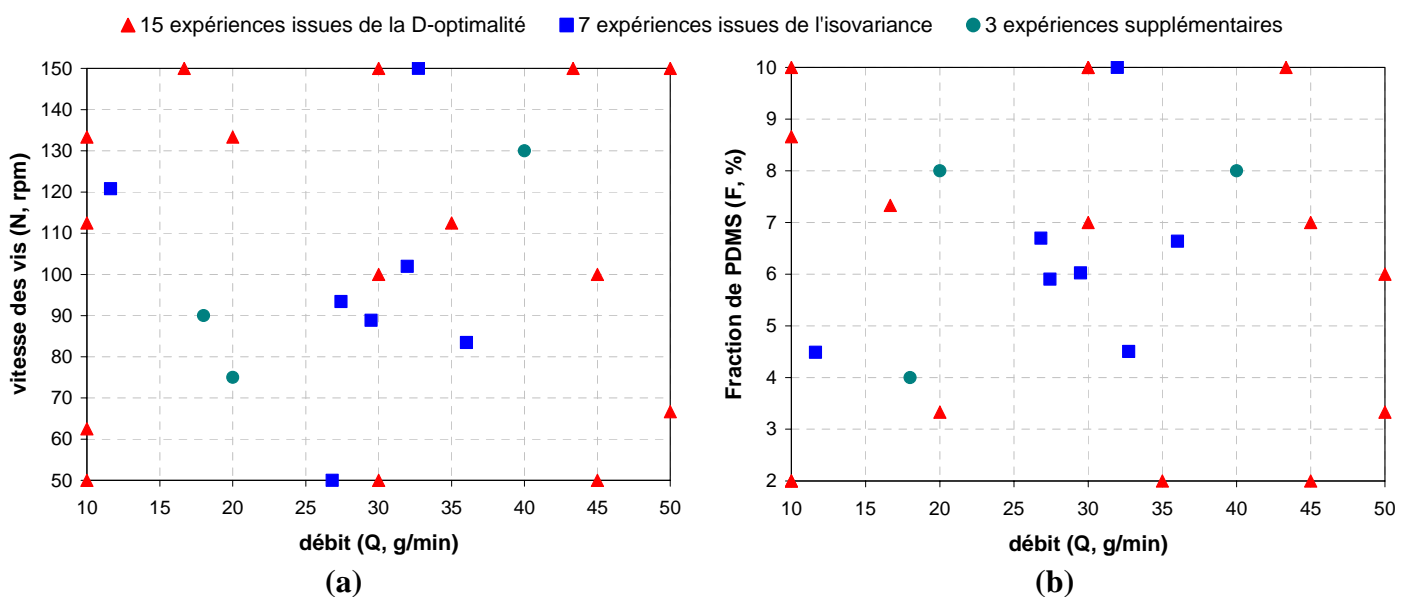


Figure 6.4 : Projection de la liste des expériences dans le plan des facteurs $[N, Q]$ (a) et dans le plan $[F, Q]$ (b).

4.2.2. Estimation de l'erreur expérimentale

Si l'on mesure plusieurs fois une réponse pour un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les dispersions des résultats ainsi constatées sont appelées erreurs aléatoires ou erreurs expérimentales. Pour estimer l'erreur expérimentale, il faut effectuer plusieurs mesures pour un même point. La meilleure solution est de choisir le point central du domaine d'étude chaque fois que cela est possible. Dans ce cas, si l'on effectue n mesures, l'écart type est donné par la formule :

$$\sigma(y) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (6.3)$$

Avec \bar{y} moyenne de toutes les mesures effectuées pour un même point expérimental. On notera que nous avons calculé l'erreur expérimentale en ne prenant en compte que l'erreur aléatoire (pas d'erreur systématique).

4.2.3. Plan d'expériences final

Le plan d'expériences final comporte donc 30 conditions opératoires. Le nombre minimal d'expériences défini par le modèle postulé, était de 15. Sept expériences ont été ajoutées grâce à l'isovariance et trois ont été choisies d'après les projections des expériences dans les plans des facteurs. Ensuite, l'expérience centrale du plan d'expérience a été répétée 4 fois. Finalement, une autre expérience du plan a été répétée car un problème de débit a été rencontré lors de l'élaboration (le débit n'a pu être maintenu à sa valeur). Parmi les 30 expériences, 20 seront utilisées pour l'identification. Les 10 restantes serviront à la validation et au calcul de l'erreur expérimentale. Le plan d'expériences final est exposé dans le tableau 6.2.

| Numéro d'expériences | Vitesse des vis (N, mn ⁻¹) | Fraction de PDMS (F, %) | Débit d'alimentation (Q, g/mn) | Masse molaire de PDMS (M _n , g/mole) |
|--|--|-------------------------|--------------------------------|---|
| <i>20 expériences pour l'identification des paramètres</i> | | | | |
| 1 | 112.5 | 2 | 35 | 5900 |
| 2 | 62.5 | 2 | 10 | 5900 |
| 3 | 150 | 7.33 | 16.67 | 5900 |
| 4 | 50 | 10 | 30 | 5900 |
| 5 | 150 | 10 | 43.33 | 17250 |
| 6 | 112.5 | 10 | 10 | 17250 |
| 7 | 66.67 | 6 | 50 | 17250 |
| 8 | 133.33 | 2 | 10 | 28000 |
| 9 | 50 | 2 | 45 | 28000 |
| 10 | 100 | 7 | 30 | 28000 |
| 11 | 150 | 3.33 | 50 | 62700 |
| 12 | 133.33 | 3.33 | 20 | 62700 |
| 13 | 150 | 10 | 30 | 62700 |
| 14 | 100 | 7 | 45 | 62700 |
| 15 | 50 | 8.66 | 10 | 62700 |
| 16 | 50 | 6.70 | 26.8 | 62700 |
| 17 | 150 | 4.50 | 32.7 | 5900 |
| 18 | 120.79 | 4.49 | 11.6 | 62700 |
| 19 | 83.44 | 6.64 | 36 | 62700 |
| 20 | 100 | 7 | 45 | 62700 |
| <i>6 expériences pour la validation</i> | | | | |
| 21 | 88.85 | 6.02 | 29.5 | 5900 |
| 22 | 93.39 | 5.90 | 27.5 | 28000 |
| 23 | 101.93 | 10 | 32 | 28000 |
| 24 | 130 | 8 | 40 | 17250 |
| 25 | 75 | 8 | 20 | 17250 |
| 26 | 90 | 4 | 18 | 17250 |
| <i>4 expériences pour calculer l'erreur expérimentale</i> | | | | |
| 27, 28, 29 et 30 | 100 | 7 | 30 | 28000 |

Tableau 6.2: Plan d'expériences complet.

5. RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif consiste, ici, à analyser l'évolution de propriétés d'usage des matériaux élaborés en fonction des conditions opératoires du procédé. En se basant sur le plan d'expériences, les essais ont été réalisés suivant la procédure présentée précédemment (§ 2). Dans ce qui suit, conversion, la température de fusion, la morphologie et les propriétés

mécaniques des matériaux (Energie de choc et module d'Young) sont examinées. Les résultats obtenus en fonction des conditions opératoires sont présentés dans le tableau 6.3.

| Numéro d'expériences | Conditions opératoires | | | | Propriétés ou Critères | | | | |
|----------------------|---------------------------------|--------------|---------------|------------------|------------------------|----------------------------|-------|-----------------------------------|--------------|
| | N (trs.mn^{-1}) | F (% w) | Q (g/mn) | Mn (g/mole) | T_f (°c) | D_n (μm) | X | E_{choc} (kJ/m^2) | E (MPa) |
| 1 | 112.5 | 2 | 35 | 5900 | 166 | 0.176 | 0.878 | 48.67 | 464.28 |
| 2 | 62.5 | 2 | 10 | 5900 | 163 | 0.162 | 0.901 | 31.67 | 520.6 |
| 3 | 150 | 7.33 | 16.67 | 5900 | 163 | 0.169 | 0.934 | 34.67 | 501.69 |
| 4 | 50 | 10 | 30 | 5900 | 145 | 0.308 | 0.501 | 11.33 | 433.55 |
| 5 | 150 | 10 | 43.33 | 17250 | 146 | 0.405 | 0.683 | 12.67 | 446.7 |
| 6 | 112.5 | 10 | 10 | 17250 | 151.5 | 0.267 | 0.680 | 20.67 | 489.78 |
| 7 | 66.67 | 6 | 50 | 17250 | 154 | 0.277 | 0.724 | 20.83 | 404.56 |
| 8 | 133.33 | 2 | 10 | 28000 | 164 | 0.169 | 0.784 | 30.00 | 483.42 |
| 9 | 50 | 2 | 45 | 28000 | 165 | 0.243 | 0.929 | 37.00 | 451.08 |
| 10 | 100 | 7 | 30 | 28000 | 163.5 | 0.148 | 0.863 | 44.67 | 414.03 |
| 11 | 150 | 3.33 | 50 | 62700 | 156.5 | 0.121 | 0.917 | 22.67 | 461.72 |
| 12 | 133.33 | 3.33 | 20 | 62700 | 167 | 0.116 | 0.942 | 32.33 | 512.8 |
| 13 | 150 | 10 | 30 | 62700 | 161 | 0.231 | 0.848 | 25.00 | 435.45 |
| 14 | 100 | 7 | 45 | 62700 | 155.5 | 0.242 | 0.906 | 27.67 | 451.05 |
| 15 | 50 | 8.66 | 10 | 62700 | 159 | 0.197 | 0.795 | 25.67 | 474.09 |
| 16 | 50 | 6.70 | 26.8 | 62700 | 166.5 | 0.174 | 0.888 | 30.00 | 411.27 |
| 17 | 150 | 4.50 | 32.7 | 5900 | 160 | 0.211 | 0.784 | 29.00 | 445.24 |
| 18 | 120.79 | 4.49 | 11.6 | 62700 | 168 | 0.130 | 0.943 | 40.33 | 508.060 |
| 19 | 83.44 | 6.64 | 36 | 62700 | 160 | 0.163 | 0.899 | 42.00 | 393.47 |
| 20 | 100 | 7 | 45 | 62700 | 158 | 0.210 | 0.890 | 37.33 | 437.26 |
| 21 | 88.85 | 6.02 | 29.5 | 5900 | 158 | 0.161 | 0.797 | 39.00 | 471.34 |
| 22 | 93.39 | 5.90 | 27.5 | 28000 | 160 | 0.171 | 0.810 | 40.33 | 441.14 |
| 23 | 101.93 | 10 | 32 | 28000 | 150 | 0.274 | 0.739 | 23.00 | 421.7 |
| 24 | 130 | 8 | 40 | 17250 | 155 | 0.244 | 0.741 | 28.00 | 421.79 |
| 25 | 75 | 8 | 20 | 17250 | 162 | 0.186 | 0.805 | 29.67 | 417.04 |
| 26 | 90 | 4 | 18 | 17250 | 167 | 0.136 | 0.927 | 38.33 | 427 |
| 27 | 100 | 7 | 30 | 28000 | 165 | 0.196 | 0.906 | 37.00 | 430.84 |
| 28 | 100 | 7 | 30 | 28000 | 163 | 0.188 | 0.803 | 33.67 | 453 |
| 29 | 100 | 7 | 30 | 28000 | 160 | 0.149 | 0.850 | 45.00 | 411.76 |
| 30 | 100 | 7 | 30 | 28000 | 163.5 | 0.208 | 0.898 | 37.67 | 457.08 |

Tableau 6.3: Plan d'expériences complet (conditions opératoires et propriétés mesurées).

5.1. CONVERSION ET TEMPERATURE DE FUSION DE LA MATRICE PA12

5.1.1. Conversion

Il s'agit de convertir le lauryllactame en PA12 et PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 dans une extrudeuse en l'absence totale de solvants mais en présence de l'élastomère. Notons que le temps de séjour est un paramètre important en extrusion et que la conversion est lui étroitement liée. Suivant la longueur de l'extrudeuse, il peut varier de quelques secondes à quelques minutes selon les conditions opératoires. Malgré cette limitation, un certain nombre de publications a montré la faisabilité de la polymérisation anionique des lactames dans différents types d'extrudeuse (contra et corotative) [42, 225, 228-238].

Pour un profil de vis donné, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis se traduit simultanément par une diminution du taux de remplissage et du temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse, ainsi que par une augmentation locale de la température le long des vis en raison du cisaillement plus important. D'autre part, le temps de séjour diminue quand le débit augmente. Il est donc a priori difficile de prévoir l'incidence des conditions opératoires sur le taux de conversion final, du fait de l'évolution contradictoire des différents paramètres qui contrôlent la réaction. Les résultats obtenus (tableau 6.3) montrent que le taux de conversion du monomère varie entre 50 et 95 % selon les conditions opératoires utilisées.

5.1.2. Température de fusion

La température de fusion, T_f , de la matrice est un critère important pour les performances du matériau. Elle dépend de la conversion, de la composition, de la masse molaire de la matrice et du taux de cristallinité du polymère [240, 241]. Cela signifie que la maîtrise des paramètres de polymérisation (choix des composants réactifs, température de mise en œuvre et qualité du mélange des deux composants) est nécessaire.

Comme le montre le tableau 6.3, suivant les conditions opératoires du tableau 6.2, la T_f de la phase rigide varie entre 145 et 168 °C.

5.2. MORPHOLOGIE DES MATERIAUX

Comme nous l'avons souligné précédemment, la morphologie est un paramètre important vis-à-vis les propriétés des mélanges de polymères.

5.2.1. Morphologie après extrusion

L'ensemble des matériaux analysés par MEB présentent une morphologie de type matrice/phase dispersée caractérisée par des particules de tailles très petites et distribuées de façon homogène. Comme le montre le tableau 6.3, selon les conditions opératoires, les diamètres moyens des particules de la phase dispersée est compris entre 0.1 et 0.4 μm .

L'image 6.5 montre deux grossissements pour le même échantillon n° 16 ($\times 2000$ et $\times 5000$ respectivement) qui confirment la distribution homogène des particules. L'étude de l'analyse de l'ensemble des matériaux montre par ailleurs qu'il est possible d'obtenir des morphologies très proches pour des conditions opératoires très différentes. Ceci est, par

exemple, bien montré (figure 6.6) pour les mélanges n°11 et n° 18 dont les diamètres moyens des particules sont respectivement égaux à 120 et 130 nm.

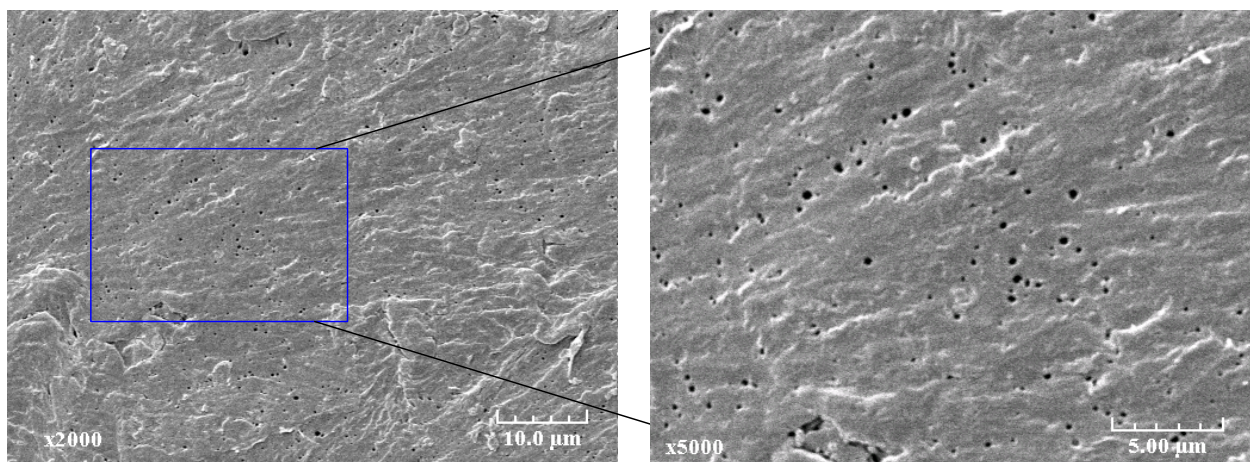


Figure 6.5 : Morphologie du mélange n° 16 pour deux grossissements différents.

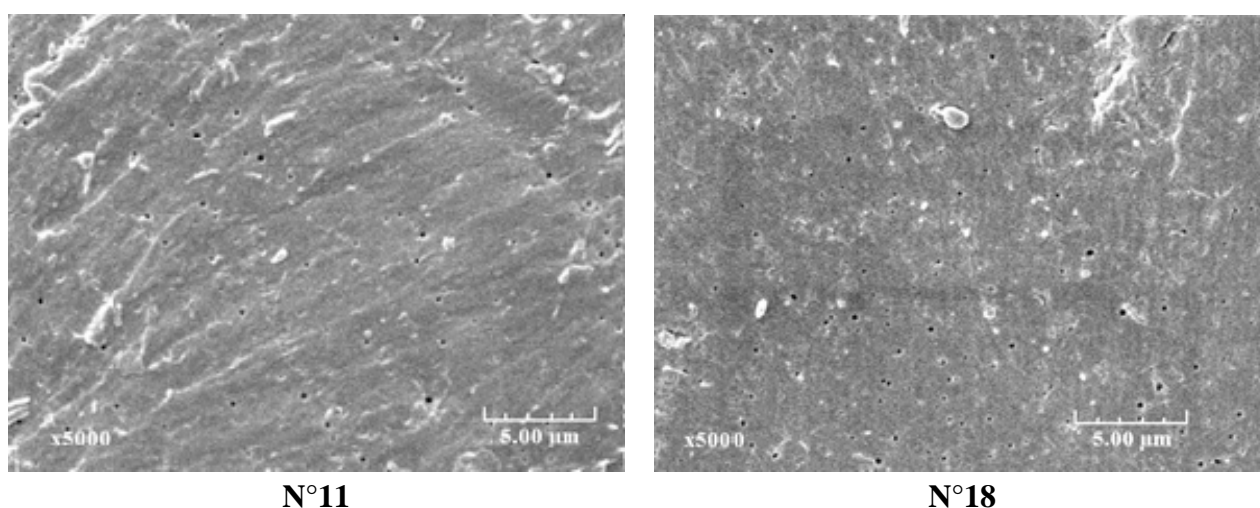


Figure 6.6 : Morphologie des mélanges n° 11 et 18 pour le même grossissement.

5.2.2. Comparaison des échantillons issus du malaxeur et de l'extrudeuse

La comparaison des échantillons obtenus avec la même composition 88.8/7/4.2 w% (LL/PDMS/PDMS modifié) montre que les morphologies des mélanges finaux sont très différentes. La figure 6.7 illustre clairement cette différence et montre que la taille des particules d'élastomère est plus petite lorsque le mélange est réalisé par extrusion dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées avec le malaxeur (température de 200 °C, 7 % en poids de PDMS de masse molaire moyenne égale à 28 000 g/mol et 4.2 w% de PDMS modifié).

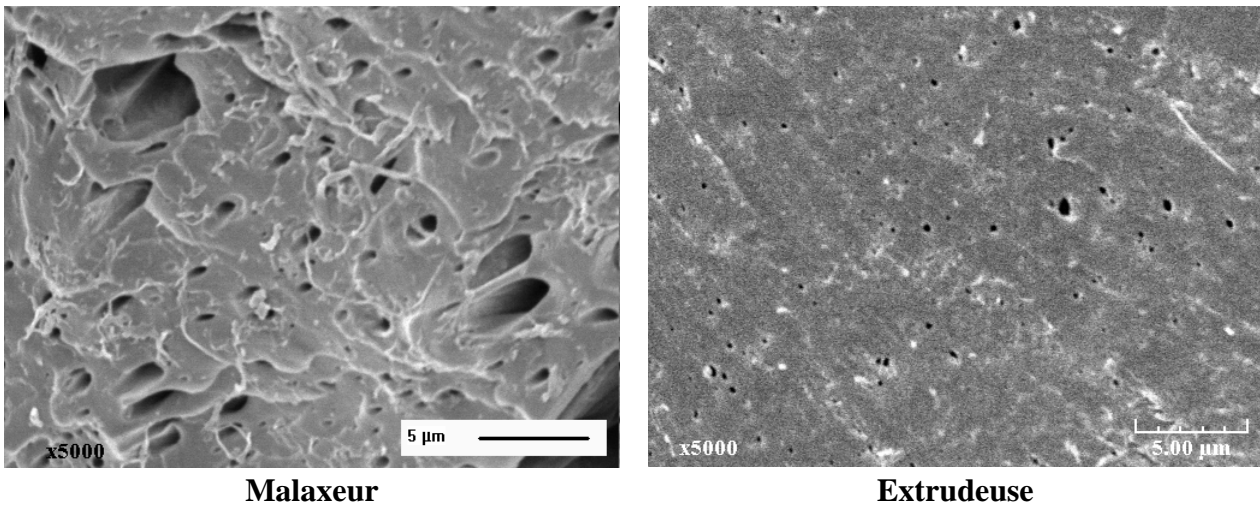


Figure 6.7 : Comparaison de morphologies obtenues pour un même mélange réalisé en malaxeur et en extrudeuse.

Les courbes correspondantes de la distribution des tailles de particules de la phase dispersée (figure 6.8) permettent de quantifier cette différence. Dans le cas des matériaux réalisés à l'aide du malaxeur, la courbe est très large avec différentes familles de particules et un diamètre moyen des particules est égal à 0.4 micron. Dans le cas des mêmes matériaux réalisés dans l'extrudeuse, la courbe est beaucoup plus étroite (80% des particules ayant un diamètre compris entre 50 et 200 nm) avec un diamètre moyen égal à 150 nm. Cette différence peut être liée à la différence de cisaillement existant entre les deux techniques.

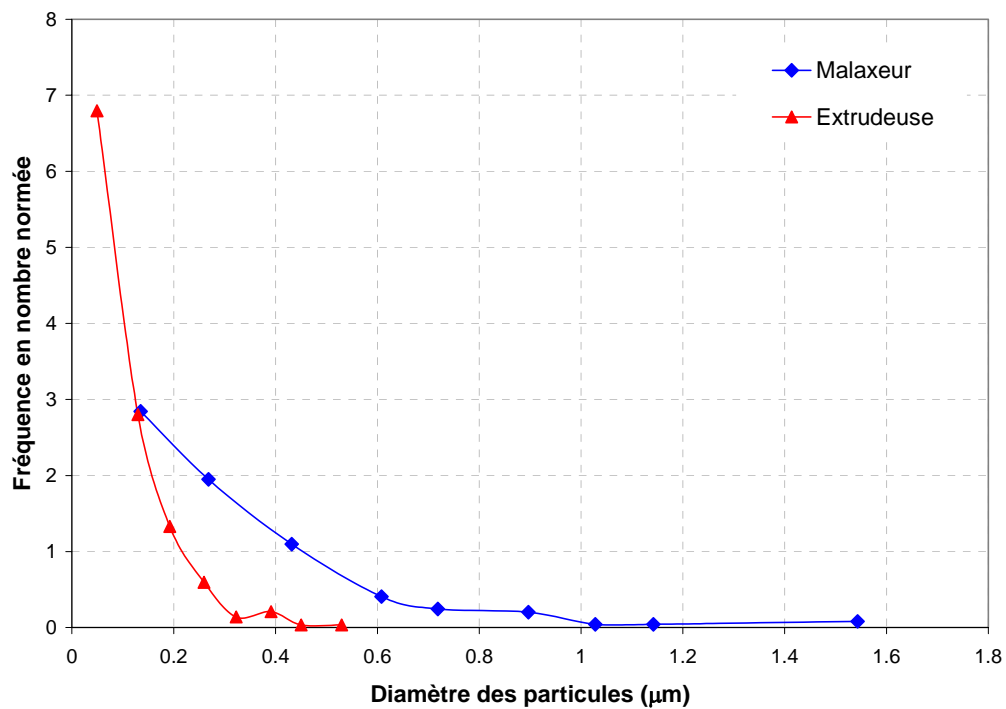


Figure 6.8 : Comparaison de la distribution en nombre des particules en fonction de leurs diamètres pour un même mélange réalisé à l'aide du malaxeur et de l'extrudeuse.

5.2.3. Stabilité de la morphologie

Les propriétés des mélanges élaborés ont été étudiées en utilisant des éprouvettes fabriquées à l'aide de la presse à injecter et nous avons cherché à analyser l'influence du procédé d'injection sur la stabilité de la morphologie des mélanges extrudés. Pour cela deux mélanges (n° 10 et n° 15) ont été choisis parmi les 30 expériences du tableau 6.2. La morphologie de ces mélanges avant et après injection est illustrée sur la figure 6.9. Après la phase d'injection, le diamètre moyen des particules varie légèrement. Dans le même temps, la distribution des tailles de particules s'élargit. On assiste ainsi (figure 6.10-n°10) à l'apparition d'un nombre faible de particules de diamètre compris entre 0.6 et 1.3 μm mais suffisant pour modifier le diamètre moyen de l'échantillon. Au cours de la mise en œuvre, la phase dispersée peut donc subir une coalescence qui peut entraîner un grossissement des particules. Ce phénomène n'est cependant pas toujours observé. Ainsi, la figure 6.9 relative à l'expérience n°15 montre une nette diminution de la phase dispersée.

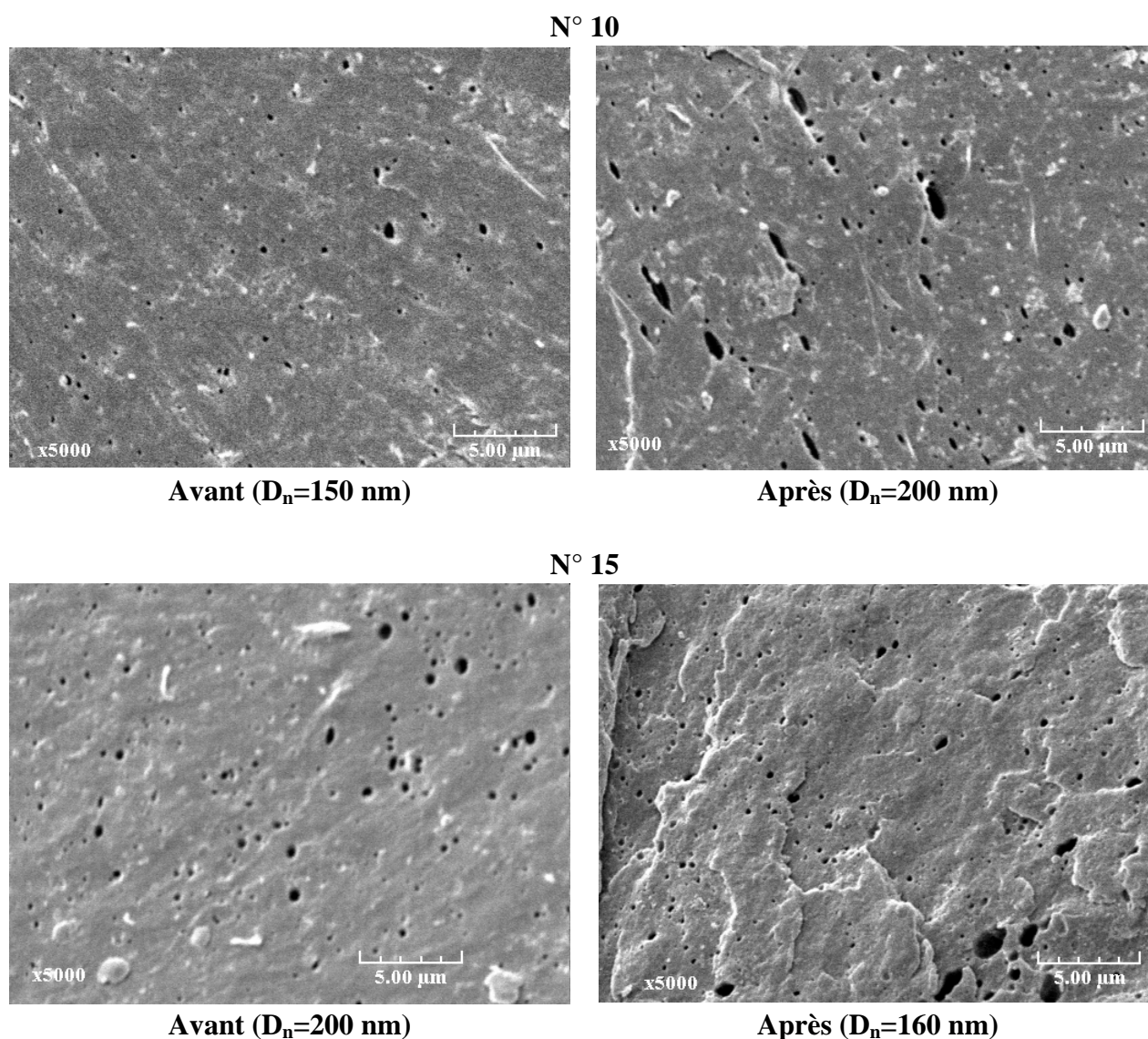


Figure 6.9 : Comparaison de morphologies obtenues avant et après l'étape d'injection pour les expériences n° 10 et n° 15.

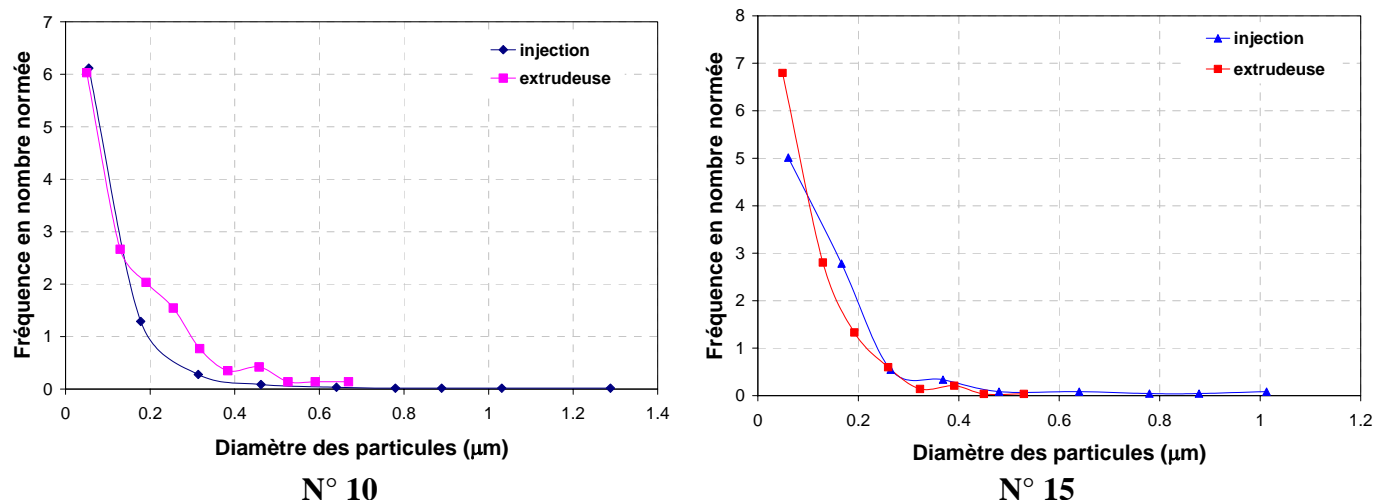


Figure 6.10 : Comparaison de la fréquence en nombre des particules en fonction de leurs diamètres avant et après l'étape d'injection pour les expériences n° 10 et n° 15.

Malgré cette remarque, l'ensemble des résultats obtenus montre que globalement, la morphologie après injection est identique et parfois améliorée à celle des matériaux en sortie d'extrudeuse. Pendant l'étape d'injection le matériau est à l'état fondu et il subit des contraintes de cisaillement. On peut donc supposer que l'étape de mise en forme permet parfois une réorganisation de l'interface entre la matrice et la phase dispersée, ce qui entraîne la formation de certaines particules de diamètres plus ou moins importants.

5.3. ESSAI DE CHOC

Les essais de résilience ou de choc ont pour objectif d'estimer la fragilité ou la ductilité d'un matériau. On mesure l'énergie consommée par le choc qui fournit une indication de l'énergie de déformation plastique consommée avant rupture. Sous l'éclairage des données de la littérature résumées dans le chapitre 1, nous pouvons dire que les paramètres susceptibles de modifier l'énergie de choc des matériaux élaborés sont liés à la morphologie du matériau (taux d'élastomère, taille des particules, nature de l'élastomère et adhésion à l'interface), et aux propriétés de la matrice (masse molaire et cristallinité).

Comme le montre le tableau 6.3, les énergies de choc mesurées à température ambiante sur des éprouvettes entaillées, sont comprises entre 10 et 50 kJ/m².

5.3.1. Comparaison des échantillons issus du malaxeur et de l'extrudeuse

Il a été montré au paragraphe 5.2.2 que, pour un même mélange (88.8/7/4.2 w%), les morphologies des mélanges obtenues à l'aide de ces deux appareils sont très différentes et que la dispersion peut être améliorée en utilisant une extrudeuse. En revanche, le mélange réalisé dans le malaxeur présente une énergie de choc supérieure à celle de son homologue réalisé avec l'extrudeuse (figure 6.11).

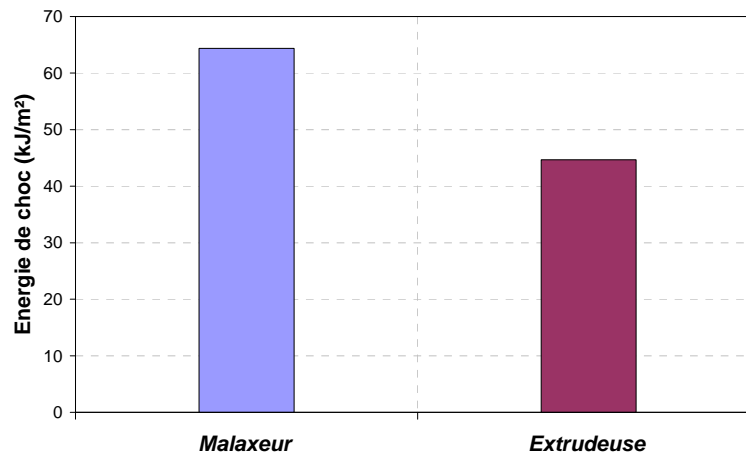


Figure 6.11: Comparaison des énergies de choc pour un même mélange réalisé en malaxeur et en extrudeuse.

Il est difficile de comparer ces deux échantillons en terme de propriété de choc, du fait que la conversion des deux n'est pas identique, même si le fait de diminuer le diamètre des particules de la phase dispersée a été montré bénéfique à la résistance au choc des mélanges [47, 48]. En effet, le matériau issu du malaxeur a un diamètre moyen à 0.4 micron avec une conversion de 96%, alors que celui réalisé en extrudeuse a un diamètre moyen égal à 0.15 micron pour une conversion de 86%.

5.3.2. Energie de choc à basse température

Certains des mélanges (réalisés en extrudeuse) ont également été testés à basse température (-40 °C), pour essayer de mettre en évidence des différences de comportement en fonction de la température. Les résultats de ces essais sont superposés sur la figure 6.12 à ceux obtenus à température ambiante. Il faut noter que tous les échantillons qui ont été réalisés au cours de ce travail sont incassables sans entailles jusqu'à -100 °C.

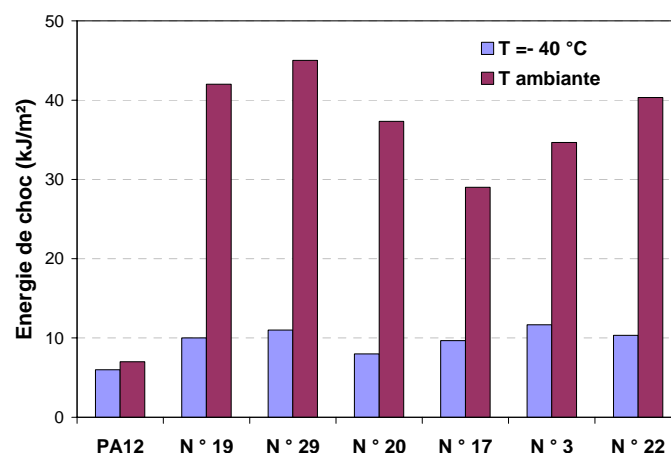


Figure 6.12: Effet de la température sur l'énergie de choc de certains mélanges.

A température égale à -40 °C, tous les produits testés (éprouvettes entaillées) ont un comportement de type fragile. Les niveaux d'énergie de rupture sont bas, jusqu'à 4 fois plus faibles que ceux mesurés à température ambiante. Il est possible qu'en diminuant la

température, les nodules ainsi que l'interface entre les deux phases se rigidifient et fragilisent ainsi le système. La même observation a été rapportée par wollny *et al* [225] en travaillant sur les mélanges à base de PA12 et de lotryl.

5.4. MODULE D'YOUNG

Après avoir testé les propriétés des mélanges à vitesse de déformation rapide, il est apparu intéressant d'effectuer des essais de vidéo traction afin d'appréhender le comportement des matériaux sous sollicitation continue. Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante et avec une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$, sur des éprouvettes de type haltères (chapitre 2 § 4.9) obtenues par injection. Le module d'Young est déterminé pour des très faibles déformations à partir de la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation.

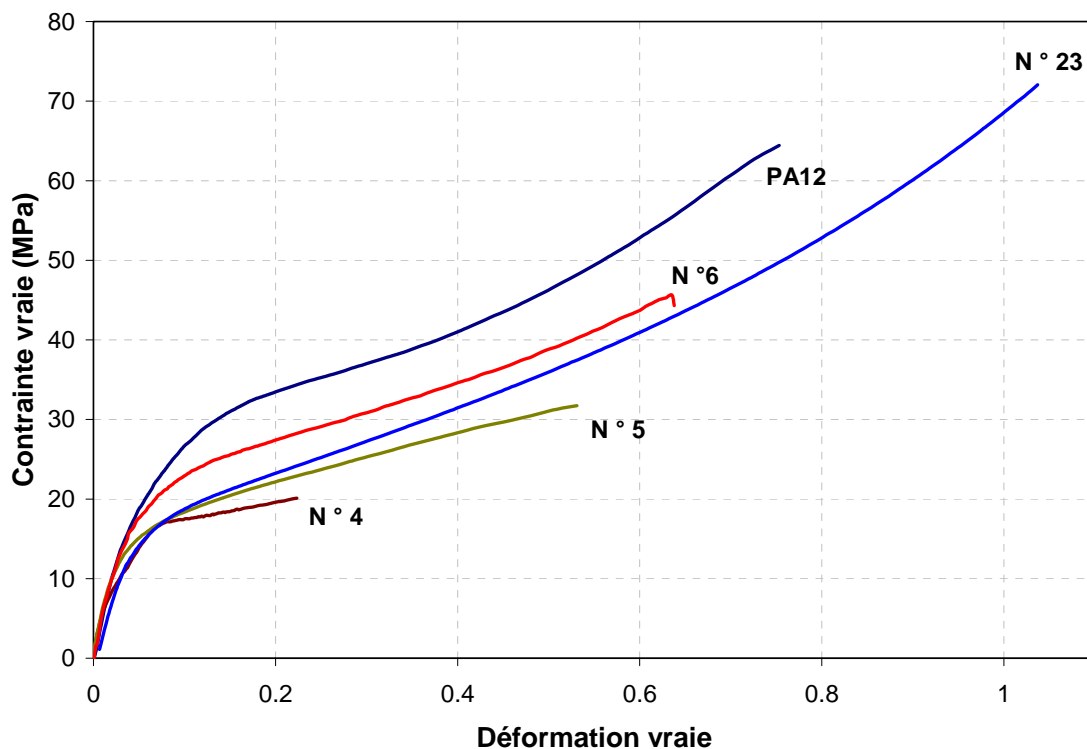


Figure 6.13 : Courbes contrainte-déformation en traction pour différents mélanges.

Comme le montre le tableau 6.3, les matériaux étudiés présentent des modules d'Young (E), à température ambiante, compris entre 390 et 520 MPa. Les coefficients de Poisson sont compris entre 0.2 et 0.4 et la contrainte d'écoulement est de l'ordre 10 à 20 MPa. L'effet des conditions opératoires du procédé est visible sur les courbes de la figure 6.13 qui présente les variations des contraintes en fonction de la déformation, pour quelques mélanges réalisés à un taux fixe de PDMS par comparaison au PA12 pur. D'une façon générale, le module des mélanges dépend non seulement des modules et des fractions massiques ou volumiques des deux phases en présence, mais aussi d'autres facteurs importants comme les paramètres du procédé.

6. MODELISATION DES PROPRIETES

L'objectif de cette partie de l'étude est d'établir les relations entre les propriétés des matériaux (morphologie, conversion, température de fusion, énergie de choc et module d'Young) et les conditions opératoires du procédé d'élaboration des matériaux. Les modèles choisis est des polynômes du second ordre. Ils seront par la suite utilisés pour l'optimisation multicritère du procédé.

6.1. MORPHOLOGIE

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont permis d'établir les diamètres moyens des particules de tous les mélanges réalisés à partir du plan d'expériences. Les valeurs sont données dans le tableau 6.3. Les 20 premières valeurs ont été utilisées pour l'identification des coefficients du modèle (équation 6.4) qui compte 15 coefficients a_i ($i = 0..14$).

$$D_n = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} a_n x_i x_j + \sum_{i=1}^4 a_{i+10} x_i^2 + e \text{ avec } n = 2 + j + \text{Max}(i, 2i - 3) \quad (6.4)$$

Où x_1 , x_2 , x_3 et x_4 sont les variables opératoires correspondant respectivement à N (vitesse des vis), F (pourcentage massique du PDMS), Q (débit d'alimentation) et M_n (masse molaire du PDMS).

Les coefficients du modèle sont déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe E. Ils sont présentés dans le tableau suivant :

| Coefficient | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 | a_6 | a_7 |
|-------------|--------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Valeur | 0.1514 | 0.0596 | -0.2896 | -0.0619 | 0.0079 | 0.0414 | -0.0750 | -0.1262 |
| Coefficient | a_8 | a_9 | a_{10} | a_{11} | a_{12} | a_{13} | a_{14} | |
| Valeur | 0.1505 | -0.0574 | -0.0878 | -0.0067 | 0.3511 | 0.1973 | 0.0883 | |

Tableau 6.4 : Coefficients du modèle donnant le diamètre moyen des particules.

On ne peut, en général, se contenter d'une valeur pour les coefficients obtenus et compte tenu des incertitudes sur les données expérimentales, il est préférable d'en évaluer l'incertitude associée à ce résultat. Pour cela, les écart-types des coefficients du modèle doivent être évalués. Il est nécessaire de vérifier également si ces coefficients sont corrélés entre eux.

6.1.1. Incertitude sur les coefficients

Les variances des coefficients peuvent alors être calculées lorsque l'on connaît l'erreur sur les réponses mesurées expérimentalement par l'expression :

$$\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}}) = \sigma_y^2 (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \quad (6.5)$$

où $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ est la matrice de dispersion, σ_y est l'écart-type de l'erreur entre le modèle et les points expérimentaux de l'expérience centrale, calculé à partir de la relation 6.3 (les écart-types sont les racines carrées des variances) :

$$\sigma_y = 0.0254$$

Le domaine de confiance des coefficients est ainsi obtenu, avec un risque de 5%, en utilisant l'écart-type préalablement calculé (tableau 6.5). Ce tableau montre que certains coefficients sont définis avec une erreur relative importante ce qui signifie qu'ils peuvent prendre n'importe quelle valeur sans trop affecter le résultat. De ce fait une réduction des coefficients s'impose.

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|----------|------------|---------|---------|
| a_0 | 0.15142 | 0.03000 | 0.0926 | 0.2102 |
| a_1 | 0.05958 | 0.07768 | -0.0927 | 0.2118 |
| a_2 | -0.28957 | 0.08440 | -0.4550 | -0.1241 |
| a_3 | -0.06186 | 0.06772 | -0.1946 | 0.0709 |
| a_4 | 0.00791 | 0.08477 | -0.1582 | 0.1741 |
| a_5 | 0.04142 | 0.05147 | -0.0595 | 0.1423 |
| a_6 | -0.07504 | 0.05745 | -0.1876 | 0.0376 |
| a_7 | -0.12625 | 0.04669 | -0.2178 | -0.0347 |
| a_8 | 0.15047 | 0.04904 | 0.0544 | 0.2466 |
| a_9 | -0.05739 | 0.05355 | -0.1623 | 0.0476 |
| a_{10} | -0.08777 | 0.04461 | -0.1752 | -0.0003 |
| a_{11} | -0.00669 | 0.06417 | -0.1325 | 0.1191 |
| a_{12} | 0.35113 | 0.08223 | 0.1900 | 0.5123 |
| a_{13} | 0.19734 | 0.06806 | 0.0639 | 0.3307 |
| a_{14} | 0.08834 | 0.08635 | -0.0809 | 0.2576 |

Tableau 6.5 : Ecart-type et domaine de confiance des coefficients du modèle.

6.1.2. Réduction du modèle

Afin d'éliminer les coefficients dont l'erreur relative est importante, deux tests peuvent être faits :

$$\Xi = \text{Minimum} * \text{Maximum} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{\text{Max}(|\text{Minimum}|; |\text{Maximum}|)}{\text{Min}(|\text{Minimum}|; |\text{Maximum}|)} \quad (6.6)$$

Dans un premier temps, Ξ est calculé, si $\Xi > 0$, les coefficients seront gardés. Par contre, si $\Xi < 0$, le rapport θ doit être calculé. Si θ est proche de 1, les coefficients seront éliminés du fait que le zéro est au milieu du domaine de confiance des coefficients. En utilisant cette méthode, les coefficients du modèle se trouvent réduits à sept, ce qui définit un degré de liberté égal à 13. Le modèle définitif est alors donné par la relation suivante:

$$D_n = a_0 + a_2x_2 + a_7x_1x_4 + a_8x_2x_3 + a_{10}x_3x_4 + a_{12}x_2^2 + a_{13}x_3^2 \quad (6.7)$$

Les coefficients, leurs écart-types ainsi que leurs domaines de confiance sont représentés dans le tableau 6.6.

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|---------|------------|---------|---------|
| a_0 | 0.1698 | 0.0157 | 0.1391 | 0.2005 |
| a_2 | -0.1753 | 0.0645 | -0.3018 | -0.0489 |
| a_7 | -0.0426 | 0.0230 | -0.0876 | 0.0024 |
| a_8 | 0.1058 | 0.0424 | 0.0228 | 0.1888 |
| a_{10} | -0.0746 | 0.0333 | -0.1399 | -0.0093 |
| a_{12} | 0.2545 | 0.0587 | 0.1395 | 0.3694 |
| a_{13} | 0.0995 | 0.0304 | 0.0399 | 0.1591 |

Tableau 6.6 : Valeur, écart-type et domaine de confiance des coefficients du modèle réduit.

La figure 6.14 compare les valeurs calculées et mesurées pour chaque expérience. Une première analyse de cette figure permet de constater que le modèle du second degré donne des résultats très satisfaisants. La totalité des valeurs des diamètres calculés se trouvent en effet à l'intérieur de l'intervalle de confiance des valeurs expérimentales et sont très proches de la première bissectrice.

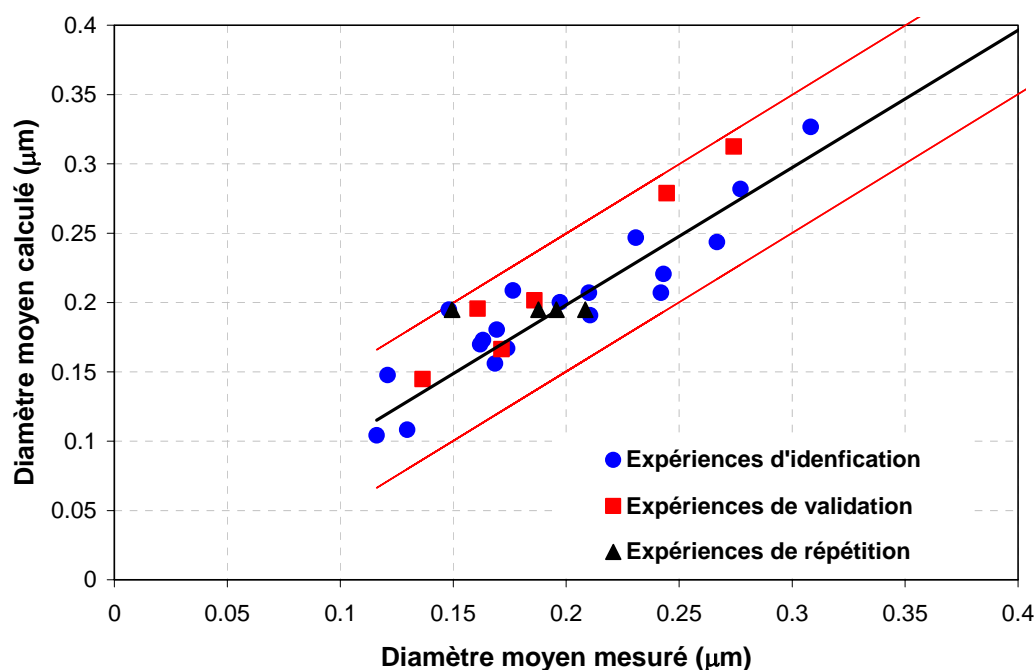


Figure 6.14: Vérification du modèle de calcul du diamètre moyen des particules

6.1.3. Corrélation des coefficients

Les degrés de corrélations deux à deux des coefficients du modèle sont évalués à l'aide de la matrice $\text{Var}(\hat{\mathbf{a}})$ qui est symétrique. Le degré de corrélation, σ_{ij} , entre deux facteurs a_i et a_j est donné par :

6.1.4. Test de Fischer-Snedecor

Après avoir évalué la validité du modèle par comparaison entre les données expérimentales et simulées, il est souhaitable de tester l'écart entre les deux par un test statistique de type Fischer-Snedecor. Le principe de calcul est de comparer une fonction de type $F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$ à une fonction $F_{\text{théorique}} = F_{\alpha}(n_1, n_2)$ lue dans la table de Fischer-Snedecor pour un risque d'erreur α et de degrés de liberté n_1 et n_2 respectivement. Le modèle est validé si et seulement si :

$$\frac{1}{F_{0.05}(n_1, n_2)} \leq F \leq F_{0.05}(n_1, n_2) \quad (6.10)$$

Les variances d'erreur entre les résultats du modèle et les expériences qui ont servi à l'identification, la validation et la répétition sont calculées par l'équation 3.50 (cf. chapitre 3). Elles sont présentées dans le tableau 6.7. Le rapport des variances respecte bien la condition de Fischer-Snedecor (relation 6.10), le modèle est donc validé.

| Rapport | $F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$ | (n_1, n_2) | $1/F_{0.05}(n_1, n_2)$ | $F_{0.05}(n_1, n_2)$ |
|----------------------------|-------------------------------------|--------------|------------------------|----------------------|
| Validation /Identification | 1.045 | (6,13) | 0.342 | 2.92 |
| Répétition/Identification | 0.964 | (3,13) | 0.293 | 3.41 |
| Validation/ Répétition | 1.084 | (6,3) | 0.1119 | 8.94 |

Tableau 6.7 : Test de Fischer-Snedecor.

La même méthode sera utilisée pour les autres propriétés : à savoir la réduction des coefficients du modèle, le calcul des incertitudes et les corrélations entre les coefficients et finalement le test de Fischer-Snedecor.

6.2. CONVERSION

Comme le diamètre moyen des particules, la conversion a également été modélisée par un polynôme du second degré.

Les 15 coefficients du modèle sont déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe E et réduit à huit en appliquant la relation 6.6. Comme indiqué au tableau 6.2, 20 expériences sont utilisées pour l'identification, ce qui définit un degré de liberté égal à 12. Le modèle définitif est alors donné par la relation suivante:

$$X = a_0 + a_1x_1 + a_5x_1x_2 + a_8x_2x_3 + a_{10}x_3x_4 + a_{12}x_2^2 + a_{13}x_3^2 + a_{14}x_4^2 \quad (6.11)$$

Où x_1 , x_2 , x_3 et x_4 sont les variables correspondant respectivement à N (vitesse des vis), F (pourcentage massique du PDMS), Q (débit d'alimentation) et M_n (masse molaire du PDMS). Les coefficients correspondants, leurs écart-types ainsi que leurs domaines de confiance sont exposés dans le tableau 6.8. Ce tableau montre que le domaine de confiance

des certains coefficients (a_8 , a_{10} , et a_{13}) contient zéro comme solution. Sachant que le rapport θ (équation 6.6) est largement supérieur de 1, les coefficients seront gardés du fait que le zéro n'est pas au milieu de leurs domaines de confiance.

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|---------|------------|---------|---------|
| a_0 | 0.9463 | 0.0359 | 0.8760 | 1.0166 |
| a_1 | -0.1660 | 0.0512 | -0.2664 | -0.0657 |
| a_5 | 0.4023 | 0.0817 | 0.2421 | 0.5625 |
| a_8 | -0.1153 | 0.0761 | -0.2644 | 0.0338 |
| a_{10} | 0.1035 | 0.0787 | -0.0507 | 0.2578 |
| a_{12} | -0.3707 | 0.0583 | -0.4850 | -0.2564 |
| a_{13} | -0.0762 | 0.0630 | -0.1996 | 0.0472 |
| a_{14} | 0.0742 | 0.0406 | -0.0054 | 0.1539 |

Tableau 6.8 : Valeur, écart-type et domaine de confiance des coefficients du modèle après réduction.

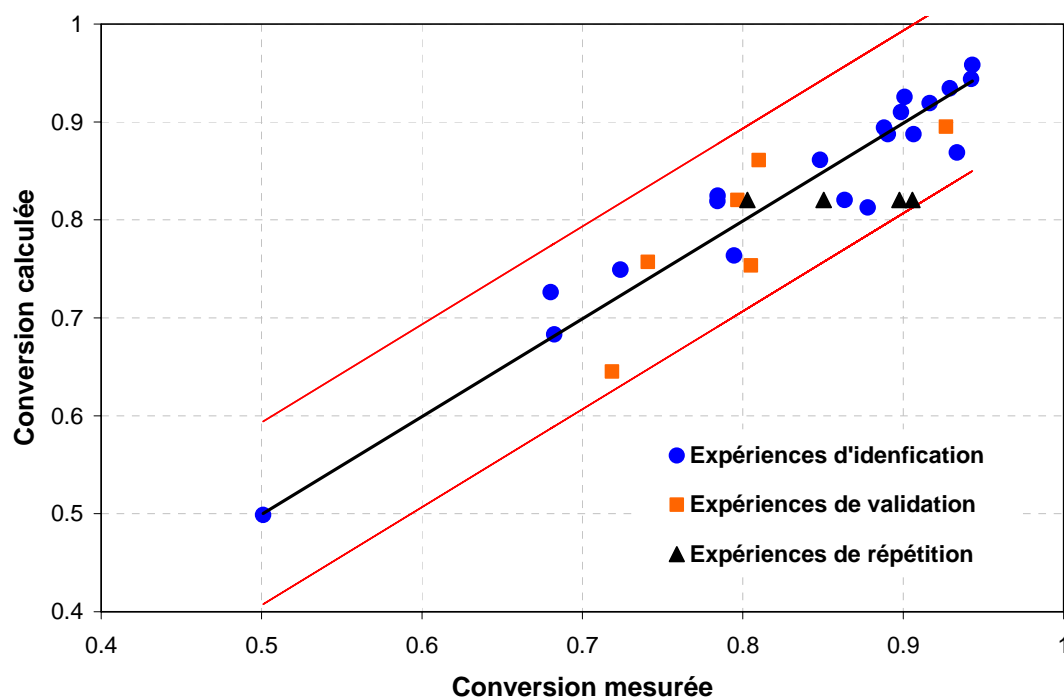


Figure 6.16: Vérification du modèle de calcul de la conversion.

Les résultats du calcul ont encore été confrontés à l'expérience (figure 6.16). Cette figure montre le bon accord entre le modèle et l'expérience et permet de confirmer la possibilité d'établir des modèles simples pour prédire la conversion à la fin du procédé d'extrusion réactive, même lorsque des variations de viscosité de plusieurs décades sont mises en jeu. Toutefois, il faut rester prudent vis-à-vis du caractère général de ces résultats ; les tendances observées sont, en effet, liées à la géométrie des vis utilisés et au domaine de variation choisis pour les conditions opératoires. Le modèle a été validé par le test de Fischer-Snedecor et les degrés de corrélation entre les coefficients ont été évalués (annexe E, tableau E.1 et équation E.18). La figure 6.17 représente le pourcentage de corrélation en fonction des

valeurs de ces coefficients. Cette figure permet de montrer que les coefficients du modèle sont faiblement corrélés entre eux.

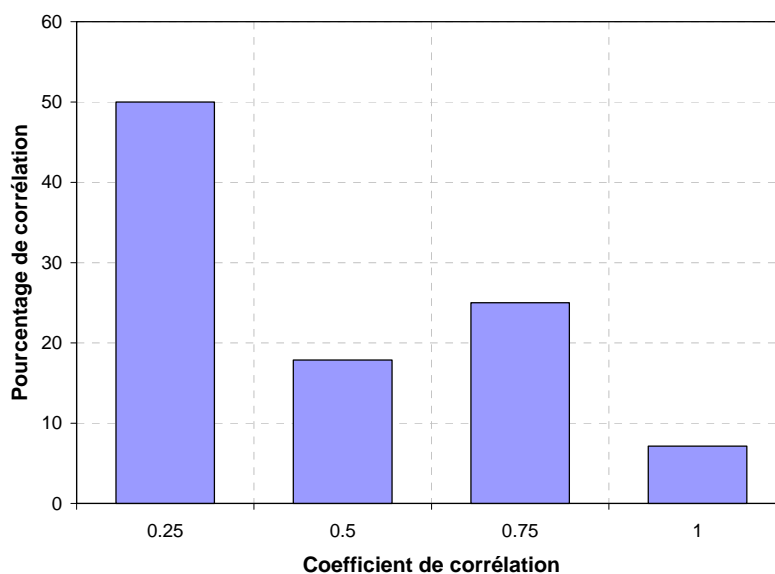


Figure 6.17: Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation des paramètres du modèle.

6.3. TEMPERATURE DE FUSION, T_f

Dans le but de déterminer l'influence des conditions opératoires sur les propriétés thermiques du polyamide, T_f , le même type de modèle que précédemment a encore été développé. Après identification des coefficients de ce modèle, la relation 6.6 a servi pour les réduire. De ce fait, on se retrouve avec un modèle (relation 6.12) de huit coefficients et un degré de liberté égal à 12.

$$T_f = a_0 + a_3x_3 + a_5x_1x_2 + a_6x_1x_3 + a_8x_2x_3 + a_9x_2x_4 + a_{12}x_2^2 + a_{13}x_3^2 \quad (6.12)$$

Les coefficients correspondants, leurs écart-types ainsi que leurs domaines de confiance sont donnés dans le tableau suivant :

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|---------|------------|---------|---------|
| a_0 | 163.555 | 1.177 | 161.247 | 165.862 |
| a_3 | 19.009 | 5.357 | 8.510 | 29.508 |
| a_5 | 9.739 | 2.558 | 4.725 | 14.752 |
| a_6 | -7.468 | 2.711 | -12.782 | -2.153 |
| a_8 | -9.405 | 3.718 | -16.692 | -2.118 |
| a_9 | 8.872 | 1.707 | 5.527 | 12.216 |
| a_{12} | -17.974 | 2.213 | -22.311 | -13.637 |
| a_{13} | -20.334 | 4.914 | -29.966 | -10.701 |

Tableau 6.9 : Valeur, écart-type et domaine de confiance des coefficients du modèle après réduction.

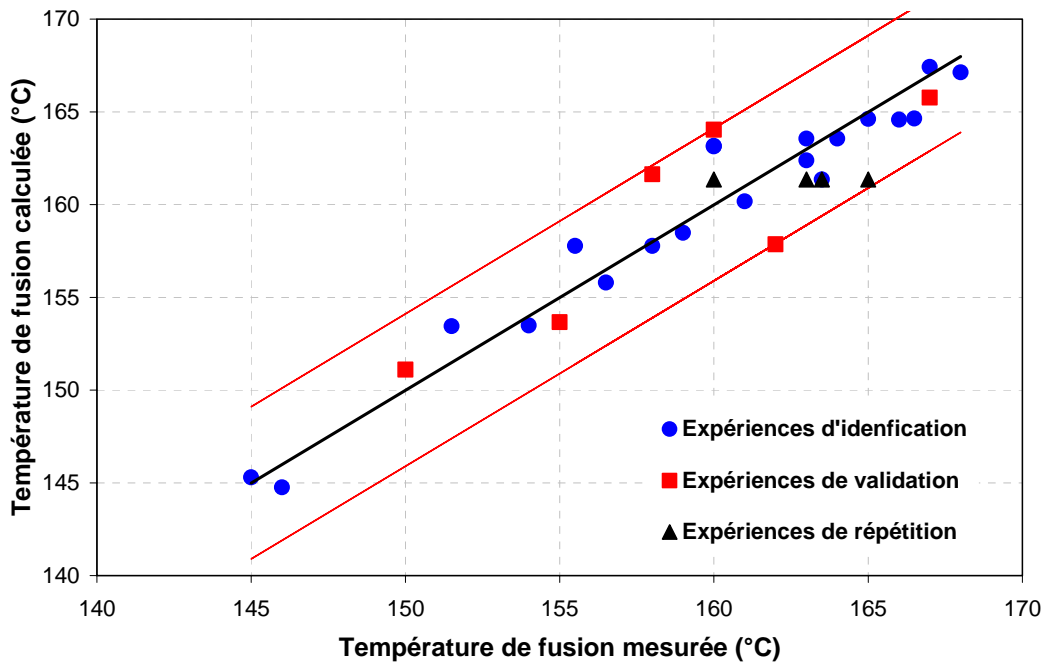


Figure 6.18: Vérification du modèle de calcul de la température de fusion de la matrice.

La figure 6.18 montre encore que le modèle prédit de façon correcte l’influence des conditions opératoires sur l’évolution de la température de fusion. Cette figure montre que la totalité des températures de fusion calculées sont très proches de la première bissectrice et à l’intérieur de l’intervalle de confiance. Ce modèle a également été validé par le test de Fischer-Snedecor et les degrés de corrélation entre les coefficients ont été évalués (annexe E, tableau E.2 et équation E.19). La figure 6.19 montre que les coefficients du modèle sont faiblement corrélés entre eux.

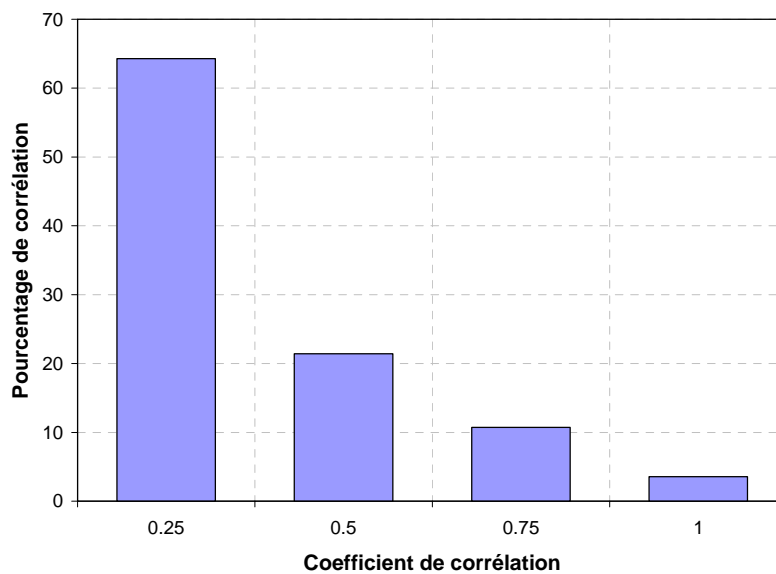


Figure 6.19: Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation des paramètres du modèle.

6.4. ENERGIE DE CHOC

La même démarche a été adoptée pour modéliser le comportement des matériaux face à une sollicitation à grande vitesse (énergie de choc). Après identification et réduction des coefficients, on obtient un modèle (relation 6.13) à neuf coefficients avec un degré de liberté égal à 11.

$$E_{choc} = a_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_5x_1x_2 + a_8x_2x_3 + a_9x_2x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_2^2 + a_{13}x_3^2 \quad (6.13)$$

Les coefficients correspondants, leurs écart-types ainsi que leurs domaines de confiance sont donnés dans le tableau 6.10. Le coefficient a_9 contient zéro comme solution. Il a cependant été conservé car du fait que le rapport θ correspondant (équation 6.6) est largement supérieur de 1.

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|--------|------------|----------|----------|
| a_0 | 30.82 | 4.1353 | 22.7175 | 38.9277 |
| a_1 | 31.19 | 11.8571 | 7.9507 | 54.4304 |
| a_3 | 44.21 | 12.1048 | 20.4854 | 67.9363 |
| a_5 | 19.10 | 8.2375 | 2.9590 | 35.2499 |
| a_8 | -19.10 | 8.6154 | -35.9817 | -2.2093 |
| a_9 | 6.34 | 4.0096 | -1.5173 | 14.2003 |
| a_{11} | -40.82 | 10.6507 | -61.6921 | -19.9415 |
| a_{12} | -21.36 | 6.0057 | -33.1293 | -9.5868 |
| a_{13} | -43.42 | 11.2442 | -65.4588 | -21.3816 |

Tableau 6.10 : Valeur, écart type et domaine de confiance des coefficients du modèle après réduction.

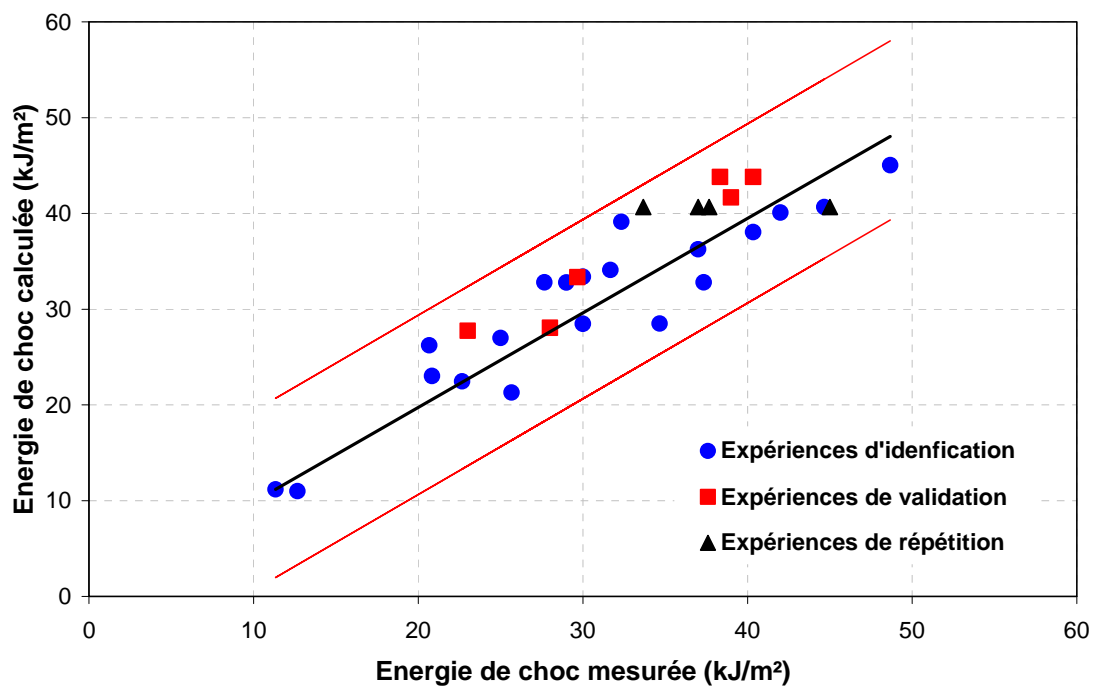


Figure 6.20: Vérification du modèle de calcul de l'énergie de choc.

La figure 6.20 montre que le modèle est en bon accord avec l'expérience. Les valeurs calculées de l'énergie de choc se trouvent à l'intérieur du domaine de confiance. Ce modèle a été validé par le test de Fischer-Snedecor et les degrés de corrélation entre les coefficients ont été évalués (annexe E, tableau E.3 et équation E.20). La figure 6.21 montre que les coefficients du modèle sont encore faiblement corrélés entre eux.

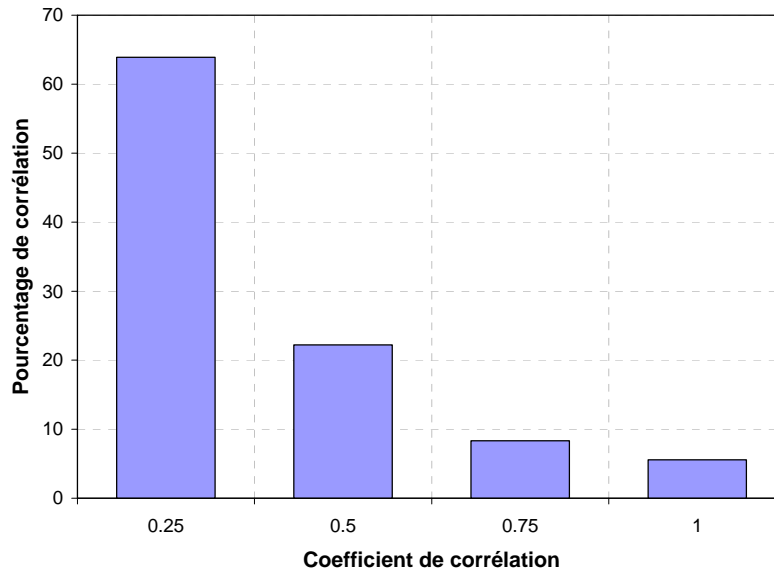


Figure 6.21: Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation des paramètres du modèle.

6.5. MODULE D'YOUNG

La modélisation du module d'Young en fonction des conditions opératoires a été menée en suivant la même démarche que précédemment. Après identification et réduction des coefficients, on obtient un modèle (relation 6.14) à huit coefficients avec un degré de liberté égal à 12.

$$E = a_0 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1x_2 + a_9x_2x_4 + a_{13}x_3^2 + a_{14}x_4^2 \quad (6.14)$$

Les coefficients correspondants, leurs écart-types ainsi que leurs domaines de confiance sont exposés dans le tableau 6.11. Malgré que les coefficients a_2 , a_4 , et a_9 contiennent zéro comme solution, ils ont été gardés du fait que le rapport θ (équation 6.6) est largement supérieur de 1.

| Coefficient | Valeur | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|-------------|----------|------------|----------|---------|
| a_0 | 519.787 | 14.703 | 490.969 | 548.605 |
| a_2 | -33.863 | 21.177 | -75.370 | 7.645 |
| a_3 | -188.574 | 49.682 | -285.951 | -91.197 |
| a_4 | -112.898 | 62.318 | -235.041 | 9.246 |
| a_5 | 52.646 | 19.527 | 14.373 | 90.920 |
| a_9 | -59.929 | 34.807 | -128.152 | 8.293 |
| a_{13} | 128.434 | 51.660 | 27.180 | 229.688 |
| a_{14} | 131.849 | 56.713 | 20.692 | 243.006 |

Tableau 6.11 : Valeur, écart-types et domaines de confiance des coefficients du modèle après réduction.

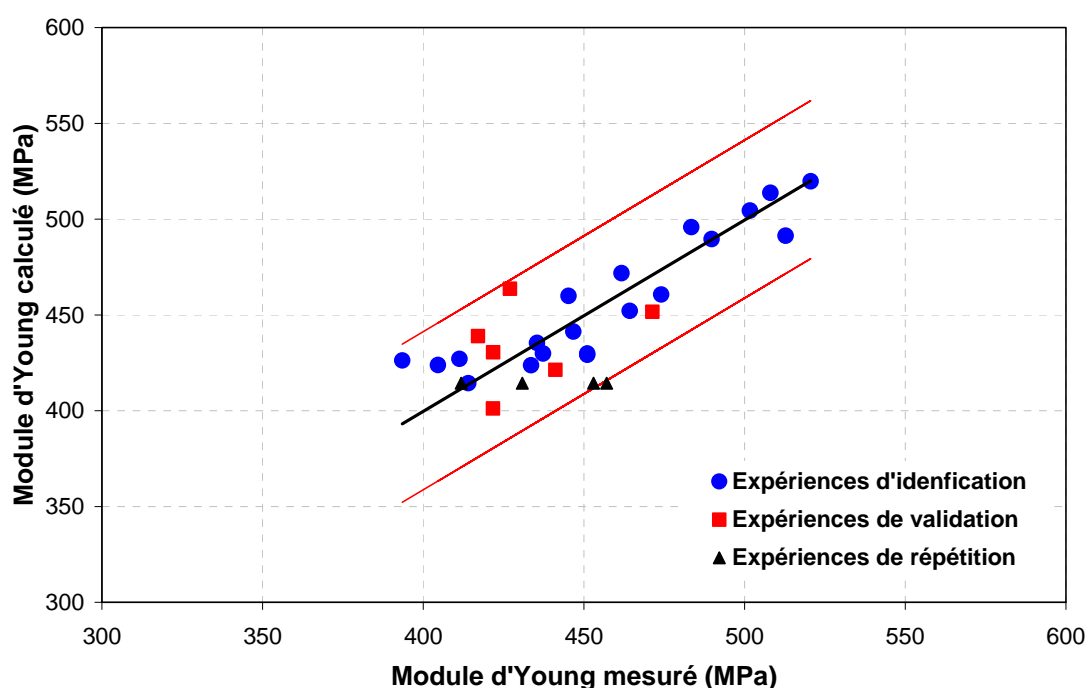


Figure 6.22: Vérification du modèle de calcul du module d'Young.

La figure 6.22 montre que le modèle prédit correctement l'évolution du module d'Young. Les modules calculés se trouvent à l'intérieur de l'intervalle de confiance tout en restant proches de la première bissectrice. Ce modèle a été validé par le test de Fischer-Snedecor et le degré de corrélation entre les coefficients a été évalué (annexe E, tableau E.4 et équation E.21). La figure 6.23 montre que les coefficients du modèle sont faiblement corrélés entre eux.

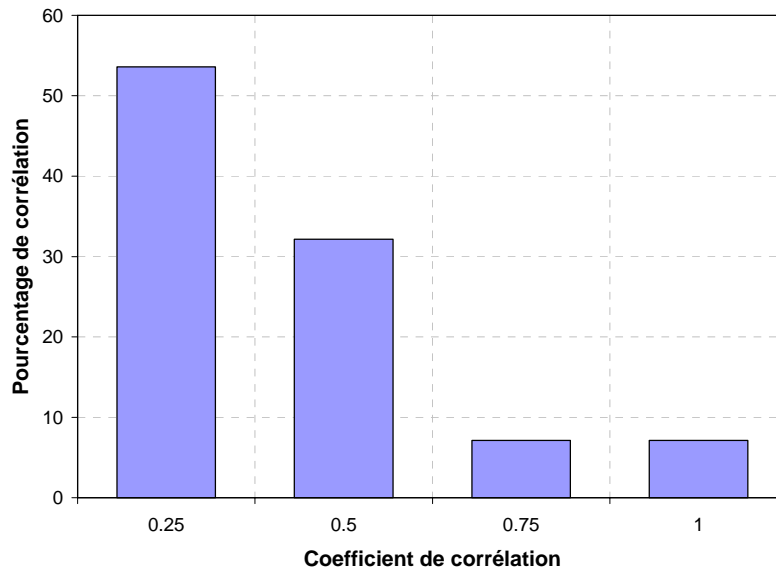


Figure 6.23: Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation des paramètres du modèle.

7. OPTIMISATION MULTICRITERE : DETERMINATION D'UN ENSEMBLE DE COMPROMIS

Une fois l'étape de modélisation réalisée, l'optimisation multicritère, au sens de Pareto, et le classement des solutions potentielles peuvent être réalisés. L'optimisation multicritère permet de déterminer, à l'aide d'un algorithme évolutionnaire [156, 157, 242, 243], un ensemble de compromis (ou zone de Pareto) représenté sous la forme d'un nuage de points [244]. La procédure utilisée ici est décrite par Thibault *et al* [245, 246] et résumée dans l'annexe F. L'utilisation de ce type d'optimisation est relativement récente en Génie Chimique, et plus particulièrement dans le domaine de la polymérisation [247, 248].

L'objectif est d'obtenir les conditions opératoires qui optimisent les critères suivant :

- D_n , diamètre moyen des particules (à minimiser),
- X , conversion du monomère (à maximiser),
- T_f , Température de fusion du polyamide synthétisé (à maximiser),
- E , module d'Young (à maximiser),
- E_{choc} , l'énergie de choc (à maximiser).

Les critères définis précédemment n'ont pas d'optimum commun. Il faut donc rechercher des conditions opératoires pour obtenir un compromis. Nous définirons un compromis comme un point de fonctionnement du procédé qui n'est dominé par aucun autre, au sens de Pareto. Selon le concept de domination de Pareto, un point de fonctionnement domine un autre s'il est meilleur ou égal pour tous les critères, et s'il est strictement meilleur pour au moins l'un d'entre eux. La détermination de l'ensemble de compromis acceptables est donc effectuée à l'aide d'un algorithme évolutionnaire. Le nombre de compromis de cet ensemble peut être fixé entre 4000 et 10000. Pour l'exemple choisi ici, il a été fixé à 5000. Les cinq critères sont calculés pour chaque vecteur de conditions opératoires à l'aide des

modèles de prédiction précédemment établis. La zone de Pareto est un ensemble de 5000 conditions opératoires formées chacune de 4 grandeurs : la vitesse de rotation des vis, la fraction de PDMS, le débit, et la masse molaire du PDMS (espace à 4 dimensions). Leurs projections sur des plans bidimensionnels (associer les 4 grandeurs 2 à 2) sont au nombre de 6. A chaque condition opératoire correspond un ensemble de valeurs des critères formant un compromis dans l'espace des critères. L'ensemble des compromis est donc formé de 5000 points dans l'espace des critères à 5 dimensions. Il est appelé front de Pareto et peut être projeté sur 10 plans bidimensionnels (associer les 5 critères 2 à 2).

La figure 6.24 donne un exemple de projection de la zone de Pareto dans le domaine des conditions opératoires. La zone de Pareto obtenue est très grande et constitue pratiquement, pour la vitesse de rotation des vis, tout l'espace de recherche. En revanche, elle est plus fine et concentrée pour les autres conditions opératoires.

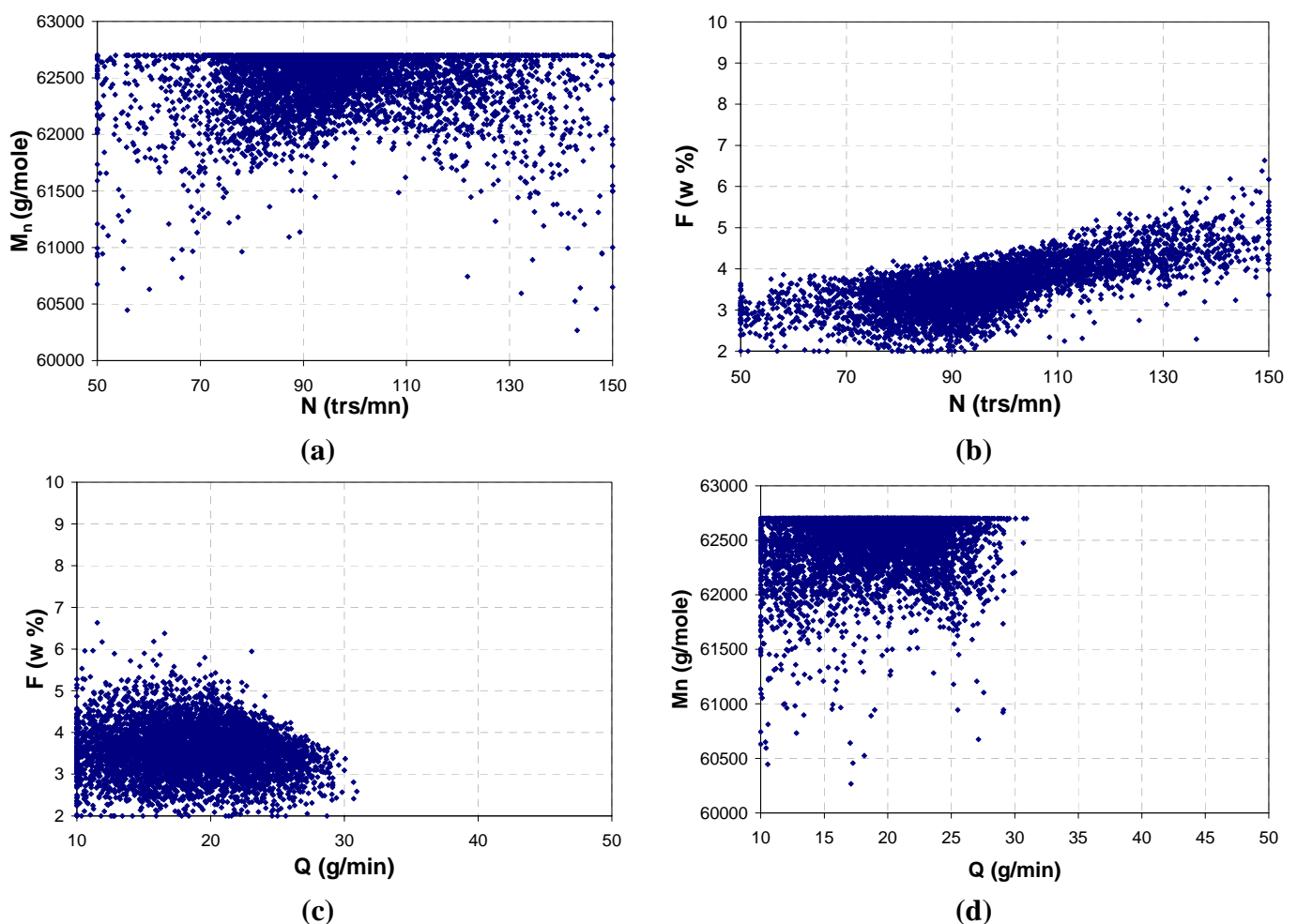


Figure 6.24 : Zone de Pareto : masse molaire (a) et fraction massique (b) du PDMS en fonction de la vitesse de rotation des vis ; fraction massique (c) et masse molaire (d) du PDMS en fonction du débit massique d'alimentation.

Tous les critères sauf le diamètre des particules étant à maximiser, on constate que pour chaque projection les maxima des critères correspondants peuvent être atteints sauf sur la figure 6.25 (a et c) où le minimum du diamètre moyen est recherché. Cependant, il est impossible d'atteindre simultanément le maximum absolu de chacun des critères. Les

projections montrent uniquement la possibilité de maximiser suivant deux critères mais ne rend pas compte de l'impossibilité de la maximisation simultanée des quatre critères et la minimisation du diamètre moyen. Ce fait sera constaté lors de la procédure de classement car si le minimum ou le maximum absolu pouvait être atteint pour tous les critères simultanément, la solution serait obligatoirement la meilleure du classement. La figure 6.25 donne des exemples de projections des fronts de Pareto dans le domaine des propriétés finales du mélange PA12/PDMS.

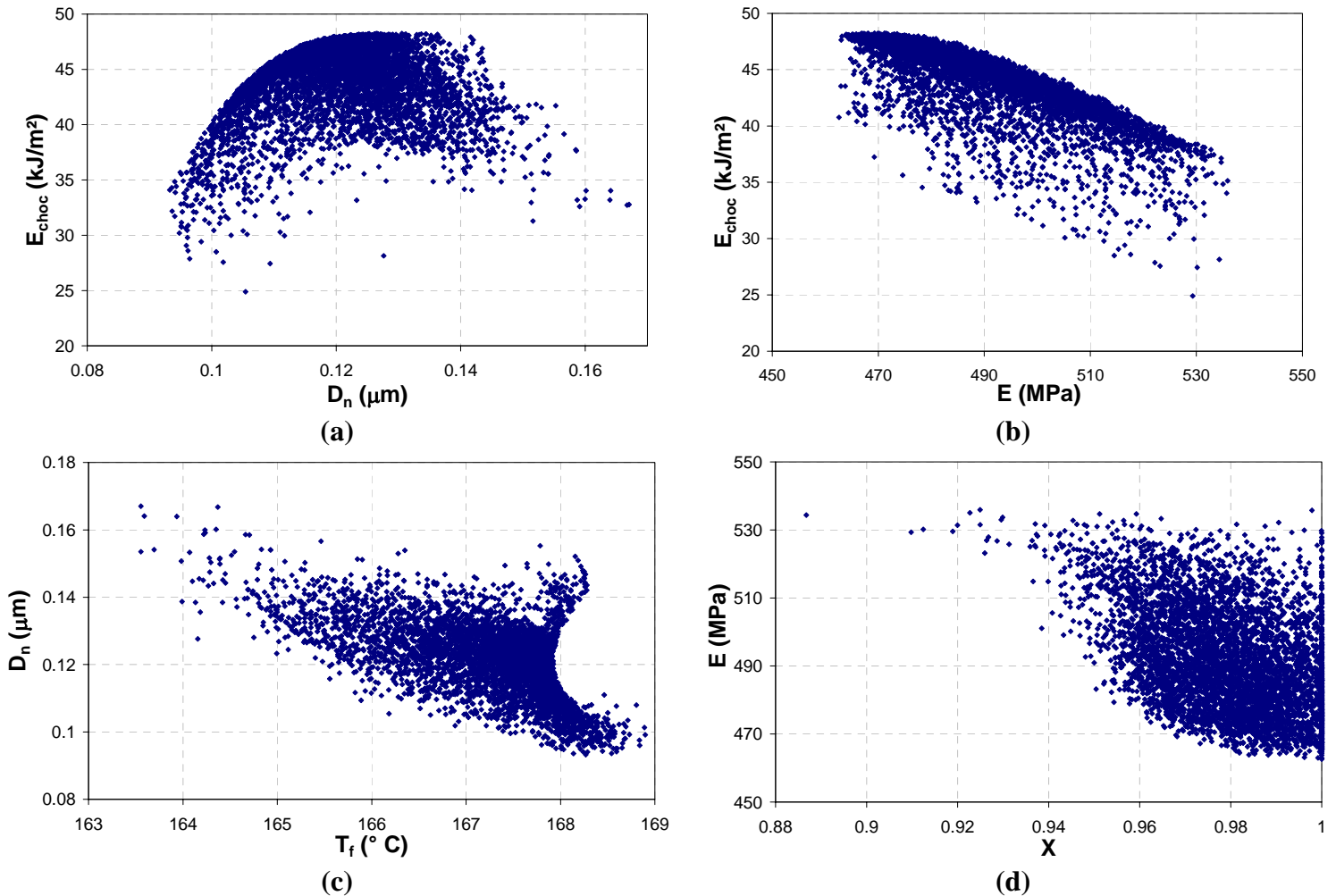


Figure 6.25 : *Front de Pareto : énergie de choc du mélange en fonction du diamètre moyen des particules (a) ; énergie de choc du mélange en fonction du module d'Young (b) ; diamètre moyen des particules en fonction de la température de fusion de la matrice (c) et module d'Young en fonction de la conversion (d).*

8. CLASSEMENT DES SOLUTIONS POTENTIELLES

Pour l'instant, aucune préférence vis-à-vis de ces solutions n'a été envisagée. Le paragraphe précédent a souligné que l'optimisation simultanée de plusieurs critères amenait à considérer plusieurs solutions et à envisager une zone de compromis. Cette information est importante, cependant il semble préférable, comme lors de toute procédure d'optimisation, de formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution. Pour cela, nous utilisons

un système d'aide à la décision. Ce système est une méthode d'agrégation partielle, appelée bilans de flux. Le principe de cette méthode est résumé dans l'annexe F. Elle fait intervenir les préférences du décideur à travers le choix de poids et de seuils de préférence, d'indifférence et de veto pour les propriétés finales du matériau et permet de classer tous les points de la zone de Pareto, du meilleur au pire.

A titre d'exemple, nous avons choisi les poids et seuils présentés dans le tableau 6.12 qui correspondent à un choix particulier. Dans ce choix, nous avons mis l'accent sur le diamètre moyen des particules et sur l'énergie de choc pour ce qui concerne les poids qui sont élevés afin de souligner la prépondérance de ces critères en vue d'obtenir un matériau avec des tailles de particules le plus faible possible et avec une énergie de choc la plus élevée. Ces différents poids et seuils sont mis à contribution pour définir les solutions préférables pour obtenir le matériau désiré.

| Critère | T_f | D_n | X | E_{choc} | E |
|----------------------|-------|-------|-------|------------|------|
| Poids | 0.10 | 0.30 | 0.15 | 0.30 | 0.15 |
| Seuil d'indifférence | 0.5 | 0.005 | 0.005 | 2 | 5 |
| Seuil de préférence | 1 | 0.01 | 0.01 | 5 | 20 |
| seuil de veto | 2.6 | 0.03 | 0.03 | 10 | 40 |

Tableau 6.12 : Poids et seuils d'indifférence, de préférence et de veto pour chaque critère.

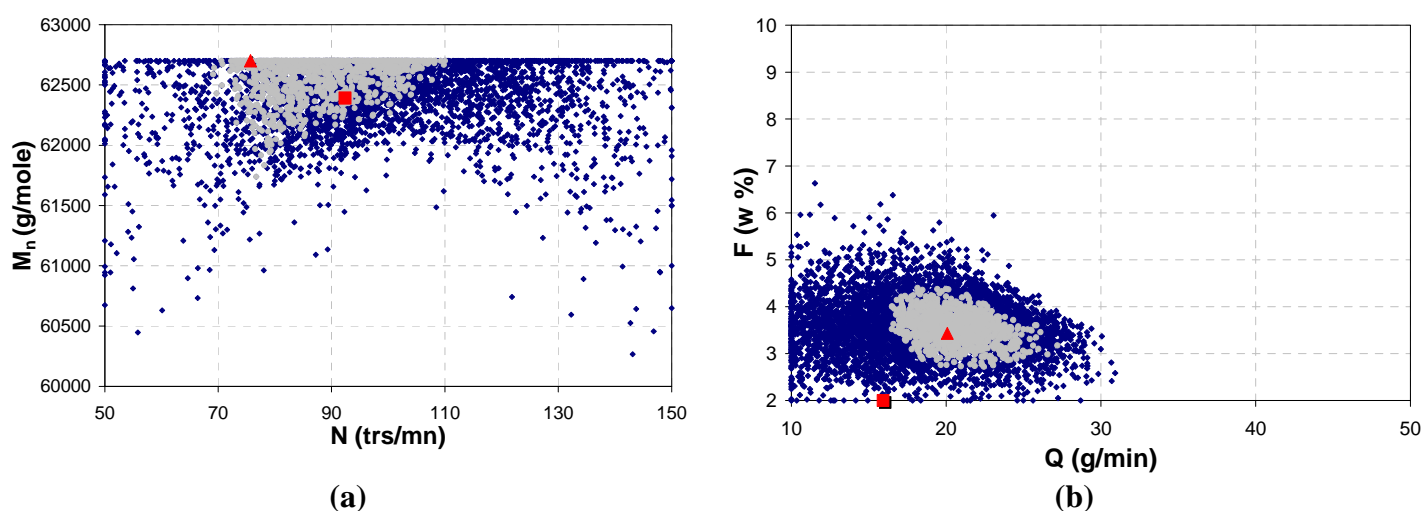


Figure 6.26 : Classement de la zone de Pareto : masse molaire du PDMS en fonction de la vitesse de rotation des vis (a) et fraction massique du PDMS en fonction du débit massique d'alimentation (b).

(20 % meilleure (●), meilleure (▲) et plus mauvaise (■) solutions de la zone de Pareto obtenue).

Un exemple de visualisation des résultats obtenus est présenté sur les figures 6.26 (zone de Pareto) et 6.27 (front de Pareto). Sur chaque figure sont représentées les 5000 solutions initiales et les 20% meilleures obtenues à partir des paramètres présentés dans le tableau 6.12. La meilleure et la plus mauvaise solution sont représentées chaque fois respectivement par un triangle et carré rouge.

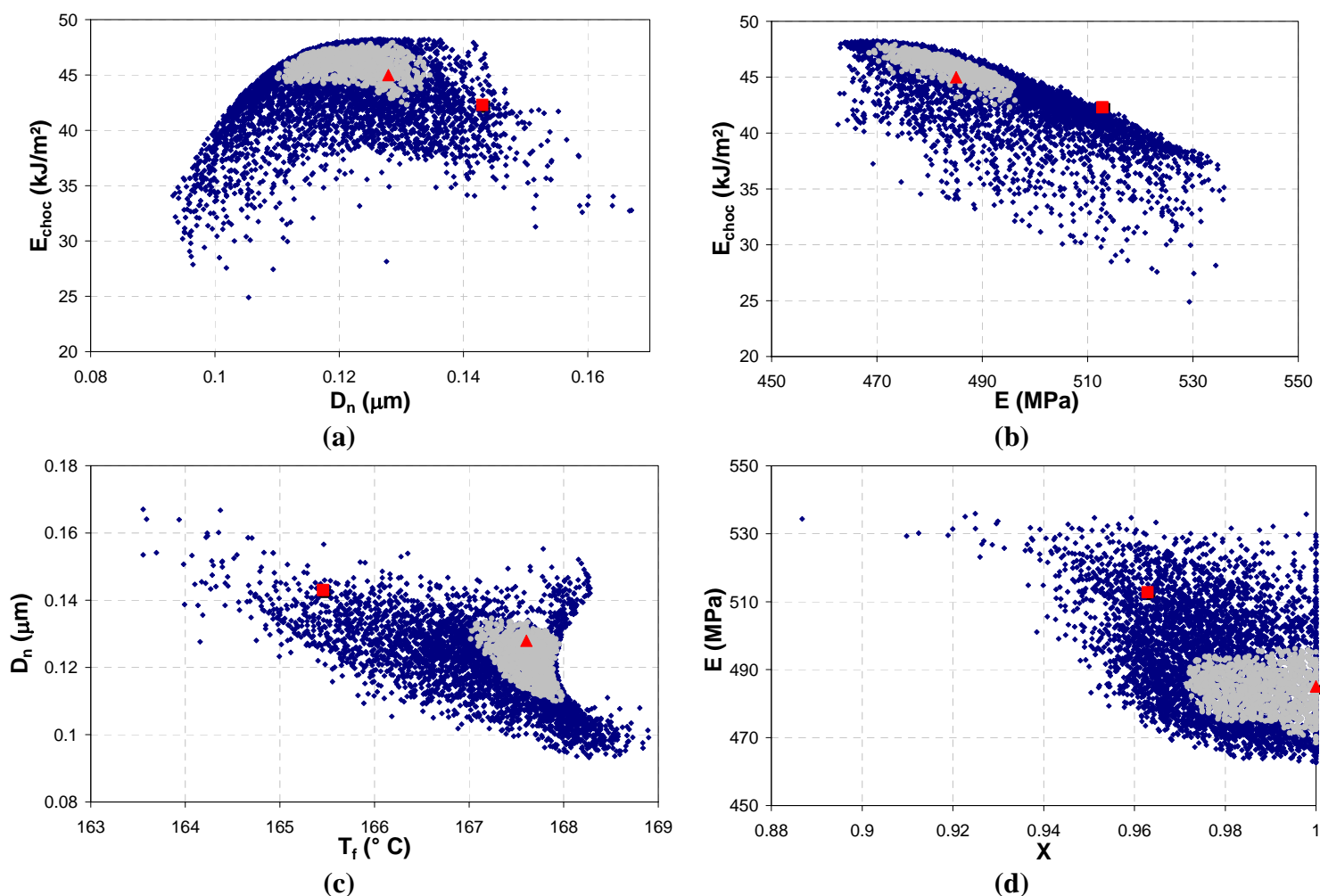


Figure 6.27 : Front de Pareto : énergie de choc du mélange en fonction du diamètre moyen des particules (a) ; énergie de choc du mélange en fonction du module d'Young (b) ; diamètre moyen des particules en fonction de la température de fusion de la matrice (c) et module d'Young en fonction de la conversion (d).
(20 % meilleure (●), meilleure (▲) et plus mauvaise (■) solutions de la zone de Pareto obtenue)

Compte tenu des préférences caractérisées par le tableau 6.12, correspondant à l'exemple choisi), les valeurs des conditions opératoires et des critères correspondants à la meilleure et plus mauvaise solution sont présentées dans le tableau 6.13.

| | Conditions opératoires | | | | Critère | | | | |
|----------------------|------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|---------------|------|------------------------------------|--------------|
| | N (rpm) | F (% w) | Q (g/mn) | Mn (g/mole) | T_f (°c) | D_n (nm) | X | E_{choc} (kJ/m ²) | E (MPa) |
| Meilleure | 75.7 | 3.43 | 20.1 | 62700 | 167.6 | 128 | 1 | 45 | 485 |
| Plus mauvaise | 92.4 | 2 | 15.92 | 62390 | 165.45 | 143 | 0.96 | 42.3 | 512.8 |

Tableau 6.13 : Poids et seuils d'indifférence, de préférence et de veto pour chaque critère.

9. CONCLUSION

L'étude présentée dans ce chapitre montre que la synthèse par extrusion réactive des mélanges à base de polyamides conduit à une morphologie très fine et une distribution plus homogène que leur homologue synthétisé en malaxeur.

Dans le but de mieux cerner les relations entre la structure et les propriétés des matériaux, l'optimisation multicritère du procédé d'extrusion s'est avérée très intéressante. La première étape a consisté à prendre en compte, par des modèles simples, les relations entre les conditions opératoires et propriétés finales des matériaux. Il y a autant de modèles que de propriétés mesurées. Les paramètres du modèle ont ensuite été identifiés à l'aide d'une part importante des résultats expérimentaux. A partir des sorties calculées du modèle, plusieurs propriétés du produit ont été définies comme des critères à optimiser. Après la définition d'un ensemble de compromis acceptables par optimisation multicritère au sens de Pareto, un classement des solutions est alors effectué à l'aide de la technique d'aide à la décision. Ceci a permis, compte tenu de préférences désirées, de proposer des recommandations concernant les conditions opératoires d'une production de ces matériaux nanostructurés par extrusion réactive.

L'objectif de ce travail de recherche était d'améliorer les propriétés des polyamides en terme de résistance au choc via un nouveau procédé de fabrication. Le principe repose sur le mélange initial du polymère à disperser dans le monomère du polymère qui constituera la matrice. La structuration du matériau s'effectue pendant la polymérisation anionique de ce monomère et la synthèse *in situ* du compatibilisant (copolymère) dans une extrudeuse. Pour qu'une dispersion très fine soit atteinte, il faut que la vitesse de formation du copolymère soit au moins aussi rapide que celle de la polymérisation, de telle sorte que la morphologie puisse être stabilisée dès le début de la formation de la matrice. En effet, on obtient alors des matériaux de haute performance pour lesquels le contrôle à l'échelle nanométrique de la structure permet de régler à la demande les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Dans cette optique, une étude bibliographique approfondie a d'abord permis de montrer les différentes techniques déjà développées pour la compatibilisation et d'introduire la méthode originale de compatibilisation envisagée dans ce mémoire : *Compatibilisation de la phase dispersée (PDMS) par formation in situ et par polymérisation anionique du compatibilisant (PA12-PDMS) pendant la polymérisation de la matrice (PA 12)*.

Le premier volet de ce travail a porté sur l'étude et la mise au point de la synthèse d'un nouveau macroactivateur (l'élastomère modifié), par réaction entre un diisocyanate et un silanol. Ce macroactivateur a permis ensuite d'obtenir, par polymérisation anionique grâce à ses sites actifs terminaux, un copolymère tribloc PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12 qui servira de compatibilisant pour les mélanges PA12/ PDMS. A titre de comparaison avec les résultats fournis par la littérature, un autre macroactivateur a également été synthétisé (α,ω -diacyllactame PDMS). En utilisant ces deux macroactivateurs, une famille de copolymères à bloc de masse molaire moyenne comprise entre 10 800 et 250 000 g/mole a pu être obtenue.

Cette synthèse a été suivie par l'élaboration d'un modèle cinétique de la polymérisation anionique du lauryllactame (monomère du PA12). A partir des processus réactionnels élémentaires intervenant pendant la polymérisation, un schéma cinétique a été proposé. L'écriture des bilans de matière a ensuite été effectuée pour tous les groupes fonctionnels présents dans le milieu. Le modèle a pris également en compte les ramifications issues de l'activateur et les condensations de Claisen. Les paramètres du modèle ont ensuite été identifiés grâce à des données expérimentales sur la conversion durant la polymérisation. Cette identification paramétrique, basée sur la technique des moindres carrés, a permis d'obtenir les paramètres cinétiques optimaux de la polymérisation anionique considérée. Une des originalités de ce modèle réside dans la prise en compte de la distribution instantanée du nombre de branches par macromolécule ainsi que de celle de la longueur des ces branches qui a alors permis de simuler les masses molaires moyennes. Nous avons ainsi obtenu un modèle de tendance capable de prédire avec suffisamment de précision l'évolution de la conversion en fonction du temps. Cette méthodologie a été ensuite étendue à la synthèse du copolymère tribloc.

Ces modèles de simulation ainsi élaborés peuvent être utilisés pour l'étude de la polymérisation simultanée du lauryllactame et du copolymère en présence des deux activateurs concernés par chaque réaction. Il a été observé que même si la réactivité du macroactivateur est plus faible que celle de l'activateur, une réaction d'addition des deux

activateurs très bénéfique pour la compatibilisation se produisait. Cette addition conduit à une majorité des macromolécules contenant des chaînes PDMS qui sont à la fois compatibles avec la phase PA et la phase PDMS, stabilisant ainsi d'une manière plus efficace l'interface entre les deux phases.

Le deuxième volet de ce travail a été plus précisément consacré à la réalisation proprement dite des matériaux multiphasiques PA12/PDMS et à leur caractérisation. Pour mettre en évidence la compatibilisation et caractériser les propriétés de ces mélanges compatibilisés, la morphologie ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques (compression, traction et choc) ont été analysées.

L'analyse en microscopie électronique à balayage des mélanges réalisés à l'aide d'un mélangeur interne, puis d'une extrudeuse a permis d'observer la réelle efficacité de la stratégie de compatibilisation utilisée. En effet, l'analyse quantitative d'images montre qu'on passe d'une séparation macroscopique dans le mélange PA12/PDMS non compatibilisé, à un diamètre moyen en nombre compris entre 50 à 300 nanomètres pour la majorité des mélanges compatibilisés. L'influence de la vitesse d'agitation, du pourcentage du PDMS modifié, du rapport des constituants du mélange, ainsi que de leurs masses molaires sur la morphologie a été étudiée.

L'analyse thermomécanique (DMTA) a mis en évidence la coexistence des transitions caractéristiques du PDMS et du PA12 au sein des mélanges, à des températures très proches de celles des composés purs, ce qui démontre la séparation de phase entre les deux polymères. Les courbes DSC ont montré que la température de fusion ainsi que la cristallinité de la matrice et du PDMS sont influencées par la fraction de la phase dispersée.

Le comportement mécanique de ces mélanges a également été étudié et l'on a pu constater une augmentation de l'énergie de choc lorsque la morphologie de ces derniers est plus fine. Cette énergie augmente avec le rapport du PDMS libre et modifié ainsi que leurs masses molaires respectives. Parallèlement à cette augmentation de la résilience, le module d'Young des mélanges diminue fortement après incorporation de la phase PDMS. Cette diminution du module peut être contrôlée en ajustant le rapport entre le PDMS libre et le PDMS modifié.

L'élaboration en continu par extrusion réactive des matériaux a mis en évidence l'influence des variables opératoires du procédé sur leurs propriétés finales. La comparaison des résultats issus de l'extrudeuse à ceux de leurs homologues issus du malaxeur a, par ailleurs, montré une réelle amélioration de la dispersion mais, par contre, une perte des propriétés a été observée due à la différence de la conversion entre les deux matériaux. Ces résultats ont mis en évidence la complexité de ces mélanges de polymères pour lesquels la morphologie et les propriétés (en particulier l'énergie de choc) sont fortement affectées par un grand nombre de paramètres (masse molaire des composants, dispersion, composition du milieu, paramètres du procédé...). Comment choisir alors les conditions opératoires et initiales permettant d'obtenir un produit possédant les qualités requises avec une conversion maximale ? Le but de la suite de l'étude a donc été d'optimiser simultanément l'ensemble des critères considérés. L'apport du génie décisionnel à l'optimisation multicritère du procédé d'extrusion a permis de répondre de manière cohérente à cette question. A cette fin, la suite des recherches a été organisée en plusieurs étapes complémentaires.

La première étape est basée sur l'élaboration des modèles de simulation permettant de décrire les caractéristiques du produit en fonction des conditions opératoires. Cela a impliqué au préalable la mise en place d'une stratégie expérimentale qui a permis de définir un plan d'expériences adapté, dont la réalisation a conduit à l'acquisition des connaissances nécessaires pour l'optimisation. Après, l'identification des paramètres de ces modèles a été réalisée et conforté la validation des relations mises en valeur.

Ces modèles ont ensuite été utilisés dans la procédure d'optimisation multicritère. A partir des sorties calculées par ces modèles de simulation, plusieurs propriétés du produit ont été définies comme des critères à optimiser. Après la définition d'un ensemble de compromis acceptables par optimisation multicritère au sens de Pareto, un classement des solutions a été effectué à l'aide de la technique d'aide à la décision. De cette manière, il a été possible de définir les conditions opératoires optimales qui permettent d'obtenir un matériau nanostructuré présentant une très grande résistance au choc.

Ce travail, qui n'est pas une fin en soi, peut s'inscrire dans un projet plus global pour lequel quelques perspectives de recherche peuvent être proposées. La méthodologie étant mise en place, il serait, dans un premier temps, très intéressant de l'étendre et l'appliquer pour la mise au point de procédés de fabrication d'autres matériaux macromoléculaires à propriétés contrôlées. Suivi par l'étude des paramètres qui seront utiles pour l'extrapolation des procédés à l'échelle industrielle.

Dans un autre ordre d'idée, il serait souhaitable d'élargir le domaine de validité du modèle cinétique en présence de PDMS libre pour étudier son influence sur la cinétique réactionnelle. De plus, son couplage avec le comportement hydrodynamique du matériau dans l'extrudeuse peut être envisagé grâce à une approche analytique détaillée en intégrant la géométrie très complexe de l'extrudeuse baxis. Cette méthodologie permet un meilleur contrôle du procédé d'extrusion réactive des mélanges réactifs et de leurs propriétés.

1. **Fayt, R., Jerome, R., et Teyssie, P.** (1989). " Interface modification in polymer blends ", *ACS Symposium Series*, **395** (Multiphase Polym.: Blends Ionomers), pp. 38-66.
2. **Ho, J., Govaert, L., et Utz, M.** (2003). " Plastic Deformation of Glassy Polymers: Correlation between Shear Activation Volume and Entanglement Density ", *Macromolecules*, **36** (19), pp. 7398-7404.
3. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1992). " Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-6,6 ", *Polymer*, **33** (2), pp. 284-93.
4. **Huang, C.-C. et Chang, F.-C.** (1997). " Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) and polyamide 6,6: 2. Morphological and mechanical properties ", *Polymer*, **38** (17), pp. 4287-4293.
5. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1992). " Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon 6 ", *Polymer*, **33** (2), pp. 268-83.
6. **Jo, W. H., Park, C. D., et Lee, M. S.** (1996). " Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6 ", *Polymer*, **37** (9), pp. 1709-1714.
7. **Plochocki, A. P., Dagli, S. S., et Andrews, R. D.** (1990). " The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and of coalescence ", *Polymer Engineering and Science*, **30** (12), pp. 741-52.
8. **Favis, B. D.** (1990). " The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend ", *Journal of Applied Polymer Science*, **39** (2), pp. 285-300.
9. **Taylor, G. I.** (1932). " The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid ", *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A138** pp. 41-8.
10. **Taylor, G. I.** (1934). " The formation of emulsions in definable fields of flow ", *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A146** pp. 501-23.
11. **Grace, H. P.** (1982). " Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems ", *Chemical Engineering Communications*, **14** (3-6), pp. 225-77.
12. **Serpe, G., Jarrin, J., et Dawans, F.** (1990). " Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends ", *Polymer Engineering and Science*, **30** (9), pp. 553-65.
13. **Favis, B. D. et Chalifoux, J. P.** (1987). " The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing ", *Polymer Engineering and Science*, **27** (21), pp. 1591-600.
14. **Wu, S.** (1987). " Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects ", *Polymer Engineering and Science*, **27** (5), pp. 335-43.
15. **Lacroix, C., Grmela, M., et Carreau, P. J.** (1999). " Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flows ", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **86** (1-2), pp. 37-59.
16. **Jeon, H. K. et Kim, J. K.** (1998). " Morphological development with time for immiscible polymer blends with an in situ compatibilizer under controlled shear conditions ", *Polymer*, **39** (25), pp. 6227-6234.

17. **Li, L., Chen, L., Bruin, P., et Winnik, M. A.** (1997). " Morphology evolution and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **35** (6), pp. 979-991.
18. **Chesters, A. K.** (1991). " The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding ", *Chemical Engineering Research and Design*, **69** (A4), pp. 259-70.
19. **Roland, C. M. et Bohm, G. G. A.** (1984). " Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements ", *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **22** (1), pp. 79-93.
20. **Scott, C. E. et Macosko, C. W.** (1994). " Morphology development during reactive and nonreactive blending of an ethylene-propylene rubber with two thermoplastic matrixes ", *Polymer*, **35** (25), pp. 5422-33.
21. **Scott, C. E. et Macosko, C. W.** (1995). " Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending ", *Polymer*, **36** (3), pp. 461-70.
22. **Sundararaj, U., Macosko, C. W., Rolando, R. J., et Chan, H. T.** (1992). " Morphology development in polymer blends ", *Polymer Engineering and Science*, **32** (24), pp. 1814-23.
23. **Macosko, C. W., Guegan, P., Khandpur, A. K., Nakayama, A., Marechal, P., et Inoue, T.** (1996). " Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers ", *Macromolecules*, **29** (17), pp. 5590-5598.
24. **Sundararaj, U. et Macosko, C. W.** (1995). " Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization ", *Macromolecules*, **28** (8), pp. 2647-57.
25. **Lyu, S.-P., Bates, F. S., et Macosko, C. W.** (2000). " Coalescence in polymer blends during shearing ", *AIChE Journal*, **46** (2), pp. 229-238.
26. **Fujiyama, M. et Kawasaki, Y.** (1991). " Rheological properties of polypropylene/high-density polyethylene blend melts. I. Capillary flow properties ", *Journal of Applied Polymer Science*, **42** (2), pp. 467-80.
27. **Huneault, M. A., Shi, Z. H., et Utracki, L. A.** (1995). " Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence ", *Polymer Engineering and Science*, **35** (1), pp. 115-27.
28. **Janssen, J. M. H. et Meijer, H. E. H.** (1993). " Droplet breakup mechanisms: stepwise equilibrium versus transient dispersion ", *Journal of Rheology (New York, NY, United States)*, **37** (4), pp. 597-608.
29. **Plochocki, A. P., Dagli, S. S., Curry, J. E., et Starita, J.** (1989). " Effect of mixing history on phase morphology of a polyalloy and a polyblend ", *Polymer Engineering and Science*, **29** (10), pp. 617-24.
30. **Wallheinke, K., Potschke, P., Macosko, C. W., et Stutz, H.** (1999). " Coalescence in blends of thermoplastic polyurethane with polyolefins ", *Polymer Engineering and Science*, **39** (6), pp. 1022-1034.
31. **Hellmann, G. P. et Dietz, M.** (2001). " Random and block copolymers as compatibilizers, directly compared ", *Macromolecular Symposia*, **170** (Property Tailoring of Thermoplastics-Based Blends and Composites), pp. 1-8.
32. **Lee, M. S., Lodge, T. P., et Macosko, C. W.** (1997). " Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers? " *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **35** (17), pp. 2835-2842.

33. **Leibler, L.** (1980). " Theory of microphase separation in block copolymers ", *Macromolecules*, **13** (6), pp. 1602-17.
34. **Leibler, L.** (1988). " Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends ", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **16** (Europhys. Conf. Macromol. Phys., 18th, 1987), pp. 1-17.
35. **Guo, H. F., Packirisamy, S., Mani, R. S., Aronson, C. L., Gvozdic, N. V., et Meier, D. J.** (1998). " Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends ", *Polymer*, **39** (12), pp. 2495-2505.
36. **Yang, L.-Y., Smith, T. G., et Bigio, D.** (1995). " Melt blending of linear low-density polyethylene and polystyrene in a Haake internal mixer. I. Compatibilization and morphology development ", *Journal of Applied Polymer Science*, **58** (1), pp. 117-27.
37. **Cigana, P., Favis, B. D., et Jerome, R.** (1996). " Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture, and chemical composition ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **34** (9), pp. 1691-1700.
38. **Fayt, R., Jerome, R., et Teyssie, P.** (1986). " Molecular design of multicomponent polymer systems, 13. Control of the morphology of polyethylene/polystyrene blends by block copolymers ", *Makromolekulare Chemie*, **187** (4), pp. 837-52.
39. **Wei, G.-X., Sue, H. J., Chu, J., Huang, C., et Gong, K.** (2000). " Toughening and strengthening of polypropylene using the rigid-rigid polymer toughening concept. Part II. Toughening mechanisms investigation ", *Journal of Materials Science*, **35** (3), pp. 555-566.
40. **Tang, T. et Huang, B.** (1994). " Interfacial behavior of compatibilizers in polymer blends ", *Polymer*, **35** (2), pp. 281-5.
41. **Liu, N. C. et Huang, H.** (2001). " Types of reactive polymers used in blending ", *Reactive Polymer Blending*, pp. 13-42.
42. **Hornsby, P. R. et Tung, J. F.** (1995). " Microstructural characterization of PA-6/PP blends formed during reactive extrusion of ϵ -caprolactam ", *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **24** (2), pp. 69-77.
43. **Dave, R. S., Kruse, R. L., Udipi, K., et Williams, D. E.** (1997). " Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization. 3. Rheology ", *Polymer*, **38** (4), pp. 949-954.
44. **Luisier, A., Bourban, P. E., et Manson, J. A. E.** (2003). " Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling ", *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34A** (7), pp. 583-595.
45. **Sibal, P. W., Camargo, R. E., et Macosko, C. W.** (1982). " Designing nylon-6 polymerization systems for RIM ", *Proc. Int. Conf. React. Process. Polym., 2nd*, pp. 97-125.
46. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Mechanical behavior and morphology of toughened aliphatic polyamides ", *Polymer*, **35** (7), pp. 1399-408.
47. **Wu, S.** (1985). " Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening ", *Polymer*, **26** (12), pp. 1855-63.
48. **Wu, S.** (1983). " Impact fracture mechanisms in polymer blends: rubber-toughened nylon ", *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **21** (5), pp. 699-716.

49. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Morphology development in toughened aliphatic polyamides ", *Polymer*, **35** (7), pp. 1386-98.
50. **Xie, D.-L., Chen, D., Jiang, B., et Yang, C.-Z.** (2000). " Synthesis of novel compatibilizers and their application in PP/nylon-66 blends. I. Synthesis and characterization ", *Polymer*, **41** (10), pp. 3599-3607.
51. **Kudva, R. A., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1998). " Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers ", *Polymer*, **39** (12), pp. 2447-2460.
52. **Dijkstra, K., ter Laak, J., et Gaymans, R. J.** (1994). " Nylon-6/rubber blends: 6. Notched tensile impact testing of nylon-6/(ethylene-propylene rubber) blends ", *Polymer*, **35** (2), pp. 315-22.
53. **Dijkstra, K. et Gaymans, R. J.** (1994). " Nylon-6/rubber blends: 8. Influence of the molecular weight of the matrix on the impact behavior ", *Polymer*, **35** (2), pp. 332-5.
54. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Deformation mechanisms in nylon 6/ABS blends ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **32** (12), pp. 2127-33.
55. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Mechanical properties and morphology of nylon-6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized with imidized acrylic polymers ", *Polymer*, **35** (25), pp. 5453-67.
56. **Borggreve, R. J. M. et Gaymans, R. J.** (1988). " Impact modification of poly(caprolactam) by copolymerization with a low-molecular-weight polybutadiene ", *Polymer*, **29** (8), pp. 1441-6.
57. **Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., et Schuijjer, J.** (1989). " Impact behavior of nylon-rubber blends. 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer ", *Polymer*, **30** (1), pp. 71-7.
58. **Okada, O., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1999). " Nylon 6 as a modifier for maleated ethylene-propylene elastomers ", *Polymer*, **40** (10), pp. 2699-2709.
59. **Okada, O., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (2001). " Mechanical properties of blends of maleated ethylene-propylene rubber and nylon 6 ", *Polymer*, **42** (21), pp. 8715-8725.
60. **Thomas, S. et Groeninckx, G.** (1999). " Reactive compatibilization of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibilizer precursor EPM-g-MA ", *Polymer*, **40** (21), pp. 5799-5819.
61. **Dedecker, K. et Groeninckx, G.** (1999). " Interfacial graft copolymer formation during reactive melt blending of polyamide 6 and styrene-maleic anhydride copolymers ", *Macromolecules*, **32** (8), pp. 2472-2479.
62. **Park, S. J., Kim, B. K., et Jeong, H. M.** (1990). " Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene/nylon-6, polypropylene/nylon-6/(maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene)/nylon-6 ", *European Polymer Journal*, **26** (2), pp. 131-6.
63. **Dedecker, K. et Groeninckx, G.** (1998). " Reactive compatibilization of A/(B/C) polymer blends. Part 1. Investigation of the phase morphology development and stabilization ", *Polymer*, **39** (21), pp. 4985-4992.
64. **Xiaomin, Z., Gang, L., Dongmei, W., Zhihui, Y., Jinghua, Y., et Jingshu, L.** (1997). " Morphological studies of polyamide 1010/polypropylene blends ", *Polymer*, **39** (1), pp. 15-22.
65. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends ", *Polymer*, **35** (25), pp. 5468-77.

66. **Mehrabzadeh, M. et Burford, R. P.** (1996). " Impact modification of polyamide 11 ", *Journal of Applied Polymer Science*, **61** (13), pp. 2305-2314.
67. **Rao, B. M., Rao, P. R., et Sreenivasulu, B.** (1999). " Polymer blends of nylon-12 and ABS: synthesis and characterization ", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **38** (2), pp. 311-318.
68. **Koulouri, E. G., Georgaki, A. X., et Kallitsis, J. K.** (1997). " Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes ", *Polymer*, **38** (16), pp. 4185-4192.
69. **Tang, T., Lei, Z., et Huang, B.** (1996). " Studies on morphology and crystallization of polypropylene/polyamide 12 blends ", *Polymer*, **37** (15), pp. 3219-3226.
70. **Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., et Luttmmer, A. R.** (1988). " Influence of structure on the impact behavior of nylon-rubber blends ", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **16** (Europhys. Conf. Macromol. Phys., 18th, 1987), pp. 195-207.
71. **Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., Schuijjer, J., et Housz, J. F. I.** (1987). " Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size ", *Polymer*, **28** (9), pp. 1489-96.
72. **Otawa, Y., Sakamaki, N., Tojo, T., et Okamoto, K.** (1988). " *Thermoplastic elastomer compositions with good heat and oil resistance and mechanical strength* ", Jp patent, (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan). 63041554.
73. **Borggreve, R. J. M. et Gaymans, R. J.** (1989). " Impact behavior of nylon-rubber blends. 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride ", *Polymer*, **30** (1), pp. 63-70.
74. **Muratoglu, O. K., Argon, A. S., Cohen, R. E., et Weinberg, M.** (1995). " Toughening mechanism of rubber-modified polyamides ", *Polymer*, **36** (5), pp. 921-30.
75. **Gonzalez-Montiel, A., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1995). " Impact-modified nylon 6/polypropylene blends. 1. Morphology-property relationships ", *Polymer*, **36** (24), pp. 4587-603.
76. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1991). " Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers ", *Polymeric Materials Science and Engineering*, **64** pp. 153-4.
77. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1996). " The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends. 1. Morphology ", *Polymer*, **37** (22), pp. 4891-4907.
78. **Van der Wal, A., Nijhof, R., et Gaymans, R. J.** (1999). " Polypropylene-rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour ", *Polymer*, **40** (22), pp. 6031-6044.
79. **Van Der Wal, A., Mulder, J. J., Oderkerk, J., et Gaymans, R. J.** (1998). " Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior ", *Polymer*, **39** (26), pp. 6781-6787.
80. **Harrats, C., Fayt, R., et Jerome, R.** (2002). " Synthesis and compatibilization ability of hydrogenated polybutadiene-b-polyamide 6 diblock copolymer in low density polyethylene and polyamide 6 blends ", *Polymer*, **43** (19), pp. 5347-5354.
81. **Majumdar, B., Keskkula, H., Paul, D. R., et Harvey, N. G.** (1993). " Reactive compatibilization of nylon 6/ABS blends with imidized acrylic polymers: influence of miscibility and functionality characteristics ", *Polymeric Materials Science and Engineering*, **69** pp. 444-5.
82. **Majumdar, B., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1994). " Effects of the nature of polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/ABS blends ", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **35** (2), pp. 850-1.

83. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1996). " The effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with maleated elastomers ", *Journal of Applied Polymer Science*, **61** (4), pp. 623-640.
84. **Gonzalez-Montiel, A., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1995). " Impact-modified nylon 6/polypropylene blends. 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties ", *Polymer*, **36** (24), pp. 4605-20.
85. **Gonzalez-Montiel, A., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1995). " Morphology of nylon 6/polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **33** (12), pp. 1751-67.
86. **Braun, D. et Schmitt, M. W.** (1998). " Functionalization of poly(propylene) by isocyanate groups ", *Polymer Bulletin (Berlin)*, **40** (2-3), pp. 189-194.
87. **Braun, D. et Hellmann, G. P.** (1998). " Chemical modification of polymeric hydrocarbons ", *Macromolecular Symposia*, **129** (Modified Polyolefins for Advanced Polymeric Materials), pp. 43-51.
88. **Ciardelli, F., Aglietto, M., Ruggeri, G., Passaglia, E., et Castelvetro, V.** (1997). " Functionalization of polyolefins in the melt through reaction with molecules and macromolecules ", *Macromolecular Symposia*, **118** pp. 311-316.
89. **Geppi, M., Forte, C., Passaglia, E., et Mendez, B.** (1998). " Miscibility of functionalized polyolefins with polyamide-6 as detected by solid-state NMR ", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **199** (9), pp. 1957-1963.
90. **Tseng, F.-P., Chang, F.-C., et Lin, J.-J.** (1999). " PP/PA 6 blends compatibilized by poly(oxypropylene)amide-functionalized PP ", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **40** (2), pp. 774-775.
91. **Bauer, R. G. et Miller, J. W., Jr.** (1993). " *Polyolefin/nylon reinforced rubber* ", Us patent, (Goodyear Tire and Rubber Co., USA). 5238997.
92. **Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., et Eichenwald, H. M.** (1989). " Impact behavior of nylon-rubber blends. 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism ", *Polymer*, **30** (1), pp. 78-83.
93. **Dijkstra, K., Van Der Wal, A., et Gaymans, R. J.** (1994). " Nylon 6-rubber blends. Part IV. Cavitation and yield in nylon-rubber blends ", *Journal of Materials Science*, **29** (13), pp. 3489-96.
94. **Margolina, A. et Wu, S.** (1988). " Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends ", *Polymer*, **29** (12), pp. 2170-3.
95. **Dompas, D. et Groeninckx, G.** (1994). " Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation ", *Polymer*, **35** (22), pp. 4743-9.
96. **Bucknall, C. B., Ayre, D. S., et Dijkstra, D. J.** (2000). " Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests ", *Polymer*, **41** (15), pp. 5937-5947.
97. **Bucknall, C. B., Rizzieri, R., et Moore, D. R.** (2000). " Detection of incipient rubber particle cavitation in toughened PMMA using dynamic mechanical tests ", *Polymer*, **41** (11), pp. 4149-4156.
98. **Butler, M. F., Donald, A. M., et Ryan, A. J.** (1997). " Time resolved simultaneous small- and wide-angle x-ray scattering during polyethylene deformation - II. Cold drawing of linear polyethylene ", *Polymer*, **39** (1), pp. 39-52.

99. **Burgisi, G., Paternoster, M., Peduto, N., et Saraceno, A.** (1997). " Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: the influence of internal rubber cavitation ", *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (4), pp. 777-787.
100. **Lazzeri, A. et Bucknall, C. B.** (2000). " Recent developments in the modeling of dilatational yielding in toughened plastics ", *ACS Symposium Series*, **759** (Toughening of Plastics), pp. 14-35.
101. **Gchant, S. et Schirrer, R.** (1999). " Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **37** (2), pp. 113-126.
102. **Hage, E., Hale, W., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1997). " Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials ", *Polymer*, **38** (13), pp. 3237-3250.
103. **Yokoyama, Y. et Ricco, T.** (1998). " Toughening of polypropylene by different elastomeric systems ", *Polymer*, **39** (16), pp. 3675-3681.
104. **Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., et Weinberg, M.** (1999). " Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers ", *Polymer*, **40** (9), pp. 2331-2346.
105. **Dompas, D., Groeninckx, G., Isogawa, M., Hasegawa, T., et Kadokura, M.** (1994). " Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 2. Rubber cavitation behavior in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends ", *Polymer*, **35** (22), pp. 4750-9.
106. **Dompas, D., Groeninckx, G., Isogawa, M., Hasegawa, T., et Kadokura, M.** (1994). " Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 3. Impact mechanical behavior of poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends ", *Polymer*, **35** (22), pp. 4760-5.
107. **Fond, C., Lobbrecht, A., et Schirrer, R.** (1996). " Polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture ", *International Journal of Fracture*, **77** (2), pp. 141-159.
108. **Fond, C. et Schirrer, R.** (1997). " A mechanical model for the onset of damage in rubber-modified amorphous polymers ", *Journal de Physique IV*, **6** (C6, EUROMECH-MECAMAT '96), pp. C6/375-C6/384.
109. **Kayano, Y., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1998). " Fracture behavior of some rubber-toughened nylon 6 blends ", *Polymer*, **39** (13), pp. 2835-2845.
110. **Kudva, R. A., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1999). " Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/polyethylene blends ", *Polymer*, **40** (22), pp. 6003-6021.
111. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1996). " The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends. 2. Room temperature Izod impact toughness ", *Polymer*, **37** (22), pp. 4909-4918.
112. **Oshinski, A. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (1996). " The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends. 3. Ductile-brittle transition temperature ", *Polymer*, **37** (22), pp. 4919-4928.
113. **Wu, S.** (1992). " Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure. A review ", *Polymer International*, **29** (3), pp. 229-47.
114. **Kanai, H., Sullivan, V., et Auerbach, A.** (1994). " Impact modification of engineering thermoplastics ", *Journal of Applied Polymer Science*, **53** (5), pp. 527-41.

115. **Jang, B. Z., Uhlmann, D. R., et Vander Sande, J. B.** (1984). " Crystalline morphology of polypropylene and rubber-modified polypropylene ", *Journal of Applied Polymer Science*, **29** (12 Pt. 2), pp. 4377-93.
116. **Jang, B. Z., Uhlmann, D. R., et Vander Sande, J. B.** (1985). " Rubber-toughening in polypropylene ", *Journal of Applied Polymer Science*, **30** (6), pp. 2485-504.
117. **Wu, C. J., Kuo, J. F., et Chen, C. Y.** (1993). " Rubber-toughened polyamide 6. The influences of compatibilizer on morphology and impact properties ", *Polymer Engineering and Science*, **33** (20), pp. 1329-35.
118. **Yokoyama, Y. et Ricco, T.** (1997). " Crystallization and morphology of reactor-made blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene rubber ", *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (6), pp. 1007-1014.
119. **Van der Wal, A., Mulder, J. J., et Gaymans, R. J.** (1998). " Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity ", *Polymer*, **39** (22), pp. 5477-5481.
120. **Cheung, M. F., Golovoy, A., Mindroiu, V. E., Plummer, H. K., Jr., et van Oene, H.** (1993). " Polysulfone and poly(phenylene sulfide) blends. 3. Rubber toughening ", *Polymer*, **34** (18), pp. 3809-13.
121. **Da Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Politano, D. P., Coutinho, F. M. B., et Rocha, M. C. G.** (1997). " Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene ", *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (10), pp. 2005-2014.
122. **Meyer, J. P.** (1999). " Etude expérimentale du renforcement du PET par des élastomères cœurcoquille; relations microstructure-résistance aux chocs ", *Matériaux*, Mines, Paris.
123. **Tanrattanakul, V., Perkins, W. G., Massey, F. L., Moet, A., Hiltner, A., et Baer, E.** (1997). " Fracture mechanisms of poly(ethylene terephthalate) and blends with styrene-butadiene-styrene elastomers ", *Journal of Materials Science*, **32** (18), pp. 4749-4758.
124. **Seo, Y.** (1993). " Influence of the dispersed phase upon the behavior of nylon/rubber blends; crosslinking effect ", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **76** (11th Polymer Networks Group Meeting, 1992), pp. 125-6.
125. **Mougin, N., Rempp, P., et Gnanou, Y.** (1993). " Synthesis and characterization of polysiloxane-polyamide block and graft copolymers ", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **31** (5), pp. 1253-60.
126. **Mougin, N., Rempp, P., et Gnanou, Y.** (1992). " New activating agents for the anionic polymerization of lactams ", *Macromolecules*, **25** (25), pp. 6739-43.
127. **Lefebvre, P. M., Jerome, R., et Teyssie, P.** (1982). " Polysiloxane-based activators in the anionic block copolymerization of ϵ -caprolactam ", *Makromolekulare Chemie*, **183** (10), pp. 2453-7.
128. **Mougin, N.** (1991). " Contribution à l'étude mécanistique de la polymérisation des lactames. Application à la synthèse de copolymers en bloc: Polydiméthylsiloxane-Polyamide ", *Physico-chimie macromoléculaire*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg.
129. **G'Sell, C., Hiver, J., Dahoun, A., et Souahi, A.** (1992). " Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point ", *Journal of materials Science*, **27** pp. 5031-5039.
130. **Udipi, K., Dave, R. S., Kruse, R. L., et Stebbins, L. R.** (1997). " Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization. 1. Chemistry and some recent findings ", *Polymer*, **38** (4), pp. 927-938.

131. **Hornsby, P. R. et Tung, J. F.** (1995). " Microstructural characterization of PA-6/PP blends formed during reactive extrusion of ϵ -caprolactam ", *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **24** (2), pp. 69-77.
132. **Dave, R. S., Kruse, R. L., Udipi, K., et Williams, D. E.** (1997). " Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization. 3. Rheology ", *Polymer*, **38** (4), pp. 949-954.
133. **Luisier, A., Bourban, P. E., et Manson, J. A. E.** (2003). " Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling ", *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34A** (7), pp. 583-595.
134. **Macosko, C. W.** (1998). " *RIM fundamentals of reaction injection molding* ", Hanser, Munich.
135. **Sibal, P. W., Camargo, R. E., et Macosko, C. W.** (1982). " Designing nylon-6 polymerization systems for RIM ", *Proc. Int. Conf. React. Process. Polym.*, 2nd, pp. 97-125.
136. **Sebenda, J.** (1972). " Lactam polymerization ", *Journal of Macromolecular Science, Chemistry*, **6** (6), pp. 1145-99.
137. **Lin, D. J., Ottino, J. M., et Thomas, E. L.** (1985). " A kinetic study of the activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam ", *Polymer Engineering and Science*, **25** (18), pp. 1155-63.
138. **Cimini, R. A. et Sundberg, D. C.** (1986). " A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of ϵ -caprolactam ", *Polymer Engineering and Science*, **26** (8), pp. 560-8.
139. **Joyce, R. M. et Ritter, D. M.** (1941). " *Making polymeric materials suitable for filaments, films, coatings, and molded articles* ", Us patent, (E. I. du Pont de Nemours & Co.). 2251519.
140. **Mottus, E. H., Hedrick, R. M., et Butler, J. M.** (1968). " Initiated polymerization of caprolactam: molecular weight control ", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **9** (1), pp. 390-7.
141. **Sebenda, J.** (1986). " Reactivity of lactams in anionic polymerization ", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **6** pp. 1-10.
142. **Yeh, J. L., Kuo, J. F., et Chen, C. Y.** (1993). " Adiabatic anionic polymerization of caprolactam in the presence of N-acylated caprolactam macroactivator: kinetic study ", *Journal of Applied Polymer Science*, **50** (10), pp. 1671-81.
143. **Hashimoto, K.** (2000). " Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications ", *Progress in Polymer Science*, **25** (10), pp. 1411-1462.
144. **Sobotik, R., Srubar, R., et Roda, J.** (1997). " Polymerization of lactams. Part 88. Copolymers poly(ϵ -caprolactam)-block-polybutadiene prepared by anionic polymerization. Part 3. Model polymerizations initiated with potassium salt of ϵ -caprolactam and accelerated with isocyanates and their derivatives ", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **198** (4), pp. 1147-1163.
145. **Kim, K. J., Kim, Y. Y., Yoon, B. S., et Yoon, K. J.** (1995). " Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators ", *Journal of Applied Polymer Science*, **57** (11), pp. 1347-58.
146. **Petit, D., Jerome, R., et Teyssie, P.** (1979). " Anionic block copolymerization of ϵ -caprolactam ", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **17** (9), pp. 2903-16.
147. **Sebenda, J.** (1989). " *The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers, vol 3: chain polymerization* ", S.G. Allen, New York.

148. **Stehlicek, J., Valter, B., et Sebenda, J.** (1986). " Acylation products of N-acyllactams and their activation effect in the anionic polymerization of lactams ", *Makromolekulare Chemie*, **187** (3), pp. 513-24.
149. **Malkin, A. Y., Ivanova, S. L., Frolov, V. G., Ivanova, A. N., et Andrianova, Z. S.** (1982). " Kinetics of anionic polymerization of lactams. (Solution of non-isothermal kinetic problems by the inverse method) ", *Polymer*, **23** (12), pp. 1791-800.
150. **Greenley, R. Z., Stauffer, J. C., et Kurz, J. E.** (1969). " Kinetic equation for the initiated, anionic polymerization of ϵ -caprolactam ", *Macromolecules*, **2** (6), pp. 561-7.
151. **Neuhausl, E., Malkin, A. Y.** (1991). " *Lactam-Based Polyamides, Vol. 2: Modification, Technology, and Application*. " CRC, Boca Raton, Fla., USA.
152. **Villiermaux, J. et Blavier, L.** (1984). " Free radical polymerization engineering. I. A new method for modeling free radical homogeneous polymerization reactions ", *Chemical Engineering Science*, **39** (1), pp. 87-99.
153. **Ginsburger, E., Pla, F., Fonteix, C., Hoppe, S., Massebeuf, S., Hobbes, P., et Swaels, P.** (2003). " Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate ", *Chemical Engineering Science*, **58** (19), pp. 4493-4514.
154. **GEAR, C. W.** (1971). " Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations. " *IEEE Transactions on Circuit Theory*, **CT 18** (1), pp. 89-95.
155. **Petzold, L.** (1982). " Differential-Algebraic Equations are not ODE'S ", *SIAM J. Sci. Stat. Comput*, **3** (3), pp. 367-384.
156. **Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J. P., Marc, I.** (1994). " Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. " *Recherche opérationnelle/Operations research*, **28** pp. 23-36.
157. **Fonteix, C., Bicking, F., Perrin, E., Marc, I.** (1995). " Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization: compared performances. " *INT. J. SYSTEMS SCI.*, **26** pp. 1919-1933.
158. **Walter, E. et Pronzato, L.** (1997). " *Identification de Modèles Paramétriques à partir de Données Expérimentales*. " Masson, Paris.
159. **Bates, D. M. et Watts, D. g.** (1988). " *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications* ", John Wiley & Sons, USA.
160. **Lee, A. J., Nyangoma, S. O., Sebera, G. A. F.** (2002). " Confidence regions for multinomial parameters. " *Computational Statistics & Data Analysis*, **39** (3), pp. 329-342.
161. **Bar-Zakay, S., Levy, M., et Vofsi, D.** (1967). " Anionic polymerization of lactams. III. Copolymerization of pyrrolidone and caprolactam ", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **5** (5), pp. 965-74.
162. **Kim, K. J., Hong, D. S., et Tripathy, A. R.** (1997). " Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators ", *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (6), pp. 1195-1207.
163. **Rusu, G., Ueda, K., Rusu, E., et Rusu, M.** (2001). " Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization ", *Polymer*, **42** (13), pp. 5669-5678.

164. **Otsuki, T., Kakimoto, M., et Imai, Y.** (1991). " Synthesis and properties of multiblock copolymers based on polydimethylsiloxane and polyamides from dicarboxylic acid and diisocyanate terminated functionalities ", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **29** (5), pp. 611-18.
165. **Kajiyama, M., Kakimoto, M., et Imai, Y.** (1990). " Synthesis and properties of multiblock copolymers based on dimethyl siloxane and piperazine-aromatic polyamides ", *Journal of Applied Polymer Science*, **39** (8), pp. 1699-708.
166. **Policastro, P. P. et Hernandez, P. K.** (1987). " Synthesis of new polydimethylsiloxane-polyamide copolymers from phenylene-bis-5-oxazolones and aminopropyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers ", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **25** (10), pp. 2819-26.
167. **Stehlicek, J., Tuzar, Z., Kazmierski, K., Sebenda, J., et Chojnowski, J.** (1990). " The preparation of copolymers with polydimethylsiloxane and polycaprolactam blocks by the anionic polymerization of caprolactam ", *European Polymer Journal*, **26** (5), pp. 509-13.
168. **Veith, C. A. et Cohen, R. E.** (1990). " Synthesis of poly(dimethylsiloxane)-nylon 6 diblock copolymers ", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **31** (1), pp. 42-3.
169. **Veith, C. A. et Cohen, R. E.** (1991). " Synthesis of poly(dimethylsiloxane)-nylon-6 diblock copolymers ", *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **42/43** (Int. Symp. Ring-Opening Cyclopolym., 6th, 1990), pp. 241-58.
170. **Mougin, N., Veith, C. A., Cohen, R. E., et Gnanou, Y.** (1992). " Anionic polymerization of lactams in the presence of metal dialkoxyaluminum hydrides: presentation of a new mechanism ", *Macromolecules*, **25** (7), pp. 2004-16.
171. **Saunders, J. H. et Frisch, K. C.** (1962). " *Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part. 1: Chemistry* ", Interscience Publishers, New York, London.
172. **Stanciu, A., Airinei, A., Timpu, D., Ioanid, A., Ioan, C., et Bulacovschi, V.** (1999). " Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers ", *European Polymer Journal*, **35** (11), pp. 1959-1965.
173. **Adhikari, R., Gunatillake, P. A., et Bown, M.** (2003). " Effect of polydimethylsiloxane macrodiol molecular weight on properties and morphology of polyurethane and polyurethaneurea ", *Journal of Applied Polymer Science*, **90** (6), pp. 1565-1573.
174. **Vaidya, A. et Chaudhury, M. K.** (2002). " Synthesis and Surface Properties of Environmentally Responsive Segmented Polyurethanes ", *Journal of Colloid and Interface Science*, **249** (1), pp. 235-245.
175. **Lohmann, D., Hopken, J., et Domschke, A.** (1997). " *Polyurethanes made from polysiloxane polyol macromers* ", Wo patent, (Novartis Ag, Switz.; Lohmann, Dieter; Hopken, Jens; Domschke, Angelika). 9723532.
176. **Kozakiewicz, J.** (1996). " Polysiloxaneurethanes: new polymers for potential coating applications ", *Progress in Organic Coatings*, **27** (1-4), pp. 123-131.
177. **Chun, Y. C., Kim, K. S., Shin, J. S., et Kim, K. H.** (1992). " Synthesis and characterization of poly(siloxane urethanes) ", *Polymer International*, **27** (2), pp. 177-85.
178. **Astakhin, V. V., Losev, I. P., et Andrianov, K. A.** (1959). " Reaction of organic monosilanols with isocyanates (synthesis of organosilicon urethans) ", *Zhurnal Obshchei Khimii*, **29** pp. 904-7.
179. **Ushchenko, V. P., Kim, A. D., Khardin, A. P., et Brel, V. K.** (1977). " Reaction of adamantyl-containing silanols with isocyanates ", *Zhurnal Obshchei Khimii*, **47** (6), pp. 1371-3.

180. **Lange, K. R.** (1968). " Reactive organic molecules on silica surfaces ", *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)*, (14), pp. 441-3.
181. **Yosomiya, R., Morimoto, K., et Suzuki, T.** (1984). " The reaction of glass fiber with diisocyanate and its application ", *Journal of Applied Polymer Science*, **29** (2), pp. 671-9.
182. **Yosomiya, R. et Morimoto, K.** (1984). " Glass fiber having isocyanate group on the surface. Preparation and reaction with amino acid ", *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)*, **12** (1), pp. 41-8.
183. **Leventis, N., Sotiriou-Leventis, C., Zhang, G., et Rawashdeh, A.-M. M.** (2002). " Nanoengineering Strong Silica Aerogels ", *Nano Letters*, **2** (9), pp. 957-960.
184. **Moretto, H. H., De Montigny, A., Steinberger, H., Sattlegger, H., et Larking, I.** (1979). " *Organopolysiloxane materials modified with polyurethane* ", De patent, (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.). 2730744.
185. **Harisiades, P.** (1990). " *Polysiloxane-polyurethanes and contact lenses thereof* ", Ep patent, (Ciba-Geigy A.-G., Switz.). 367720.
186. **Kaufmann, R., Mueller, J., et Wegehaupt, K. H.** (1980). " *Organopolysiloxanes* ", Ep patent, (Wacker-Chemie G.m.b.H., Fed. Rep. Ger.). 17985.
187. **Socrates, G.** (1994). " *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* ", Wiley, Chichester.
188. **Sheth, J. P., Xu, J., et Wilkes, G. L.** (2002). " Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX thermoplastic elastomers ", *Polymer*, **44** (3), pp. 743-756.
189. **Dell'Erba, R., Groeninckx, G., Maglio, G., Malinconico, M., et Migliozi, A.** (2001). " Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends ", *Polymer*, **42** (18), pp. 7831-7840.
190. **De Velasco-Ruiz, M. F., Quijada-Garrido, I., Benavente, R., et Barrales-Rienda, J. M.** (2000). " Miscibility studies of erucamide (13-cis-docosenamide)/poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends ", *Polymer*, **41** (15), pp. 5819-5828.
191. **Boulares, A., Tessier, M., et Marechal, E.** (2000). " Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) II. Characterization and properties of the multiblock copolymers ", *Polymer*, **41** (10), pp. 3561-3580.
192. **Clarson, S. J., Mark, J. E., et Dodgson, K.** (1988). " Effect of network chain length distribution and in situ precipitated silica on the low-temperature behavior of poly(dimethylsiloxane) model networks ", *Polymer Communications*, **29** (7), pp. 208-12.
193. **Helmer, J. D. et Polmanteer, K. E.** (1969). " Supercooling of polydimethylsiloxane ", *Journal of Applied Polymer Science*, **13** pp. 2113-18.
194. **Lee, C.-L., Johannson, O. K., Flaningam, O. L., et Hahn, P.** (1969). " Calorimetric studies on the phase transitions of crystalline polysiloxanes. II. Polydiethylsiloxane and polydipropylsiloxane ", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **10** (2), pp. 1319-26.
195. **Clarson, S. J., Dodgson, K., et Semlyen, J. A.** (1985). " Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes). 19. Glass transition temperatures and crystallization behavior ", *Polymer*, **26** (6), pp. 930-4.

196. **Damaschun, G.** (1962). " X-ray investigation of the structure of silicone rubber ", *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **180** pp. 65-7.
197. **Brandrup, J., Immergut, E. H., et Grulke, E. A.** (1999). " *Polymer Handbook* ", John Wiley & Sons, New York.
198. **Xie, M. et Camberlin, Y.** (1986). " Morphological study of block polyether-polyamides ", *Makromolekulare Chemie*, **187** (2), pp. 383-400.
199. **Yu, Y. C. et Jo, W. H.** (1994). " Segmented block copolyether amides based on nylon 6 and polyoxypropylene. I. Synthesis and characterization ", *Journal of Applied Polymer Science*, **54** (5), pp. 585-91.
200. **Yu, Y. C. et Jo, W. H.** (1995). " Segmented block copolyetheramides based on nylon 6 and polyoxypropylene. II. Structure and properties ", *Journal of Applied Polymer Science*, **56** (8), pp. 895-904.
201. **Yu, Y. C., Jo, W. H., et Lee, M. S.** (1997). " Segmented block copolyetheramides based on nylon 6 and polyoxypropylene. III. SAXS analysis ", *Journal of Applied Polymer Science*, **64** (11), pp. 2155-2163.
202. **Lee, J. K. et Han, C. D.** (1999). " Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer ", *Polymer*, **40** (23), pp. 6277-6296.
203. **Zhang, H., Weiss, R. A., Kuder, J. E., et Cangiano, D.** (2000). " Reactive compatibilization of blends containing liquid crystalline polymers ", *Polymer*, **41** (8), pp. 3069-3082.
204. **Kim, J. K. et Lee, H.** (1996). " The effect of PS-GMA as an in situ compatibilizer on the morphology and rheological properties of the immiscible PBT/PS blend ", *Polymer*, **37** (2), pp. 305-11.
205. **Charoensirisomboon, P. et Weber, M.** (2001). " Influence of a low molecular weight anhydride on the morphology of PSU/PA-alloys ", *Polymer*, **42** (16), pp. 7073-7079.
206. **Charoensirisomboon, P. et Weber, M.** (2001). " Reactive PSU/PA blends: comparison of materials prep. by mini-twin screw extruder and batch mixer ", *Polymer*, **42** (16), pp. 7009-7016.
207. **Hallden, A., Deriss, M. J., et Wesslen, B.** (2001). " Morphology of LDPE/PA-6 blends compatibilized with poly(ethylene-graft-ethylene oxide)s ", *Polymer*, **42** (21), pp. 8743-8751.
208. **Li, Z., Zhang, X., Tasaka, S., et Inagaki, N.** (2001). " The interfacial tension and morphology of reactive polymer blends ", *Materials Letters*, **48** (2), pp. 81-88.
209. **Maric, M., Ashurov, N., et Macosko, C. W.** (2001). " Reactive blending of poly(dimethyl siloxane) with nylon 6 and polystyrene: effect of reactivity on morphology ", *Polymer Engineering and Science*, **41** (4), pp. 631-642.
210. **Lyatskaya, Y., Gersappe, D., Gross, N. A., et Balazs, A. C.** (1996). " Designing Compatibilizers to Reduce Interfacial Tension in Polymer Blends ", *Journal of Physical Chemistry*, **100** (5), pp. 1449-58.
211. **Saha, S.** (2000). " Rheological and morphological characteristics of polyvinyl chloride/polychloroprene blends-effect of temperature and mixing speed ", *European Polymer Journal*, **37** (2), pp. 399-410.
212. **Wilkinson, A. N., Laugel, L., Clemens, M. L., Harding, V. M., et Marin, M.** (1999). " Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends ", *Polymer*, **40** (17), pp. 4971-4975.

213. **Favis, B. D. et Willis, J. M.** (1990). " Phase size/composition dependence in immiscible blends: experimental and theoretical considerations ", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **28** (12), pp. 2259-69.
214. **Yokoyama, Y. et Ricco, T.** (1998). " Toughening of polypropylene by different elastomeric systems ", *Polymer*, **39** (16), pp. 3675-3681.
215. **D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., et Polato, F.** (1991). " Polypropylene/ethylene-copolypropylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-molded samples ", *Polymer*, **32** (7), pp. 1186-94.
216. **Cassagnau, P., Nietsch, T., Bert, M., et Michel, A.** (1998). " Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase ", *Polymer*, **40** (1), pp. 131-138.
217. **Park, C. D., Jo, W. H., et Lee, M. S.** (1996). " Effect of molecular weight of functionalized polystyrene on the compatibility of blends of polyamide 6 and polystyrene ", *Polymer*, **37** (14), pp. 3055-3063.
218. **Anastasiadis, S. H., Gancarz, I., et Koberstein, J. T.** (1989). " Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface ", *Macromolecules*, **22** (3), pp. 1449-53.
219. **Broseta, D., Fredrickson, G. H., Helfand, E., et Leibler, L.** (1990). " Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces ", *Macromolecules*, **23** (1), pp. 132-9.
220. **Radonjic, G.** (1999). " Compatibilization effects of styrenic/rubber block copolymers in polypropylene/polystyrene blends ", *Journal of Applied Polymer Science*, **72** (2), pp. 291-307.
221. **Silva, E. F. et Soares, B. G.** (1996). " Polyethylene/polyamide-6-blends containing mercapto-modified EVA ", *Journal of Applied Polymer Science*, **60** (10), pp. 1687-1694.
222. **Qiu, C.-H., Komppa, V., et Sivola, A.** (1997). " Compatibilized polyamide/ultrahigh molecular weight polyethylene blends ", *Polymers & Polymer Composites*, **5** (6), pp. 423-430.
223. **Tang, T., Li, H., et Huang, B.** (1994). " Compatibilization and structure of polypropylene/nylon-12 blends ", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195** (8), pp. 2931-45.
224. **Bai, S.-L., Wang, G.-T., Hiver, J.-M., et G'Sell, C.** (2004). " Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends ", *Polymer*, **45** (9), pp. 3063-3071.
225. **Wollny, A., Nitz, H., Faulhammer, H., Hoogen, N., et Muelhaupt, R.** (2003). " In situ formation and compounding of polyamide 12 by reactive extrusion ", *Journal of Applied Polymer Science*, **90** (2), pp. 344-351.
226. **Huang, J. J., Keskkula, H., et Paul, D. R.** (2004). " Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior ", *Polymer*, **45** (12), pp. 4203-4215.
227. **Cieslinski, R. C., Silvis, H. C., et Murray, D. J.** (1995). " Real-time cryo-deformation of polypropylene and impact-modified polypropylene in the transmission electron microscope ", *Polymer*, **36** (9), pp. 1827-33.
228. **Kim, B. J. et White, J. L.** (2003). " Continuous polymerization of lactam-lactone block copolymers in a twin-screw extruder ", *Journal of Applied Polymer Science*, **88** (6), pp. 1429-1437.

229. **Omonov, T. S., Harrats, C., Moussaif, N., Groeninckx, G., Sadykov, S. G., et Ashurov, N. R.** (2004). " Polyamide 6/ethylene-butylene elastomer blends generated via anionic polymerization of ε-caprolactam: Phase morphology and dynamic mechanical behavior ", *Journal of Applied Polymer Science*, **94** (6), pp. 2538-2544.
230. **Stehlicek, J., Tuzar, Z., Kazmierski, K., Sebenda, J., et Chojnowski, J.** (1990). " The preparation of copolymers with polydimethylsiloxane and polycaprolactam blocks by the anionic polymerization of caprolactam ", *European Polymer Journal*, **26** (5), pp. 509-13.
231. **Lee, B. H. et White, J. L.** (1999). " Continuous polymerization of polyetheramide tri-block copolymer in a modular intermeshing counter-rotating twin screw extruder ", *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, **57th** (Vol. 1), pp. 22-26.
232. **Lee, B. H. et White, J. L.** (2000). " Continuous anionic polymerization of polyamide-based thermoplastic elastomer in a counter-rotating twin screw extruder: Polyesteramide triblock copolymer ", *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, **58th** (Vol. 1), pp. 229-233.
233. **Lee, B. H. et White, J. L.** (2001). " Comparison studies of anionic polymerization of caprolactam in different twin screw extruders ", *International Polymer Processing*, **16** (2), pp. 172-182.
234. **Lee, B. H. et White, J. L.** (2002). " Comparison of reactive extrusion in various twin screw extruders and their roles on mixing ", *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, **60th** (Vol. 3), pp. 3794-3798.
235. **Menges, G. et Bartilla, T.** (1987). " Polymerization of ε-caprolactam in an extruder: process analysis and aspects of industrial application ", *Polymer Engineering and Science*, **27** (16), pp. 1216-20.
236. **Kye, H. et White, J. L.** (1996). " Continuous polymerization of caprolactam-polyether sulfone solutions in a twin screw extruder to form reactive polyamide-6/polyether sulfone blends and their melt spun fibers ", *International Polymer Processing*, **11** (4), pp. 310-319.
237. **Kye, H. et White, J. L.** (1996). " Simulation of reactive extrusion: polymerization of caprolactam in a modular co-rotating twin screw extruder ", *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, **54th** (Vol. 1), pp. 309-313.
238. **Udipi, K.** (1996). " Anionic polymerization of lactams: Some industrial applications ", *Book of Abstracts, 212th ACS National Meeting, Orlando, FL, August 25-29*, pp. POLY-340.
239. **Goupy, j.** (1999). " *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* ", Ed. Dunod,
240. **Yang, K.-K., Wang, X.-L., Wang, Y.-Z., et Huang, H.-X.** (2004). " Effects of molecular weights of poly(p-dioxanone) on its thermal, rheological and mechanical properties and in vitro degradability ", *Materials Chemistry and Physics*, **87** (1), pp. 218-221.
241. **Luo, S., Grubb, D. T., et Netravali, A. N.** (2002). " The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerates) ", *Polymer*, **43** (15), pp. 4159-4166.
242. **Perrin, E., Mandrille, A., Vivalda, J.C., Fonteix, C., Marc, I.** (1997). " Optimisation globale par stratégie d'évolution : technique utilisant la génétique des individus diploïdes. " *RAIRO-Operations Research*, **31** (2), pp. 151-201.
243. **Perrin, E., Bicking, F., Fonteix, C., Marc, I., Ruhaut, L., et Shingleton, M.** (1993). " Identification of the parameters of a hydrodynamic bioreactor model by a genetic type algorithm ", *Recents Progres en Genie des Procedes*, **7** (29, Conduite et Commande des Procedes), pp. 57-62.

244. **Viennet, R., Fonteix C., Marc I.** (1996). " Multicriteria optimization using a genetic algorithm for determining a Pareto set. " *Int. Journ. of Systems Science*, **27** (2), pp. 255-260.
245. **Thibault, J., Lanouette, R., Fonteix, C., et Kiss, L. N.** (2001). " Multicriterial optimization of a high-yield pulping process ", *Recents Progres en Genie des Procedes*, **15** (82, Information, Modelisation, Simulation et Optimisation), pp. 277-284.
246. **Thibault, J., Lanouette, R., Fonteix, C., et Kiss, L. N.** (2002). " Multicriteria optimization of an high yield pulping process. " *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **80** (5), pp. 897 - 902.
247. **Bhaskar, V., Gupta, S. K., et Ray, A. K.** (2000). " Applications of multiobjective optimisation in chemical engineering ", *Reviews in Chemical Engineering*, **16** pp. 1-54.
248. **Muniglia, L., Kiss, L. N., Fonteix, C., et Marc, I.** (2004). " Multicriteria optimization of a single cell oil production. " *European Journal of Operational Research*, **153** pp. 350-359.
249. **Goupy, j.** (1999). " *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* ", Ed. Dunod,
250. **Khuri, A. I.** (1988). " A measure of rotatability for response - surface designs ", *Technometrics*, **30** pp. 95-104.
251. **Pareto, V.** (1896). " *Cours d'Economie Politique*. " Lausanne : F. Rouge.
252. **Massebeuf, S., Fonteix, C., Hoppe, S., et Pla, F.** (2003). " Development of a new concepts for the control of polymerisation processes : multiobjective optimization and decision engineering. Part I. Application to emulsion homopolymerization of styrene ", *Journal of Applied Polymer Sciences*, **87** (14), pp. 2383-2396.
253. **Fonteix, C., Massebeuf, S., Pla, F., et Kiss, L. N.** (2004). " Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process. " *European Journal of Operational Research*, **153** pp. 360-369.
254. **Nayak, A. et Gupta, S. K.** (2004). " Multi-objective optimisation of semi-batch copolymerisation reactors using adaptations of genetic algorithm ", *Macromolecular Theory and Simulations*, **13** pp. 73-85.
255. **Roy, B.** (1978). " Electre III : algorithme de surclassement basé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples ", *Cahier du CERO*, **20** (1), pp. 3-24.
256. **Brans, J. P., Vincke, P.,** (1985). " A preference ranking organization method ", *Management Science*, **31** (6), pp. 647-656.
257. **Massebeuf, S.** (2000). " Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion ", *Génie des procédés*, ENSIC, Nancy.
258. **Rousseau, A. et Martel, J. M.** (1994). " Enviromental assessment of an electric transmission line project: A MCDM method ", In: *Applying multiple criteria aid for decision to environmental management*, edited by Paruccini, Kluwer Academic Publishers, pp. 163-165.

ANNEXE A

MASSES MOLAIREs MOYENNES ET COEFFICIENT DE CORRELATION

Dans cette annexe, nous présentons les moments d'ordre 0, 1, 2 ainsi qu'un exemple détaillé de calcul permettant de trouver les différents moments utilisés dans le calcul des masses molaires moyennes. Il faut noter que deux distributions de moments sont utilisées, celle des branches et celle de la longueur des branches. A la fin de cette annexe, le pourcentage de corrélation entre les différents paramètres sera présenté.

1. DISTRIBUTION INSTANTANEE DES BRANCHES

Le principe utilisé pour déterminer les moments des branches dans les macromolécules est basé sur un bilan de matière sur les macromolécules contenant i branches de type j , et ceci en faisant intervenir le schéma cinétique du chapitre 3, § 2.2. Les bilans de population sont écrits pour chaque type de branche.

Considérons par exemple le cas où le type j correspond aux branches de type $-P^-$ ($j=1$, cf. chapitre 3, relation 3.26) :

Pour $i \neq 0$

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\psi_{1i})}{dt} = & K_1[A][C]\psi_{1i-1} - K_1[A][C]\psi_{1i} + K_{2S}[A][A^-] \sum_{p=0}^i \psi_{1p}\psi_{1i-p} - K_{2S}[A][A^-]\psi_{1i} - iK_f[M][N]\psi_{1i} \\ & + (i+1)K_f[M][N]\psi_{1i+1} + K_{-f}[M^-][P]\psi_{1i-1} - K_{-f}[M^-][P]\psi_{1i} + K_p[M^-][P]\psi_{1i-1} - K_p[M^-][P]\psi_{1i} \\ & + (i+1)K_{-p}[N]\psi_{1i+1} - iK_{-p}[N]\psi_{1i} + (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S]) \sum_{p=1}^{i+1} p\psi_{1p}\psi_{1i-p+1} - (1-\beta)iK_C[N]([P]+[P_S])\psi_{1i} \\ & - (1-\beta)K_C[P^-]([P]+[P_S])\psi_{1i} + (1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S]) \sum_{p=0}^i \psi_{1p}\psi_{1i-p} - 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S])\psi_{1i} \\ & + \beta(i+1)K_C([P]+[P_S])[N]\psi_{1i+1} - \beta iK_C([P]+[P_S])[N]\psi_{1i} \end{aligned} \quad (A.1)$$

avec β et $1-\beta$ respectivement les probabilités de réaction de condensation entre deux branches de la même macromolécule et entre deux branches de macromolécules différentes.

Pour $i = 0$

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\psi_{10})}{dt} = & -K_1[A][C]\psi_{10} + K_{2S}[A][A^-]\psi_{10}^2 - K_{2S}[A][A^-]\psi_{10} + K_f[M][N]\psi_{11} - K_{-f}[M^-][P]\psi_{10} \\ & - K_p[M^-][P]\psi_{10} + K_{-p}[N]\psi_{11} + (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S])\psi_{11}\psi_{10} - (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S])\psi_{10} \\ & - (1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S])(\psi_{10}^2 - 2\psi_{10}) + \beta K_C([P]+[P_S])[N]\psi_{11} \end{aligned} \quad (A.2)$$

La somme de deux équations, pour i allant de 0 à l'infini, donne la concentration des macromolécules:

$$\frac{d([N])}{dt} = -K_{2S}[A][A^-] - (1-\beta)K_C([P^-] + [P_S^-])([P] + [P_S]) \quad (\text{A.3})$$

Avec :

$$\text{Quelque soit } j, \sum_{i=0}^{\infty} \psi_i = 1; \sum_{p=0}^i \psi_p \psi_{i-p} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \psi_p \psi_i = 1 \text{ et } \sum_{p=1}^{i+1} \psi_p \psi_{i-p+1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} p \psi_p \psi_i = 1 - \psi_1 \psi_0 \quad (\text{A.4})$$

La multiplication de l'équation A.1 par i , puis la somme de celle-ci pour i allant de 0 à l'infini, donne l'équation A.5 :

$$\begin{aligned} \frac{d\left([N] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i\right)}{dt} &= K_1[A][C] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_{i-1} - K_1[A][C] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i + K_{2S}[A][A^-] \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^i i \psi_p \psi_{i-p} - K_{2S}[A][A^-] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i \\ &- K_f[M][N] \sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_i + K_f[M][N] \sum_{i=0}^{\infty} i(i+1) \psi_{i+1} + K_{-f}[M^-][P] \sum_{i=0}^{\infty} \psi_{i-1} - K_{-f}[M^-][P] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i + K_p[M^-][P] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_{i-1} \\ &- K_p[M^-][P] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i + K_{-p}[N] \sum_{i=0}^{\infty} i(i+1) \psi_{i+1} - K_{-p}[N] \sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_i + (1-\beta)K_C[N]([P] + [P_S]) \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{i+1} i p \psi_p \psi_{i-p+1} \\ &- (1-\beta)K_C[N]([P] + [P_S]) \sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_i - (1-\beta)K_C[P^-]([P] + [P_S]) \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i + (1-\beta)K_C([P][P_S^-] + [P_S^-][P_S]) \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^i i \psi_p \psi_{i-p} \\ &- 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P] + [P_S]) \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i + \beta K_C([P] + [P_S])[N] \sum_{i=0}^{\infty} i(i+1) \psi_{i+1} - \beta K_C([P] + [P_S])[N] \sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_i \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Avec :

$$[N] \sum_{i=0}^{\infty} i \psi_i = [P^-]; \sum_{p=0}^i i \psi_p \psi_{i-p} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (i-p) \psi_p \psi_i \text{ et } \sum_{p=0}^{i+1} i p \psi_p \psi_{i-p+1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} p(i+p-1) \psi_p \psi_i \quad (\text{A.6})$$

En incorporant l'équation A.6 dans A.5, on obtient le débit de production des branches

P^- (cf. équation 3.22) :

$$\frac{d[P^-]}{dt} = K_1[A][C] + K_p[M^-][P] - K_{-p}[P^-] + K_{-f}[M^-][P] - K_f[M][P^-] - K_C[P^-]([P] + [P_S]) \quad (\text{A.7})$$

La multiplication de l'équation A.1 par i^2 , puis la somme de celle-ci pour i allant de 0 à l'infini, donne l'équation A.8 :

$$\begin{aligned}
\frac{d\left([N]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li}\right)}{dt} &= K_1[A][C]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li-1} - K_1[A][C]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} + K_{2S}[A][A^-]\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^i i^2 \psi_{1p} \psi_{li-p} - K_{2S}[A][A^-]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} \\
&- K_f[M][N]\sum_{i=0}^{\infty} i^3 \psi_{li} + K_f[M][N]\sum_{i=0}^{\infty} i^2(i+1) \psi_{li+1} + K_{-f}[M^-][P]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li-1} - K_{-f}[M^-][P]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} + K_p[M^-][P]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li-1} \\
&- K_p[M^-][P]\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} + K_{-p}[N]\sum_{i=0}^{\infty} i^2(i+1) \psi_{li+1} - K_{-p}[N]\sum_{i=0}^{\infty} i^3 \psi_{li} + (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S])\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{i+1} i^2 p \psi_{1p} \psi_{li-p+1} \\
&- (1-\beta)K_C[N]([P]+[P_S])\sum_{i=0}^{\infty} i^3 \psi_{li} - (1-\beta)K_C[P^-]([P]+[P_S])\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} + (1-\beta)K_C([P][P_S^-] + [P_S^-][P_S])\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^i i^2 \psi_{1p} \psi_{li-p} \\
&- 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S])\sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_{li} + \beta K_C([P]+[P_S])[N]\sum_{i=0}^{\infty} i^2(i+1) \psi_{li+1} - \beta K_C([P]+[P_S])[N]\sum_{i=0}^{\infty} i^3 \psi_{li}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\text{Pour } j=1, \sum_{i=0}^{\infty} i^2 \psi_i = \varphi_1 \tag{A.9}$$

$$\text{Quelque soit } j; \sum_{p=0}^i i^2 \psi_p \psi_{i-p} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (i-p)^2 \psi_p \psi_i \text{ et } \sum_{p=0}^{i+1} i^2 p \psi_p \psi_{i-p+1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} p(i+p-1)^2 \psi_p \psi_i$$

En incorporant l'équation A.9 dans A.8, on obtient le moment d'ordre 2 des macromolécules contenant i branches de type P^- :

$$\begin{aligned}
\frac{d([N]\varphi_1)}{dt} &= K_1[A][C]\left(2\frac{[P^-]}{[N]}+1\right) + K_{2S}[A][A^-]2\left(\frac{[P^-]}{[N]}\right)^2 - K_f[M](2[N]\varphi_1 - [P^-]) + K_{-f}[M^-][P]\left(2\frac{[P^-]}{[N]}+1\right) \\
&+ K_p[M^-][P]\left(2\frac{[P^-]}{[N]}+1\right) - K_{-p}(2[N]\varphi_1 - [P^-]) + (1-\beta)K_C([P]+[P_S])\left(2[P^-]\varphi_1 - 2[N]\varphi_1 - 2\frac{[P^-]^2}{[N]} + [P^-]\right) \\
&+ 2(1-\beta)K_C[P_S^-]([P]+[P_S])\left(\frac{[P^-]}{[N]}\right)^2 - \beta K_C([P]+[P_S])(2[N]\varphi_1 - [P^-])
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Le même principe est utilisé pour déterminer les bilans des moments d'ordre 1 et 2 des macromolécules contenant i branches de type P_S^- , P , P_S , D , A et A^- . Le moment d'ordre 1 des branches n'est autre que les équations 3.19 à 3.25 des groupes fonctionnels calculées au chapitre 3. Les moments d'ordre 2 sont les suivantes :

Pour P_S^- :

$$\begin{aligned}
\frac{d([N]\varphi_2)}{dt} &= K_{2S}[A][A^-]\left(2\left(\frac{[P_S^-]}{[N]}\right)^2 + 4\frac{[P_S^-]}{[N]}+1\right) - K_f[M](2[N]\varphi_2 - [P_S^-]) + K_{-f}[M^-][P_S]\left(2\frac{[P_S^-]}{[N]}+1\right) \\
&+ K_p[M^-][P_S]\left(2\frac{[P_S^-]}{[N]}+1\right) - K_{-p}(2[N]\varphi_2 - [P_S^-]) + (1-\beta)K_C([P]+[P_S])\left(2[P_S^-]\varphi_2 - 2[N]\varphi_2 - 2\frac{[P_S^-]^2}{[N]} + [P_S^-]\right) \\
&+ 2(1-\beta)K_C[P^-]([P]+[P_S])\left(\frac{[P_S^-]}{[N]}\right)^2 - \beta K_C([P]+[P_S])(2[N]\varphi_2 - [P_S^-])
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Pour P :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\varphi_3)}{dt} &= \mathbf{K}_{2S}[A][A^-]2\left(\frac{[P]}{[N]}\right)^2 + \mathbf{K}_f[M][P^-]\left(2\frac{[P]}{[N]}+1\right) - \mathbf{K}_{-f}[M^-](2[N]\varphi_3 - [P]) \\ &- \mathbf{K}_p[M^-](2[N]\varphi_3 - [P]) + \mathbf{K}_{-p}[P^-]\left(2\frac{[P]}{[N]}+1\right) + (1-\beta)\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])\left(2[P]\varphi_3 - 2[N]\varphi_3 - 2\frac{[P]^2}{[N]} + [P]\right) \\ &+ 2(1-\beta)\mathbf{K}_C[P_S]([P^-] + [P_S^-])\left(\frac{[P]}{[N]}\right)^2 - \beta\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])(2[N]\varphi_3 - [P]) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Pour P_S :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\varphi_4)}{dt} &= \mathbf{K}_{2S}[A][A^-]2\left(\frac{[P_S]}{[N]}\right)^2 + \mathbf{K}_f[M][P_S^-]\left(2\frac{[P_S]}{[N]}+1\right) - \mathbf{K}_{-f}[M^-](2[N]\varphi_4 - [P_S]) \\ &- \mathbf{K}_p[M^-](2[N]\varphi_4 - [P_S]) + \mathbf{K}_{-p}[P_S^-]\left(2\frac{[P_S]}{[N]}+1\right) + (1-\beta)\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])\left(2[P_S]\varphi_4 - 2[N]\varphi_4 - 2\frac{[P_S]^2}{[N]} + [P_S]\right) \\ &+ 2(1-\beta)\mathbf{K}_C[P]([P^-] + [P_S^-])\left(\frac{[P_S]}{[N]}\right)^2 - \beta\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])(2[N]\varphi_4 - [P_S]) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Pour D :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\varphi_5)}{dt} &= \mathbf{K}_{2S}[A][A^-]2\left(\frac{[D]}{[N]}\right)^2 + (1-\beta)\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])([P] + [P_S])\left(2\frac{[D]^2}{[N]^2} + 4\frac{[D]}{[N]} + 1\right) \\ &+ \beta\mathbf{K}_C([P^-] + [P_S^-])([P] + [P_S])\left(2\frac{[D]}{[N]} + 1\right) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Pour A :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\varphi_6)}{dt} &= -\mathbf{K}_1[C](2[N]\varphi_6 - [A]) - \mathbf{K}_{1S}[C](2[N]\varphi_6 - [A]) + \mathbf{K}_{-1S}[A^-][M]\left(2\frac{[A]}{[N]}+1\right) \\ &+ \mathbf{K}_{2S}[A^-]\left(2[A]\varphi_6 - 2[N]\varphi_6 - 2\frac{[A]^2}{[N]} + [A]\right) + 2(1-\beta)\mathbf{K}_C([P] + [P_S])([P^-] + [P_S^-])\frac{[A]^2}{[N]^2} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Pour A^- :

$$\begin{aligned} \frac{d([N]\varphi_7)}{dt} &= \mathbf{K}_{1S}[C][A]\left(2\frac{[A^-]}{[N]}+1\right) - \mathbf{K}_{-1S}[M](2[N]\varphi_7 + [A^-]) \\ &+ \mathbf{K}_{2S}[A]\left(2[A^-]\varphi_7 - 2[N]\varphi_7 - 2\frac{[A^-]^2}{[N]} + [A^-]\right) + 2(1-\beta)\mathbf{K}_C([P] + [P_S])([P^-] + [P_S^-])\frac{[A^-]^2}{[N]^2} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

2. DISTRIBUTION DU DEGRE DE POLYMERISATIONS DES BRANCHES

Le principe utilisé pour déterminer les moments d'ordre 1 et 2 de la longueur des macromolécules est basé sur l'écriture des bilans sur chaque branche selon leur degré de polymérisation.

Prenons l'exemple des branches de type D ayant un degré de polymérisation (DP) n (avec $n=i+j-1$). Il faut rappeler que la branche D résulte de la combinaison de deux branches de type P^- ou P^{S-} avec une branche de P ou P^S avec une élimination d'une molécule de monomère activé. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$\frac{d[D_n]}{dt} = K_C \sum_{j=1}^n [P_{n-j+1}^-] [P_j] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{n-j+1}^-] [P_{S,j}] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{S,n-j+1}^-] [P_{S,j}] + K_C \sum_{j=1}^n [P_{S,n-j+1}^-] [P_j] \quad (\text{A.17})$$

où i est le DP de la première branche, j est le DP de la deuxième branche et n est le DP de la branche D moins une molécule de monomère activé.

Soit γ_i , ω_i , ω_i^S , w_i et w_i^S les proportions de macromolécules ayant respectivement des branches de type D , P^- , P_S^- , P et P_S de degré de polymérisation i .

$$\begin{aligned} \frac{d([D]\gamma_n)}{dt} = & K_C [P^-] [P] \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j + K_C [P^-] [P_S] \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j^S + K_C [P_S^-] [P] \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j \\ & + K_C [P_S^-] [P_S] \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j^S \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

La somme de l'équation A.18, pour n allant de 1 à l'infini, on obtient l'équation A.19 :

$$\begin{aligned} \frac{d\left([D] \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n\right)}{dt} = & K_C [P^-] [P] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j + K_C [P^-] [P_S] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j^S + K_C [P_S^-] [P] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j \\ & + K_C [P_S^-] [P_S] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j^S \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Avec:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n = 1 \text{ et } \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \omega_{n-j+1} w_j = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \omega_i w_j = 1 \quad (\text{A.20})$$

L'équation A.20 est valable aussi pour les fractions ω^S et w^S . En incorporant A.20 dans

A.19 on obtient la concentration des branches de type D (cf. équation 3.25) :

$$\frac{d[D]}{dt} = K_C [P^-] [P] + K_C [P^-] [P_S] + K_C [P_S^-] [P] + K_C [P_S^-] [P_S] \quad (\text{A.21})$$

La multiplication par n de l'équation A.18, puis la somme de celle-ci, pour n allant de 1 à l'infini, donne l'équation A.22 :

$$\begin{aligned} \frac{d\left([D]\sum_{n=1}^{\infty} n\gamma_n\right)}{dt} = & \text{K}_C[P^-][P]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n\omega_{n-j+1}w_j + \text{K}_C[P^-][P_S]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n\omega_{n-j+1}w_j^S + \text{K}_C[P_S^-][P]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n\omega_{n-j+1}^S w_j \\ & + \text{K}_C[P_S^-][P_S]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n\omega_{n-j+1}^S w_j^S \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Avec :

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\gamma_n = \delta_1 \text{ and } \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n\omega_{n-j+1}w_j = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} (i+j-1)\omega_i w_j = \mu_1 + \lambda_1 - 1 \quad (\text{A.23})$$

L'équation A.23 est valable aussi pour les fractions ω^S et w^S . En incorporant A.23 dans A.22 on obtient la longueur moyenne de la branche D dans les macromolécules :

$$\frac{d([D]\delta_1)}{dt} = \text{K}_C[P^-][P](\mu_1 + \lambda_1 - 1) + \text{K}_C[P^-][P_S](\mu_1 + \lambda_1^S - 1) + \text{K}_C[P_S^-][P_S](\mu_1^S + \lambda_1^S - 1) + \text{K}_C[P_S^-][P](\mu_1^S + \lambda_1 - 1) \quad (\text{A.24})$$

La multiplication par n^2 de l'équation A.18, puis la somme de celle-ci, pour n allant de 1 à l'infini, donne l'équation A.25 :

$$\begin{aligned} \frac{d\left([D]\sum_{n=1}^{\infty} n^2\gamma_n\right)}{dt} = & \text{K}_C[P^-][P]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n^2\omega_{n-j+1}w_j + \text{K}_C[P^-][P_S]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n^2\omega_{n-j+1}w_j^S + \text{K}_C[P_S^-][P]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n^2\omega_{n-j+1}^S w_j \\ & + \text{K}_C[P_S^-][P_S]\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n^2\omega_{n-j+1}^S w_j^S \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Avec :

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2\gamma_n = \delta_2 \text{ and } \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^n n^2\omega_{n-j+1}w_j = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} (i+j-1)^2\omega_i w_j = \mu_2 + \lambda_2 + 1 + 2\mu_1\lambda_1 - 2\mu_1 - 2\lambda_1 \quad (\text{A.26})$$

L'équation A.26 est valable aussi pour les fractions ω^S et w^S . En incorporant A.26 dans A.25 on obtient le moment d'ordre 2 de la branche D dans les macromolécules :

$$\begin{aligned} \frac{d([D]\delta_2)}{dt} = & \text{K}_C[P^-][P](\mu_2 + \lambda_2 + 1 + 2\mu_1\lambda_1 - 2\mu_1 - 2\lambda_1) + \text{K}_C[P^-][P_S](\mu_2 + \lambda_2^S + 1 + 2\mu_1\lambda_1^S - 2\mu_1 - 2\lambda_1^S) \\ & + \text{K}_C[P_S^-][P_S](\mu_2^S + \lambda_2^S + 1 + 2\mu_1^S\lambda_1^S - 2\mu_1^S - 2\lambda_1^S) + \text{K}_C[P_S^-][P](\mu_2^S + \lambda_2 + 1 + 2\mu_1^S\lambda_1 - 2\mu_1^S - 2\lambda_1) \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Le même principe est utilisé pour déterminer les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution instantanée de la longueur des branches de type P , P_S , P^- , et P_S^- dans les macromolécules.

Pour P , le moment d'ordre 1 et 2 sont donnés respectivement dans les équations A.28 et A.29 :

$$\frac{d([P]\lambda_1)}{dt} = K_f[M][P^-]\mu_1 - (K_{-f} + K_p)[M^-][P]\lambda_1 + K_{-p}[P^-](\mu_1 - 1) - K_C[P][P^-]\lambda_1 - K_C[P][P_S^-]\lambda_1 \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{d([P]\lambda_2)}{dt} = K_f[M][P^-]\mu_2 - (K_{-f} + K_p)[M^-][P]\lambda_2 + K_{-p}[P^-](\mu_2 - 2\mu_1 + 1) - K_C[P][P^-]\lambda_2 - K_C[P][P_S^-]\lambda_2 \quad (\text{A.29})$$

Pour P_S :

$$\frac{d([P_S]\lambda_1^S)}{dt} = K_f[M][P_S^-]\mu_1^S - (K_{-f} + K_p)[M^-][P_S]\lambda_1^S + K_{-p}[P_S^-](\mu_1^S - 1) - K_C[P_S][P^-]\lambda_1^S - K_C[P_S][P_S^-]\lambda_1^S \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} \frac{d([P_S]\lambda_2^S)}{dt} &= K_f[M][P_S^-]\mu_2^S - (K_{-f} + K_p)[M^-][P_S]\lambda_2^S + K_{-p}[P_S^-](\mu_2^S - 2\mu_1^S + 1) - K_C[P_S][P^-]\lambda_2^S \\ &- K_C[P_S][P_S^-]\lambda_2^S \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Pour P^- :

$$\begin{aligned} \frac{d([P^-]\mu_1)}{dt} &= K_1[A][C] - K_f[M][P^-]\mu_1 + K_{-f}[M^-][P]\lambda_1 + K_p[M^-][P](\lambda_1 + 1) - K_{-p}[P^-]\mu_1 \\ &- K_C[P^-][P]\mu_1 - K_C[P^-][P_S]\mu_1 \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$$\begin{aligned} \frac{d([P^-]\mu_2)}{dt} &= K_1[A][C] - K_f[M][P^-]\mu_2 + K_{-f}[M^-][P]\lambda_2 + K_p[M^-][P](\lambda_2 + 2\lambda_1 + 1) - K_{-p}[P^-]\mu_2 \\ &- K_C[P^-][P]\mu_2 - K_C[P^-][P_S]\mu_2 \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Pour P_S^- :

$$\begin{aligned} \frac{d([P_S^-]\mu_1^S)}{dt} &= K_{2S}[A][A^-] - K_f[M][P_S^-]\mu_1^S + K_{-f}[M^-][P_S]\lambda_1^S + K_p[M^-][P_S](\lambda_1^S + 1) - K_{-p}[P_S^-]\mu_1^S \\ &- K_C[P_S^-][P]\mu_1^S - K_C[P_S^-][P_S]\mu_1^S \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} \frac{d([P_S^-]\mu_2^S)}{dt} &= K_{2S}[A][A^-] - K_f[M][P_S^-]\mu_2^S + K_{-f}[M^-][P_S]\lambda_2^S + K_p[M^-][P_S](\lambda_2^S + 2\lambda_1^S + 1) - K_{-p}[P_S^-]\mu_2^S \\ &- K_C[P_S^-][P]\mu_2^S - K_C[P_S^-][P_S]\mu_2^S \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

3. COEFFICIENT DE CORRELATION

La figure A.1 montre le pourcentage de corrélation en fonction de la valeur absolue des coefficients de corrélation des différents paramètres. Il faut noter que plus la valeur de coefficient se rapproche de 1, plus la linéarité est forte, et plus la valeur de coefficient est voisine de 0, plus la relation linéaire est faible. Deux paramètres sont corrélés si la valeur absolue de leur coefficient de corrélation est proche de 1.

Comme le montre la figure A.1, les paramètres du modèle ne sont pas corrélés entre eux et que leurs valeurs estimées sont inférieures ou égales à 0.8. De ce fait, on peut affirmer que le modèle est non linéaire.

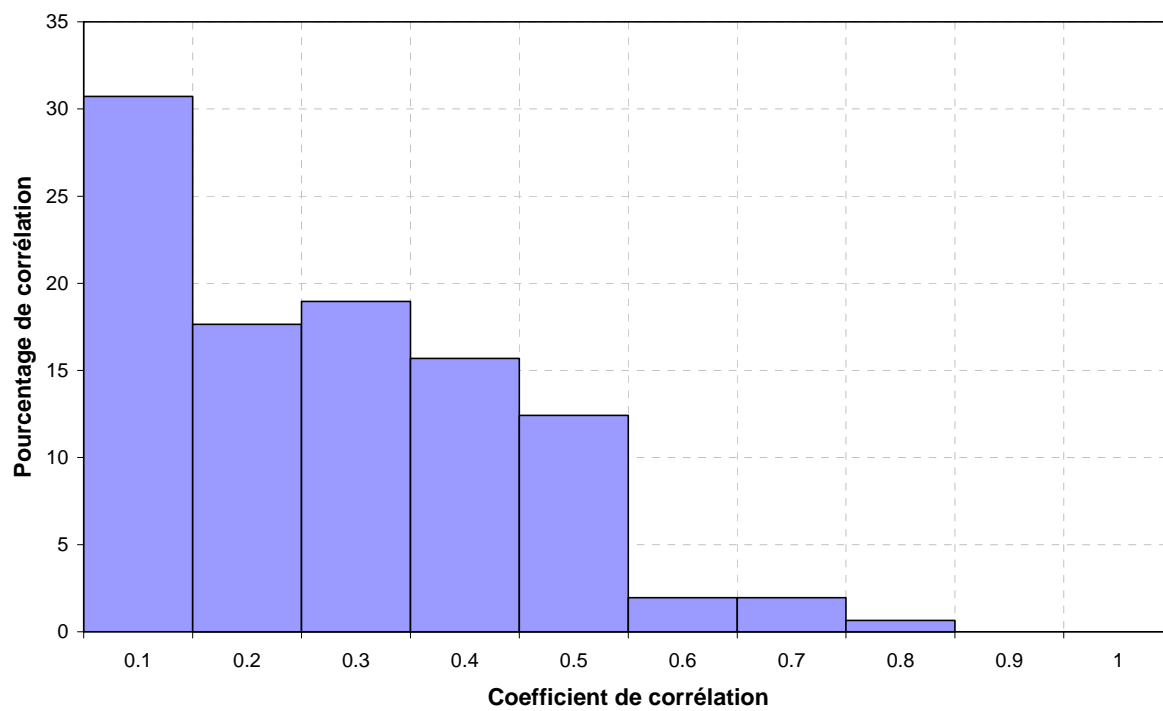


Figure A.1 : Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de paramètres.

ANNEXE B

CARACTERISATION DU MACROACTIVATEUR 2 ET MASSES MOLAIRES DES COPOLYMERES

1. CARACTERISATION DE L'UNDECENOYL CAPROLACTAME

Le macroactivateur 2, α,ω -diacyllactame PDMS, a été synthétisé en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser la fonction acyllactame à partir du chlorure d'acide undécénoïque en présence d'un léger excès de caprolactamate de sodium. L'undécénoyl caprolactame obtenu est caractérisé par FTIR et $^1\text{HRMN}$. Le spectre infrarouge (figure B.1) révèle la présence d'un pic à 3070 et à 900 cm^{-1} correspondant à la fonction C=CH et les vibrations caractéristiques de l'amide I et l'amide II de la fonction imide respectivement à 1694 et 1637 cm^{-1} et à 1177 et 1148 cm^{-1} .

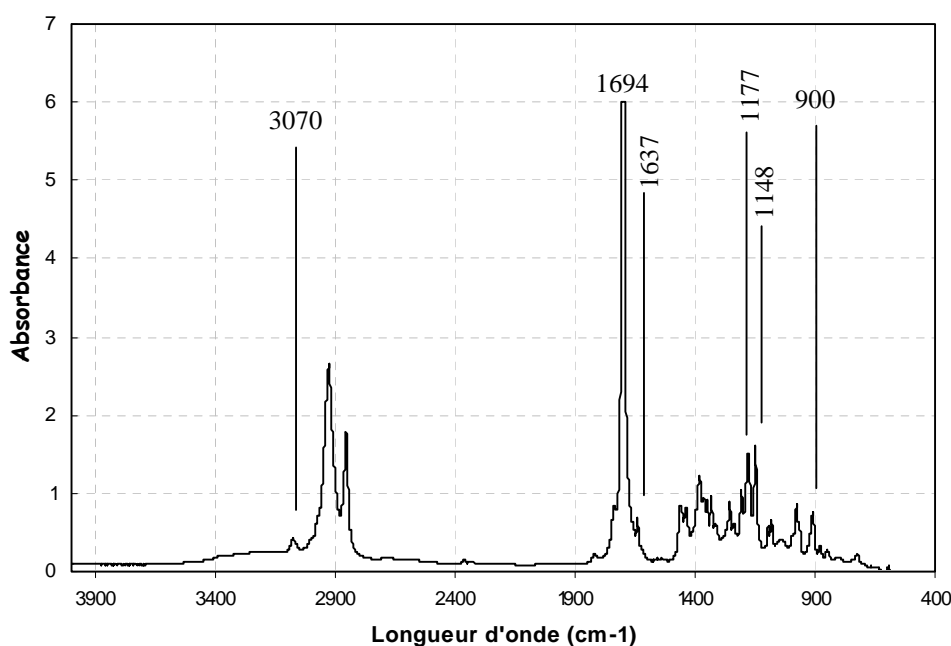


Figure B.1: Spectre FTIR de l'undécénoyl caprolactame.

Dans le but d'apporter plus d'informations sur la structure de la molécule synthétisée, nous avons eu recours à la $^1\text{HRMN}$ (figure B.2). L'attribution complète des protons du macroactivateur 2 est présentée dans le tableau B.1.

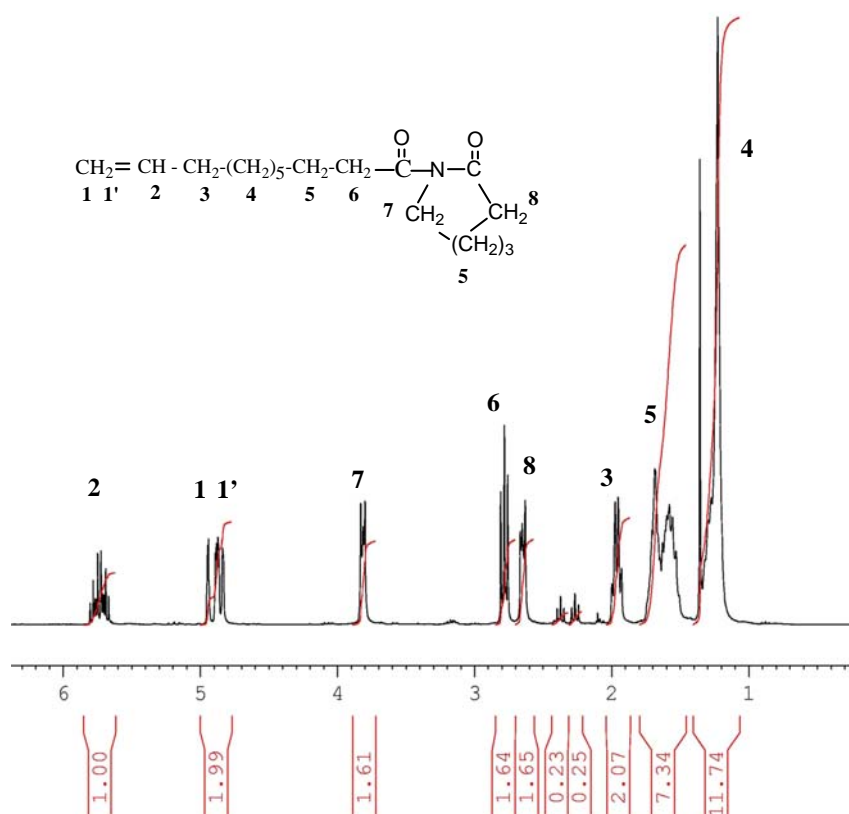


Figure B.2: Spectre ^1H RMN de l'undécénoyl caprolactame

| N° | Fonction | Déplacement chimique des protons |
|---------|---|----------------------------------|
| 1 et 1' | $\text{CH}_2=\text{CH}$ | 4.85 et 4.93 |
| 2 | $\text{CH}_2=\text{CH}$ | 5.75 |
| 3 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ | 1.93 |
| 4 | CH_2-CH_5 | 1.29 |
| 5 | $(\text{CH}_2)_3$ CL et CH_5-CH_2 | 1.7 |
| 6 | CH_2-CO | 2.78 |
| 7 | CH_2-N CL | 3.81 |
| 8 | CH_2-CO CL | 2.65 |

Tableau B.1: Pics caractéristiques de l'undécénoyl caprolactame.

2. CALCUL DES MASSES MOLAIRES DES COPOLYMERES

Le comportement, en solution, des polyamides est fortement affecté par la présence des groupements polaires régulièrement répartis sur la chaîne. Ces groupements carbonyles et amines permettent la mise en place de liaisons hydrogène qui contribuent à la cristallisation et à l'insolubilité des polyamides (figure B.3).

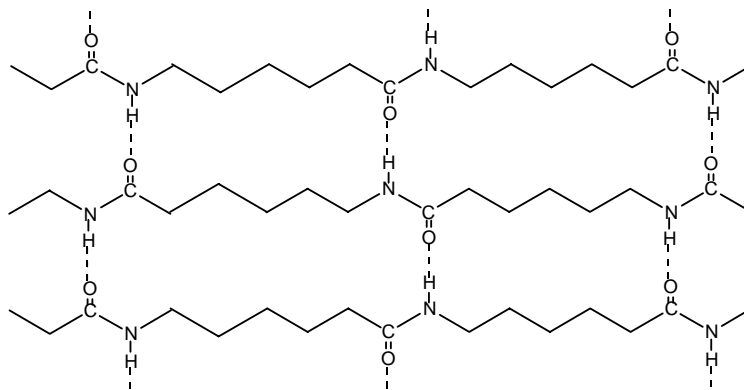


Figure B.3 : Liaisons hydrogènes présentes dans les polyamides.

Les seuls composés capables de briser ces ponts hydrogène sont de solvants fortement fluorés comme le 1,1,1,3,3,3 hexafluoroisopropanol (HIFP) ou les acides protoniques (tels que l'acide sulfurique concentré, l'acide formique, le m-crésol). Ces solvants sont généralement coûteux et posent des problèmes de sécurité (très agressifs).

On peut néanmoins dériver le polymère en substituant l'atome d'hydrogène porté par chaque atome d'azote par un groupement qui n'est plus susceptible de créer de liaisons hydrogène. C'est le cas notamment de la réaction de trifluoroacétylation qui permet de substituer l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote par un groupement $\text{CF}_3\text{-CO}$. Cette méthode présente deux inconvénients :

- Le plus important concerne la sensibilité des polyamides N-trifluoroacétylés à l'hydrolyse ou à l'alkoolyse. Il peut arriver que le polyamide soit régénéré par suite d'une protonation totale des atomes d'azote amidiques.
- Le deuxième est lié à l'acide trifluoroacétique qui se forme durant la réaction. La présence prolongée d'acide peut être à l'origine, en présence d'eau, d'une dégradation de la chaîne et du risque d'altération de la chaîne de polysiloxane.

A cause de ces désavantages, nous avons recouru à l'analyse élémentaire pour caractériser les copolymères synthétisés par les deux macroactivateurs. Cette méthode nous a permis de calculer le degré de polymérisation des blocs de polyamide 12 formés au cours de la polymérisation.

Le calcul du degré de polymérisation théorique et expérimental est effectué à partir du rendement de la polymérisation (et de la teneur en PDMS résiduel) ainsi qu'à partir de l'analyse élémentaire, en supposant la masse molaire de PDMS égale à celle du précurseur (macroactivateur 1 ou 2).

2.1. A PARTIR DU RENDEMENT DE LA POLYMERISATION

Le degré de polymérisation des blocs de polyamide (PA) peut être obtenu à partir du taux de conversion du lauryllactame et de taux de PDMS résiduel. Le degré de polymérisation est calculé par l'équation suivante (Mougin *et al* [128]) :

$$Dp_n = \frac{X [M]_o}{([n]_o - [n]_r) f}$$

avec X rendement de la polymérisation, $[M]_o$ concentration initiale du monomère, $[n]_o$, $[n]_r$ concentrations initiales et résiduelles de PDMS et f fonctionnalité du PDMS. Cette équation suppose que chaque site actif est le centre de croissance d'une macromolécule.

2.2. A PARTIR DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE

Pour accéder au degré de polymérisation (DP_n) expérimental des blocs de PA les pourcentages massiques de quelques éléments constitutifs des copolymères doivent être connus. Les courbes de simulation du DP_n de chaque bloc PA pour les triblocs PA-PDMS-PA en fonction des pourcentages massiques des éléments Si, C et N ont été tracés (figure B.4). Les rectangles représentent la zone de variation de composition des trois copolymères obtenus.

Comme le montrent ces figures, la détermination du DP_n des copolymères à partir des pourcentages en Si et C est d'autant plus précise que le taux PDMS est élevé. En particulier, pour le « copo 5% », on est à la limite pour la détermination via Si. La Figure B.4 (c) montre très clairement que le DP_n varie fortement avec le pourcentage massique de l'azote (N) pour les copolymères obtenus (dont le pourcentage de N est compris entre 6 et 7) et qu'une très faible erreur sur ce pourcentage, même simplement due à la précision de la mesure, implique une très forte erreur pour le DP_n calculé. En conclusion, seuls les pourcentages massiques des éléments Si et C permettent de déterminer les valeurs de DP_n pour la série des copolymères obtenus.

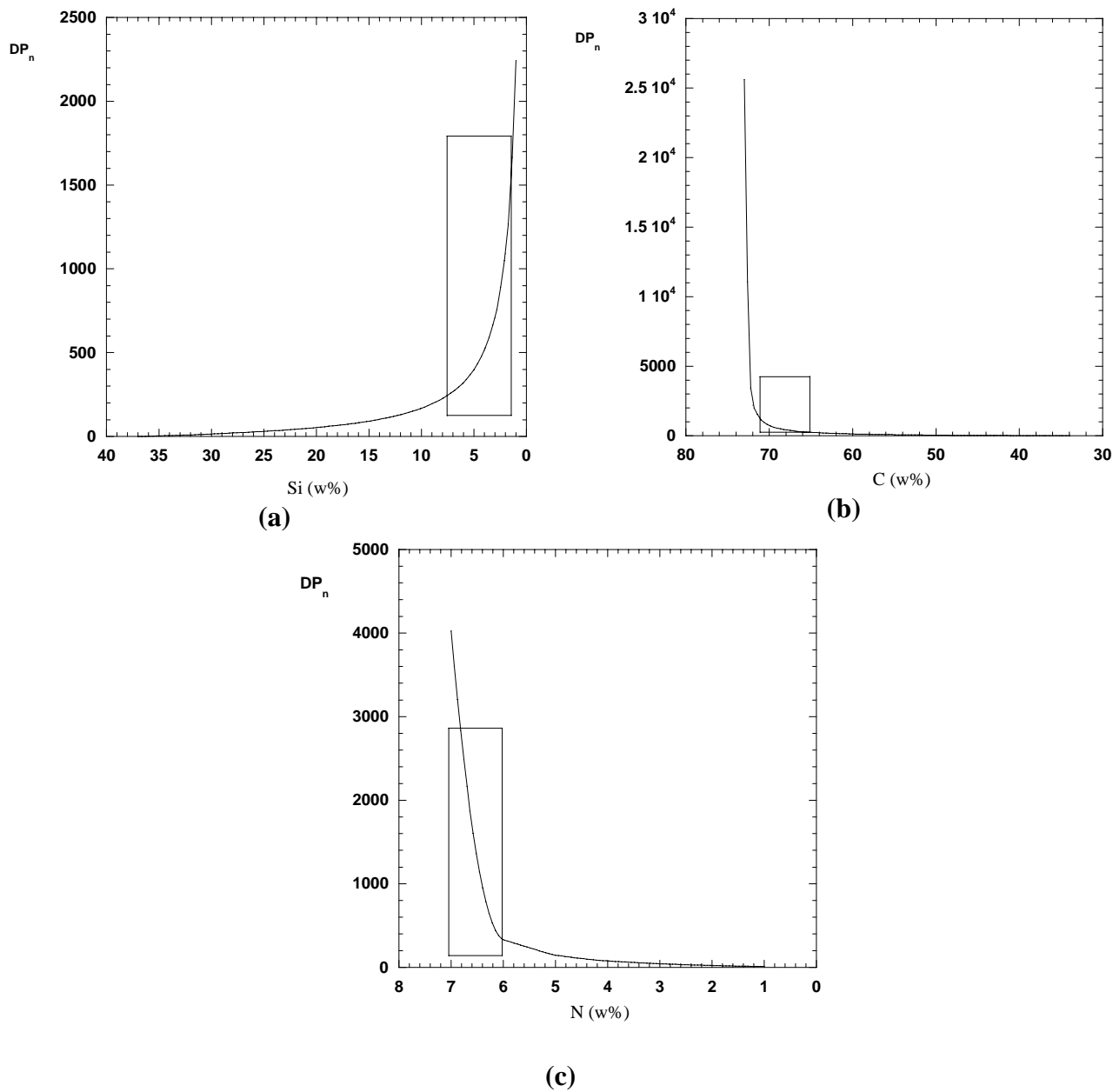


Figure B.4 : Courbes de simulation du DP_n en fonction des pourcentages massiques des différents éléments : (a) Si ; (b) C et (c) N.

ANNEXE C

MODELISATION DE LA COPOLYMERISATION

1. IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

Les figures C.1 et C.2 comparent les valeurs expérimentales et simulées des conversions pour les quatre expériences présentées dans le tableau 4.4 (cf. chapitre 4). L'effet de la concentration du macroactivateur et de la température est vérifié : la vitesse de polymérisation augmente avec celles-ci. On peut noter un léger écart entre la simulation et l'expérience est observé. D'une manière générale, un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience.

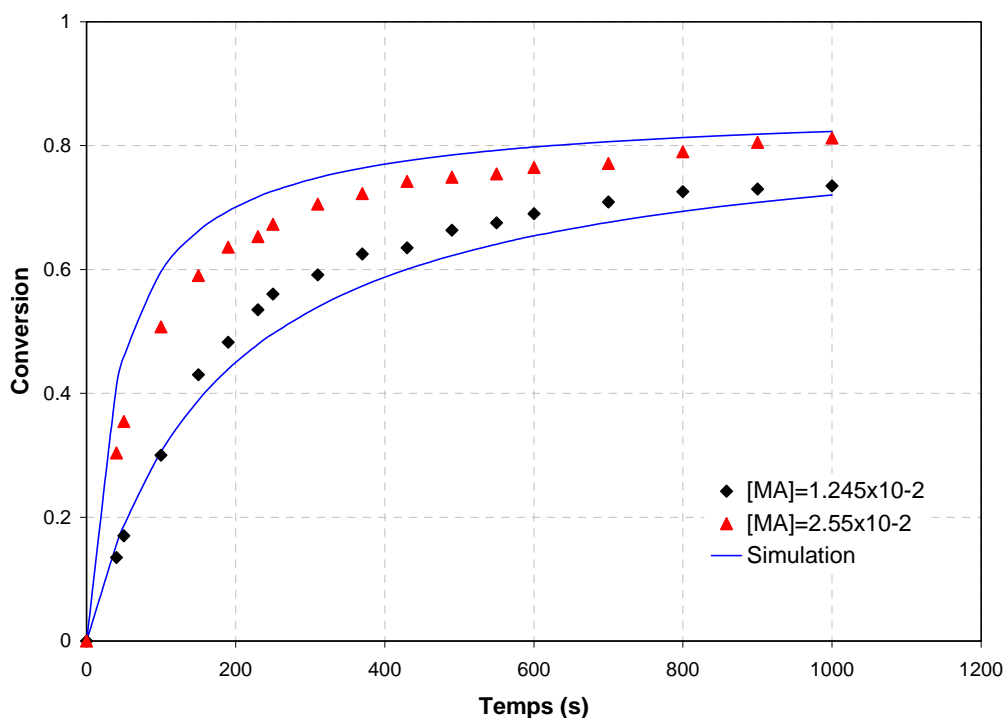


Figure C.1 : Comparaison à 160 °C entre conversions simulées et expérimentales pour différentes concentrations du macroactivateur.

Concentrations : Lauryllactame: 4.57 mol.l^{-1} ; catalyseur: $4.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

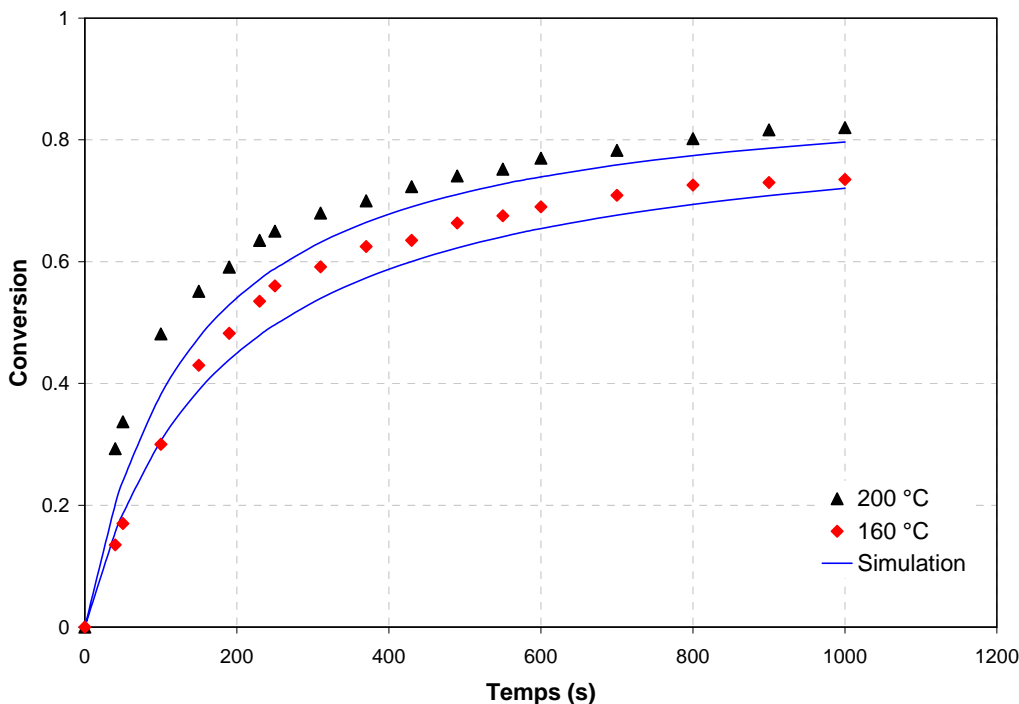


Figure C.2 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations : Lauryllactame: 4.57 mol.l^{-1} ; catalyseur: $4.57 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, macroactivateur: $1.245 \times 10^{-2} \text{ éq-mol.l}^{-1}$.

2. INCERTITUDE SUR LES PARAMETRES

Par identification paramétrique, on a pu identifier 18 constantes cinétiques issues de la polymérisation anionique du lauryllactame (LL), amorcée par un macroactivateur. Le tableau C.1 regroupe les valeurs des intervalles de confiance déterminés pour chaque paramètre par optimisation en respectant l'inégalité de la relation 3.48 du chapitre 3.

Les figures C.3 et C.4 montrent, respectivement, la projection du domaine de confiance sur le plan formé par l'énergie d'activation de la réaction d'initiation, E_1 , en fonction de celle de la réaction de propagation, E_p , et la constante de la réaction d'initiation, A_{1S} , en fonction de celle de la réaction de dépropagation, A_{-p} . Le nuage de points montre la forme de ce domaine et la position du meilleur résultat obtenu (valeur la plus probable). La forme du nuage de points n'étant pas allongée dans une direction proche d'une bissectrice, on peut dire qu'il n'existe pas de corrélation entre les deux. La non corrélation entre les paramètres a été montrée également en traçant le pourcentage de corrélation en fonction des valeurs absolues des coefficients (figure C.5). Cet histogramme indique que tous les coefficients sont inférieurs à 0.6 (à l'exception d'un faible pourcentage de l'ordre de 0.6% à 0.9). Ces résultats confirment la non linéarité du modèle développé.

| Energie d'activation | Valeur estimée | Minimum | Maximum | Facteurs préexponentiel | Valeur estimée | Minimum | Maximum |
|--|----------------|---------|---------|--|----------------|---------|---------|
| E_{pe} (kJ.kmol ⁻¹) | 8121 | 3940 | 11872 | A_{pe} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2185 | 979 | 4347 |
| E_{-pe} (kJ.kmol ⁻¹) | 1935 | 1940 | 27517 | A_{-pe} (s ⁻¹) | 321 | 37 | 487 |
| E_{fe} (kJ.kmol ⁻¹) | 11763 | 5230 | 21933 | A_{fe} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2538 | 749 | 4560 |
| E_{-fe} (kJ.kmol ⁻¹) | 1838 | 1840 | 28293 | A_{-fe} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 104 | 42 | 195 |
| E_{ce} (kJ.kmol ⁻¹) | 10868 | 2418 | 21718 | A_{ce} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 1284 | 503 | 3976 |
| E_{1Se} (kJ.kmol ⁻¹) | 18980 | 5713 | 23083 | A_{1Se} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2153 | 710 | 4460 |
| E_{-1Se} (kJ.kmol ⁻¹) | 10860 | 2998 | 26543 | A_{-1Se} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 126 | 35 | 193 |
| E_{2Se} (kJ.kmol ⁻¹) | 12518 | 3215 | 28877 | A_{2Se} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2429 | 538 | 4582 |
| E_{1e} (kJ.kmol ⁻¹) | 9600 | 2182.4 | 24912 | A_{1e} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2346 | 951 | 4811 |

Tableau C.1 : Intervalles de confiance des paramètres calculés avec un risque de 5%.

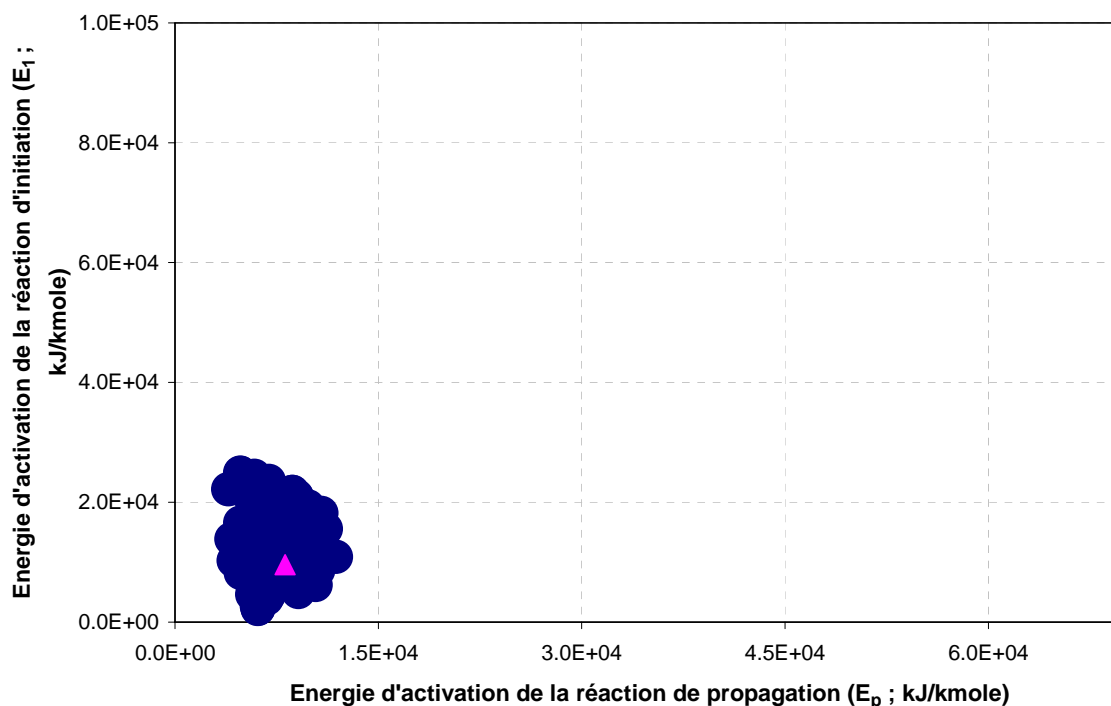


Figure C.3 : Domaine de confiance des énergies d'activation de la réaction d'initiation et de celle de la réaction de propagation (Δ : Valeurs estimées de ces deux paramètres)

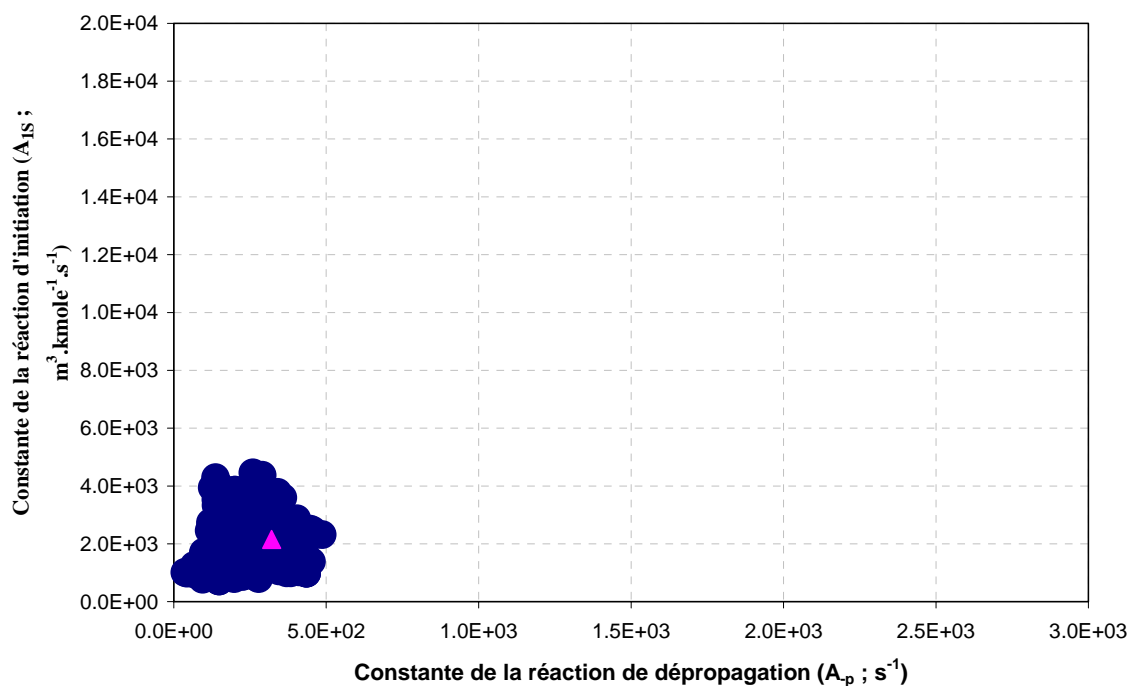


Figure C.4 : Domaine de confiance des constantes de la réaction d'initiation et de celle de la réaction de dépropagation (Δ : Valeurs estimées de ces deux paramètres).

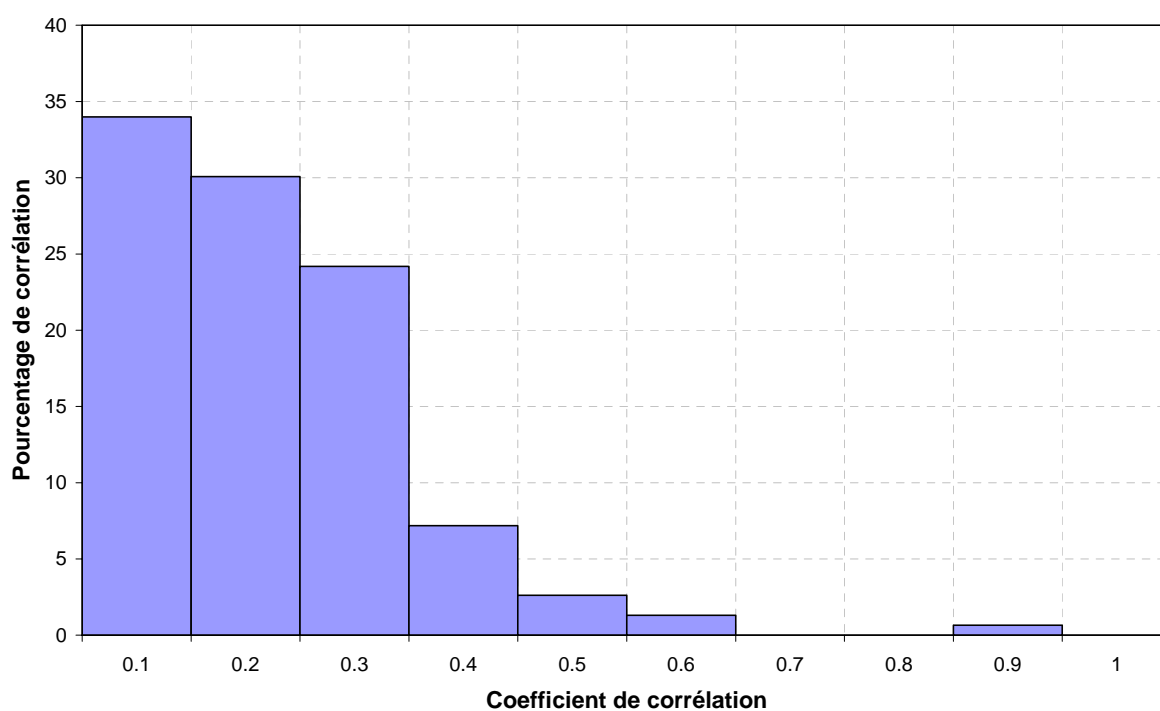


Figure C.5 : Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélations entre les paramètres.

3. SIMULATION

Dans ce paragraphe, nous présentons l'évolution de la concentration des macromolécules, la concentration des groupements fonctionnels ou branches ainsi que les degrés de polymérisation de ces branches. Il faut rappeler que dans le chapitre 3 et l'annexe A, nous avons pu calculer deux types de moments qui ont permis de simuler le nombre de branches et leurs degrés de polymérisation instantanés.

3.1. CONCENTRATION DES MACROMOLECULES

La figure C.6 représente l'évolution de la concentration des macromolécules (cf. éq 3.38, chapitre 3) en fonction de la conversion à différentes valeurs de β (probabilité d'avoir une réaction de condensation entre deux branches de la même macromolécule). Ces courbes montrent que la concentration des macromolécules dépend fortement de la valeur de β . Pour un β égal à 1, le nombre de molécules dans le milieu reste constant, ce qui est normal du fait que les condensations de Claisen sont exclusivement intramoléculaires. En revanche, une diminution plus ou moins importante des concentrations est observée en fonction de la conversion pour des β inférieur à 1.

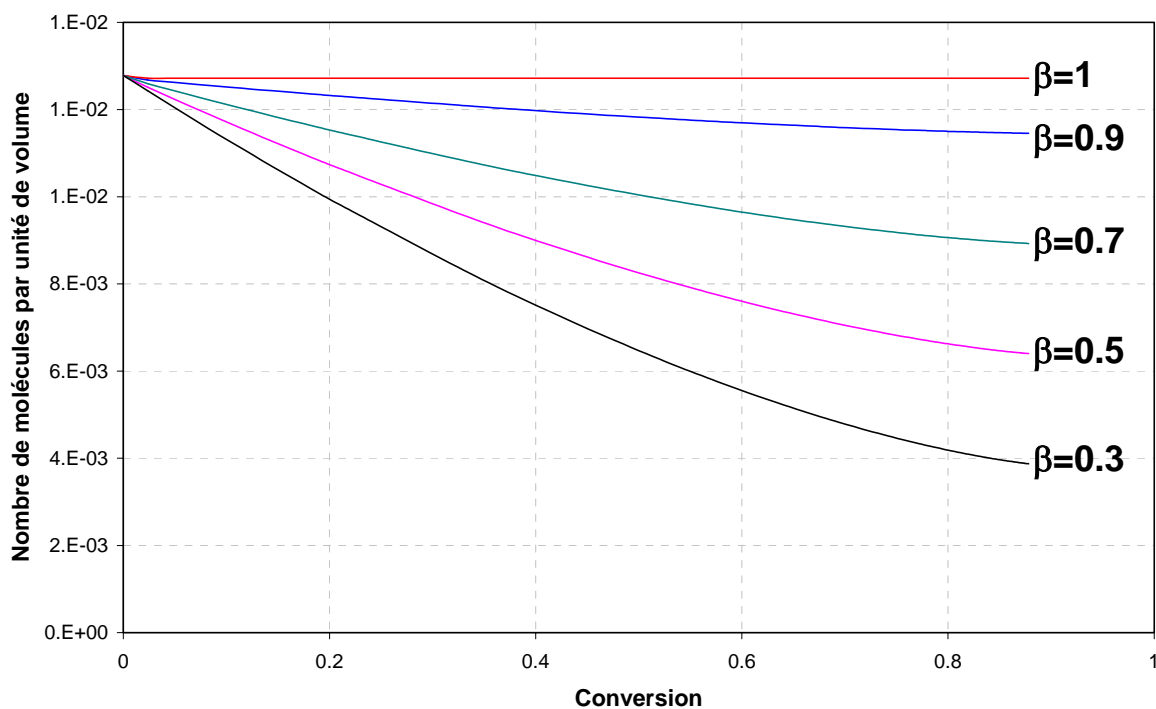


Figure 4.14 : Evolution de la concentration des macromolécules en fonction de la conversion.

Température : 200 °C, $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹, $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹ et $[MA]_0$: 2.56 x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

3.2. CONCENTRATION DES BRANCHES

Le modèle élaboré dans ce chapitre est capable de simuler l'évolution de la concentration des différentes branches ou groupes fonctionnels qui sont créés durant la polymérisation.

Comme il a été montré au chapitre 3, la concentration des différents groupes fonctionnels (P^- , P_S^- , P , P_S et D) augmente rapidement pour atteindre un maximum pour une conversion comprise entre 0 et 0.02. Ce maximum est suivi d'une légère diminution des concentrations jusqu'à une conversion voisine de 0.8, au delà de laquelle elle est fortement accentuée. Cette décroissance observée dans les concentrations des différents groupes est compensée par une augmentation dans le nombre de condensations dues à la réaction de Claisen. Cette tendance est en bon accord avec les résultats obtenus au chapitre 3.

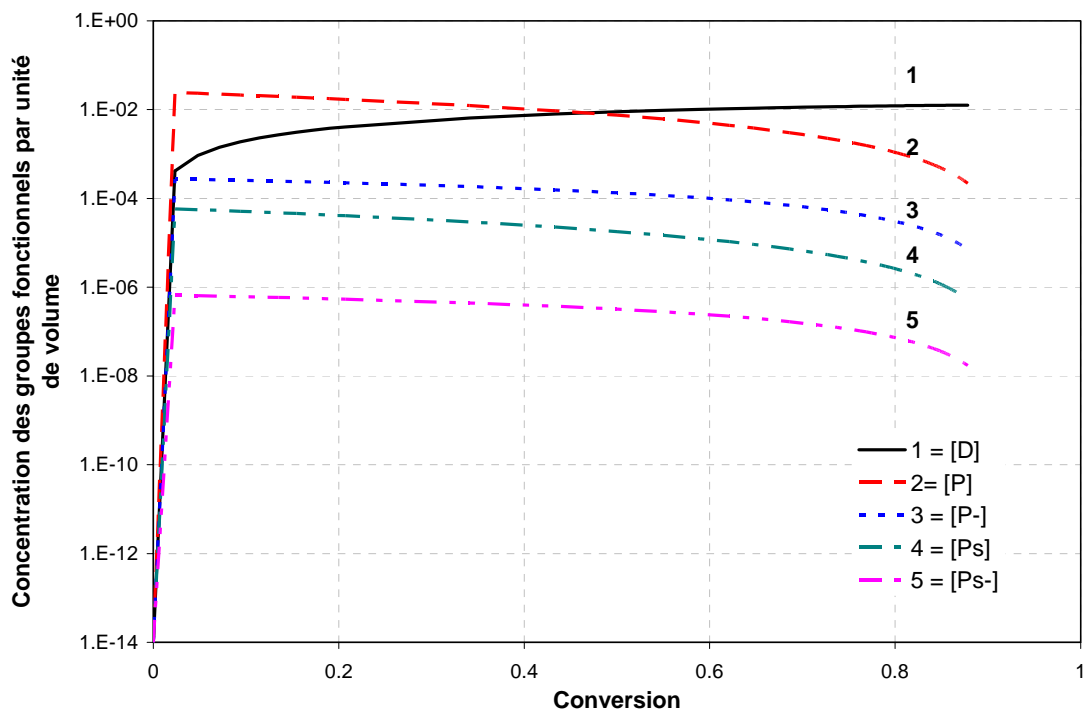


Figure C.6 : Evolution de la concentration des groupes fonctionnels en fonction de la conversion.

Température : 200 °C, $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹, $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹ et $[MA]_0$: 2.56x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

3.2.1. Distribution du degré de polymérisation des branches

La figure C.7 représente l'évolution du degré de polymérisation des branches. Il faut rappeler que l'évolution des branches P_S^- , P et P_S est la même que celle de P^- . Ces courbes montrent que la longueur moyenne des branches augmente avec la conversion. Au tout début de la polymérisation, le degré de polymérisation des différentes branches est le même puis il augmente légèrement avant de se stabiliser pour les branches de types D et de s'accroître pour les autres branches.

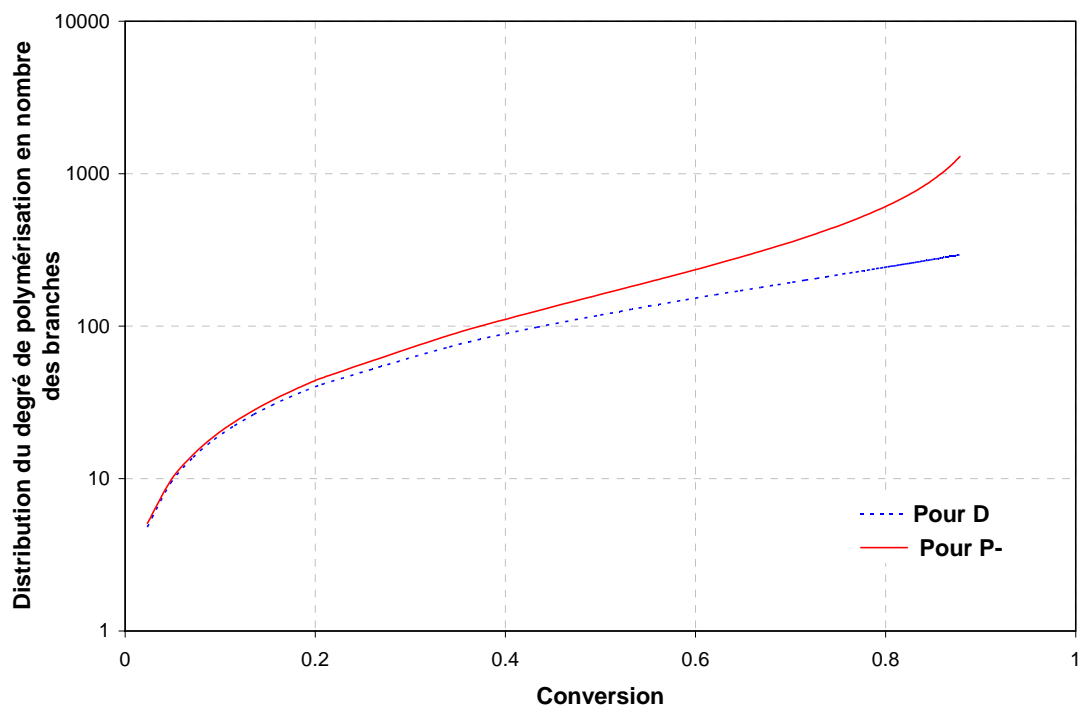


Figure C.7 : Evolution de la de distribution du degré de polymérisation en fonction de la conversion.

Température : 200 °C, $[M]_0$: 4.57 mol.l⁻¹, $[C]_0$: 4.57x10⁻² mol.l⁻¹ et $[MA]_0$: 2.56x10⁻² éq-mol.l⁻¹.

ANNEXE D

MODELISATION DE LA PRODUCTION SIMULTANEE DE LA MATRICE/COPOLYMERE

Cette partie présente les données expérimentales qui ont servi à l'identification des constantes cinétiques de la polymérisation du lauryllactame activée par l'activateur (responsable de la formation de la matrice) et par le macroactivateur (responsable de la formation du copolymère PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12). L'identification paramétrique est effectuée sur différentes expériences (91 mesures de conversion) réalisées à plusieurs températures (160, 180 et 200 °C) et compositions (cf. tableau 4.8, chapitre 4).

Les figures D.1 à D.2 comparent les valeurs expérimentales et simulées des conversions pour les sept expériences qui ont servi à l'identification (cf. tableau 4.8, chapitre 4). L'effet de la température est vérifié ainsi que l'effet de la concentration initiale des activateurs. D'une façon générale, un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience.

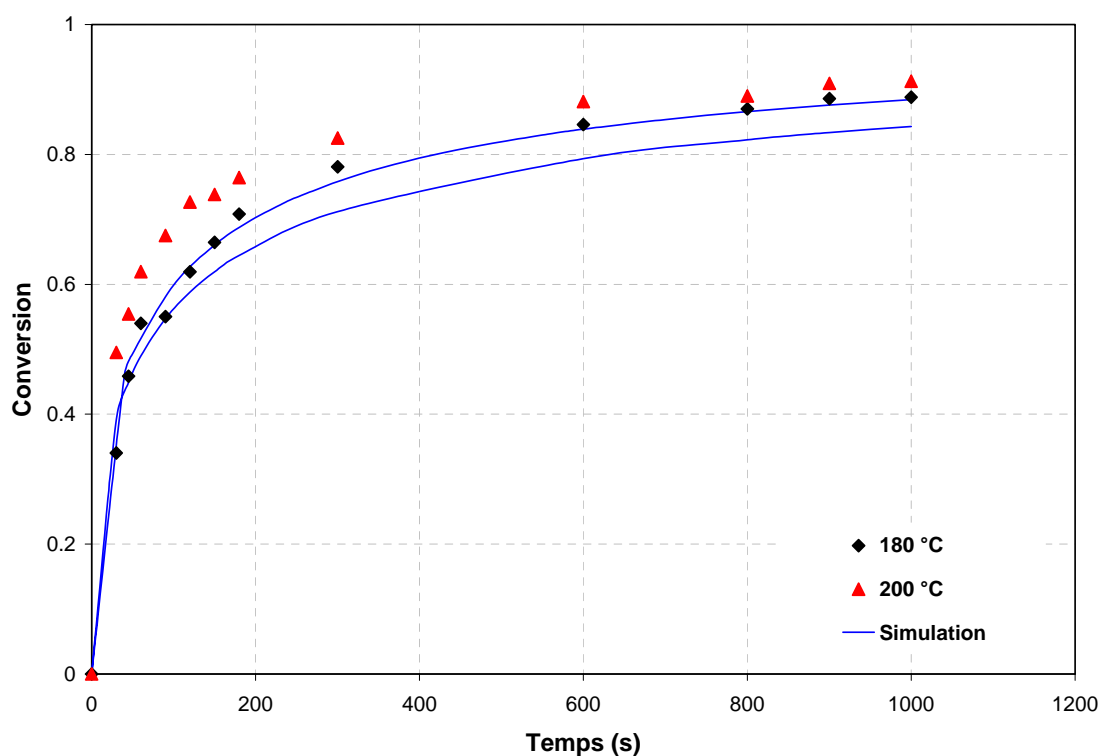


Figure D.1 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures.

Concentrations : $[M]_0$: 4.34 mol.l^{-1} , $[C]_0$: $4.34 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[MA]_0$: $2.37 \times 10^{-2} \text{ éq.mol.l}^{-1}$.

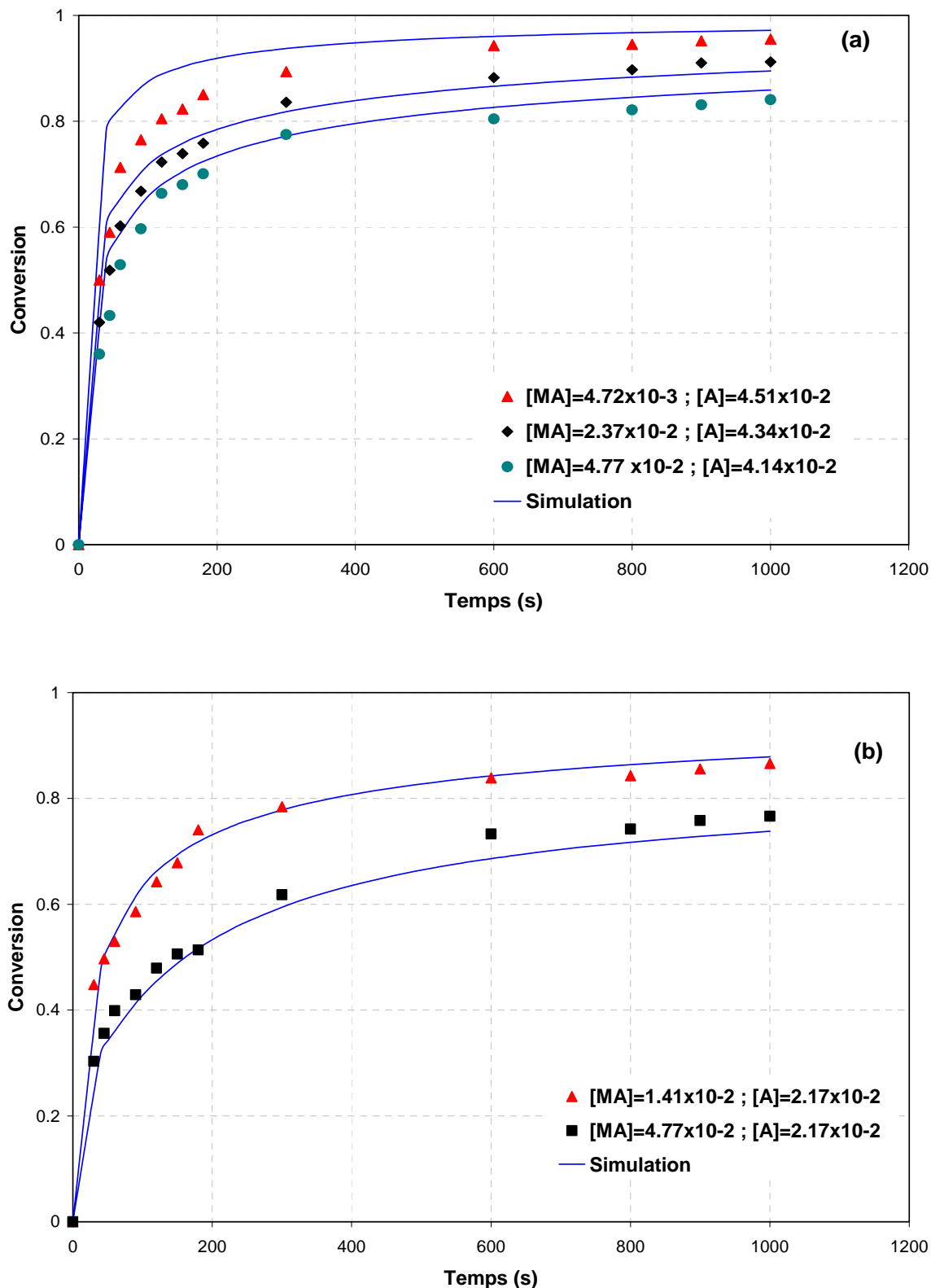


Figure D.2 : Comparaison entre conversions simulées et expérimentales pour différentes températures et concentrations :

(a) température : 180 °C ; (▲) $[M]_o$: 4.51 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.51x10⁻² mol.l⁻¹ ; (◆) $[M]_o$: 4.34 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.34x10⁻² mol.l⁻¹ et (●) $[M]_o$: 4.14 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.14x10⁻² mol.l⁻¹ ;
 (b) température : 160 °C ; $[M]_o$: 4.34 mol.l⁻¹ et $[C]_o$: 4.34x10⁻² mol.l⁻¹.

Le tableau D.1 regroupe les valeurs des intervalles de confiance des paramètres calculés par la même méthode du chapitre 3 § 3.3.

La figure D.3 est un exemple de projection de la population finale du jeu de paramètres dans un plan bidimensionnel. La forme du nuage de points n'étant pas allongée dans une direction proche d'une bissectrice, on peut dire qu'il n'existe pas de corrélation entre les deux paramètres. Le même comportement est observé pour les autres paramètres. La figure D.4 vient confirmer les résultats obtenus dans la figure D.3 concernant la non linéarité du modèle. D'après cette figure, on peut remarquer que les coefficients de corrélations sont inférieurs ou égaux à 0.9 : les pourcentages les plus élevés correspondent aux coefficients inférieurs à 0.7 tandis que les coefficients 0.8 et 0.9 ont un pourcentage très faible (inférieur à 2%). De ce fait, on peut affirmer que le modèle est non linéaire.

| Energies d'activation | Valeur estimée | Minimum | Maximum | Facteurs préexponentiels | Valeur estimée | Minimum | Maximum |
|---------------------------------------|----------------|---------|---------|---|----------------|---------|---------|
| E_{pc} (kJ.kmol ⁻¹) | 13234 | 4361.9 | 17106 | A_{pc} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 2694.7 | 404.37 | 11077 |
| E_{-pc} (kJ.kmol ⁻¹) | 13295 | 4018.2 | 14532 | A_{-pc} (s ⁻¹) | 95.045 | 37.056 | 176.41 |
| E_{fc} (kJ.kmol ⁻¹) | 7544.8 | 2196.9 | 14189 | A_{fc} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 17777 | 4102.3 | 17800 |
| E_{-fc} (kJ.kmol ⁻¹) | 18558 | 2898.2 | 18600 | A_{-fc} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 156.27 | 3.7109 | 156 |
| E_{c1} (kJ.kmol ⁻¹) | 12274 | 6623.1 | 16669 | A_{c1} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 24615 | 7800.1 | 28465 |
| E_{c3} (kJ.kmol ⁻¹) | 3249.3 | 2010.4 | 18183 | A_{c3} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 9136.3 | 9140 | 26278 |
| E_{c4} (kJ.kmol ⁻¹) | 6898.6 | 5169.6 | 15161 | A_{c4} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 6460.3 | 3837.8 | 26589 |
| E_{c5} (kJ.kmol ⁻¹) | 1403.9 | 1092.3 | 10847 | A_{c5} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 27352 | 7926 | 28625 |
| E_i (kJ.kmol ⁻¹) | 6804.1 | 2502.1 | 14334 | A_i (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 20552 | 708.23 | 28302 |
| E_{i1} (kJ.kmol ⁻¹) | 2389 | 1498.3 | 7398.7 | A_{i1} (m ³ .kmol ⁻¹ .s ⁻¹) | 17410 | 10375 | 25355 |

Tableau D.1 : Intervalles de confiance des constantes cinétiques calculées avec un risque de 5%.

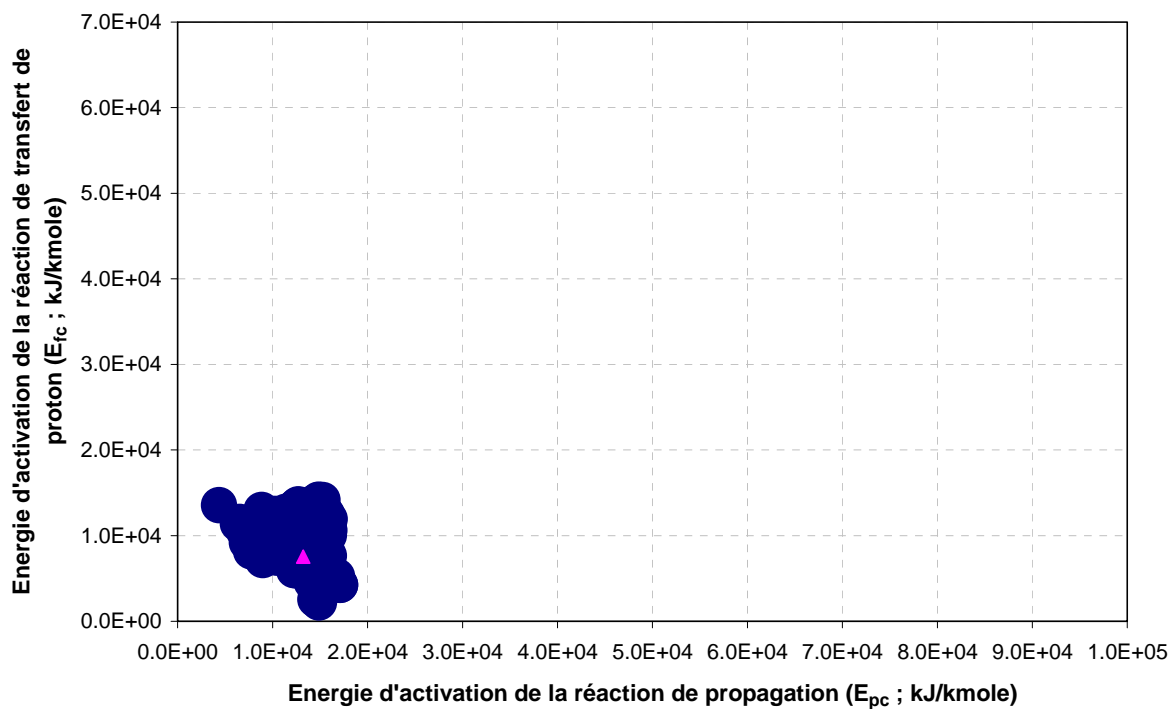


Figure D.3 : *Domaine de confiance des énergies d'activation de la réaction de propagation et celle de transfert de proton (Δ : Valeurs estimées de ces deux paramètres)*

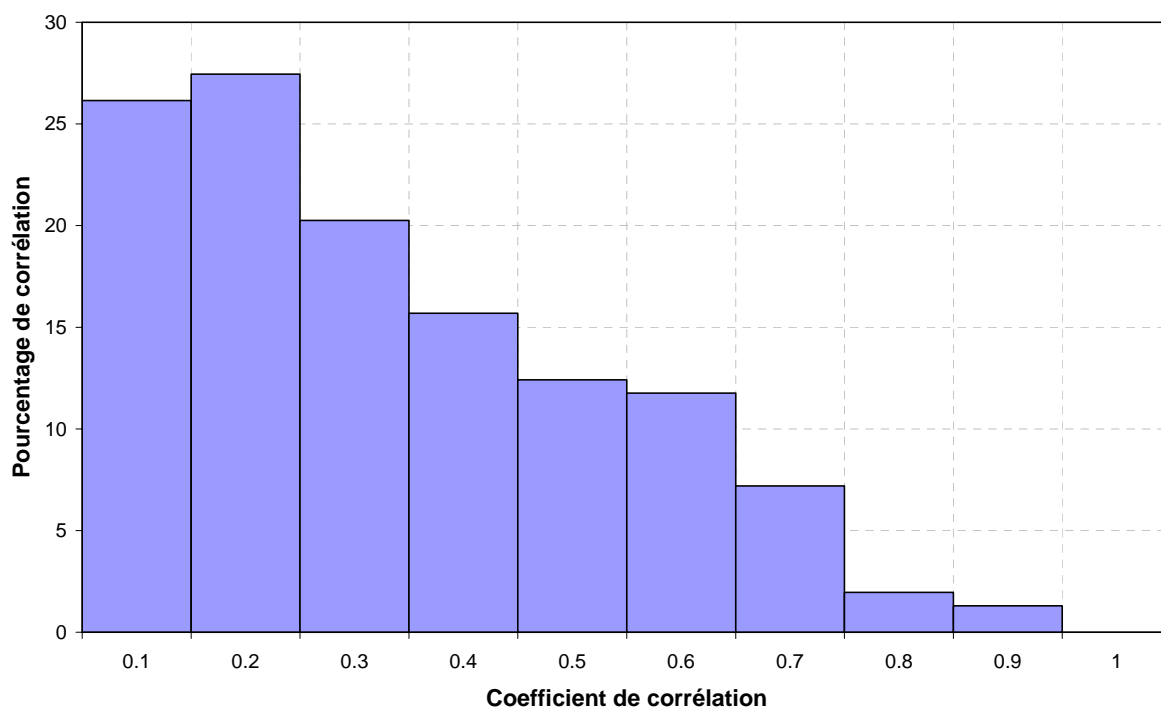


Figure D.4 : *Histogramme de pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de paramètres.*

ANNEXE E

CRITERE DE D-OPTIMALITE, D'ISOVARIANCE PAR ROTATION ET TEST DE FISCHER

1. CRITERE DE D-OPTIMALITE

Afin d'expliciter le principe du critère de D-optimalité, il est nécessaire de revenir sur les bases de la régression multilinéaire.

1.1. NOTIONS DE BASE SUR LES REGRESSIONS MULTILINEAIRES

Si l'expérimentateur réalise un essai en un point expérimental, il obtient une réponse y_i qu'il peut modéliser, selon le modèle du second degré avec interaction :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 a_{i+10} x_i^2 + e \quad \text{avec } n = 2 + j + \text{Max}(i, 2i - 3) \quad (\text{E.1})$$

y représente la réponse analysée. Celle-ci est mesurée avec une certaine erreur. Il s'agit donc d'une variable aléatoire. x_i sont les facteurs fixés dans le plan d'expériences; ils n'introduisent pas d'erreur. e est le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle mathématique et la valeur mesurée expérimentalement. Ce résidu est également une variable aléatoire centrée, de variance σ_r^2 .

Après réalisation d'un plan d'expériences comportant n points expérimentaux, on a un système de n équations à p coefficients a_i ($i = 0 \dots 14$). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (\text{E.2})$$

Avec : y vecteur des réponses,
 X matrice des effets,
 a vecteur des coefficients,
 e vecteur des résidus.

Ce système ne peut pas être résolu directement puisque le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations. Il s'agit bien d'un système de n équations à $n + p$ inconnues (a et e). L'objectif du problème est de trouver un jeu de p coefficients qui résout le mieux possible le système d'équations.

Considérons l' $i^{\text{ème}}$ expérience, le résidu e_i est la somme de l'erreur d'ajustement du modèle Δ_i due à l'incertitude sur les paramètres et de l'erreur de mesure, σ_{mi} .

$$e_i = \Delta_i + \sigma_{mi} \quad (\text{E.3})$$

La variance d'erreur σ_r^2 est proportionnelle à la somme des carrés des écarts, qui s'écrit sous forme matricielle $\mathbf{e}'\mathbf{e}$. Or, cette variance d'erreur est la somme de la variance d'erreur due à l'incertitude sur les paramètres Δ^2 et de la variance d'erreur de mesure, σ_m^2 .

$$\sigma_r^2 = \Delta^2 + \sigma_m^2 \quad (\text{E.4})$$

La variance d'erreur de mesure, σ_m^2 , dépend de l'expérimentation, et ne peut être réduite par des considérations théoriques. Seule la variance de l'erreur d'ajustement du modèle, Δ^2 , peut être minimisée pour un jeu de paramètres donné. La recherche du minimum de variance d'erreur consistera à rechercher le jeu de paramètres minimisant la variance d'erreur, σ_r^2 . Elle sera minimale par rapport aux coefficients si :

$$\frac{\partial \mathbf{e}'\mathbf{e}}{\partial \mathbf{a}} = 0 \quad (\text{E.5})$$

La relation (6.5) représente p équations, c'est-à-dire une par coefficient. On se retrouve alors avec le système de $n + p$ équations à $n + p$ inconnues, qui peut être résolu :

$$\begin{cases} \mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \mathbf{e} \\ \frac{\partial \mathbf{e}'\mathbf{e}}{\partial \mathbf{a}} = 0 \end{cases} \quad (\text{E.6})$$

La solution de ce système est :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (\text{E.7})$$

$$\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}] \quad (\text{E.8})$$

Ces relations permettent d'estimer le jeu des coefficients du modèle ainsi que les résidus, ceci à partir des facteurs et des réponses mesurées. L'accent circonflexe montre qu'il s'agit de valeurs obtenues par la méthode de recherche du minimum de variance d'erreur.

Le jeu des coefficients ainsi obtenu est utilisé pour écrire le modèle mathématique. Ce modèle permet de calculer les réponses dans tout le domaine d'étude.

De même, une estimation de la variance de l'erreur de mesure, $(\sigma_m^2)_{est}$, peut être réalisée à partir de $\hat{\mathbf{e}}'\hat{\mathbf{e}}$. Pour le jeu de paramètres solution, la variance d'erreur d'ajustement, Δ , est petite devant la variance d'erreur de mesure, σ_m^2 . $\hat{\mathbf{e}}$ est un vecteur à n éléments, donc dans un espace à priori de dimension n . Cependant, ce vecteur est soumis à p contraintes correspondant aux p paramètres. Son espace est alors de dimension $(n - p)$. La variance d'erreur de mesure peut donc être estimée :

$$(\sigma_m^2)_{est} = \frac{\hat{\mathbf{e}}'\hat{\mathbf{e}}}{n - p} \quad (\text{E.9})$$

1.2. DEFINITION DU CRITERE DE D-OPTIMALITE

Pour les paramètres, il est défini une région de confiance de niveau α [158] telle que :

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})^t \mathbf{X}^t \mathbf{X} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) \leq \frac{P}{n-p} \hat{\mathbf{e}}^t \hat{\mathbf{e}} F_\alpha(p, n-p) \quad (\text{E.10})$$

La région de confiance correspond à un ellipsoïde centré en $\hat{\mathbf{a}}$, dont le volume est proportionnel à l'inverse du déterminant de $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$. Cette matrice est appelée « matrice d'information ». Le critère de D-optimalité conduit à une disposition des points expérimentaux qui maximise le déterminant de la matrice d'information et donc minimise le volume de la région de confiance sur les paramètres.

Le principe de la D-optimalité peut être mieux appréhendé si l'on considère la relation existant entre la variance d'erreur sur les coefficients et la variance d'erreur de mesure :

$$\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}}) = \sigma_m^2 (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \quad (\text{E.11})$$

Dans cette relation, la matrice $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ est la matrice des variances-covariances des coefficients. Les variances sont disposées sur la diagonale principale de $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ et les covariances sont les éléments non diagonaux.

Pour déterminer les variances sur les coefficients du modèle, on est amené à calculer, d'après l'équation E.11, l'inverse de la matrice d'information (matrice de dispersion) et donc à utiliser le déterminant de $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$ comme diviseur. Ainsi, une maximisation du déterminant de la matrice d'information conduira à une réduction des variances d'erreur sur les coefficients du modèle.

2. CRITERE D'ISOVARIANCE PAR ROTATION

Ce critère a été expliqué par de nombreux auteurs, par exemple Goupy [249]. Afin de présenter ce critère, nous garderons les notations utilisées dans la partie précédente. Si p est l'un des points du domaine d'étude, la transposée du vecteur \mathbf{x}_p (\mathbf{x}_p^t) est similaire à une ligne de la matrice de calcul \mathbf{X} .

$\hat{\mathbf{a}}$ est le vecteur des coefficients calculés avec la méthode de recherche du minimum de variance d'erreur. Ainsi, la réponse calculée au point p est \hat{y}_p :

$$\hat{y}_p = \mathbf{x}_p^t \hat{\mathbf{a}} \quad (\text{E.12})$$

Par la relation précédente, l'incertitude sur les coefficients se transmet à la réponse calculée.

$$V(\hat{y}_p) = V(\mathbf{x}_p^t \hat{\mathbf{a}}) \quad (\text{E.13})$$

Dans cette relation, la matrice \mathbf{x}_p^t dépend des coordonnées d'un point du domaine d'étude. Il a été admis que les coordonnées des points expérimentaux étaient parfaitement connues et n'introduisaient pas d'erreur. On peut donc sortir le vecteur \mathbf{x}_p^t des parenthèses, ce qui donne en calcul matriciel :

$$V(\hat{y}_p) = \mathbf{x}_p^t \mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}}) \mathbf{x}_p \quad (\text{E.14})$$

Or, la variance de $\hat{\mathbf{a}}$ est connue (équation E.11). Alors, la variance de la réponse calculée ou prédite au point p est :

$$V(\hat{y}_p) = \sigma_m^2 \mathbf{x}_p^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_p \quad (\text{E.15})$$

L'écart-type de la réponse prédite au point p est la racine carrée de la variance. Ainsi, la relation précédente permet de calculer l'incertitude sur la réponse prédite. Cette erreur de prédiction dépend de quatre grandeurs :

- L'erreur expérimentale sur les réponses mesurées, au travers du terme σ_m^2 ;
- La position du point p dans le domaine d'étude, au travers du vecteur \mathbf{x}_p ;
- Le plan d'expériences lui-même, par la matrice \mathbf{X} ;
- Le modèle postulé pour interpréter les résultats, par la méthode de calcul des éléments de la matrice \mathbf{X} ;

Ainsi, l'incertitude sur la réponse prédite comprend deux termes :

- Le terme σ_m^2 , qui dépend de l'expérimentation, du degré de précision de la technique employée, et du soin de l'expérimentateur;
- Le terme $\mathbf{x}_p^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_p$, dépendant de la théorie des plans d'expériences.

Afin de tenir en compte que de ce dernier terme théorique, on définit la fonction variance de prédiction :

$$d^2(\hat{y}_p) = \mathbf{x}_p^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_p \quad (\text{E.16})$$

La fonction erreur de prédiction, est la racine carrée de la fonction variance de prédiction :

$$d(\hat{y}_p) = \left[\mathbf{x}_p^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_p \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.17})$$

La fonction « erreur de prédiction » ne dépend pas des résultats des expériences, c'est-à-dire des valeurs des réponses mesurées. Elle dépend essentiellement de l'emplacement des points expérimentaux dans le domaine d'étude et du modèle postulé. On peut donc savoir, avant de commencer l'expérimentation, comment la précision des réponses prédites sera affectée par le choix de l'emplacement des points expérimentaux et par celui du modèle.

Le critère d'isovariance par rotation peut alors être défini. Ce critère est respecté si l'erreur de prédiction est la même pour tous les points situés à égale distance du centre du domaine d'étude. Khuri [250] a introduit une mesure déterminant le degré d'isovariance par rotation d'un plan d'expériences. Il s'agit d'une mesure variant de 0 à 1. Plus cette mesure est proche de 1, plus le critère d'isovariance par rotation est respecté.

249. **Goupy, j.** (1999). " *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* ", Ed. Dunod,
250. **Khuri, A. I.** (1988). " A measure of rotatability for response - surface designs ", *Technometrics*, **30** pp. 95-104.

ANNEXE F

OPTIMISATION MULTICRITERE ET AIDE A LA DECISION

1. OPTIMISATION MULTICRITERE : THEORIE

Le choix des conditions de mise en œuvre du procédé d'élaboration des matériaux par extrusion réactive constitue un problème difficile lié à l'optimisation de plusieurs critères de qualité (caractéristiques des matériaux) et de productivité. Pour approcher au mieux ces critères de qualité et optimiser les autres critères, il est certes possible de faire varier séparément les principaux paramètres du procédé, mais il semble plus judicieux d'utiliser une technique d'optimisation multicritère adaptée. La méthode préconisée à cet effet utilise un critère de domination [251] grâce auquel l'optimum se présente comme une zone (zone de Pareto) dans laquelle aucun point n'est dominé par un autre. Il s'agit donc d'une définition mathématique indépendante du choix des décideurs dont l'objectif est la recherche d'un meilleur compromis parmi les différents critères définis. Ce type de méthodologie a déjà été appliquée avec succès à des procédés de polymérisations [252-254].

1.1. CONCEPTS DE DOMINATION ET D'OPTIMALITE

La domination au sens de Pareto est définie de telle manière qu'une solution n'en domine une autre que si et seulement si elle est meilleure pour au moins un critère et si elle est aussi bonne pour tous les autres critères. Dans le cas de n minimisations, la solution x_1 domine la solution x_2 si et seulement si le système suivant est vérifié :

$$\left\{ \begin{array}{l} \exists j \in \{1, \dots, n\}, f_j(x_1) < f_j(x_2) \\ \forall i \in \{1, \dots, n\}, f_i(x_1) \leq f_i(x_2) \end{array} \right. \quad (\text{F.1})$$

où f_i représente les n fonctions à minimiser.

Une solution x_1 est dite optimale au sens de Pareto si et seulement si aucune autre solution potentielle x de l'espace de recherche Ω ne domine x_1 . La zone de Pareto, ZP, du problème est alors définie comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des variables d'actions :

$$ZP = \{x_1 \in \Omega / \nexists x \in \Omega, x \succ x_1\} \quad (\text{F.2})$$

où $x \succ x_1$ signifie x domine x_1 .

Dans le même ordre d'idée, on définit le front de Pareto, FP, comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des critères :

$$FP = \{(f_1(x_1), \dots, f_n(x_1)) / x_1 \in ZP\} \quad (\text{F.3})$$

Pour illustrer ceci, un exemple très simple de maximisation peut être utilisé. Supposons, qu'un procédé donné propose les points de fonctionnements suivants concernant la productivité et la qualité obtenues (Figure F.1).

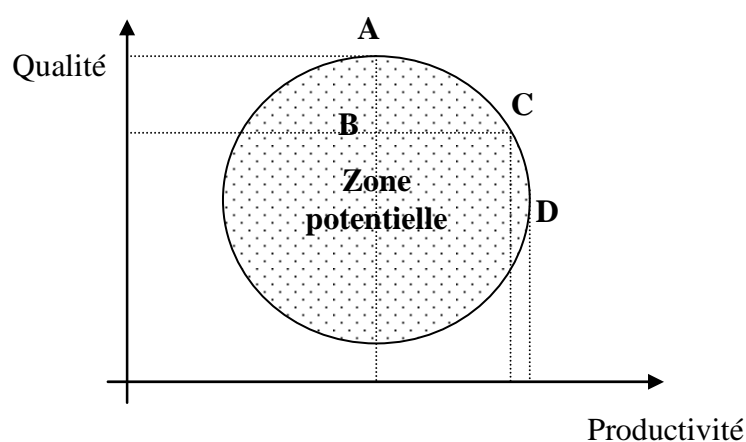


Figure F.1 : Exemple de détermination du front de Pareto (cas d'une maximisation).

En appliquant dans un premier temps le critère de domination de Pareto aux points A, B, C et D, on peut dire que A domine B (A et B proposent la même productivité, mais A propose une qualité supérieure), C domine B (C et B proposent la même qualité, mais C propose une productivité supérieure), D ne domine pas B (D propose une productivité supérieure à celle de B, mais B propose une qualité supérieure à celle de D) et D ne domine ni A ni C (et inversement, du fait de qualités et de productivités différentes). De proche en proche, ce raisonnement peut être étendu et permet ainsi de définir le front de Pareto comme étant l'arc de cercle joignant A à D (espace des solutions non dominées).

1.2. ALGORITHME D'EVOLUTION

Comme nous l'avons vu, le concept de domination est basé sur la comparaison entre deux solutions potentielles et celui d'optimalité sur l'ensemble des points non dominés au sens de Pareto. La zone de Pareto est généralement un domaine continu, mais sa solution analytique n'est possible que pour des cas très simples. La notion de domination est donc intimement liée à la possibilité de discrétiser l'espace de recherche. En ce sens, des algorithmes d'évolution sont utilisés pour accéder à un ensemble de solutions potentielles. Dans ce travail, un algorithme génétique haploïde simplifié, à codage en nombre réels, a été utilisé.

Le mode de fonctionnement de cet algorithme est basé sur la théorie de la sélection naturelle développée par Darwin : lorsque l'on observe une population, les codes génétiques des individus évoluent au fil des générations sous la pression de l'environnement. En effet, à partir d'une population initiale d'individus créés aléatoirement, on génère une nouvelle population à partir des individus les plus aptes. On recommence jusqu'à l'obtention d'une population solution.

Durant la phase de mortalité, les vecteurs correspondants aux moins bonnes valeurs de la fonction à optimiser ont une grande probabilité de mort, ce qui représente le degré d'inadaptation d'un individu au monde extérieur.

Durant la phase de naissance, deux vecteurs parents, parmi les individus survivants, produisent un vecteur enfant par croisement, ou brassage chromosomique. Un individu haploïde $X = (X_1, \dots, X_m)$ est représenté par un génome formé d'un chromosome possédant m gènes X_i . Ainsi deux parents $X = (X_1, \dots, X_m)$ et $Y = (Y_1, \dots, Y_m)$ peuvent donner naissance à un individu $Z = (Z_1, \dots, Z_m)$ par croisement :

$$\forall i \in \{1, \dots, m\}, Z_i = \alpha_i X_i + (1 - \alpha_i) Y_i \quad (\text{F.4})$$

où α_i est un paramètre défini aléatoirement entre $-0,2$ et $1,2$.

Des mutants peuvent aussi être générés pour permettre une meilleure variation de la population en évitant toute convergence vers un optimum local relatif (tirage aléatoire de tous les gènes).

L'algorithme d'optimisation multicritère est développé à partir de cet algorithme génétique. Pour cela, une fonction d'évaluation doit être définie à partir du concept de domination pour tenir compte de la spécificité de tous les critères et en faciliter ainsi la sélection (un algorithme génétique ne peut optimiser qu'une seule fonction, d'où l'obligation d'utiliser une variable globale).

1.3. FONCTION D'ÉVALUATION

L'objectif consiste ici à définir une fonction d'évaluation F à optimiser par l'algorithme génétique présenté ci dessus. Initialement, un premier ensemble de m points est généré aléatoirement. A chaque point x_j de cet ensemble, la fonction $F(x_j)$ est déterminée par le nombre de points qui dominent x_j dans la génération courante.

$$F(x_j) = \sum_{p=1}^m d_{jp} \quad \text{où} \quad \begin{cases} d_{jp} = 1 \text{ si } x_p \text{ domine } x_j \\ d_{jp} = 0 \text{ si } x_p \text{ ne domine pas } x_j \end{cases} \quad (\text{F.5})$$

F est appelée fonction de domination et d_{jp} est l'indice de domination entre le point x_j et le point x_p .

L'indice de domination d_{jp} est déterminé en comparant dans un premier temps tous les critères f_i ($i=1, \dots, n$). Ce dénombrement conduit à utiliser une variable auxiliaire, c_{ijp} . Dans le cas d'une minimisation :

Pour 2 points x_j et x_p de la même population, et pour tous les critères i ($i=1, \dots, n$) :

$$\begin{aligned} \text{Si } f_i(x_j) > f_i(x_p) &\text{ alors } c_{ijp} = 2 \\ \text{Si } f_i(x_j) < f_i(x_p) &\text{ alors } c_{ijp} = 0 \\ \text{Si } f_i(x_j) = f_i(x_p) &\text{ alors } c_{ijp} = 1 \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

Ainsi, pour chaque point, une valeur F est obtenue en appliquant le critère de domination de Pareto à chaque couple. Ensuite, tous les points peuvent être classés de la plus petite valeur de F à la plus grande. La valeur de la fonction F des individus les meilleurs de la génération courante est égale à zéro. Il s'agit des points non dominés.

Pour l'exemple utilisé au 1.1 (cas de la maximisation de la qualité et de la production d'un procédé) : $F(A) = F(C) = F(D) = 0$ et $F(B) = 2$.

1.4. SELECTION ET CRITERE D'ARRET

A partir du calcul de la fonction de domination de chaque point, un classement peut être effectué suivant les valeurs croissantes attribuées par cette fonction. Ainsi, pour une génération k , le classement des m individus suivant leur fonction de domination se présente sous la forme (Tableau F.1) :

| Individu | x_1 | x_2 | ... | x_s | x_{s+1} | ... | x_t | x_{t+1} | ... | x_m |
|---|-------|-------|-----|-------|--------------|-----|----------|--------------|-----|----------|
| Valeur de la fonction de domination F | 0 | 0 | ... | 0 | $F(x_{s+1})$ | ... | $F(x_t)$ | $F(x_{t+1})$ | ... | $F(x_m)$ |

Tableau F.1 : Classement des individus de la génération k selon leur fonction de domination.

Les t meilleurs individus de la population courante (k) sont sélectionnés comme parents pour l'élaboration de la prochaine génération ($k+1$). Les $m-t$ individus les plus mauvais sont éliminés de la population $k+1$. Les opérateurs de reproduction vont ensuite permettre de créer un nombre suffisant d'enfants pour obtenir de nouveau une population de m individus.

$$t = s + E[p_t \cdot (m - s)] \quad (F.7)$$

où $E[]$ est la fonction partie entière et p_t un paramètre de mortalité infantile (nous prendrons par la suite $p_t = 0,3$).

Cependant, chaque nouvel enfant créé sera testé afin de vérifier qu'il est au moins aussi bon que le plus mauvais des parents potentiels ($F(\text{enfant}) < F(x_t)$ où x_t est l'individu classé $t^{\text{ème}}$ dans la population k). Si un enfant nouvellement créé ne respecte pas cette contrainte, il n'est pas viable et est éliminé. Un autre enfant devra être créé. Quand la nouvelle population est reconstituée, les m points sont évalués (les nouvelles valeurs de la fonction F enregistrées) puis classés suivant les valeurs de F . Cette procédure recommence jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit satisfait.

Si l'objectif de l'optimisation est que tous les points de la population finale soient non dominés, c'est-à-dire que F soit égale à zéro pour les m points, alors le test d'arrêt est $F_{\max} < \varepsilon$ avec $0 < \varepsilon < 1$.

1.5. COUPLAGE DE LA PROCEDURE D'OPTIMISATION MULTICRITERE AVEC UN MODELE

Un modèle de simulation (dans notre cas les polynômes du second ordre) peut directement s'inscrire dans la procédure d'optimisation multicritère (Figure F.2).

L'initialisation propose aléatoirement plusieurs vecteurs d'entrée X avant d'entrer dans la boucle d'optimisation. Ces vecteurs d'entrée sont composés de la vitesse des vis, du pourcentage massique du PDMS, du débit d'alimentation et la masse molaire du PDMS. A partir de ceux-ci, le modèle de simulation calcule en sortie les valeurs des critères : T_f , D_n , X , E_{choc} et E . La fonction de domination F , pour chaque vecteur d'entrée, définie par l'équation

(F.5) peut être calculée. La boucle d'optimisation est alors effectuée jusqu'à ce que tous les vecteurs d'entrée soient non dominés.

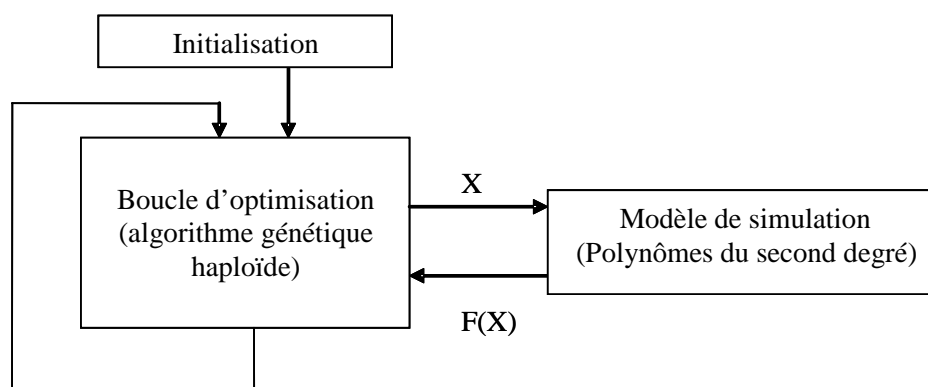


Figure F.2 : Couplage modèle / procédure d'optimisation.

2. AIDE A LA DECISION : THEORIE

L'optimisation multicritère permet d'obtenir un ensemble de compromis acceptables. Pour l'instant, aucune préférence vis à vis de ces solutions n'a été envisagée. Cependant, il semble préférable, comme lors de toute procédure d'optimisation, de formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution. Pour cela, nous proposons d'utiliser un système d'aide à la décision. Ce système est une méthode d'agrégation partielle, appelée bilans de flux et développée par Roy [255] et par Brans et Vincke [256]. Cette méthode a été appliquée avec succès à des polymérisations par Massebeuf [257]. Le principe général de cette méthode d'agrégation partielle repose sur la comparaison deux à deux de toutes les solutions non dominées pour définir d'éventuels surclassements entre elles et répondre ainsi aux préférences et contraintes fixées par un décideur. Son développement théorique s'articule sur les différents points explicités ci dessous.

2.1. DEFINITION DES PARAMETRES

Le point de départ de cette méthode est le calcul de la différence Δ_k des n critères pour chaque paire alternative $[i,j]$ (les m solutions sont indexées par un pointeur i ou j) et pour chaque critère f_k , dans le cas d'une minimisation :

$$\Delta_k[i, j] = f_k(j) - f_k(i) \quad (\text{F.8})$$

pour $i = 1, \dots, m$; $j = 1, \dots, m$ et $k = 1, \dots, n$

Lors de cette comparaison deux à deux des solutions potentielles, le décideur doit exprimer plusieurs paramètres pour définir ses préférences. Dans un premier temps, il doit définir des poids w_k relatifs à chaque critère f_k , ceci pour décrire l'importance relative de chaque objectif, tels que :

$$\sum_{k=1}^n w_k = 1 \quad (\text{F.9})$$

Le décideur doit aussi définir différents seuils pour chaque critère f_k : seuil d'indifférence q_k , de préférence p_k et de veto v_k . Chaque seuil a le rôle d'une bande passante (plus ou moins aiguë). Ainsi, le seuil d'indifférence est défini de telle sorte qu'aucune différenciation ne soit possible entre deux solutions plutôt favorables, le seuil de préférence marque la réelle préférence d'un point par rapport à un autre tandis que le seuil de veto intervient lorsqu'un point est trop mauvais par rapport à un autre pour ce qui concerne le critère correspondant. Comme nous le verrons plus tard, se situer au dessus du seuil de veto est éliminatoire pour le point en question. Les trois seuils doivent vérifier l'inégalité suivante :

$$0 \leq q_k \leq p_k \leq v_k \quad (\text{F.10})$$

2.2. INDICES DE CONCORDANCE ET DE DISCORDANCE

Un indice de concordance global $C[i,j]$ est déterminé pour chaque paire alternative $[i,j]$ [255] par :

$$C[i, j] = \sum_{k=1}^n w_k c_k[i, j] \quad (\text{F.11})$$

L'indice de concordance local $c_k[i,j]$ lors de la comparaison de deux points i et j est défini dans le cadre du critère f_k tel que :

$$c_k[i, j] = \begin{cases} 1 & \text{si } -\Delta_k[i, j] \leq q_k \\ \frac{\Delta_k[i, j] + p_k}{p_k - q_k} & \text{si } q_k \leq -\Delta_k[i, j] \leq p_k \\ 0 & \text{si } p_k \leq -\Delta_k[i, j] \end{cases} \quad (\text{F.12})$$

Ainsi, si i est meilleur que j pour le critère k , l'indice de concordance local vaut 1. Si i est moins bon que j , mais pour une différence inférieure au seuil d'indifférence q_k , l'indice de concordance local vaut également 1. Mais, si i est moins bon que j , avec une différence franchissant le seuil de préférence p_k l'indice de concordance local vaut 0. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est utilisée pour favoriser une zone transitoire entre ces deux états de l'indice. La Figure F.3 illustre ce propos :

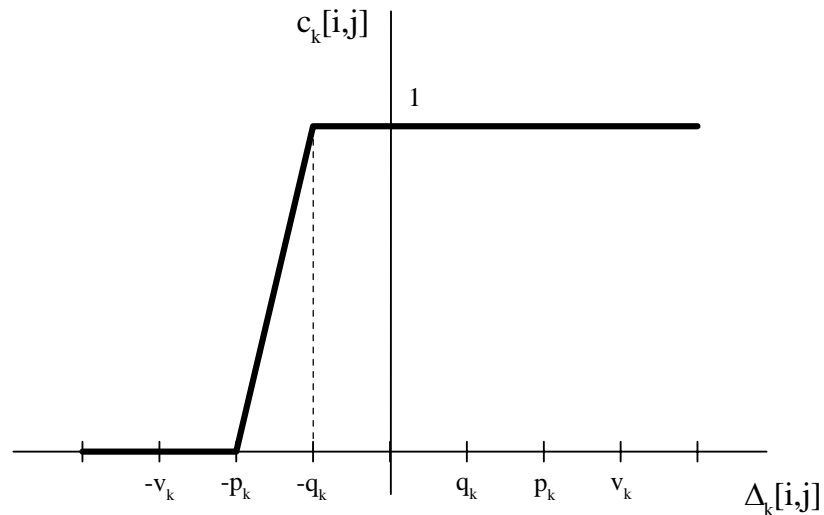


Figure F.3 : représentation graphique de l'indice de concordance local $c_k[i,j]$ en fonction de la différence des critères $\Delta_k[i,j]$

L'indice de discordance local D_k est construit suivant le même mode [255], mais pour tenir compte d'une valeur très faible d'un critère. Ainsi, un point dont la différence (en termes de critères) avec un autre point est supérieure au seuil de veto est déclassé en utilisant :

$$D_k[i, j] = \begin{cases} 0 & \text{si } -\Delta_k[i, j] \leq p_k \\ \frac{-\Delta_k[i, j] - p_k}{v_k - p_k} & \text{si } p_k \leq -\Delta_k[i, j] \leq v_k \\ 1 & \text{si } v_k \leq -\Delta_k[i, j] \end{cases} \quad (\text{F.13})$$

Une discordance $D_k[i,j]$ maximale est donc obtenue lorsque la différence entre deux critères $f_k(i)$ et $f_k(j)$ est supérieure au seuil de veto. Sinon, lorsque cette différence est inférieure au seuil de préférence p_k , l'indice de discordance est nul. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est une nouvelle fois utilisée (Figure F.4).

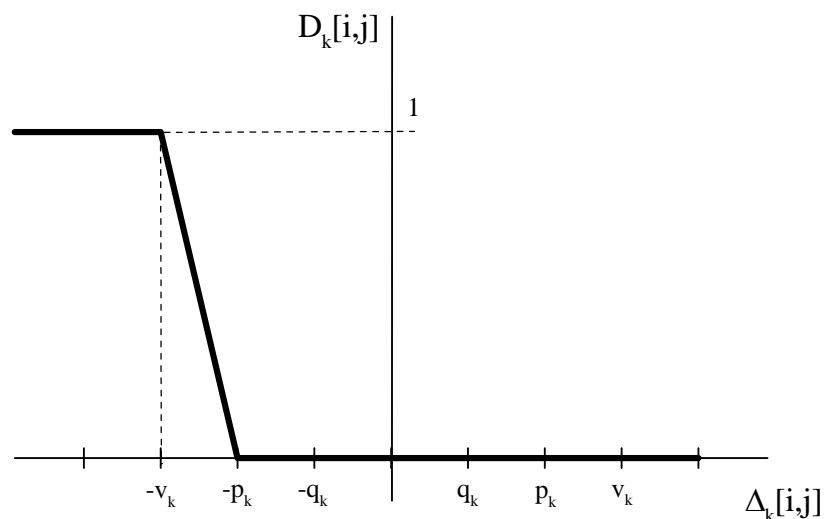


Figure 6.2 : représentation graphique de l'indice de discordance local $D_k[i,j]$ en fonction de la différence des critères $\Delta_k[i,j]$.

Ces expressions sont généralisables au cas de la maximisation en utilisant les formules symétriques à celles énoncées ci dessus ou en maximisant l'opposé du critère voulu.

2.3. DEGRES DE SURCLASSEMENT ET BILANS DE FLUX

Les indices de concordance et de discordance sont utilisés lors du calcul des degrés de surclassement $\sigma[i, j]$ [258]:

$$\sigma[i, j] = C[i, j] \prod_{k=1}^n (1 - D_k[i, j])^3 \quad (\text{F.14})$$

Suivant cette expression, le point i surclasse d'autant plus le point j , que son degré de surclassement est proche de 1. Par contre, si le point i est meilleur que le point j pour la plupart des critères, mais est bien plus mauvais pour un seul critère, son degré de surclassement sera proche de zéro en raison de l'utilisation de l'indice de discordance (la valeur nulle est obtenue lorsque le seuil de veto est franchi). La forme cubique permet d'atténuer cet effet de contrainte en considérant que juste avant le seuil de veto, la discordance n'est pas très élevée.

A partir des degrés de surclassement, le flux sortant, σ_{i+} , et le flux entrant, σ_{i-} , sont calculés pour chaque point i [256]:

$$\sigma_{i+} = \sum_{j=1}^m \sigma[i, j] \quad (\text{F.15})$$

$$\sigma_{i-} = \sum_{j=1}^m \sigma[j, i] \quad (\text{F.16})$$

Le flux sortant correspond à la manière dont le point i surclasse tous les points j alors que le flux entrant correspond à la manière dont le point i est surclassé par tous les points j . Finalement, la résultante de ce rapport de force est matérialisée par le bilan de flux σ_i pour chaque point i :

$$\sigma_i = \sigma_{i+} - \sigma_{i-} \quad (\text{F.17})$$

En définitive, le point qui a le plus grand bilan de flux est considéré comme la meilleure solution.

-
251. **Pareto, V.** (1896). " *Cours d'Economie Politique*. " Lausanne : F. Rouge.
252. **Massebeuf, S., Fonteix, C., Hoppe, S., et Pla, F.** (2003). " Development of a new concepts for the control of polymerisation processes : multiobjective optimization and decision engineering. Part I. Application to emulsion homopolymerization of styrene ", *Journal of Applied Polymer Sciences*, **87** (14), pp. 2383-2396.
253. **Fonteix, C., Massebeuf, S., Pla, F., et Kiss, L. N.** (2004). " Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process. " *European Journal of Operational Research*, **153** pp. 360-369.
254. **Nayak, A. et Gupta, S. K.** (2004). " Multi-objective optimisation of semi-batch copolymerisation reactors using adaptations of genetic algorithm ", *Macromolecular Theory and Simulations*, **13** pp. 73-85.
255. **Roy, B.** (1978). " Electre III : algorithme de surclassement basé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples ", *Cahier du CERO*, **20** (1), pp. 3-24.
256. **Brans, J. P., Vincke, P.,** (1985). " A preference ranking organization method ", *Management Science*, **31** (6), pp. 647-656.
257. **Massebeuf, S.** (2000). " Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion ", *Génie des procédés*, ENSIC, Nancy.
258. **Rousseau, A. et Martel, J. M.** (1994). " Environmental assessment of an electric transmission line project: A MCDM method ", In: *Applying multiple criteria aid for decision to environmental management*, edited by Paruccini, Kluwer Academic Publishers, pp. 163-165.