



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**

Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques

**CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

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 et des Produits**

par

Virginie THIEBLEMONT

**CONCEPTION D'UN PILOTE DE POLYCONDENSATION ET
ÉTUDE DES PROCÉDÉS D'ÉLABORATION DE POLYAMIDES EN
MILIEUX FONDU ET DISPERSÉ**

Soutenue à huis clos le 7 décembre 2005 devant le jury

<u>Président</u> :	M. SARDIN	Professeur à l'E.N.S.I.C.
<u>Rapporteurs</u> :	M. CABASSUD E. ROCHE	Professeur à l'IUT Paul Sabatier Rhodia Recherches et Technologies
<u>Examineurs</u> :	C. FONTEIX M. HELFT F. PLA	Professeur à l'E.N.S.G.S.I. Rhodia Recherches et Technologies Professeur à l'E.N.S.I.C.
<u>Invité</u> :	N. LEVARD	Rhodia Recherches et Technologies

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy et le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon de la société Rhodia.

Il a été effectué principalement au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, dans l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation dirigée par le Professeur Fernand Pla que je remercie pour son accueil. Je tiens également à remercier Natalia Scherbakoff, ancienne responsable du Service de Procédés de Polycondensation du CRTL, pour m'avoir accueilli pendant 6 mois dans son service au début de ma thèse.

Je remercie le Professeur Fernand Pla, mon directeur de thèse, pour son apport scientifique et ses conseils avisés sur l'avancée et la communication de ces travaux. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude et ma reconnaissance pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser une thèse particulièrement intéressante dans son équipe et pour son soutien et sa confiance constants tout au long de ces trois années, et plus particulièrement dans les moments difficiles.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Matthieu Helft, mon responsable industriel et l'initiateur de ces travaux, pour sa participation active et enrichissante dans l'encadrement et l'avancement de cette thèse. Je lui suis très reconnaissante d'avoir pu se rendre disponible pour répondre à mes nombreuses sollicitations et me faire bénéficier de sa compétence et de ses conseils éclairés. Je tiens également à lui exprimer ici toute ma gratitude pour sa confiance, son soutien sans failles et pouvoir avoir souhaité continuer à travailler avec moi après ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement le Professeur Christian Fonteix pour avoir participé de près au suivi de ces travaux. Ses compétences scientifiques, en particulier dans le domaine des plans d'expériences, et son soutien m'ont été très utiles en fin de thèse. Je souhaite aussi remercier Monsieur Eric Roche, Expert Polyamide au CRTL, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ces travaux.

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 :

Monsieur Michel Cabassud, Professeur à l'IUT Paul Sabatier de Toulouse, et Monsieur Eric Roche, Expert Polyamide au CRTL de Rhodia, rapporteurs de ce mémoire,

Monsieur Michel Sardin, Professeur à l'ENSIC et Directeur du LSGC, président du jury, Messieurs Christian Fonteix, Matthieu Helft et Fernand Pla, examinateurs de ce mémoire,

Monsieur Nicolas Levard, responsable du service Technologies et Génie de Procédés du CRTL, membre invité du jury.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de ce jury.

Au cours de ces trois années de thèse, de nombreuses personnes ont participé à la réussite de ce projet, à la fois à Nancy et à Lyon, et je tiens à leur exprimer encore une fois toute ma reconnaissance pour leur participation à ces travaux.

Remerciements

Je commencerai par remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à faire aboutir le plus gros défi de ce projet : la réalisation, l'installation et le fonctionnement du pilote de polycondensation.

Je remercie les techniciens du CRTL Micheline Brillant, Emmanuel Chataigner, François Monvoisin et Jean-François Lerouge qui m'ont formé aux synthèses de polyamide sur différents pilotes et ont répondu avec patience à toutes mes questions. Tout le savoir qu'ils m'ont transmis m'a été très utile quand j'ai démarré l'installation à Nancy.

Je remercie très chaleureusement tous les membres de l'Atelier de mécanique du LSGC Pascal Borain, Patrick Louis, Yann Niedergang, Christian Blanchard, Alain Chérèque et Gilbert Siffert qui se sont fortement investis dans ce projet. Leurs larges compétences, leur disponibilité et leur gentillesse ont permis à ce projet de voir le jour malgré les nombreuses difficultés, le timing serré et de pouvoir être mené à bien. Merci encore pour tous les dépannages et toutes les réparations dans l'urgence.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Richard Lainé du Service Electronique et Micro-Informatique du LSGC pour sa très forte implication dans la réussite de ce projet. Je lui suis très reconnaissante pour toutes les heures passées sur le pilote et son automate et pour sa grande disponibilité et son soutien.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidé et dépanné au cours de ces travaux : les informaticiens du LSGC Gérard Verdier et Bruno Delfolie, Matthieu Weber du service EMI, et Christian Grandgirard pour ces nombreux services rendus et sa sympathie...

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à caractériser les produits obtenus au cours de ces travaux. Je remercie les personnes du CRTL qui ont réalisé certaines analyses sur mes produits en particulier Sébastien Léonard et Pascal Hervé. Je tiens à remercier pour leur aide et pour tout ce qu'ils m'ont appris :

à l'ENSIC : Hervé Muhr et Philippe Marchal pour la granulométrie, Jean-François Rémy pour le MEB,

et à l'Ecole des Mines de Nancy : Xavier Devaux pour le BET et Jean-Marie Hiver pour la diffraction des RX.

Je tiens à remercier aussi les autres permanents de l'équipe GP2 : Sandrine Hoppe, Cornélius Schrauwen et Jean Siotte pour leur accueil, leur bonne humeur, leur gentillesse et leur disponibilité. Et je n'oublie pas non plus d'exprimer toute ma sympathie à mes collègues thésards : les anciens qui nous ont accueilli : Mathilde, Silvère et Olivier, ceux avec qui ont pu partager un peu plus de temps : Bruno et Yannick, mes camarades de promotion : Alexandra, Mathieu, Rabih et Thierry et ceux qui nous ont suivi : Barbara, Georges, Jonathan et Jean-Marie et aux trois DEA que j'ai eu la chance d'encadrer : Noémie, Benjamin et Damien. Un grand merci pour ces trois années fortes agréables et pour tous les bons moments que nous avons partagés (soirées, repas, sorties...) et que nous continuons de vivre.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma gratitude et mon amour à ma famille et à mon pacsé qui m'ont toujours soutenu dans ce projet malgré le peu de temps que j'ai pu leur consacrer...

Ces travaux de recherche ont pour objectif de développer et de mettre au point un procédé de polycondensation en milieu dispersé permettant d'obtenir un intermédiaire polyamide sous une forme très divisée dont la morphologie et la réactivité chimique soient contrôlées. Ce procédé vise à assurer un débouché au polyamide 6,6 dans des applications à très hautes valeurs ajoutées. A cette fin, il était nécessaire de concevoir et installer un pilote de polycondensation polyvalent permettant de réaliser les synthèses de polycondensats à l'état fondu et en milieu dispersé.

La première partie de ce travail concerne la conception, la réalisation et la qualification de cette installation pilote. Celle-ci est complètement automatisée et comporte deux réacteurs de trois litres ayant une température et une pression maximales de service de 300 °C et 30 bars respectivement ainsi que d'une chaudière et des circuits de fluide caloporteur permettant de fournir la puissance thermique nécessaire à chaque réacteur. Le fonctionnement de ce pilote a été validé par la mise en œuvre de différents procédés industriels de polycondensation à l'état fondu, en particulier, par le procédé standard de synthèse du polyamide 6,6.

La seconde partie présente l'étude et la mise au point du procédé de polycondensation en milieu dispersé. Celui-ci consiste, dans un premier temps, à former une dispersion de la solution de monomères (sel de Nylon soit dans l'éthylène glycol, soit dans l'eau) dans une phase continue (coupe d'hydrocarbures Shellsol D100) en présence de tensioactif, puis, à conduire la polycondensation dans les gouttelettes de monomères afin d'obtenir le polyamide directement sous forme de poudre. Des études préliminaires ont conduit à l'obtention d'un procédé sous pression qui permet de synthétiser des poudres de prépolymère de DP_n égal à 30 qui se présentent sous la forme de sphères régulières à surface lisse. L'influence des conditions expérimentales, en particulier la vitesse d'agitation et la concentration du tensioactif, sur le diamètre de Sauter des particules est étudiée et modélisée. Par ailleurs, un modèle cinétique de la postcondensation de ces poudres en milieu dispersé a également été élaboré. Il permet de prédire correctement les concentrations des groupements terminaux et les masses molaires moyennes en nombre des poudres ainsi que leur évolution au cours de la réaction de postcondensation.

The aim of this work is to develop a condensation polymerization process in dispersed medium allowing to obtain an intermediary polyamide in a divided form which morphology and chemical reactivity are controlled. This process shall ensure an outlet for polyamide 6,6 applications with high added value. For this purpose, it was necessary to design and install a multifunctional pilot of condensation polymerization allowing to carry out the condensation polymer syntheses in a molten state as well as in dispersed medium.

The first part deals with the design, the realization and the qualification of the pilot. This one is completely automated and is composed by two reactors of three liters working at maxima temperature and pressure of 300 °C and 30 bars respectively and a heating system bringing the necessary thermal energy at each reactor. The use of this installation was validated by the transposition of various industrial condensation polymerization processes in molten state, in particular, the standard process of polyamide 6,6 synthesis.

The second part presents the study and the development of the condensation polymerization process in dispersed medium. This one consists in dispersing the monomers solution (Nylon salt in ethylene glycol or in water) in a continuous phase (hydrocarbons solvent, Shellsol D100) in presence of surfactant, then in carrying out the condensation polymerization in the small droplets to obtain directly polyamide powders. Preliminary studies let to the obtaining of an under pressure process making it possible to product polymer powders with a DP_n equal to 30 which appeared as regular spheres with smooth surface. The influence of the process conditions, in particular, stirring speed and surfactant concentration, on the Sauter's diameter of the particles is investigated and modeled. In addition, a kinetic model of the postcondensation of these powders in dispersed medium is elaborated. It predicts correctly the end-groups concentrations and the number average molecular weight of the powders during the postcondensation.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ.....	1
ABSTRACT	2
NOMENCLATURE	5
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	17
INTRODUCTION	19
1. LES POLYAMIDES	19
2. LE POLYAMIDE 6,6.....	25
3. LES PROCEDES D'OBTENTIONDE POUDRE DE POLYAMIDES	32
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
INTRODUCTION	43
1. PRODUITS UTILISES.....	43
2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES	47
3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	52
CHAPITRE 3 : CONCEPTION DU PILOTE DE POLYCONDENSATION	65
INTRODUCTION	67
1. OBJECTIFS	67
2. DESCRIPTION FONCTIONNELLE DE L'INSTALLATION	68
3. CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT	71
4. REALISATION ET DEMARRAGE DE L'INSTALLATION	90
5. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	93
CONCLUSIONS.....	93
CHAPITRE 4 : QUALIFICATION DU PILOTE DE POLYCONDENSATION	95
INTRODUCTION	97
1. MISE EN PLACE DU SYSTEME DE REGULATION ET COMMANDE	97
2. VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DU PILOTE.....	101
3. POLYCONDENSATION A L'ETAT FONDU	107
CONCLUSIONS.....	119
CHAPITRE 5 : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE	121
INTRODUCTION	123
1. GENERALITES	123
2. ETUDE PRELIMINAIRE DU PROCEDE	125
3. TRANSPOSITION ET MISE AU POINT DU PROCEDE	137
CONCLUSIONS.....	145

CHAPITRE 6 : MODELISATION DE LA POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE	147
INTRODUCTION	149
1. POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE	149
2. POSTCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE.....	167
CONCLUSIONS.....	177
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	179
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185

ANNEXES

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DU PILOTE DU LSGC.....	197
ANNEXE B : MISE AU POINT DU FONCTIONNEMENT DU PILOTE	207
ANNEXE C : POLYCONDENSATION A L'ETAT FONDU.....	215
ANNEXE D : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE....	223
ANNEXE E : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA POLYCONDENSATION EN PHASE DISPERSE.....	233

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
A	Facteur préexponentiel	-
	Constante de l'équilibre liquide-vapeur	mol.°C/L.bar
a	Aire interfaciale entre les particules et la phase hydrocarbure	m ² /m ³
a	Vecteur des coefficients du modèle	-
â	Vecteur des coefficients calculés	-
a _i	Coefficient d'un modèle mathématique (i nombre entier)	-
A _j (d _j)	Coefficient de proportionnalité dépendant du diamètre de la particule j	-
B	Constante de l'équilibre liquide-vapeur	mol/L.bar
	Couple nécessaire	N.m
C	Chaudière	-
	Concentration du polymère dans la solution	g/ml
c	Distance entre le ruban et la paroi du réacteur	mm
C _A	Concentration en groupements terminaux amines	mol/L
Ca	Nombre de capillarité	-
C _B	Concentration en groupements terminaux acides	mol/L
C _L	Concentration en groupements amides	mol/L
C _V	Coefficient de débit	-
C _{pL}	Coefficient de forme de puissance en régime laminaire	-
D	Différence entre les groupements terminaux acide et amine	meq/kg
	Dureté Shore	-
d	Diamètre de l'arbre du mobile	mm
D _A	Diamètre de l'agitateur	mm
d _a	Diamètre des bras de fixation	mm
d _{ce}	Diamètre externe de la calandre	m
d _{ci}	Diamètre interne de la calandre	m
d _{DEe}	Diamètre externe double enveloppe	mm
d _{DEi}	Diamètre interne double enveloppe	mm
d _{efe}	Diamètre externe du tube d'eau froide	mm

Nomenclature

d_{eff}	Diamètre interne du tube d'eau froide	mm
d_j	Diamètre moyen des particules de type j	μm
$\overline{DP_n}$	Degré de polymérisation en nombre	-
D_R	Diamètre	mm
d_s	Diamètre de sauter	μm
$d_{3,2}$		
d_{Se}	Diamètre externe du serpentin	mm
d_{Si}	Diamètre interne du serpentin	mm
d_{Te}	Diamètre externe d'un tuyau	m
d_{Ti}	Diamètre interne d'un tuyau	m
$d_{0,5}$	Diamètre moyen des particules	μm
	Echangeur	-
E	Concentration en stabilisateur de chaîne	meq. kg^{-1}
	Masse de l'échantillon	g
	Espace existant entre la chicane et la paroi du réacteur	Mm
e	Résidu entre le modèle mathématique et la mesure	-
	Vecteur des résidus	-
Ev	Electrovannes	-
$F_\alpha(p,n-p)$	Valeur de la fonction de Fischer-Snedecor avec un risque α et un degré de liberté p et $n-p$	-
$GT_j(t_{i,j})$	Concentrations en groupements terminaux expérimentales aussi bien acides qu'amines au temps i	meq/kg
$\hat{GT}_j(t_{i,j},\theta)$	Concentrations en groupements terminaux simulées aussi bien acides qu'amines au temps i pour un vecteur donné de paramètres δ	meq/kg
GT_{mat}	Groupements terminaux pour la matrice	meq/kg
h	Hauteur du ruban hélicoïdal	mm
H_A	Hauteur de positionnement de l'agitateur	mm
H_{FC}	Hauteur fond cuve	mm
H_L	Hauteur total PA 6,6	mm
$H_{L'}$	Hauteur totale Sel N	mm
HR	Humidité relative	%
H_T	Hauteur total	mm

Nomenclature

h_{DE}	Hauteur de la double enveloppe	mm
h_S	Hauteur des spires du serpentin	mm
h_T	Hauteur d'un tuyau	m
I_j	Intensité diffractée par N_j particules de diamètre d_j	-
$I_j^V(\alpha)$	Intensité diffractée par unité de volume dans la direction α par la particule de diamètre d_j	-
IV	Indice de viscosité	ml/g
J_1	Premier ordre de la fonction de Bessel	-
$J(\delta)$	Critère d'identification paramétrique à minimiser	-
K	Constante d'équilibre de polyamidification	-
K_{La}	Coefficient de transfert de matière entre la phase amorphe et la phase hydrocarbure	h^{-1}
k_1	Réaction de polycondensation	kg/meq.s
	Constante de la réaction de polycondensation	$L^2/mol^2.h$
k_2	Réaction d'hydrolyse	kg/meq.s
	Constante de la réaction d'hydrolyse	$L^2/mol^2.h$
k_3	Réaction de décarboxylation	kg/meq.s
K'	Constante d'équilibre de l'eau entre les deux phases	L^2/mol^2
M_A	Masse molaire du motif amide	g/mol
M_E	Masse molaire de l'eau	kg/mol
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre	kg/kmol
N	Titre de la solution titrante	mol/l
	Vitesse d'agitation	trs/min
n	Nombre d'équations	-
N_A^0	Concentrations initiales des groupes fonctionnels A	meq/kg
N_A	Nombre de moles de groupements terminaux amines	mol
n_a	Nombre de bras de fixation par pales	-
N_B	Nombre de moles de groupements terminaux acides	mol
N_B^0	Concentrations initiales des groupes fonctionnels B	meq/kg
n_c	Nombre de chicanes	-
N_{CD}	vitesse minimale de complète dispersion	trs/min
N_E	Nombre de moles d'eau	mol
N_j	Nombre de particules de type j	mol

Nomenclature

N_L	Nombre de moles de groupements terminaux amides	mol
N_p	Nombre de puissance	-
n_p	Nombre de pales	-
n_w	Rapport molaire d'eau et de condensat	mol/mol
	Degré d'avancement de la réaction	-
	Pression de vapeur	mm Hg
	Produit des groupements terminaux amine et acide	(meq/kg) ²
p	Pas d'un hélicoïde	-
	Puissance dissipée	W
	Nombre d'inconnus	-
p_j	Répartition granulométrique en volume	-
P_p	Pompe primaire	-
P_s	Pompe secondaire	-
q	Largeur d'une pale	mm
	Dureté Rockwell	-
R	Constante des gaz parfait	kJ/kmol.k
r	Rapport stœchiométrique	-
$R_{\text{hydrolyse}}$	Réaction d'hydrolyse	mol/L.h
$R_{\text{polycondensation}}$	Réaction de polycondensation	mol/L.h
S_C	Surface de cylindre PA 6,6	m ²
S_{DEpa}	Surface total de PA 6,6	m ²
S_F	Surface de fond PA 6,6	m ²
S_{mi}^2	Erreur de mesure pour l'expérience i	-
	Surface totale interne des tuyaux	m ²
S_{Ti}	Surface totale interne du serpent	m ²
$Stu_{0,975}$	Valeur de Student avec un risque 5%	-
	Température	°C
T	Température de post-condensation	° K
T_c	Température de cristallisation	° C
T_f	Température de fusion	° C
T_g	Température de transition vitreuse	° C
T_m	Température de solidification	° C
t_0	Temps d'écoulement du solvant	s

Nomenclature

T_i	Temps d'intégrale	s
T_d	Temps de dérivée	s
V	Somme des volumes occupés par chaque classe	L
	Volume total de toutes les particules	L
V_1	Volume du titrant coulé au 1 ^{er} point équivalent de la référence	ml
V_2	Volume du titrant coulé au 2 ^{ème} point équivalent de la référence	ml
V_3	Volume du titrant coulé au 1 ^{er} point équivalent de l'analyse	ml
V_4	Volume du titrant coulé au 2 ^{ème} point équivalent de l'analyse	ml
V_A	Volume de la phase amorphe	L
$V(\hat{a})$	Matrice des variances-covariances des coefficients du modèle	-
V_c	Volume interne de la calandre (hors tuyaux)	m ³
V_{FC}	Volume fond Cuve	L
V_j	Volume occupé par les N_j particules	m ³
V_M	Volume total mobile	L
V_p	Vanne de perte de charges	-
V_r	Vanne de régulation des boucles secondaires	-
V_{TC}	Volume total Cuve	L
V_{Tpa}	Volume total PA 6,6	L
V_{Tsel}	Volume total Sel N	L
V_{TU}	Volume total utile	L
W	Concentration moyenne en eau dans les particules	mol/L
	Fraction massique d'extrait sec de latex introduite dans la	-
w	matrice polyamide 6,6	-
	Largeur de la chicane	m
W_f	Concentration en eau dans la phase amorphe	mol/L
$\mathbf{X}$	Matrice d'expériences ou matrice des effets	-
x_i	Facteurs du plan d'expériences (i nombre entier)	-
$\mathbf{X}^t$	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	-

y Vecteur des réponses mesurées -

Symbole grec	Désignation	Unité
α	Angle d'observation ramenée dans le plan focal de l'objectif	-
α	Titre volumique de la phase dispersée dans la dispersion	-
ΔH_a	Chaleur de réaction apparente	kJ/kmol
ΔGT	Différence entre groupements amines et acides	meq/kg
Δ^2	Variance d'erreur d'ajustement du modèle	-
δ_i	Erreur d'ajustement du modèle pour l'expérience i	-
η	Viscosité dynamique de la solution de polymère	Pa.s
η_0	Viscosité dynamique du solvant pur	Pa.s
Θ	Rapport des min et max des coefficients	-
θ	Valeur expérimentale testée de la propriété étudiée	-
$\hat{\theta}$	Valeur simulée de la propriété étudiée	-
$\bar{\theta}$	Valeur moyenne de la propriété étudiée	-
Ξ	Produit des min et max des coefficients	-
λ	Longueur d'onde	nm
λ_{ij}	Degré de corrélation	-
λ_i	Ecart-types des coefficients a_i	-
μ	Viscosité	Pa.s
ν	Degré de liberté	-
ρ	Masse volumique	kg/m ³
ρ	Masse volumique des particules de polyamide 6,6	kg/L
$\Sigma(\hat{\mathbf{a}})$	Matrice des degrés de corrélation	-
$\sum GT$	Somme des fonctions terminales	meq/kg
σ	Tension interfaciale	N.m
σ_m^2	Variance d'erreur de mesure	-
$(\sigma_m^2)_{est}$	Variance d'erreur de mesure estimée	-
$(\sigma_m^2)_{rep}$	Variance d'erreur de mesure de la répétition	-

$(\sigma_m^2)_{val}$	Variance d'erreur de mesure de la validation	-
σ_r^2	Variance du résidu	-
σ_1^2	Variance d'erreur	-
σ_2^2		
Φ	Flux de diffusion total de l'eau hors des particules	mol/L
φ_{disp}	Phase dispersée	-
$\varphi_{continue}$	Phase continue	-
χ_a	Proportion volumique de phase amorphe par rapport au volume total des particules	-

Nombre adimensionnel	Désignation
Bo	Nombre de Bond
Ga	Nombre de Galilée
Re	Reynolds
Ri	Nombre de Richardson
We	Nombre de Weber

Abréviations	Signification
ABS	acrylonitrile-butadiène-styrène
B.E.T.	Brunauer, Emmett et Teller
Ca	Calcium
Co	Cobalt
CRTL	Centre de Recherches et de Technologies de Lyon
DEA	Diplôme d'études approfondis
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EMI	Service électronique et micro-informatique
EPDM	Ethylène /propylène /diène
EPR	Caoutchouc éthylène-propylène
GTA	Les groupements terminaux amines
GTC	Les groupements terminaux acides

HLB	Balance Hydrophile Lipophile
HMDA	Hexaméthylènediamine
Hz	Hertz
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie chimique
MEB	Microscope électronique à balayage
Mg	Magnésium
MPD-I	poly(m-phénylèneisophthlamide)
PA	Polyamide
PA MDX 6	poly(métaxylène-adipamide)
PA 6I	polyphthalamide
PA 6T	
PEBA	polyéther-bloc-amide
PET	Polyéthylène-téréphtalate
pH	Pondus Hydrogenium
PID	Proportionnel-intégral-dérivé
PMI	poly(m-phénylèneisophthlamide)
POL	Service Polyamide
PPD-T	poly(p-phénylènetéréphthalamide)
PPTA	
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	polychlorure de vinyle
R	Réponses
RX	Rayons X
R1	Réacteur numéro 1
R2	Réacteur numéro 2
S	Sollicitations
SEBS	Styrène-éthylène-butylène-styrène
Sel N	Sel de Nylon
TA	Tensioactif
TBuOH	Hydroxyde de tétrabutylammonium
Zn	Zinc

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse CIFRE est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon (CRTL) de la société Rhodia et l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation (GP2) dirigée par Monsieur le Professeur Pla au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy. Elle fait suite à une étude qui avait donné lieu à deux DEA sur la « Polycondensation en milieu dispersé » pour l'obtention de poudres de polyamides.

Les polyamides représentent la famille de polymères techniques la plus importante et suscitent un grand intérêt industriel et commercial. Ils possèdent une combinaison unique de très bonnes propriétés mécaniques à haute température, de résistances à la fatigue, à l'abrasion et au fluage, avec un faible coefficient de friction et une très bonne résistance chimique (aux solvants, bases, huiles et graisses). De plus, les matrices de polyamides peuvent être renforcées par des additifs minéraux ou organiques qui permettent d'améliorer leurs propriétés intrinsèques. Leur relative facilité de mise en forme permet la production de fils, films, fibres, tubes et pièces moulées.

Les deux types de polyamide les plus courants sont les polyamides 6,6 et 6 qui offrent un bon équilibre entre leur processabilité, leurs propriétés et leurs prix. Leur principal domaine d'application est le secteur de l'automobile où leurs caractéristiques en ont fait des substituts des alliages légers. Les autres grands domaines d'applications de ces polyamides sont le textile, l'industrie électrique, le sport et les emballages. Ces marchés traditionnels ne leur confèrent cependant pas de débouchés à très hautes valeurs ajoutées. Il n'en est pas de même pour les poudres de polyamides 11 et 12, synthétisées par polymérisation anionique en milieu dispersé, qui ont trouvé des applications à forte valeur ajoutée aussi bien dans les marchés traditionnels que dans d'autres marchés tels que les encres et les peintures ou encore les cosmétiques. Dans ce cadre, il est donc apparu intéressant pour la société Rhodia de pouvoir synthétiser les polyamides 6,6 et 6, sous forme de poudres, par polycondensation en milieu dispersé afin de pouvoir les valoriser davantage et atteindre de nouveaux marchés.

L'objectif fixé dans ce travail est d'étudier les procédés d'élaboration de polyamides et plus particulièrement, de développer un procédé de polycondensation en milieu dispersé afin d'obtenir un intermédiaire sous une forme très divisée à morphologie et réactivité chimique contrôlées. Ce procédé devra permettre une flexibilité une fonctionnalisation très flexible de la poudre obtenue via le type et la composition des comonomères utilisés et assurer de nouveaux débouchés au polyamide 6,6 dans des applications à hautes valeurs ajoutées. Afin de pouvoir réaliser cette étude, il était nécessaire de disposer au LSGC d'un pilote de polycondensation polyvalent permettant de réaliser les synthèses de polycondensats tant à l'état fondu et qu'en milieu dispersé.

Compte tenu de cet objectif, il a donc été nécessaire, dans un premier temps, de concevoir, de réaliser et d'installer un tel pilote dont le fonctionnement devait ensuite être validé par la mise en œuvre de procédés de polycondensation à l'état fondu. Cette première étape devait ainsi permettre d'étudier et de mettre au point le procédé de polycondensation en milieu dispersé.

Cette étude sera présentée sous la forme de six chapitres :

Le ***premier chapitre*** sera consacré à une synthèse bibliographique relative aux polyamides en général, et au polyamide 6,6, en particulier. Cette synthèse portera également sur les différents procédés d'obtention de poudres de polyamides existants.

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

Le ***troisième chapitre*** abordera alors la conception du pilote de polycondensation avec dans un premier temps, l'énoncé des objectifs et une description fonctionnelle de l'installation. Ensuite, la phase de conception et de dimensionnement sera développée. Puis, la réalisation et le démarrage de l'installation seront décrits.

Le ***quatrième chapitre*** portera sur la qualification du pilote de polycondensation par la mise en œuvre de différents procédés de polycondensation à l'état fondu. Celle-ci sera possible grâce à la mise en place, dans un premier temps, du système de régulation et de commande adapté.

Le ***cinquième chapitre*** développera l'étude de la polycondensation en milieu dispersé qui comportera d'abord une préétude réalisée dans un réacteur simple. Elle sera prolongée par la mise au point du procédé sous pression sur l'installation pilote.

Le ***sixième chapitre*** s'intéressera à l'étude de l'influence des principaux paramètres du procédé sur la morphologie des poudres et la taille des particules obtenues. A cette fin, une stratégie expérimentale qui devra conduire à une modélisation adaptée sera mise en place. Dans un deuxième temps, un modèle cinétique sera proposée pour la postcondensation des ces poudres en milieu dispersé..

CHAPITRE 1

État de l'Art

INTRODUCTION	19
1 LES POLYAMIDES	19
1.1 <i>Bref historique.....</i>	19
1.2 <i>Nomenclature et principaux polyamides.....</i>	20
1.3 <i>Procédés de polymérisation</i>	21
1.4 <i>Principales propriétés</i>	23
1.5 <i>Domaines d'applications.....</i>	24
1.6 <i>Polyamides renforcés et mélanges</i>	25
2 LE POLYAMIDE 6,6.....	25
2.1 <i>Chimie de la polycondensation du polyamide 6,6.....</i>	25
2.2 <i>Procédé d'obtention de l'adipate d'hexaméthylènediamine</i>	29
2.3 <i>Procédés de synthèse du polyamide 6,6.....</i>	30
2.4 <i>Postcondensation à l'état solide</i>	32
3 LES PROCÉDÉS D'OBTENTION DE POUDRES DE POLYAMIDES.....	32
3.1 <i>Méthodes d'obtention de poudres à partir du polymère solide</i>	33
3.2 <i>Polymérisation en milieu dispersé</i>	34
3.3 <i>Applications.....</i>	39

INTRODUCTION

Les polyamides représentent à l'heure actuelle la famille de polymères la plus importante parmi les plastiques techniques (les quatre autres étant les polycarbonates, les polyacétals, les polyesters thermoplastiques et les polyoxyphénylènes). Plus de soixante ans après leur industrialisation, ils restent dynamiques grâce à l'introduction permanente de nouveaux types et grades adaptés aux besoins de la société. Ils sont principalement utilisés pour la fabrication de fils, films, fibres ou pièces moulées, applications qui nécessitent d'excellentes propriétés mécaniques liées à une réactivité chimique contrôlée. Aujourd'hui, c'est sous la forme pulvérulente qu'ils commencent à trouver des applications à forte valeur ajoutée non seulement dans les domaines d'utilisation traditionnelle mais également sur d'autres marchés tels que les peintures ou les cosmétiques.

Le présent chapitre sera consacré à l'étude bibliographique de ces polymères et des procédés de polycondensation en milieu dispersé et fondu. Dans un premier temps, nous présenterons les principaux polyamides ainsi que leurs propriétés et leurs domaines d'application. Puis, nous aborderons le cas particulier du polyamide 6,6, la chimie des réactions mis en jeu lors de sa synthèse et les différentes techniques mises en œuvre pour sa production. Enfin, nous décrirons les divers procédés de fabrication de poudres de polyamide qui peuvent se dérouler en une ou plusieurs étapes.

1 LES POLYAMIDES

1.1 Bref historique

C'est W.H. Carothers qui dès 1928, au sein de l'entreprise Du Pont de Nemours aux Etats-Unis, entrepris l'étude systématique de la polycondensation. Il montra que la polymérisation de composés bifonctionnels donnait naissance à de longues molécules et vérifia la théorie de Staudinger sur les macromolécules. Les résultats de ses recherches se traduisirent par le dépôt de plusieurs brevets sur les polyamides à base d'acides aminés aliphatiques.

En 1935, il réussit à synthétiser le poly(hexaméthylène adipamide). Les matières premières du polyamide 6,6 (nommé Nylon par la société Du Pont de Nemours) étant largement disponibles et les propriétés de ce matériau intéressantes, ce polyamide fut choisi pour être développé industriellement. En 1937, les premiers bas féminins furent tissés à partir de polyamide 6,6 obtenu au laboratoire et, en 1938, la polycondensation et le filage du polyamide 6,6 furent développés au stade pilote.

En 1937, P. Schlack, de la société IG Farben en Allemagne, réussit la synthèse de polyamide 6 à partir de caprolactame en présence d'acide aminocaproïque et d'eau.

La production industrielle du polyamide 6,6 commença en 1939, suivie de celle du polyamide 6 en 1940. Le développement industriel de ces deux polyamides fut accéléré pendant la deuxième guerre mondiale pour suppléer à la pénurie de soie indispensable à certaines applications militaires (toile de parachute, renforts de pneumatiques d'avion...).

Progressivement, des applications autres que celles du textile apparurent : monofilaments pour brosses, pinces, pièces moulées, pièces extrudées, poudre... Des nouveaux polyamides furent ainsi mis au point pour répondre plus particulièrement à certaines applications et à certains marchés de niche. [1-3]

1.2 Nomenclature et principaux polyamides

1.2.1 Nomenclature

Les polyamides sont les polymères qui contiennent une fonction amide $-\text{[CONH]}-$ dans leur unité répétitive. Ils peuvent être classés en deux groupes suivant leur structure chimique :

- les polyamides de type AB obtenus à partir d'acides aminocarboxyliques
- les polyamides de type AABB obtenus à partir de diamines et de diacides

où A représente une fonction amine et B une fonction carboxyle.

La nomenclature pour les polyamides aliphatiques est basée sur le nombre d'atomes de carbone contenus dans les monomères. Dans le cas des polyamides de type AB, ils sont appelés PA Z, Z représentant le nombre de carbones de l'acide aminocarboxylique. Pour les polyamides de type AABB, deux nombres sont utilisés, PA X,Y ; X étant le nombre d'atomes de carbone séparant les atomes d'azote de la diamine et Y le nombre d'atomes de carbone du diacide.

Les copolyamides résultent de la polymérisation simultanée de plusieurs monomères de type AA, BB ou AB et sont généralement notés PA X,Y/Z tandis qu'un mélange des deux homopolymères correspondants est noté PA X,Y/PA Z.

1.2.2 Principaux polyamides

Les polyamides commercialisés sont soit aliphatiques, soit cycloaliphatiques, soit aromatiques ou encore des copolyamides. Le tableau 1.1 présente les principaux polyamides aliphatiques ainsi que leurs monomères.

Polyamide	Formule chimique	Monomères
PA 6	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n \text{OH}$	Caprolactame
PA 11	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n \text{OH}$	Acide amino-11-undécanoïque
PA 12	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}]_n \text{OH}$	Lauryllactame
PA 4,6	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n \text{OH}$	Diamino-1,4-butane Acide adipique
PA 6,6	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n \text{OH}$	Hexaméthylènediamine Acide adipique
PA 6,9	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}]_n \text{OH}$	Hexaméthylènediamine Acide azélaïque
PA 6,10	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]_n \text{OH}$	Hexaméthylènediamine Acide sébacique
PA 6, 12	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n \text{OH}$	Hexaméthylènediamine Acide dodécanedioïque
PA 12,12	$\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n \text{OH}$	1,12-dodécanediamine Acide dodécanedioïque

Tableau 1.1 : Principaux polyamides aliphatiques et leurs monomères [1, 3]

Les polyamides semi-aromatiques et aromatiques sont des polymères dont l'un ou les deux monomères sont aromatiques. Les semi-aromatiques les plus importants sur le marché sont le poly(métaxylène-adipamide), PA MDX 6 et les polyphthalamides, PA 6T ou PA 6I (T pour la position para des groupes carbonyles par rapport au cycle phényle et I pour la position méta) [4]. Les polyamides aromatiques sont des polymères de hautes performances. Les plus connus sont surtout utilisés sous forme de fibres. Il s'agit par exemple du poly(m-phénylèneisophthalamide), MPD-I ou PMI, et du poly(p-phénylène-téréphthalamide), PPD-T ou PPTA, aussi connu sous le nom commercial de Kevlar [1, 3].

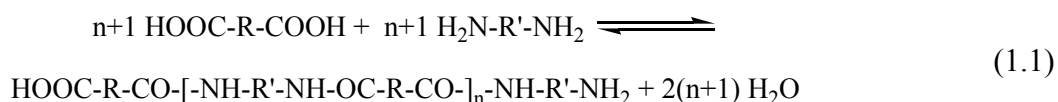
Les copolymères sont nombreux et peuvent être formés à partir de monomères aliphatiques, aromatiques... Les plus commercialisés sont les copolyamides 6/6,6, 6,6/6 et les polyéther-bloc-amides (PEBA). Ces derniers sont des élastomères thermoplastiques composés, pour les blocs amides par des polyamides 6 ou 12 et, pour les blocs éther par le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol ou le polytétraméthylène glycol [3].

1.3 Procédés de polymérisation

Les polyamides sont principalement élaborés par polycondensation et par polyaddition. Dans le cas des lactames, la polymérisation peut être réalisée par voie anionique.

1.3.1 Polycondensation

Dans la polycondensation, les chaînes de macromolécules croissent par réactions de condensation entre des molécules ayant des degrés de polymérisation différents. Dans le cas de la synthèse d'un polyamide de type AABB, la réaction de polycondensation est la suivante :



Croissance des chaînes

Il s'agit de l'étape essentielle qui, avec la terminaison, a une influence déterminante sur les masses molaires et leur distribution. Elle diffère des réactions de propagation des polymérisations en chaînes car :

- il n'y a pas en permanence d'espèce active à l'extrémité des chaînes et chaque étape nécessite une activation,
- la croissance se fait de manière générale selon : x-mère + y-mère → (x+y)-mère [4].

Cessation de croissance de chaînes

Dans un grand nombre de cas, la polycondensation s'arrête lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Il reste alors aux extrémités des chaînes des fonctions réactives. Si le milieu réactionnel est modifié, la réaction peut redémarrer. La terminaison de la réaction peut cependant résulter :

- d'une augmentation importante de la viscosité,

- de la destruction des groupes fonctionnels (décarboxylation),
- de la cyclisation en extrémité de chaîne [4].

Relations utiles

Dans le cas de la polycondensation d'un monomère AA et d'un monomère BB réalisée en milieu homogène, un certain nombre de relations ont été établies.

Si N_A^0 et N_B^0 sont respectivement les concentrations initiales des groupes fonctionnels A et B, on définit :

- le rapport stœchiométrique, r, par :

$$r = N_A^0 / N_B^0 \quad (1.2)$$

- le degré d'avancement p de la réaction par :

$$p = (N_A^0 - N_A) / N_A^0 \quad (1.3)$$

- le degré moyen de polymérisation en nombre par :

$$\overline{DP_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1.4)$$

1.3.2 Polymérisation anionique des lactames

Elle s'effectue par ouverture de cycle et est largement utilisée dans l'industrie, particulièrement pour leur polymérisation directe dans un moule.

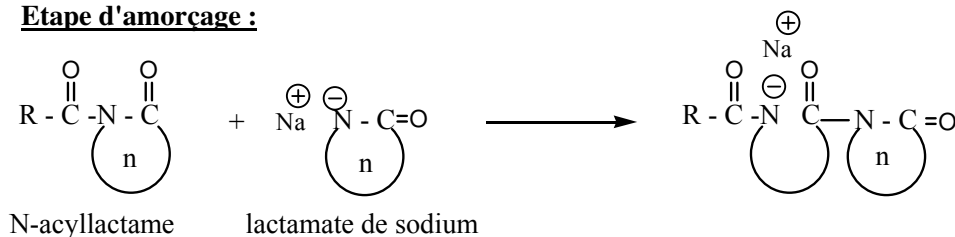
Elle concerne uniquement les lactames non N-substitués et se différencie de la plupart de celles utilisant des monomères insaturés ou hétérocycliques par le fait que le centre de propagation n'est pas un groupement anionique mais une espèce neutre : le N-acyllactame. L'espèce anionique activée est dans ce cas le monomère libre qui attaque les extrémités neutres des chaînes de polymères en croissance [5].

Cette polymérisation est toujours initiée par un système catalytique constitué par un catalyseur tel que le sel de lactame et d'un activateur tel que le N-acyllactame. Elle se déroule en deux étapes (figure 1.1) :

- l'amorçage qui consiste en l'attaque nucléophile par le sel de lactame sur l'activateur,
- la propagation qui s'effectue :
 - o tout d'abord selon un transfert de proton du monomère vers le sel amide
 - o puis l'attaque nucléophile du monomère activé sur la chaîne en croissance [6].

En théorie, la polymérisation anionique s'arrête quand il n'y a plus de monomère dans le milieu et l'indice de polymolécularité doit être égal à 1. En réalité, quand la concentration en monomère devient très faible, des réactions secondaires de transamidification interviennent provoquant la formation de ramifications entre chaînes conduisant à un indice de polymolécularité très supérieur à 1 [6].

Etape d'amorçage :



Etape de propagation:

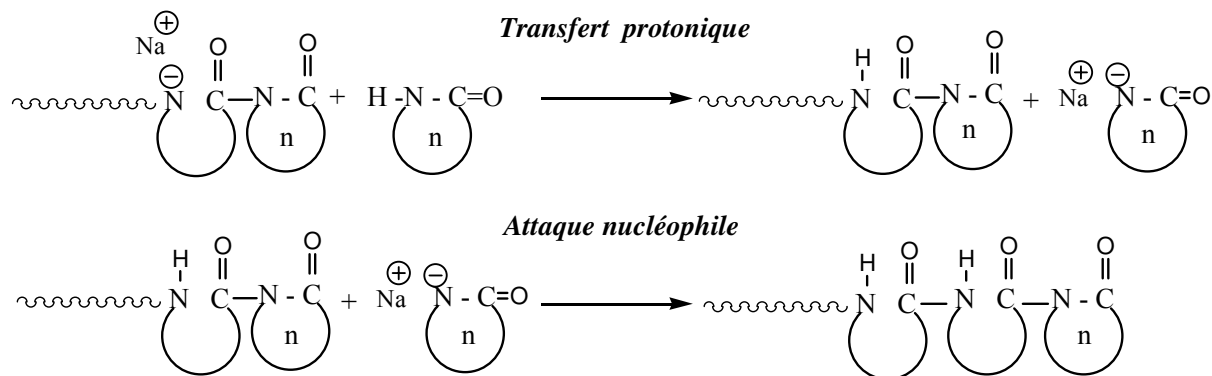


Figure 1.1 : Mécanisme de polymérisation anionique de lactames par le monomère activé [5, 6]

1.4 Principales propriétés

Les propriétés des matériaux découlent de leur structure. Dans le cas des polyamides, la présence des fonctions amides très polaires et la longueur des chaînes carbonées influencent leurs propriétés. Les liaisons hydrogène qui se forment entre les groupements amides confèrent aux polyamides une énergie cohésive élevée qui est à l'origine de leurs exceptionnelles propriétés que l'on peut résumer comme suit [3] :

Les propriétés exceptionnelles des polyamides sont :

- résistance aux huiles et aux graisses, même à température élevée,
- résistance aux solvants et aux bases,
- tenue en fatigue,
- résistances aux chocs répétés et à l'abrasion, faible coefficient de friction,
- résistances élevées à la rupture en traction et aux sollicitations à grande vitesse,
- résistance au fluage,

et, d'une façon générale, la conservation de celles-ci dans un domaine de température comprises selon les types de polyamides entre - 50 à + 170 °C. Le tableau 1.2 présente les principales propriétés de polyamides aliphatiques non chargés.

Les quatre propriétés limitantes sont essentiellement leur reprise d'humidité (qui entraîne, pour les polyamides qui y sont le plus sensibles, une variation dimensionnelle importante et affecte leurs propriétés), leur sensibilité à l'entaille, leur oxydabilité à haute température et leur résistance au feu [1].

	Norme	Unité	PA 6	PA 6-6	PA 11	PA 12	PA 4-6	PA 6-9	PA 6-10	PA 6-12
Propriétés physiques										
Masse volumique	ISO1183	g/cm ³	1.13	1.14	1.04	1.02	1.18	1.08	1.07	1.07
Absorption d'eau à 23°C et 100% HR	ISO 62									
- après 24h		%	1,6	1,5	0,3	0,25	2,0	0,4	0,4	0,4
- à saturation		%	9,5	8,5	1,9	1,5	13,6	4,5	3,8	3,0
à 23°C et 50% HR										
- à saturation		%	3,0	2,8	1,1	0,8	4,0	1,8	1,7	1,4
Propriétés mécaniques										
Traction	ISO 527									
- contrainte (rupture)		MPa	80	85	60	55	100	55	70	55
- allongement (rupture)		%	50	45	300	250	30	120	50	150
Flexion : module	ISO 178	GPa	3,0	3,2	1,2	1,45	3,3	2,0	2,4	2,0
Choc Izod à 23°C	ISO 180	J/m	50	50	200	120	100	60	50	60
Choc Charpy à 23°C avec entaille	ISO 179	kJ/m	4	3	16	9	6	4	4	4
Dureté Rockwell R	ISO 2039-2		119	120	110	110	123	111	112	114
Dureté Shore D	NF ISO 868		75	80	74	74	85	75	75	80
Propriétés thermiques										
Température de fusion Tf		°C	215	265	187	178	295	205	215	212
Température de transition vitreuse Tg		°C	50	57	46	37	80	58	50	50
Température de fléchissement sous charge :	NF ISO 75									
- 1.8 MPa		°C	63	70	55	50	160	55	57	60
- 0.45 MPa		°C	185	245	150	150	285	150	195	165
Température en usage continu		°C	105	110	110	100	135		105	
Propriétés diélectriques										
Rigidité diélectrique	CEI 243	kV/mm	17	24	30	30	29	24	26	16
Permittivité relative à 10 ³ Hz	CEI 250		3,7	3,9	3,7	3,8	3,9	3,6	3,6	4,0

Tableau 1.2 : Principales propriétés des polyamides aliphatiques [1]

Ces propriétés peuvent être améliorées, soit par formation de copolyamides ou de mélanges (à base d'élastomères, de polymères hydrophobes...), soit par addition de charges (fibres de verre, fibres de carbone, graphite...), soit par incorporation d'additifs (lubrifiants, ignifugeants, nucléants, plastifiants...) [1, 3, 7].

1.5 Domaines d'applications

Les grands domaines d'applications des polyamides sont [1, 7, 8]:

- le textile (lingerie, vêtements de sport, prêt-à-porter...),
- les fibres techniques (moquette, vêtements de protection, airbag, ...),
- l'automobile (pièces sous capot, poignées de porte, enjoliveurs, canalisations d'essence, circuits hydrauliques de freinage, pièces de transmission ...),
- l'électricité et l'électronique (prises, connecteurs, gainage de fibres optiques...),
- les pièces industrielles et électroménagères (corps de pompe, engrenage...),
- l'industrie agroalimentaire (emballage, canalisations...),
- le sport et les loisirs (semelles et coques de chaussures, skis, raquette de tennis...),

- le médical (emballage, cathéters, seringues hypodermiques, prothèses articulaires...),
- l'aéronautique et l'armement (flexibles hydrauliques, réservoirs, éléments de fusil...).

1.6 Polyamides renforcés et mélanges

Les polyamides dits renforcés sont généralement obtenus par incorporation de fibres et autres agents de renforcement dans la matrice polymère selon les fonctions recherchées pour les applications. Les charges les plus souvent utilisées sont les fibres et en particulier, les fibres de verre mais également les fibres de titanate, de carbone, de polyaramide et de céramiques. Elles permettent d'augmenter la rigidité, la résistance mécanique et la température de déformation sous charge. Les billes de verre et les charges minérales (silicates et carbonate de calcium) sont utilisées pour accroître les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle à chaud. Les poudres de graphite, de bronze, de disulfure de molybdène et de polytétrafluoroéthylène peuvent être incorporées à la matrice pour améliorer le coefficient de frottement et, les poudres et fibres de carbone pour les propriétés électriques. Toutes les charges utilisées pour renforcer les matrices de polyamide reçoivent préalablement un traitement de surface permettant une bonne dispersion et une bonne adhésion avec la matrice [1, 3].

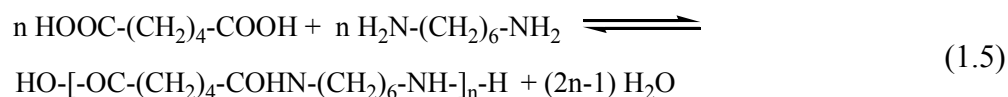
Les mélanges à base de polyamides, pour lesquels de nombreux efforts de développement ont été engagés ces dernières années, sont une autre voie de réponse à des applications spécifiques nouvelles sans engendrer des coûts de développement trop élevés. La principale raison du développement de ces mélanges est le besoin d'améliorer leur résistance aux chocs et à l'entaille à basse température. Les polyamides 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, articles 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 être obtenue en les combinant à d'autres polymères. On obtient alors de nouveaux matériaux présentant une synergie des propriétés des différents constituants. La possibilité d'améliorer la résistance au choc est obtenue en réalisant une dispersion d'élastomères dans une 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. Parmi les polymères utilisés pour ce type de mélanges, on peut citer : les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), les élastomères (caoutchouc éthylène-propylène (EPR), copolymère éthylène-propylène-diène (EPDM)) et les styréniques (acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS)) [1, 3].

2 LE POLYAMIDE 6,6

2.1 Chimie de la polycondensation du polyamide 6,6

2.1.1 Réaction de polyamidification et réactions secondaires

La réaction équilibrée de polycondensation entre l'acide adipique et l'hexaméthylènediamine est la suivante :

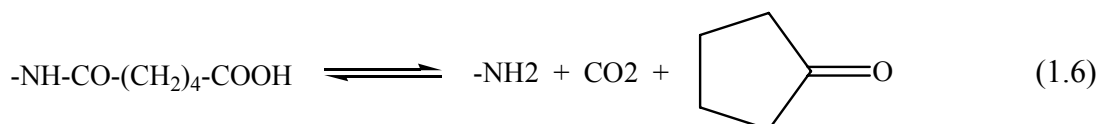


La récupération par distillation de l'eau formée lors de la réaction de polycondensation est un point clé pour le déplacement de l'équilibre de cette réaction vers la formation des groupes amides. Cependant, à cause de sa volatilité, l'hexaméthylènediamine s'évapore avec l'eau.

D'autre part, les réactions secondaires de décarboxylation et de formation de branchements peuvent également se produire lorsque la température devient très élevée (290°C).

Décarboxylation

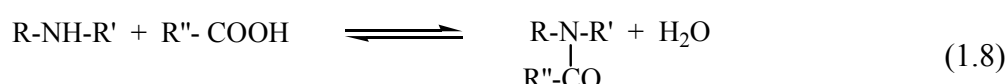
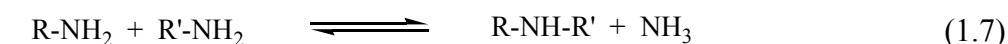
Cette dégradation thermique conduit à la cyclisation des groupements terminaux acide adipique et à la formation de dioxyde de carbone et de cyclopentanone.



Cette réaction modifie la stœchiométrie du milieu par disparition d'un groupement terminal acide carboxylique et formation d'un groupement terminal amine.

Réactions de formation de branchements

Deux groupements terminaux amines peuvent réagir l'un avec l'autre pour former une amine secondaire et de l'ammoniac. Puis, un groupement terminal acide carboxylique et l'amine secondaire peuvent réagir ensemble à leur tour pour former un branchement.



La création de l'amine secondaire entraîne la disparition de deux groupements terminaux amine. Lorsque le branchement se crée, un groupement terminal acide carboxylique disparaît également. Si ces réactions sont nombreuses, un gel peut se former.

La perte d'hexaméthylènediamine par évaporation, la décarboxylation et les réactions de branchements modifient donc la stœchiométrie des groupements terminaux du polymère.

2.1.2 Équilibre de polyamidification

La constante d'équilibre de polyamidification peut être écrite sous la forme suivante :

$$K = A * \exp\left[-\frac{\Delta H_a}{RT}\right] = \frac{[-\text{CONH-}] * [\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{COOH}] * [-\text{NH}_2]} \quad (1.9)$$

La formation du polyamide 6,6 est légèrement exothermique. Les valeurs de la chaleur de réaction apparente, ΔH_a , publiées ne sont pas toutes en accord mais une valeur de $\Delta H_a \approx -(6-7)$ kcal/mol est généralement considérée comme étant raisonnable [9-11].

Cependant, l'équilibre de polyamidification n'est pas aussi simple que celui écrit dans cette équation. En effet, la valeur de la constante d'équilibre est affectée par la concentration en eau dans le milieu. Elle diminue lorsque la concentration en eau augmente. Toutefois, pour une concentration en eau très faible (<5%) et à une température donnée, K peut être considéré comme constant. Dans les conditions de finition du polyamide 6,6, à pression atmosphérique et 280 °C, la concentration en eau dans le polymère est de l'ordre de 0,16% et K est alors égal à 250 [9].

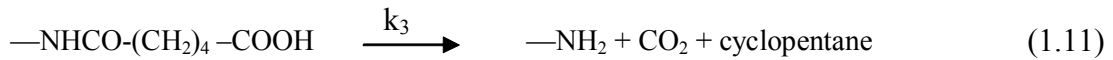
2.1.3 Cinétique de polyamidification

Les travaux publiés sur la cinétique de la polycondensation du nylon 6,6 sont assez contradictoires. Il apparaît cependant que la réaction de polyamidification s'effectue selon une loi cinétique du second ordre tant que la conversion est inférieure à 90%. Puis, lorsque celle-ci devient supérieure à 90 %, la réaction est autocatalysée par les groupements acides et la cinétique correspondante est d'ordre trois [9]. Quand le milieu contient moins de 5 % d'eau, le mécanisme est :

Polycondensation



Décarboxylation



Ce mécanisme est décrit, en réacteur fermé, par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[-\text{COOH}]}{dt} = \{k_2 * [-\text{CONH—}] * [\text{H}_2\text{O}] - k_1 * [-\text{COOH}] * [-\text{NH}_2]\} * [-\text{COOH}] - k_3 * [-\text{COOH}] \quad (1.12)$$

$$\frac{d[-\text{NH}_2]}{dt} = \{k_2 * [-\text{CONH—}] * [\text{H}_2\text{O}] - k_1 * [-\text{COOH}] * [-\text{NH}_2]\} * [-\text{COOH}] + k_3 * [-\text{COOH}] \quad (1.13)$$

$$\frac{d[-\text{CONH}]}{dt} = \{-k_2 * [-\text{CONH—}] * [\text{H}_2\text{O}] + k_1 * [-\text{COOH}] * [-\text{NH}_2]\} * [-\text{COOH}] + k_3 * [-\text{COOH}] \quad (1.14)$$

Les concentrations $[-\text{COOH}]$ et $[-\text{NH}_2]$ sont déterminées par dosage des fonctions terminales. La concentration en eau est déterminée à partir de l'équilibre liquide-vapeur et suit une loi du type :

$$\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{p\text{H}_2\text{O}} \right) = \frac{A}{T} + B \quad (1.15)$$

La loi de Henry suivante est bien vérifiée si $[\text{H}_2\text{O}] < 0.1 \%$ [10]:

$$\log\left(\frac{n_w}{p}\right) = \frac{3050}{T} - 10.09 \quad (1.16)$$

avec n_w : mol eau / mol de condensat : $\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}$
 p : pression de vapeur (mm Hg)

Plusieurs valeurs de l'énergie d'activation de la polyamidification sont reportées dans la littérature : 11, 18,7 et 24 kcal/mol [9] ou encore 22 kcal/mol [11]. Cependant, il semble certain que l'énergie d'activation de la diffusion des groupements terminaux est inférieure à celle de la polyamidification. Par conséquent, même à la fin du procédé de polycondensation, la vitesse de réaction n'est pas limitée par la viscosité du milieu sauf quand la récupération de l'eau est mauvaise (milieu non agité et très visqueux) [9].

Il existe différents systèmes de catalyseur pour la polyamidification tels que l'acide phosphorique, l'acide hypophosphorique ou encore l'acide borique [9].

2.1.4 Contrôle de la masse molaire et des groupements terminaux

Sous la pression d'une atmosphère, à 280°C, la masse molaire moyenne en nombre d'un polymère résultant d'une polycondensation stœchiométrique est, à l'équilibre, de l'ordre de 16 000 à 18 000 g/mol [9].

Pour obtenir une masse molaire plus faible, on peut:

- diminuer le temps de réaction lors de la phase de finition,
- agir sur la stœchiométrie : un excès d'un des deux réactifs est responsable d'une masse molaire plus faible lorsque l'équilibre de polycondensation est atteint,
- ajouter un stabilisateur de chaîne (constituant mono fonctionnel tel que l'acide acétique),
- augmenter la pression de vapeur : les concentrations en groupements terminaux étant proportionnelles à la pression de vapeur à l'équilibre.

Pour une masse molaire plus élevée, il est possible de diminuer la teneur en eau en travaillant sous vide ou sous atmosphère inerte (azote par ex.) ou encore de poursuivre la polycondensation sur les granulés en phase solide (voir paragraphe 2.4).

La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée grâce aux équations suivantes où $P = [-\text{COOH}] \cdot [-\text{NH}_2]$ et $D = [-\text{COOH}] - [-\text{NH}_2]$ [9]:

$$[-\text{COOH}] = \frac{D + \sqrt{D^2 + 4.P}}{2} \quad \text{en meq/kg} \quad (1.17)$$

$$[-\text{NH}_2] = \frac{-D + \sqrt{D^2 + 4.P}}{2} \quad \text{en meq/kg} \quad (1.18)$$

$$\overline{M}_n = \frac{2.10^6}{\sqrt{D^2 + 4.P} + E} \quad (\text{g / mol}) \quad (1.19)$$

Avec E = concentration en stabilisateur de chaîne, en meq. kg^{-1}
 2.10^6 = facteur de conversion.

2.2 Procédé d'obtention de l'adipate d'hexaméthylènediamine

2.2.1 Matières premières

Les monomères à la base de l'adipate d'hexaméthylènediamine (appelé plus couramment sel Nylon), l'hexaméthylènediamine (HMDA) et l'acide adipique, sont obtenus à partir de produits d'origine pétrolière. Ils n'étaient pas disponibles sur le marché au début de la commercialisation du polyamide 6,6 et différents procédés d'obtention ont été développés au fil du temps pour réduire les coûts de production et suivre l'expansion du marché. Les principaux procédés utilisés pour la production de ces monomères utilisaient le benzène, le butadiène, le furfural et l'acrylonitrile [9]. La figure 1.2 illustre le procédé utilisé par l'ancienne société Rhône-Poulenc pour obtenir le Sel Nylon.

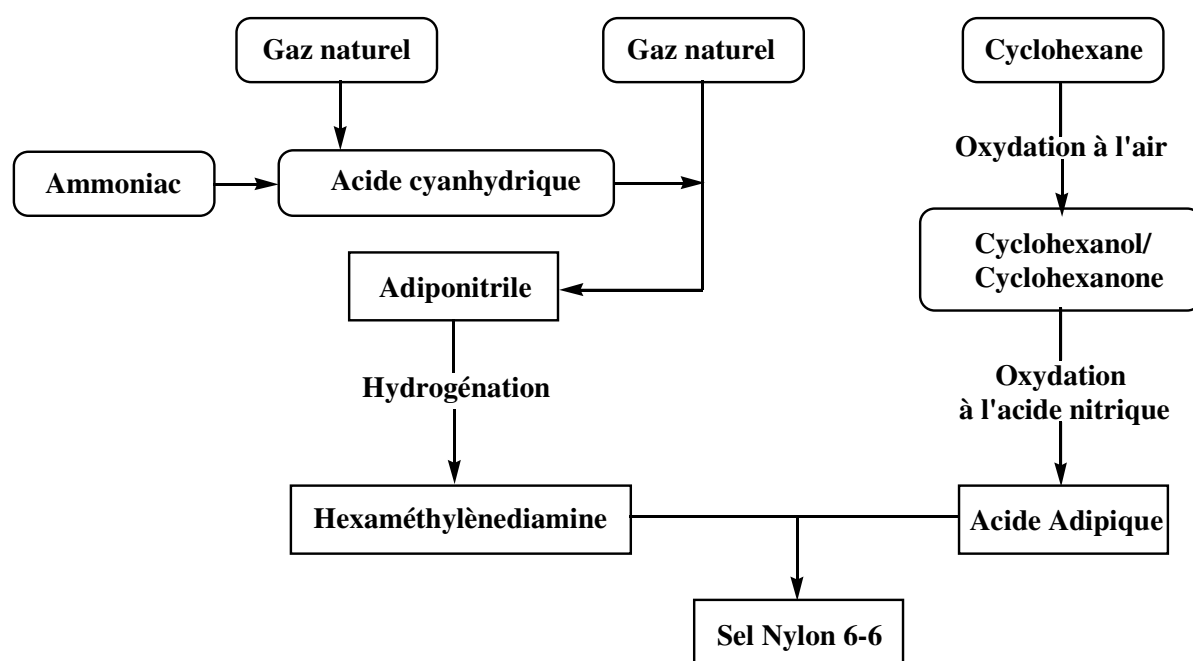


Figure 1.2 : Matières premières et procédés d'obtention du Sel Nylon [12]

2.2.2 Préparation du sel Nylon

Le sel Nylon est préparé avec précision pour assurer la stœchiométrie initiale du mélange de monomères. Il est généralement obtenu par addition d'acide adipique pur et pulvérulent à une solution aqueuse d'hexaméthylènediamine à une température comprise entre 50 et 70 °C. La concentration du sel Nylon et le ratio molaire d'hexaméthylènediamine et d'acide adipique sont régulés avec précision par la mesure du pH de la solution. Le contrôle très précis des concentrations en diamine et diacide est très important pour pouvoir contrôler ensuite la masse molaire finale du polymère et la différence des groupements terminaux. Dans la zone de stœchiométrie du mélange, une variation de pH de 0,1 est équivalente à une variation de 4 meq/kg sur la différence des groupements terminaux [9, 12].

2.3 Procédés de synthèse du polyamide 6,6

Actuellement, le polyamide 6,6 est produit à partir d'une solution aqueuse de sel nylon concentrée à 52% en masse. Les procédés de polymérisation ont été développés et optimisés selon les critères suivants :

- minimiser les pertes de HMDA par évaporation,
- éviter la précipitation des oligomères et du polymère,
- minimiser l'exposition du polymère à l'oxygène et aux hautes températures.

2.3.1 Principales étapes de la polycondensation du polyamide 6,6

La polycondensation peut être conduite en procédé discontinu ou continu. Quelque soit le type de procédé, les quatre étapes majeures de la polymérisation sont les suivantes [9, 12]:

- ***Concentration de la solution de sel N***

L'évaporation de l'eau est réalisée à basse pression (1-4 bar), particulièrement lorsque la concentration devient supérieure à 65%. Sous cette pression, les pertes en diamines sont limitées.

- ***Prépolycondensation sous pression***

A la fin de cette étape de concentration, la température et la pression sont rapidement augmentées (à 210-220 °C sous 17-19 bars) et l'évaporation de l'eau est poursuivie. La polymérisation démarre de manière significative lorsque la température est supérieure à 200 °C. C'est au cours de cette étape que les pertes en diamine sont les plus importantes, bien que limitées par son incorporation dans des chaînes d'oligomères moins volatiles. La prépolymérisation se termine vers 250 °C, quand la teneur en eau est suffisamment basse (5w%).

- ***Décompression***

La détente se fait jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et sous une température qui est élevée de 250 à 270-280 °C. La vitesse d'évaporation, la température et la pression doivent être étroitement contrôlées afin d'éviter la solidification partielle du polymère. La concentration en eau en fin de décompression est de l'ordre de 0,2 w%.

- ***Finition***

La polymérisation est enfin conduite en masse, à l'état fondu, à basse pression et à une température comprise entre 270 et 280 °C. La masse molaire ainsi que la viscosité du polymère augmentent de façon significative grâce à la très faible concentration en eau dans le milieu. Le temps de polymérisation doit être le plus court possible, de façon à limiter les réactions de dégradation, en particulier la décarboxylation. Le contrôle de la température est primordial car l'intervalle de températures entre la solidification du polyamide 6,6 ($T_m=260-265$ °C) et sa dégradation (290 °C) est relativement faible. Après la phase de finition, le polymère est granulé. Le temps de granulation doit être également le plus court possible, afin de minimiser la dégradation du polymère et son évolution chimique.

2.3.2 Procédé discontinu

La polymérisation discontinue du sel Nylon 6,6 s'effectue à l'aide de deux appareils en série : un évaporateur pour la phase de concentration du sel Nylon et un autoclave pour les 3 autres phases de la polycondensation. Traditionnellement, l'évaporateur est un réacteur vertical chauffé par un serpentin intérieur ou une double enveloppe. L'autoclave est également un réacteur vertical muni d'une double enveloppe et d'un serpentin intérieur pour fournir l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau. Il peut être agité ou non. Le type d'agitateur qui convient le mieux est un double ruban hélicoïdal. La figure 1.3 présente un cycle typique de température et pression dans l'autoclave.

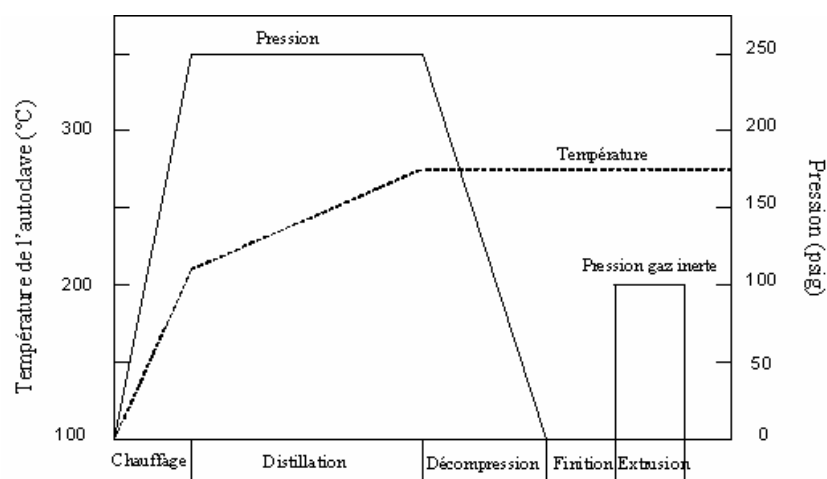


Figure 1.3 : Cycle typique de température/pression pour la préparation d'un polyamide 6,6 en batch [9]

Le polymère est extrudé, en sortie de l'autoclave, à travers une filière, sous pression d'azote, à une température de 275 °C environ puis il est granulé. Un des points négatifs du procédé de polycondensation en discontinu est le temps de décharge de l'autoclave. En effet, le polymère restant à l'intérieur du réacteur est maintenu à la température de finition et peut donc continuer à réagir. Par conséquent, les granulés obtenus en début et fin de granulation peuvent ne pas avoir les mêmes caractéristiques. Pour éviter les différences de propriétés, les granulés issus d'une polymérisation en batch sont mélangés ultérieurement [2, 9, 12].

2.3.3 Procédé continu

Le principe général du procédé continu consiste à réaliser chaque étape de la polycondensation dans un appareil différent. Les équipements utilisés en continu doivent pouvoir fonctionner pendant de longues périodes sans arrêt pour être économiquement rentables. De plus, ils doivent, de par leurs conceptions, éviter de dégrader le polyamide à cause d'un temps de séjour trop important à haute température. Il existe un grand nombre de brevets sur les installations continues qui sont cependant toujours constituées de [2, 9, 12]:

- un **évaporateur** pour concentrer la solution de sel N jusqu'à 70-80%,
- un **préchauffeur** pour amener la solution de sel N concentrée à une température de 210 °C et une pression de 18,5 bars,
- un **réacteur sous pression** pour réaliser la prépolymérisation et continuer l'évaporation de l'eau jusqu'à une température masse de 250 °C,

- un **flasher** pour diminuer la pression de la solution d'oligomères (vaporisation de l'eau) et augmenter la température jusqu'à 280 °C pour poursuivre la polymérisation,
- et un **finisseur** pour augmenter significativement la masse molaire moyenne en nombre.

Le polyamide obtenu en sortie du finisseur peut être extrudé et granulé ou alors, directement utilisé pour la production de fils.

2.4 Postcondensation à l'état solide

Les procédés décrits précédemment permettent d'obtenir des polyamides 6,6 de masses molaires moyennes en nombre comprises entre 16000 et 18000 g/mol. Pour certaines applications telles que les plastiques techniques extrudés ou utilisés pour produire des pièces injectées, il est nécessaire que la masse molaire du polyamide 6,6 et par conséquent, sa viscosité, soient plus importantes. Il n'est pas possible d'augmenter la masse molaire par les procédés conventionnels de polymérisation à cause de la viscosité et des réactions secondaires lorsque la température est élevée pour diminuer l'effet de la viscosité.

Des hautes masses molaires peuvent être atteintes grâce à la postcondensation en phase solide. Celle-ci est généralement réalisée en chauffant des polycondensats de faibles ou moyennes masses molaires, sous forme de poudre ou de granulés, dans un courant de gaz inerte ou sous vide, à une température comprise entre la température de transition vitreuse du polymère et sa température de fusion. Dans ces conditions, les groupes terminaux des zones amorphes sont suffisamment mobiles pour réagir entre eux et conduire à la formation de sous-produits volatils tel que l'eau [13, 14].

La postcondensation à l'état solide peut être conduite dans différents types de réacteurs comme le montre le grand nombre de brevets et d'articles existant dans la littérature. Les réacteurs les plus souvent utilisés sont les lits fluidisés [15-19], les lits à garnissage fluidisés [16], et de manière plus ponctuels, les sécheurs à tambour rotatif [20], les dispositifs d'évaporation sous vide (rotavap) [21, 22], etc. La postcondensation peut également être réalisée en milieu dispersé dans un solvant inerte [23, 24].

La cinétique de postcondensation dépend de la température de réaction, de la concentration initiale en groupements terminaux, de la géométrie des particules et de la vitesse du gaz inerte, de la cristallinité et de l'utilisation ou non de catalyseurs [14].

3 LES PROCÉDÉS D'OBTENTION DE POUDRES DE POLYAMIDES

La dernière partie de ce chapitre traitera des procédés d'obtention de poudres polyamides et de leurs applications. Dans un premier temps, nous aborderons succinctement les principales méthodes chimiques ou mécaniques permettant d'obtenir des poudres à partir d'un polymère fini ou d'un prépolymère. Puis dans une seconde partie, nous développerons les procédés de polymérisation en milieu dispersé. Enfin, une troisième partie sera consacrée aux principales utilisations actuelles de ces poudres.

3.1 Méthodes d'obtention de poudres à partir du polymère solide

3.1.1 Transformations mécaniques

Les deux méthodes classiques de transformations mécaniques des polymères solides ou fondus en poudres sont :

- ***Le broyage***

qui utilise diverses techniques pour réduire la taille des particules de polymères. Il peut être utilisé sur des polyamides de bas poids moléculaires, encore fragiles, pour obtenir de la poudre qui sera ultérieurement postcondensée [25]. Dans ce cas, le broyage est effectué dans des broyeurs à disques ou à couteaux fixes et mobiles à une température comprise entre -50 et +100 °C. Cette technique peut également être employée sur des granulés de copolyamides prétraités par un agent de gonflement pour faciliter leur broyage [26] et réalisée par un raffineur à disques par exemple. Le broyage de granulés de copolyamides peut aussi être réalisé avec addition d'un agent séparateur (stéarate métallique) pour prévenir l'agglomération de la poudre [27]. Si ces méthodes permettent d'obtenir des petites particules de polyamide, il est cependant difficile de fabriquer des poudres uniformes, de forme sphérique.

- ***La pulvérisation/séchage ou atomisation***

La pulvérisation est principalement utilisée pour obtenir des poudres postcondensables. En effet, il est nécessaire que le polymère à pulvériser ait une faible viscosité donc une faible masse molaire. Les deux exemples suivants illustrent cette technique :

- La pulvérisation peut être appliquée à un mélange de deux monomères ou oligomères très réactifs à l'état fondu. Le mélange, une fois pulvérisé et séché, est agité et refroidi pour pouvoir récupérer une poudre qui sera postcondensée pour obtenir un polyamide ayant une masse molaire élevée et de très bonnes propriétés. Les expériences réalisées avec une buse et une turbine montrent qu'il est possible de parvenir à des particules quasi-sphériques de diamètre inférieur à 150 μm [28].

- Elle peut également intervenir dans la synthèse en deux étapes de poudre de polyamide 4,6. La première étape consiste à former un prépolymère de bas degré de polymérisation qui est ensuite pulvérisé et séché grâce à une technique telle que l'atomisation. La poudre ainsi obtenue est finalement postcondensée pour récupérer un polyamide 4,6 de haute masse molaire [29].

3.1.2 Transformations chimiques

Des études menées par différentes sociétés ont montré qu'il est possible de préparer une poudre de polyamide par dissolution-reprécipitation du polymère. Ces procédés sont tous basés sur les trois étapes suivantes :

- la dissolution à chaud du polyamide dans son solvant,
- la précipitation, après refroidissement contrôlé du réacteur jusqu'à la température de précipitation,
- la récupération de la poudre par lavage/filtration et séchage.

Ces procédés sont contrôlés par la température et l'agitation. Le diamètre maximal des particules ainsi que la distribution des tailles de ces particules sont particulièrement sensibles à l'agitation. Les différents brevets relatant cette technique se différencient principalement par l'usage de solvants différents. En effet, le polyamide peut être dissout à chaud dans un mélange de solvants polyhydroxylés (éthylène glycol, propylène glycol...) [30], dans un mélange eau-alcool [31], dans un acide aliphatique (acide formique) [32], ou encore dans l'éthanol sous pression [33, 34]. Cependant, ce type de procédé présente de gros inconvénients (temps de cycle longs, quantités de solvants très importantes qui le rendent coûteux). D'autre part, de telles méthodes génèrent une porosité importante et des particules de polyamide non uniformes.

3.2 Polymérisation en milieu dispersé

3.2.1 Polymérisation anionique

A l'heure actuelle, il s'agit de la voie classique de production de poudres de polyamides sur laquelle de nombreux brevets ont été déposés.

Les premières sociétés à s'être intéressées à cette voie de polymérisation des lactames sont les sociétés Bayer AG et Dr Plate GmbH. La première revendique un procédé qui consiste à mettre en suspension des lactames cycliques dans un solvant inerte (hydrocarbures aliphatiques, huiles paraffines...) en présence de catalyseurs (substances alcalines), d'accélérateurs (isocyanates, carbodiimides...) et éventuellement d'agents auxiliaires de dispersion (poudres de polyamide). La polymérisation est conduite à une température supérieure à la température de fusion des lactames mais inférieure à la température de ramollissement des polyamides. Cette méthode permet d'obtenir, après filtration et lavage du mélange réactionnel, des perles de PA 6 d'un millimètre de diamètre [35].

Le procédé proposé par la société Dr Plate est basé sur le même principe sauf pour ce qui concerne l'utilisation d'agent dispersant. Son originalité repose sur l'ajout progressif dans le milieu réactionnel des catalyseurs et/ou des activateurs sous forme finement divisée ou en solution. Les particules obtenues par cette méthode ont un diamètre beaucoup plus petit (entre 12 et 50 μm) qui dépend de l'addition du catalyseur et/ou de l'activateur, de la température de polymérisation et de la vitesse d'agitation [36]. La société Stamicarbon B.V. utilise quand à elle l'ajout de modificateurs de type alcools, esters ou sels inertes dissous ou divisés dans le milieu pour éviter les phénomènes de coagulation et d'encrassement du réacteur [37].

La société Atochem a, quant à elle, déposé un grand nombre de brevets sur la polymérisation anionique des lactames, en particulier le lauryllactame. Le procédé de base consiste à polymériser le lactame en solution à l'aide d'un catalyseur (composé du sodium), conjointement avec un activateur (lactame-N-carboxy-anilide, isocyanate...) à une température comprise entre 80 et 135 °C dans un solvant inerte. Pour éviter les agglomérats ou les prises en masse, l'activateur et/ou le catalyseur sont introduits de façon continue pendant la polymérisation. D'autre part, une poudre fine (polymère de même nature que celui synthétisé ou charge minérale) est introduite dans le réacteur avant la polymérisation. Ces particules jouent le rôle de germes de cristallisation [38, 39]. Des améliorations permanentes du procédé ont été brevetées comme l'augmentation progressive de la température en fonction

du degré de conversion du lactame pour éviter les agglomérats dans le réacteur [40], ou encore le choix des carbamates [41] ou des urées [42] comme activateurs préférentiels.

Plus récemment, des modifications plus importantes du procédé ont été effectuées en vue de simplifier la production industrielle de ces poudres et de conduire à des produits de meilleure qualité avec des rendements améliorés. Il s'agit de produire une poudre de polyamide par polymérisation d'un ou plusieurs lactames en solution dans un solvant approprié, en présence d'un catalyseur et d'un activateur, d'une charge minérale ou organique et d'une N,N'-alkylène bis amide [43]. L'addition de 0,07 à 2% de moles de N,N'-alkylène bis amide par rapport aux lactames provoque un ralentissement de la réaction et conduit à une poudre de granulométrie très resserrée, reproductible d'une synthèse à une autre et sans encrassement du réacteur. L'addition de ces bis amides provoque également une diminution de la masse molaire du polymère et de la taille des grains ce qui permet d'obtenir de la poudre excessivement fine. Toutefois, il est possible d'augmenter la masse molaire et la taille des grains en augmentant la température de réaction et les concentrations en catalyseur/activateur. La taille des grains peut être ajustée, sans modifier la masse molaire, en modifiant la vitesse d'agitation et la teneur en charge finement divisée.

Les dernières évolutions ont permis d'obtenir des poudres poreuses avec des surfaces spécifiques importantes comprises entre 1 et 30 m²/g. Des poudres de polyamide à structure « rose des sables » ont également été obtenues en initiant la polymérisation en milieu dispersé avec une quantité de lactame et d'amide telle que le solvant était en état de sursaturation à la température d'initiation [44]. Par ailleurs, la copolymérisation d'un lactame et d'une lactone en milieu solvant et en catalyse anionique a permis de produire des poudres poreuses de copolyesteramides [45]. Ce procédé conduit à la synthèse de poudres dont le diamètre et la température de fusion peuvent être adaptés suivant les besoins de l'application visée.

3.2.2 Polycondensation

Des poudres de polycondensats peuvent être obtenues directement par polycondensation de monomères préalablement dispersés [46-48]. La polycondensation s'effectue dans ce cas au sein de la phase dispersée. De ce fait, les procédés correspondants présentent des avantages par rapport aux procédés en masse. En effet, la viscosité du milieu n'augmente pratiquement pas pendant la synthèse et la récupération des sous-produits de la polycondensation est plus facile. D'autre part, ces procédés peuvent être conduits à des températures plus basses et mieux contrôlées ce qui a pour effet de réduire les réactions de dégradation. Ils permettent également de contrôler les tailles des particules de polymères formés ainsi que leur distribution.

Quatre techniques peuvent être utilisées pour obtenir ces poudres. Pour deux d'entre elles, les monomères sont préalablement dissous dans la phase continue ou dans un tiers solvant lui-même insoluble dans cette phase continue, tandis que pour les deux autres, ils sont dispersés soit à l'état solide, soit à l'état fondu.

Cas où les monomères sont solubles dans la phase continue

Dans ce cas, le polymère synthétisé est insoluble dans la phase continue. Pour que la dispersion soit stable, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif généralement composé d'une chaîne macromoléculaire polymère solvatée par la phase continue et d'un ou plusieurs

groupements fonctionnels susceptibles de réagir avec les monomères pour former un copolymère [49, 50]. Généralement, la phase continue typiquement des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques est apolaire. Cette méthode a été développée principalement pour obtenir des poudres de polyesters, polyoxyméthylènes, polyuréthanes et polyamides issus de lactames [49]. Il existe en particulier un grand nombre de publications et de brevets relatant l'application de cette technique pour l'obtention de particules de polyuréthane [51-56]. Des particules de très petites tailles (1-10 μm) ont pu être produites en utilisant un macrodiol qui par suite d'une réaction chimique est, par exemple lié par covalence au polyuréthane [53]. D'autres études sur la préparation de microsphères de polyuréthane par cette méthode ont montré que si l'agent tensioactif est un copolymère tribloc, les particules obtenues sont d'autant plus fines que le bloc contenant les fonctions capables de réagir avec les monomères est court et que les blocs solvatés par le solvant organique sont longs [51, 52].

Toutefois, cette technique est limitée par le nombre restreint de monomères condensables solubles dans une phase continue organique. Pour les polyamides, l'utilisation de solvants apolaires pose des problèmes de solubilisation des monomères. Ainsi, il est souvent nécessaire de dissoudre l'un des monomères dans un liquide polaire non miscible dans le premier du fait de la différence de polarité. La polycondensation est par conséquent réalisée à l'interface des deux milieux, et est contrôlée par la diffusion des monomères vers cette interface. Dans le cas de réactions limitées par la diffusion des réactifs et où n'interviennent pas de réactions secondaires néfastes, cette technique de polymérisation permet de produire des polymères de hautes masses moléculaires, dans des conditions de température plus douces que la polymérisation en masse ou en solution [50].

Cas où les monomères sont solubilisés dans un tiers solvant

Cette technique est proposée lorsque les monomères ne sont pas solubles dans la phase continue et qu'ils le sont dans un tiers solvant lui-même immiscible avec cette phase [57]. Dans ce cas, la première étape du procédé consiste à dissoudre les monomères dans ce solvant, puis, à disperser la solution ainsi obtenue dans la phase continue, à une température inférieure à la température de polycondensation. Ensuite, le milieu est chauffé, la polycondensation se met en place et les sous-produits de la réaction sont éliminés par distillation azéotropique, puis il est refroidi. Après refroidissement, la poudre peut être récupérée soit par évaporation de la phase continue soit par différentes méthodes dépendant de la taille des particules : filtration, décantation ou centrifugation. La réussite de ce type de polycondensation repose essentiellement sur le choix du solvant et de la phase continue, du tensioactif et du système d'agitation.

Dans ce cas, la phase continue est inerte et les monomères et polymère y sont insolubles. Elle peut être constituée d'un liquide unique (hexane, heptane, octane, cyclohexane, benzène, toluène ou xylène) ou d'un mélange, généralement d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, chlorés ou non. A la pression de la réaction, son point d'ébullition doit être supérieur à la température de réaction. Le solvant des monomères (alcool, glycol ou eau), est également inerte vis à vis de la polycondensation, immiscible dans la phase continue à la température de réaction, mais doit être séparable de celle-ci par distillation. Il doit, de préférence, former un azéotrope dont la température d'ébullition soit inférieure à celle de la phase continue. Le cas idéal est celui dans lequel le sous-produit de la réaction de condensation forme un azéotrope avec le solvant ce qui facilite son élimination. D'autre part, ce système permet également de limiter le degré de polymérisation en contrôlant la pression et le profil d'évaporation. Lorsque le polymère formé n'est pas soluble dans le solvant, il est

important de choisir un agent tensioactif qui le stabilise dans le milieu. Souvent cet agent est un copolymère à bloc, greffé ou statistique solvatable par la phase continue et présentant des groupements pouvant s'associer avec la phase dispersée [58]. Par effet stérique, ce tensioactif stabilise les gouttelettes de la solution de monomères dans la phase continue ainsi que les particules de polycondensat qui se forment et qui ne sont pas solubles dans la phase continue. Pour améliorer la stabilisation des particules, il est possible que le bloc du tensioactif soluble dans la solution de monomères comporte des groupements fonctionnels pouvant réagir avec le polymère en formation. La proportion de tensioactif à utiliser dépend de la taille de particules souhaitée. Elle est généralement comprise entre 1 et 10 wt% par rapport à la phase dispersée. Cette technique permet de produire des particules de polyamide 6,6 de tailles comprises entre 0,5 et 4 μm par polycondensation de sel Nylon 6,6 en solution dans de l'éthylène glycol et en dispersion dans une coupe d'hydrocarbures. La polymérisation s'effectue à la température de distillation de l'azéotrope éthylène glycol/eau/hydrocarbure et à pression atmosphérique.

Une évolution de cette technique a été brevetée récemment et concerne le choix de l'agent dispersant [59]. En effet, il s'est avéré que les copolymères décrits précédemment [58] sont difficiles à utiliser lorsqu'il s'agit de réaliser la polycondensation à haute température puisqu'ils doivent être thermiquement stables et efficaces à cette température. Pour remédier à ce problème, un nouvel agent dispersant a été conçu. Il se présente sous la forme de petites particules finement divisées composées d'une partie inorganique insoluble dans la phase continue combinée par liaisons covalentes ou ioniques avec une chaîne hydrocarbonée comportant au minimum huit atomes de carbone.

Polycondensation de monomères fondus dispersés

Il est possible d'émulsifier les monomères à l'état fondu, en présence d'un émulsifiant adapté, dans un liquide inerte adéquat au sein duquel les monomères sont insolubles. Dans ce cas, après la dispersion, le milieu est porté à la température de polycondensation et les sous-produits de la réaction sont éliminés par distillation azéotropique. Le polycondensat est obtenu sous forme de particules de polymère fondu qu'il convient ensuite de solidifier puis d'isoler. Cette méthode peut être utilisée pour produire des particules de polyamide ou de polyester ayant des tailles comprises entre 0,1 et 100 μm [60]. La proportion de tensioactif utilisée se situe entre 1 et 10 wt% par rapport à la phase dispersée. Il s'agit du même type de copolymères que pour la polycondensation de monomères en solution [58].

La polycondensation d'acides aminocarboxyliques et de lactames cycliques fondus et dispersés a pu être menée pour obtenir des polyamides sous forme de grains sphériques uniformes, de faible porosité et de diamètres inférieurs à 100 μm [61]. Le ou les monomères sont tout d'abord dispersés, à une température supérieure à leur température de fusion, dans un milieu liquide inerte et stable à haute température (huile silicone par exemple). La polycondensation est réalisée sous agitation, à une température supérieure à la fois à la température de fusion du/des monomère(s) et du polymère formé. Le degré de polymérisation est contrôlé par la température et le temps de réaction. La dispersion est enfin refroidie au-dessous de la température de transition vitreuse afin de solidifier les particules sous une forme sphérique. Ce refroidissement peut être réalisé par l'ajout d'un non-solvant du polymère (par exemple, le toluène) à température ambiante. Cette technique, préconisée lorsque la dispersion est instable, permet de prévenir l'agglomération des particules. Une filtration permet enfin d'isoler les particules de polyamide. Contrairement au procédé précédent, la stabilité des particules de polymère n'est pas assurée par un tensioactif mais par la viscosité

de la phase continue qui permet d'obtenir une dispersion plus stable et d'éviter l'adhérence du polyamide aux parois du réacteur. La taille des particules dépend des conditions d'agitation. Un mobile de type turbine (pour la circulation) équipé d'un disperseur mécanique (système rotor stator, homogénéiseur haute pression ou encore mélangeur statique) est recommandé. La vitesse d'agitation doit être telle que le milieu soit suffisamment dispersé sans qu'il n'y ait de projection dans le ciel du réacteur (typiquement entre 50 et 2000 trs/min). L'inconvénient majeur de cette méthode est le système de refroidissement du milieu qui implique l'utilisation de grandes quantités de solvant par rapport à la quantité de poudre obtenue.

Polycondensation de monomères dispersés à l'état solide

Il est également possible de réaliser la polycondensation en milieu dispersé de monomères finement broyés et à l'état solide et en restant dans cet état tout au long de la polymérisation. Ce procédé consiste à disperser un ou plusieurs monomères à l'état solide en présence éventuelle d'un tensioactif et d'un catalyseur dans la phase continue, inerte vis-à-vis de la réaction de polymérisation. La polycondensation est conduite à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion des monomères et du polymère. Plusieurs études ont été menées sur des monomères condensables dans des conditions relativement identiques.

Une de ces méthodes consiste à disperser le ou les monomères solides dans un liquide organique inerte approprié par broyage ou écrasement, en présence d'un agent de stabilisation convenable (méthode de choix identique aux procédés précédents [58]), jusqu'à ce que la dimension moyenne des particules de monomères soit inférieure à 50 μm et se situe préférentiellement entre 0,1 et 10 μm . La dispersion est ensuite chauffée à la température de polycondensation qui est, dans le cas optimal, inférieure de 15 à 20 $^{\circ}\text{C}$ par rapport à la température de fusion des monomères et correspond à la température d'ébullition du solvant organique. Les sous produits de réaction sont éliminés par distillation azeotropique, puis le mélange est refroidi pour récupérer de la poudre. Cette technique a permis de synthétiser des poudres de polyamide 6,6 par polycondensation de sel Nylon sec dans une coupe d'hydrocarbures [62]. Il a également été possible de produire des poudres de copolymères (copolyesters, copolyamides ou copolyesteramides) avec ce procédé [63]. Ceux-ci présentent des propriétés différentes de ceux produits par polymérisation en masse ou en solution de part leur large zone de fusion (alors qu'un point de fusion unique est obtenu par les voies de polycondensation classiques), et leur séquençage aléatoire donnant des chaînes différentes les unes des autres. Une autre méthode, quasi identique, a permis d'obtenir rapidement des homopolyamides semi-aromatiques de masses molaires élevées par ajout d'un catalyseur tel qu'un sel métallique hypophosphite, l'ammonium hypophosphite lors de la préparation du sel ou de la dispersion par broyage [64]. La polymérisation est également conduite sous reflux mais sans agent dispersant.

D'autres techniques impliquent une augmentation de la température pendant la polycondensation pour faciliter la récupération des sous produits de réaction. Cette augmentation peut avoir lieu, par exemple, grâce à un changement de la phase continue lors de la polycondensation. Lors de la distillation de la première phase continue, une deuxième présentant une température d'ébullition plus élevée est introduite pour maintenir le niveau dans le réacteur et pour augmenter la température de réaction en fin de polycondensation [23]. La poudre est ensuite récupérée après refroidissement par centrifugation, lavage et séchage. D'autre part, la température peut être élevée de manière contrôlée en suivant le degré

d'avancement de la réaction si l'on connaît la quantité de sous produits récupérés [65]. Une fois que la température de fusion des oligomères est plus importante que celle des monomères, la température de réaction peut être augmentée. Dans le cas de la polymérisation du sel Nylon 6,6 par exemple, la température est maintenue jusqu'à la récupération de 50 à 70% de la quantité d'eau théorique attendue, puis elle est augmentée pour permettre de distiller plus facilement le reste d'eau. La distillation des sous produits de réaction peut être favorisée par l'addition d'une faible fraction de non solvant ayant un bas point d'ébullition et pouvant former un azéotrope ou par une réduction de la pression au cours de la polymérisation.

Enfin, il a été constaté que dans le cas de la polymérisation dispersée de l'acide aminoundecanoïque à l'état solide, la dispersion devait être réalisée dans un premier temps à l'état fondu [66]. En effet, cette étape est nécessaire pour diminuer la cristallinité importante de ce monomère sous peine de ne pouvoir réaliser la polycondensation qui a lieu dans les zones amorphes. Ce procédé consiste donc en une étape de chauffage de la dispersion au dessus de la température de fusion du monomère puis à un refroidissement rapide au dessous de cette température. Ensuite, la température doit être maintenue constante pendant l'étape de prépolycondensation puis à nouveau augmentée, lentement et par palier en restant toujours inférieure à la température de fusion du polyamide 11 pour obtenir un polymère de haute masse molaire.

3.3 Applications

Les applications des poudres de polyamides sont très nombreuses et en constante augmentation. Elles sont rapportées dans la littérature par un nombre très important de brevets et de publications dont une grande partie provient à l'heure actuelle des sociétés chinoises et japonaises. Voici, à titre d'exemples, les principales utilisations actuelles de ces poudres :

- ***Revêtements***

Les poudres de polyamides ont été utilisées dès 1965 comme charges dans les peintures pour revêtement de sols, en particulier les planchers de salles de sport. En effet, il a été constaté qu'avec l'incorporation de telles poudres dans la peinture, le revêtement devient antidérapant sans être abrasif et meilleur isolant phonique que les formulations à base de charges minérales [67]. De plus, du fait de leur densité proche de celle du liant, les poudres polyamides ne décantent pas ce qui facilite l'application de telles peintures. A l'heure actuelle, elles sont largement utilisées pour les revêtements de surfaces métalliques [68-70], avec un intérêt tout particulier pour les peintures de carrosseries d'automobiles [71] mais également pour le recouvrement d'autres types de substrat tels que le PVC [72]. La formulation et l'élaboration de ces revêtements à base de poudre peuvent être réalisées de manière à leur donner une fonction supplémentaire comme par exemple une meilleure résistance à la corrosion [73] ou aux bactéries [74, 75].

- ***Encres et vernis***

Dans le domaine des encres, les poudres peuvent servir à former une couche lithographique à caractère polaire assurant le transfert d'un maximum d'encre d'impression du blanchet sur le papier [76]. Leur présence permet un nettoyage facile de la couche et une consommation

réduite de l'encre. Elles peuvent également servir pour la fabrication de papier de transfert [45].

- ***Plastiques techniques et spécialités***

Les applications des poudres dans les plastiques techniques, films, fibres sont assez diverses. Elles sont souvent incorporées comme charges préalablement formulées pour renforcer certaines propriétés telles que les propriétés mécaniques, rhéologiques et optiques [44, 45, 77], ou encore pour colorer la matrice de manière uniforme [43]. Dans le cas des fibres non tissées, les poudres de polyamide peuvent être utilisées comme liant pour assurer l'adhésion des fibres entre elles [78]. Elles peuvent également favoriser la soudure thermique des films multicouches [79] ou améliorer les propriétés mécaniques des films optiques [80, 81].

- ***Cosmétiques***

Les poudres de polyamides, sphériques, poreuses et de granulométrie resserrée sont particulièrement appréciées dans les formulations de produits cosmétiques [44, 45]. En effet, leurs structures apportent un touché doux, une facilité d'étalement et l'amélioration de la fluidité des poudres. Grâce à leur porosité, elles peuvent absorber certaines substances telles que l'eau, la transpiration, le sébum et servir de support pour les molécules de parfum, filtres solaires ou vitamines. Elles apparaissent dans la composition des produits de maquillage (fonds de teint, rouges à lèvres, mascaras...), de soins et d'hygiène corporelle (shampoings, déodorants, crèmes hydratantes, crèmes solaires...) [82-84].

CHAPITRE 2

Techniques Expérimentales

INTRODUCTION	43
1 PRODUITS UTILISÉS.....	43
1.1 Monomères.....	43
1.2 Tensioactif.....	44
1.3 Additifs	44
1.4 Solvants	46
2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES.....	47
2.1 Installations à l'échelle du laboratoire	47
2.2 Installation pilote	52
3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	52
3.1 Dosage des groupements terminaux	52
3.2 Indice de viscosité	55
3.3 Analyse granulométrique par diffraction laser.....	57
3.4 Microscopie électronique à balayage	59
3.5 Mesures des surfaces spécifiques par adsorption de gaz.....	60
3.6 Diffraction de rayons X.....	61
3.7 Analyse Thermique Différentielle.....	63

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude sur les procédés de polycondensation en milieux dispersé et fondu. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des produits utilisés, puis, nous décrirons les différents dispositifs et protocoles expérimentaux ainsi que les techniques d'analyses qui ont permis de caractériser les produits obtenus.

1 PRODUITS UTILISÉS

1.1 Monomères

Les polymères synthétisés lors de cette étude sont les polyamides 6,6, 6, et des copolyamides 6/6,6. Les monomères utilisés pour ces synthèses sont :

1.1.1 Le sel Nylon 6,6 (*Adipate d'hexaméthylènediamine ou sel N*)

Il s'agit du monomère du polyamide 6,6. Celui utilisé dans le cadre de cette étude est un sel anhydre fabriqué par la société Rhodia Polyamide Intermediates. Il est obtenu par salification d'acide adipique pur et pulvérulent avec une solution aqueuse d'hexaméthylènediamine. Ce sel cristallisé se présente sous la forme d'une poudre blanche à caractère mottant. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.1.

1.1.2 Le caprolactame

Le caprolactame, aussi appelé lactame aminocaproïque, est le monomère du polyamide 6. Celui utilisé au cours de cette étude a été fabriqué par la société Bayer (production actuellement reprise par la société Lanxess) et se présente sous la forme de flocons blancs. Ses caractéristiques physico-chimiques sont également présentées dans le tableau 2.1.

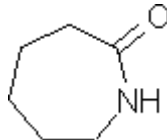
	Sel Nylon 6,6	Caprolactame
Formule chimique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}, \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	
Masse molaire (g/mol)	262,3	113,1
Densité à 20°C	1,2	1,02
Température de fusion (°C)	195 à 200	68 à 70
Solubilité dans l'eau à 20°C	515g/L	Bonne solubilité

Tableau 2.1 : caractéristiques physico-chimiques des monomères

1.2 Tensioactif

Le tensioactif utilisé pour les synthèses en phase dispersée est fabriqué par la société ICI et commercialisé sous le nom d'Arlacel P135, PEG-30 dipolyhydroxystearate. C'est un copolymère tribloc de type A-B-A, formulé pour la production d'émulsion de type eau dans huile, avec une excellente stabilité aux hautes températures. Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'Arlacel P135 sont présentées dans le tableau 2.2.

	Arlacel P135
Formule Chimique	$\text{HO}-\left[\underset{\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{O}-\right]_n-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{CH}}-\text{O}-\right]_m-\left[\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\underset{\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\text{O}-\right]_p-\text{H}$
Masses molaires moyennes (g/mol)	$M_w \approx 7000$ et $M_n \approx 3500$
Densité à 25°C	0,94
Température de fusion (°C)	40 à 45
Balance Hydrophile Lipophile (HLB)*	5,5
État	Solide brun orangé

Tableau 2.2 : Principales caractéristiques de l'Arlacel P135

* La notion de balance HLB découle d'un souci de classement des tensioactifs par rapport à leur utilisation. Dans ce système, chaque tensioactif a une valeur numérique qui caractérise cette balance entre les propriétés hydrophiles et lipophiles. Cette échelle est comprise entre 1 et 20, les plus lipophiles étant en bas de l'échelle et les plus hydrophiles, en haut de l'échelle.

1.3 Additifs

Plusieurs additifs ont été utilisés lors des synthèses en milieux fondu et dispersé. Il s'agit d'agents antimousse, limitateur de chaînes et nucléant.

1.3.1 Antimousse

L'antimousse ajouté à la recette lors des synthèses est utilisé par la société Rhodia pour les synthèses de polyamide 6,6 standard. Il s'agit d'une émulsion aqueuse à base de silicones fabriquée par la société Wacker Chemie GmbH dont la référence est : « 0008362 émulsion antimousse silicone STE ». La concentration massique en silicones de cette émulsion est égale à 20%.

Cette émulsion agit en réalisant plusieurs actions successives : elle se place sur la surface de la mousse, déplace l'éventuel tensioactif qui stabilise cette mousse puis pénètre dans la couche de mousse. Après cette pénétration dans la mousse, les bulles éclatent et libèrent le gaz emprisonné.

1.3.2 Limiteur de chaînes

Pour contrôler la réactivité du prépolymère, lors des synthèses de polyamide 6,6 en milieu dispersé, et obtenir le degré de polymérisation moyen souhaité, on a utilisé un limiteur de chaînes ajouté au milieu réactionnel au début de la synthèse. Celui choisi dans le cadre de cette étude est l'acide acétique qui réagit avec les groupements amines pour former des fonctions amides et stoppe ainsi la croissance de la chaîne du fait de sa monofonctionnalité. Introduit dans les bonnes proportions, il permet d'obtenir de manière assez précise le DP_n souhaité. Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide acétique utilisé sont présentées dans le tableau 2.3.

	Acide Acétique
Fournisseur	Prolabo (acide acétique Rectapur)
Masse molaire (g/mol)	60
Densité	1,05
Température de cristallisation (°C)	16,6
Température d'ébullition (°C)	85
Pureté	99,5%

Tableau 2.3 : Principales caractéristiques de l'acide acétique

1.3.3 Agent nucléant

Dans le cadre des synthèses par polycondensation en phase dispersée (voie aqueuse), un système nucléant a été utilisé pour essayer de contrôler la cristallisation du prépolymère. Ce système, breveté par la société japonaise Toyobo [85] pour la production de copolymères bloc polyetherester, est introduit en deux temps dans le milieu réactionnel. Il est composé d'un sel à partir de Zn, Mg, Ca ou Co et d'un autre composé à base de phosphore tel qu'un acide phosphonique. Le système déjà utilisé par la société Rhodia est composé d'acide phénylphosphonique et d'acétate de calcium ou de dihydroxyde de calcium. Il faut introduire une quantité égale de Calcium et de phosphore et la quantité totale de système nucléant représente 0,1wt% de la masse de polymère. Les principales caractéristiques physico-chimiques des composants de ce système nucléant sont présentées dans le tableau 2.4.

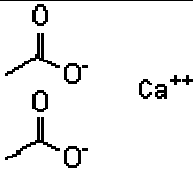
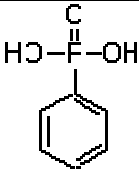
	Acétate de calcium	dihydroxyde de calcium	Acide phénylphosphonique
Fournisseur	Aldrich	Prolabo	Acros
Formule brute	$C_4H_6CaO_4$	H_2CaO_2	$C_6H_7O_3P$
Formule développée	$Ca^{++} \begin{array}{c} \cdot O-H \\ \cdot O-H \end{array}$		
Masse molaire (g/mol)	158	74	158
Densité	1,5	2,24	
Pureté	99%	96%	98%
Solubilité dans l'eau	soluble	1,65g/L	400,4g/L

Tableau 2.4 : Principales caractéristiques des composants de l'agent nucléant

1.4 Solvants

Les fluides présentés dans cette partie ont été utilisés pour les synthèses en phase dispersée.

1.4.1 Ethylène glycol

Il s'agit d'un solvant du sel Nylon 6,6 qui a été utilisé dans les cadres d'essais préliminaires de polycondensation en milieu dispersé. Celui-ci est un grade fibre servant à la synthèse de polyéthylène-téréphtalate (PET) qui a été fourni par la société Union Carbide. Il contient moins de 0,1% d'eau (pureté 1). Ses principales caractéristiques de physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.5.

Il a également été utilisé pour le nettoyage des réacteurs après chaque synthèse. En effet, à haute température, il dégrade par glycolyse les groupements amides et coupe ainsi les chaînes de polyamide. L'éthylène glycol utilisé dans ce cas est un grade technique, pas très pur et légèrement coloré.

1.4.2 Shellsol D100

La coupe hydrocarbure Shellsol D100, utilisée comme phase continue lors des synthèses et des postcondensations en phase dispersée, est une coupe pétrolière hydrotraitee fournie par la société Shell Chemicals Europe B.V. Elle est obtenue après raffinage et traitement par l'hydrogène pour convertir les aromatiques en cycloparaffiniques. Le traitement à l'hydrogène permet d'obtenir un produit de composition contrôlée avec un très faible taux en produits aromatiques et une quantité négligeable d'impuretés. Il s'agit d'un liquide transparent et sans odeur marquée dont la température d'ébullition est élevée. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.5.

	Ethylène glycol	Shellsol D100
Formule chimique brute	$C_2H_6O_2$	Hydrocarbures de C_9 à C_{16}
Masse molaire (g/mol)	62	206
Densité à 20°C	1,115	0,795
Température d'ébullition (°C)	197	236 à 260
Solubilité dans l'eau à 20°C	1000g/L	immiscible
État	Liquide transparent incolore	Liquide transparent incolore

Tableau 2.5 : Principales caractéristiques des solvants utilisés en polycondensation en phase dispersée

2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés au cours de cette étude : d'une part, pour les essais préliminaires de polycondensation en milieu fondu et dispersé réalisés à l'échelle du laboratoire et, d'autre part, pour les essais à l'échelle pilote.

2.1 Installations à l'échelle du laboratoire

Ces installations ont été utilisées au cours de la période d'essais préliminaires qui a eu lieu au Centre de Recherches et de Technologies (CRTL) de Lyon. Des essais de postcondensation en milieu dispersé ont été réalisés au Laboratoire des Sciences du Génie chimique (LSGC) de Nancy.

2.1.1 Polycondensation en milieu fondu

L'objectif de réaliser la polycondensation en milieu fondu au CRTL était de s'approprier la technique de synthèse en réalisant les produits standards fabriqués par la société Rhodia. Des synthèses de polyamides 6,6, 6 et de copolyamide 6/6,6 ont été réalisées à l'aide d'un réacteur de 300 mL.

Réacteur de 300mL

La figure 2.1 donne un aperçu de ce réacteur en inox 316 L dont les températures et pressions maximales de service sont de 300 °C et 20 bars. Il se compose des éléments suivants :

- une cuve munie d'un hublot en verre, d'une vanne de fond à pointe et d'une double enveloppe permettant un refroidissement à l'air
- un couvercle comprenant deux sorties pour les vapeurs, une sortie pour l'agitation, et une tubulure commune pour la charge du réacteur, un disque de rupture, et un système d'alimentation de liquide sous pression
- un agitateur type vis d'Archimède poussant le produit vers le fond
- un système d'alimentation sous pression pour les lavages, ce dernier pouvant être remplacé par un système d'alimentation de 6 ml sous pression d'azote

- une vanne de régulation de pression à commande pneumatique prolongée par un réfrigérant à eau
- un ensemble de vannes manuelles permettant l'évacuation de gaz, une purge, la distillation, une introduction d'azote, une mesure de vide et de pression.

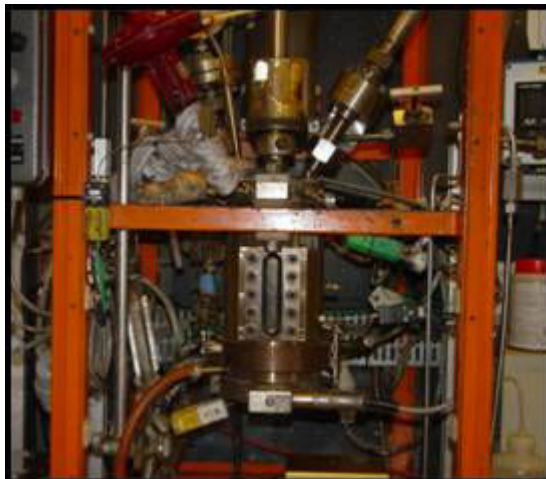


Figure 2.1 : Réacteur 300 mL (CRTL)

Le réacteur est chauffé électriquement par un ensemble de cartouches chauffantes situées au niveau de la cuve et du couvercle ainsi que d'un collier et d'un cordon chauffants situés sur le capteur et la vanne de pression.

Le réacteur est équipé d'un système d'acquisition des paramètres procédés (températures, pression). Les différents thermocouples mesurent la température au niveau de la cuve, du couvercle, de la masse réactionnelle et des vapeurs. La régulation des différentes températures et de la pression est réalisée grâce à un ensemble de capteurs et de boîtiers de régulation.

Protocole expérimental

Dans ce qui suit, nous présentons seulement les principales étapes d'une synthèse de polyamide 6,6 standard à l'aide du réacteur de 300mL. Le protocole expérimental complet de cette synthèse sera décrit dans le chapitre 3. Ces étapes comportent :

- Le préchauffage du réacteur à 70°C, l'ouverture des circuits de refroidissement et d'azote
- La charge du réacteur (52% sel N et 48% eau), la mise en route de l'agitation et la purge à l'azote
- Le démarrage de l'enregistrement des données et du programme de température et pression
- La concentration à 70% de la solution de sel N sous pression atmosphérique (contrôle de la quantité d'eau distillée)
- La distillation sous pression de 16,5 bars relatifs (contrôle de la quantité d'eau distillée)

- Le lancement de la décompression lorsque la température du milieu réactionnel atteint 250°C
- La finition à 272°C et sous pression atmosphérique
- La coulée du polymère dans un bac de refroidissement et la granulation du jonc
- Le nettoyage du réacteur (deux glycolyses suivies de deux hydrolyses).

2.1.2 Polycondensation en milieu dispersé

Des essais d'orientation pour les synthèses en phase dispersée ont été réalisés à l'aide d'un ensemble de réacteurs en cascade disponibles au CRTL.

Réacteurs en cascade

Cet ensemble est constitué d'un réacteur en verre double enveloppé de deux litres pour la préparation de la solution de sel N, d'un autre réacteur en verre double enveloppé de trois litres pour la polycondensation et d'un béccher en inox de cinq litres pour la décantation du polymère. La figure 2.2 présente un schéma de ce pilote.

Le couvercle du réacteur de dissolution comporte plusieurs orifices pour l'alimentation du réacteur, le balayage d'azote, un condenseur avec sortie d'azote et l'agitation. Le mobile d'agitation est une turbine à quatre pales inclinées pour assurer une bonne homogénéisation du milieu. La vanne de fond du réacteur est munie d'une connexion en verre permettant le transfert vers le deuxième réacteur. Ce réacteur est chauffé par sa double enveloppe au moyen d'un bain thermostaté.

Le couvercle du réacteur dans lequel se déroulent les étapes de dispersion et de polycondensation, comporte plusieurs orifices pour l'alimentation depuis le réacteur de dissolution, le balayage d'azote, une sonde de température masse, un condenseur Dean-Stark (pour le soutirage sélectif du solvant de la phase dispersée et du produit volatil de la polycondensation), une ampoule de coulée et l'agitation. Le mobile d'agitation de ce réacteur est une turbine Rushton qui par son effet cisailant permet une bonne dispersion et une bonne recirculation des gouttelettes. La formation de vortex est évitée par la présence d'un système de quatre contre-pâles droites. La vidange du réacteur s'effectue par la vanne de fond. Tout comme le réacteur de dissolution, ce réacteur est chauffé par sa double enveloppe au moyen d'un bain thermostaté.

Le béccher en inox sert à récupérer le milieu réactionnel chaud et à le laisser décanter afin de séparer les phases continue et dispersée. Il est équipé d'une entrée d'azote et d'un système d'agitation (turbine à pâles inclinées et contre-pâles) pour éviter l'agglomération de la phase dispersée lors du transfert.

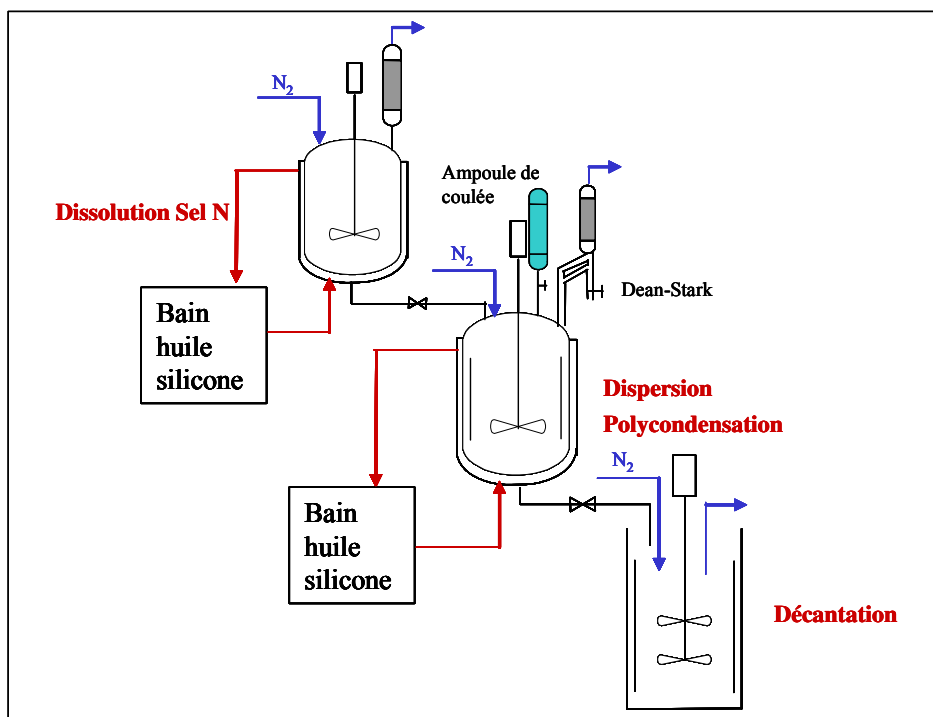


Figure 2.2 : Installation pilote réacteurs verre (CRTL)

Protocole expérimental

Le procédé utilisé pour réaliser les synthèses de poudres de PA 6,6 dans le pilote de réacteurs en verre est le suivant :

- Dissolution du monomère (sel N) dans l'éthylène glycol à 100°C pendant 15 minutes (réacteur de 2L)
- Dispersion de la solution de monomères dans la coupe hydrocarbure (Shellsol D100) pendant 30 minutes à 100°C (réacteur de 3L) (éventuellement en présence d'un tensioactif)
- Chauffage de la masse réactionnelle jusqu'à la température d'ébullition de l'éthylène glycol
- Polycondensation dans les gouttelettes de monomères durant la distillation d'un azéotrope éthylène glycol/eau pendant 60 minutes
- Cristallisation des gouttelettes en particules lors du refroidissement de la masse réactionnelle (par la double enveloppe et l'ajout d'hydrocarbure froid)
- Récupération du mélange poudre + éthylène glycol (par décantation ou centrifugation)
- Nettoyage des réacteurs par glycolyse.

2.1.3 Postcondensation en milieu dispersé

Une étude cinétique de la postcondensation en milieu dispersé a été réalisée sur des prépolymères de polyamide 6,6 pour compléter les résultats obtenus au cours des synthèses en phase dispersée.

Montage expérimental

Le réacteur en verre utilisé pour cette étude a une capacité d'un litre et possède une double enveloppe et une vanne de fond. Le couvercle du réacteur comporte six orifices utilisés pour le balayage d'azote, le chargement du réacteur, une sonde de température matière, un condenseur Dean-Stark, un système de prélèvement d'échantillons et l'agitation. Le chauffage du réacteur est assuré par un bain thermostaté. La figure 2.3 présente le schéma de ce montage expérimental.

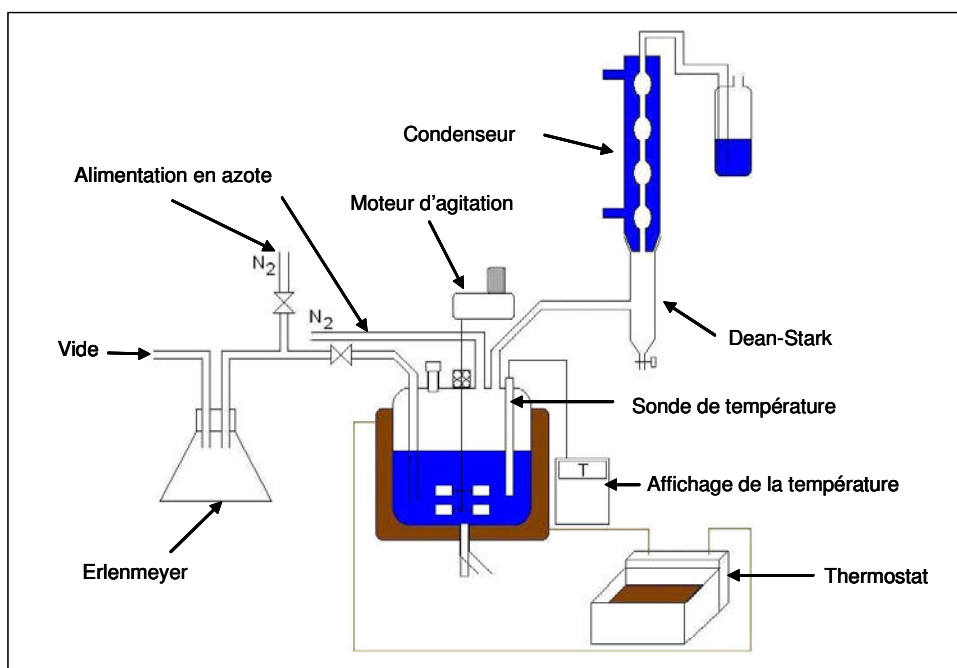


Figure 2.3 : Installation pilote de postcondensation en milieu dispersé (LSGC)

Le système d'agitation est composé de deux turbines (une turbine Rushton et une turbine à quatre pâles inclinées), et de contre-pâles pour maintenir les particules en suspension en évitant la formation d'un vortex. La turbine à pâles inclinées, placée en dessous de la turbine Rushton, permet de faire recirculer les particules dans le fond du réacteur et d'empêcher leur agglomération grâce à son effet de pompage bas.

La prise d'échantillons s'effectue par aspiration au moyen d'un tube en acier inoxydable plongeant dans la masse réactionnelle et relié à une trompe à vide via un erlenmeyer permettant de recueillir le mélange de poudre et d'hydrocarbure. Le système est relié à une arrivée d'azote permettant de balayer les canalisations entre deux prises d'échantillons.

Le condenseur Dean-Stark permet de récupérer l'eau créée lors de la réaction de postcondensation et de faire refluer la phase continue dans le réacteur.

Protocole expérimental

Les principales opérations à réaliser lors d'un essai de postcondensation de prépolymère de polyamide 6,6 en milieu dispersé sont les suivantes:

- Préchauffage du réacteur à 70°C, ouverture du circuit de refroidissement et de balayage d'azote
- Chargement du réacteur et mise en route de l'agitation
- Chauffage du réacteur jusqu'à la température de postcondensation souhaitée
- Prélèvement d'un échantillon de 5g environ tous les quarts d'heure pendant 4 heures
- Vidange du réacteur au bout de 4 heures
- Nettoyage du réacteur par glycolyse et hydrolyse.

2.2 Installation pilote

L'un des objectifs de cette étude était de concevoir et installer au LSGC un pilote de laboratoire permettant de mettre en œuvre et de contrôler les procédés de synthèse du PA 6,6 tant en milieu fondu et qu'en milieu dispersé.

Ce pilote a été conçu à partir d'un cahier des charges établi sur la base des recommandations, des connaissances et de l'expérience du CRTL de Rhodia et du LSGC. Il devait en particulier satisfaire les conditions critiques de température (300°C), pression (20 bars), agitation (milieux visqueux / dispersions) et transfert thermique (fluide thermique) et permettre d'élaborer à chaque synthèse en milieu fondu 1 kg de PA 6,6. A cette fin, deux réacteurs de capacité de trois litres sont utilisés en cascade.

Pour la polycondensation en phase dispersée, le premier servant à dissoudre les monomères dans le solvant de la phase dispersée tandis que le deuxième permet de réaliser la polycondensation. Le même dimensionnement a été choisi pour les deux réacteurs afin de pouvoir également réaliser la synthèse du PA 6,6 dans le réacteur de dissolution qui pourra aussi servir pour préparer divers additifs à introduire lors de la polycondensation.

La présentation de cette installation pilote ainsi que les protocoles expérimentaux de polycondensation en milieux fondu et dispersé seront détaillés dans le chapitre 3 qui sera entièrement consacré à sa conception ainsi qu'à sa réalisation et à son démarrage.

3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

3.1 Dosage des groupements terminaux

Le dosage des groupements terminaux est effectué par potentiométrie. Il consiste en la détermination de la concentration des fonctions terminales acides et amines à partir desquelles il est possible de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n et, par voie de conséquence, la masse molaire moyenne en nombre M_n du polymère. La comparaison des concentrations en fonctions amines et acides permet également d'évaluer l'écart à la stoechiométrie du polymère.

Principe de la méthode

Ce dosage consiste à déterminer, par mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes, le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction d'oxydo-réduction entre le composé à doser et un réactif de titre connu.

Dans le cas du polyamide, la technique utilisée pour doser les fonctions terminales acides et amines est un dosage en retour. Cette méthode présente l'avantage de doser simultanément les groupements terminaux amides GTA (premier saut de potentiel) et les groupements terminaux acides GTC (second saut).

Appareillage

Le dispositif de dosage comprend :

- un titreux Metrohm 736 équipé d'une burette de 10mL
- un passeur d'échantillons Metrohm 730 pouvant contenir 15 échantillons
- une solvotrode LL
- une burette dosino 700 de 10mL.

L'acquisition des données, le calcul des concentrations en groupements terminaux et l'enchaînement des opérations sont gérés à partir d'un ordinateur, grâce au logiciel Tine T2.3.

Le titreux Metrohm 736 travaille en mode incrémental, la coulée du titrant se faisant par petits incréments constants ou variables. Entre chaque incrément, la coulée est interrompue pendant un temps défini et la stabilisation du potentiel. Lorsque ces deux critères sont satisfaits, l'appareil enregistre la valeur du potentiel et l'incrément suivant est alors coulé. L'électrode est un modèle combiné pour titrages acide-base non-aqueux, rempli de méthanol saturé en chlorure de lithium.

Préparation de l'échantillon

Le dosage des groupements terminaux du polyamide 6,6 se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on dissout un gramme de polymère séché dans 50mL d'un mélange composé de 77% de trifluoroéthanol et de 23% chloroforme. Ce mélange de solvants est inerte vis-à-vis de la solution titrante.

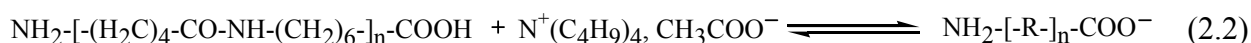
Ensuite, 8ml d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBOH) 0,05 N contenant de l'acide acétique à 0,6 g/L (réaction 1) sont ajoutés à la solution de polymère pour ioniser les fonctions acides (réaction 2).

La référence (solvant sans polyamide) est dosée par une solution d'acide chlorhydrique afin de déterminer la concentration de l'excès de TBOH et d'acétate de tétrabutylammonium (réactions 3 et 4). Enfin, l'échantillon est lui-même dosé (réaction 5).

Réaction 1 : réaction de l'acide acétique avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium



Réaction 2 : réaction de l'acétate de tétrabutylammonium sur le polymère dissout

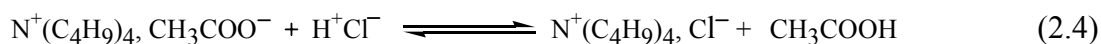


Réactions 3 et 4 : titrage de la référence

Dosage de l'excès de TBuOH :

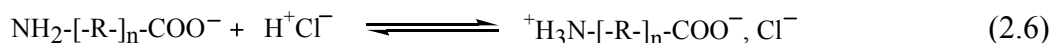
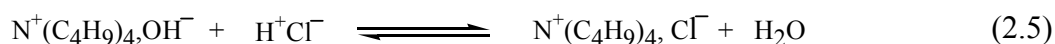


Dosage de l'acétate de tétrabutylammonium par différence :

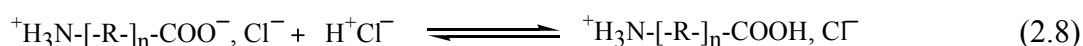


Réaction 5 : titrage de l'échantillon

1^{er} point d'inflexion du titrage: neutralisation des NH₂ et de l'excès de TBuOH :



2^{ème} point d'inflexion du titrage : dosage de COOH par différence et des carboxylates de tétrabutylammonium



Interprétation des résultats

Les résultats, exprimés en milli-équivalents de NH₂ ou COOH par kilogramme de polymère (meq/kg), sont calculés par le logiciel à partir des équations suivantes:

$$[\text{COOH}] (\text{meq/kg}) = (\text{V}_4 + \text{V}_1 - \text{V}_3 - \text{V}_2) * 1000 * \text{N/E} \quad (2.9)$$

$$[\text{NH}_2] (\text{meg/kg}) = (\text{V}_4 - \text{V}_2) * 1000 * \text{N/E} \quad (2.10)$$

Avec V₁ : Volume du titrant coulé au 1^{er} point équivalent de la référence en mL

V₂ : Volume du titrant coulé au 2^{ème} point équivalent de la référence en mL

V₃ : Volume du titrant coulé au 1^{er} point équivalent de l'analyse en mL

V₄ : Volume du titrant coulé au 2^{ème} point équivalent de l'analyse en mL

E : Masse de l'échantillon en grammes

N : Titre de la solution titrante en mol/L.

Il est alors possible de déterminer le degré moyen de polymérisation en nombre et la masse molaire moyenne en nombre à partir des équations suivantes :

$$\overline{DP}_N = \frac{2 \cdot 10^6}{\sum GT \times M_A} \quad (2.11)$$

$$\overline{M}_N = \frac{2 \cdot 10^6}{\sum GT} \quad (2.12)$$

Avec M_A : Masse molaire du motif amide en g/mol (113g/mol pour le PA 6,6)

$\sum GT$: Somme des fonctions terminales en meq/kg.

3.2 Indice de viscosité

L'indice de viscosité est une grandeur physique liée à la masse moléculaire moyenne des polymères. Il sert principalement à caractériser les différents polymères d'une même famille et à les classer les uns par rapport aux autres. Il peut permettre aussi de vérifier la constance de fabrication d'un polymère.

Principe de la méthode

L'indice de viscosité d'une solution de polymère (IV), exprimé en mL/g, est calculé par la formule suivante :

$$IV = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \times C} \quad (2.13)$$

Avec η : Viscosité dynamique de la solution de polymère en Pa.s

η_0 : Viscosité dynamique du solvant pur en Pa.s

C : Concentration du polymère dans la solution exprimée en g/mL.

La méthode de mesure de l'indice de viscosité est fondée sur l'emploi d'un viscosimètre à tube capillaire type Ubbelöhde placé dans une enceinte thermorégulée, lequel permet de mesurer les temps d'écoulement, d'une part d'un volume déterminé de solvant pur, d'autre part du même volume de la solution soumise à l'essai.

Selon la loi de Poiseuille, la viscosité d'un liquide soumis à cet essai est proportionnelle à son temps d'écoulement à travers le tube capillaire. Le rapport η/η_0 des viscosités de la solution et du solvant est donc égal au rapport des durées d'écoulement t/t_0 de ces liquides, et l'indice de viscosité est donné par la formule suivante :

$$IV = \frac{t - t_0}{t_0 \times C} \quad (2.14)$$

Avec t : Temps d'écoulement de la solution de polymère

t_0 : Temps d'écoulement du solvant

Appareillage

Le dispositif de mesure de l'indice de viscosité est un appareil Visco Système AVS Pro Schott (réf. 07-2001-02) comprenant :

- Un échantillonneur de 16 positions permettant l'utilisation de flacon de 60 ou 100mL
- Un système de prise d'échantillon et d'alimentation de 4 tubes viscosimétriques
- Un bain thermostaté (utilisant un groupe de refroidissement et un bloc de chauffage)
- 4 viscosimètres Ubbelöhde à niveau suspendu Schott-gerate ayant un diamètre 0.58mm
- Un système de mesure du temps d'écoulement
- Un système de vidange et de rinçage des tubes viscosimétriques relié à une pompe à vide
- Un système informatisé qui prend en charge l'automatisation des opérations, l'acquisition des données et les calculs
- Un thermomètre à mercure 24-26 °C, précision 1/50 °C, qui sert de référence à la mesure de température dans le bain.

Préparation de l'échantillon

La mesure de l'indice de viscosité des polyamides est faite suivant la norme ISO 307: « Matières plastiques – Détermination de l'indice de viscosité des résines polyamides en solution diluée ».

Le principe de cette norme est basé sur la mesure des temps d'écoulement, à 25 °C, d'une solution de polyamide de titre pondéral 5 g/L dans de l'acide formique à 90%, et de son solvant pur.

Les solutions à analyser sont toutes préparées en double par dissolution de 0,25 g de polymère séché dans 50 mL d'acide formique à 90%.

L'appareil de mesure de l'indice de viscosité est vérifié chaque jour avec le passage d'un échantillon de polymère témoin. Ensuite, on passe en premier un « blanc » pour mesurer le temps d'écoulement du solvant pur, t_0 , puis celui des échantillons à analyser, t , en les doublant. Pour que la mesure soit prise, trois temps doivent être chronométrés dans une fourchette de 0,4%.

L'indice de viscosité retenu est obtenu par la moyenne des deux résultats pour le même polymère, l'écart entre les deux valeurs devant être inférieur à 1.

Si la pesée est réalisée au 1/10 mg et la mesure des temps au 1/10 s, l'erreur maximum sur la mesure de l'indice de viscosité est de 0,4%.

3.3 Analyse granulométrique par diffraction laser

La diffraction laser est une technique granulométrique permettant de déterminer les tailles de particules. Elle est basée sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension. Très rapide, fiable, et totalement automatisée, elle permet de mesurer des tailles de particules comprises entre 0,1 µm et quelques millimètres.

Principe de la méthode

Un échantillon représentatif, dispersé à une concentration adéquate dans un liquide ou un gaz adapté, passe à travers le faisceau d'une source lumineuse monochromatique, généralement un laser. L'intensité de la lumière diffusée par les particules à divers angles est mesurée par un détecteur multicanaux, et les valeurs numériques correspondantes sont traitées à l'aide d'un logiciel pour être ensuite analysées. Ces valeurs numériques sont ensuite transformées à l'aide d'un modèle optique approprié et suivant une procédure mathématique, de façon à répartir la proportion du volume total dans un nombre discret de catégories de tailles formant une distribution granulométrique volumétrique.

Les calculs de la distribution de tailles de particules sont basés sur les théories de Fraunhofer et de Mie. La théorie de Fraunhofer suppose que la lumière est totalement occultée par la particule or, lorsque la taille des particules se rapproche de la longueur d'onde, ou en est inférieure, l'onde lumineuse traverse la particule. La théorie de Mie traduit tous ces phénomènes pour des particules sphériques.

Dans le cas de particules supérieures à 1 µm, le principe de la mesure est basé sur la théorie de Fraunhofer qui démontre qu'une particule illuminée par un faisceau parallèle monochromatique génère une figure de diffraction à l'infini qui se superpose avec l'image géométrique de la source. Le phénomène est observé au foyer d'une lentille, dans le plan de Fourier, ce qui permet de ne considérer que les répartitions angulaires. Lorsque les particules sont disposées de façon aléatoire et suffisamment espacées, on considère que la figure de diffraction obtenue est formée de la somme des figures de diffraction élémentaire de chaque particule. La théorie de Fraunhofer considère que les particules sont sphériques.

L'intensité I_j diffractée par N_j particules de diamètre d_j est donnée par la formule suivante (équation mathématique de la tache d'Airy) :

$$I_j(\alpha) = A_j(d_j)V_j \left[\frac{J_1(kd_j \sin \alpha)}{kd_j \sin \alpha} \right]^2 \quad (2.15)$$

Avec α : Angle d'observation ramenée dans le plan focal de l'objectif

$A_j(d_j)$: Coefficient de proportionnalité dépendant du diamètre de la particule j

V_j : Volume occupé par les N_j particules

J_1 : Premier ordre de la fonction de Bessel

k : $2\pi \lambda^{-1}$

Lorsque l'on considère un échantillon de particules de différents diamètres, chaque particule diffracte selon la répartition $I_j V(\alpha)$, et si les particules sont suffisamment distantes, l'intensité totale de la figure de diffraction est donnée par la formule suivante :

$$I(\alpha) = \sum_{j=1}^N \frac{V_j}{V} I_j^V(\alpha) \quad (2.16)$$

Avec $I_j^V(\alpha)$: intensité diffractée par unité de volume dans la direction α par la particule de diamètre d_j

V: Somme des volumes occupés par chaque classe

L'intensité lumineuse $I(\alpha)$ est mesurée par les cellules de détection photométriques situées dans le plan focal. Les valeurs $I_j^V(\alpha)$ sont connues de façon théorique par la fonction de Bessel. En conséquence, la répartition granulométrique en volume est donc l'ensemble des p_j définis par :

$$p_j = \frac{V_j}{V} \quad (2.17)$$

Appareillage

Deux types de granulomètre ont été utilisés au cours de cette étude : le granulomètre Mastersizer 2000 de la société Malvern instruments, au CRTL, pour caractériser les poudres obtenues lors de la première campagne de synthèses et le granulomètre Mastersizer S également de la société Malvern instruments, au LSGC, pour caractériser les autres poudres.

Ces deux granulomètres sont composés d'un banc optique de mesure, de 2 préparateurs d'échantillons et d'un système informatique pour l'acquisition et le traitement des données.

Le granulomètre Mastersizer S est un modèle MAM 5005 avec un banc optique étendu permettant de caractériser des tailles de particules comprises entre 0,05 μm et 3,5 mm. La source lumineuse monochromatique est un laser HeNe avec une longueur d'onde de 632,8 nm. Les deux préparateurs d'échantillons disponibles sur ce modèle sont une unité de dispersion pour petit volume (entre 50 et 120 mL) et une unité de dispersion automatique pouvant fonctionner avec un volume d'un litre de dispersant. Cette seconde unité dispose d'un système interne réglable de circulation, d'agitation et d'ultrasons et propose un mode de nettoyage automatique. Elle peut être utilisée en mode manuel ou automatique avec un contrôle depuis l'ordinateur.

Préparation de l'échantillon

Une petite quantité de poudre est dispersée dans un peu d'eau distillée avec une goutte de tensioactif type teepol (composé principalement par du laurylsulfate de sodium). Puis, une partie de ce mélange est prélevée, avec une pipette pasteur, et introduite dans la cellule de dispersion. La quantité de mélange à introduire est à ajuster en fonction du taux d'obscurité auquel on souhaite travailler et qui dépend de la taille des particules. Dans le cadre de cette

étude, toutes les mesures par granulométrie laser ont été réalisées avec un taux d'obscurité compris entre 8 et 10%.

Lorsque que la quantité nécessaire de poudre est introduite dans la cellule de mesure, celle-ci est soumise à l'action des ultrasons et de l'agitation pendant une minute avant de lancer la première mesure. Deux acquisitions sont réalisées pendant 4 secondes avec un intervalle de deux secondes entre chaque acquisition.

3.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a permis, dans le cadre de cette étude, de visualiser la forme et l'aspect de surface des particules, d'évaluer la distribution de leurs tailles et de détecter les éventuelles coalescences dont elles auraient pu être le siège. Les distributions de tailles de particules observées sur les clichés de MEB peuvent permettre de valider les mesures de granulométrie par diffraction laser.

Principe de la méthode

La microscopie électronique à balayage (MEB), permet de décrire à travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électron-solide, tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques, distance entre atomes voisins, caractéristiques de polarisation et de relaxation des diélectriques.

L'image est formée par les électrons secondaires générés par l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon avec les électrons émis par un filament de tungstène.

Appareillage

Le microscope électronique à balayage est composé d'une enceinte à vide, d'une colonne optique, d'un ensemble de détecteurs et d'un dispositif porte échantillons.

Celui utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil JEOL T330A. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Tension d'accélération entre 0,5 kV à 30 kV,
- Résolution : 4,5 nm sous 30 kV à une distance de 8 mm,
- Vide : pression de 7.10^{-4} Pa,
- Détecteur à électrons secondaires,
- Filament en tungstène.

L'observation de la morphologie des différents échantillons implique que les échantillons de poudre de polyamide soient préalablement recouverts d'une fine couche d'alliage d'or et de palladium qui les rend conducteurs.

Préparation de l'échantillon

Pour pouvoir observer la poudre sans polluer l'enceinte à vide, les plots du porte échantillon sont recouverts avec de l'adhésif double face sur lequel on disperse une petite quantité de

poudre. A l'aide d'une « soufflette », on élimine le surplus de poudre qui n'est pas bien fixé sur l'adhésif.

Les plots porteurs de poudre sont ensuite métallisés sous vide pendant une dizaine de minutes puis disposés sur le porte échantillon en respectant bien la numérotation des plots (référence visible au MEB et permettant de repérer l'échantillon pendant l'observation).

3.5 Mesures des surfaces spécifiques par adsorption de gaz

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux. Il existe un grand nombre de méthodes directes ou indirectes permettant de la déterminer. Les méthodes les plus classiques sont celles basées sur l'adsorption de gaz ou de vapeur.

Principe de la méthode

Les méthodes fondées sur les phénomènes d'adsorption de gaz ou de vapeur consistent à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pressions relatives p/p_0 (p_0 pression de vapeur saturante et p pression d'équilibre du gaz ou de la vapeur), la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus : la courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption.

Plusieurs théories permettant d'obtenir la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption sont disponibles. La plus connue, et la plus couramment utilisée, est la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) qui prend en compte les domaines de l'isotherme dont les pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 correspondent à la formation de la première couche d'adsorption et à la formation plus ou moins partielle des couches suivantes.

Appareillage

L'appareil d'adsorption de gaz utilisé dans le cadre de cette étude est un modèle ASAP 2010 de la société Micromeritics. Il est composé de deux dispositifs de vide indépendants permettant de préparer deux échantillons et d'en analyser un troisième en même temps.

La station de dégazage des échantillons est équipée pour pouvoir préparer deux échantillons avec un contrôle précis de la température de chauffe. Le système de vide fonctionne avec des pompes à palettes pour le vide primaire et des pompes turbomoléculaires pour le vide secondaire ce qui permet de faire un très bon dégazage des échantillons.

Le montage permet de travailler avec deux types de gaz : l'azote (couramment utilisé) et l'argon pour les échantillons ayant une très petite surface spécifique. La détermination de l'isotherme d'adsorption est obtenue par une méthode volumétrique qui mesure les quantités de gaz disparues lors de l'adsorption.

L'appareil est presque entièrement automatisé et la commande, l'acquisition et le traitement des données se font à partir d'un ordinateur grâce à un logiciel développé par Micromeritics.

Préparation de l'échantillon

Pour que la mesure soit significative, il est nécessaire d'introduire dans l'ampoule d'analyse une quantité de poudre ayant une surface minimum d'un mètre carré. Pour déterminer la

quantité à introduire, on a fait l'hypothèse que la poudre était constituée de sphères dont le diamètre est le diamètre moyen obtenu par granulométrie laser et dont la densité est celle du PA 6,6 standard.

La poudre à analyser doit préférentiellement être séchée préalablement dans une étuve sous vide pour faciliter le dégazage. L'ampoule d'analyse en quartz est dégazée et pesée avant l'introduction de la quantité calculée de poudre. L'ampoule contenant l'échantillon est munie d'un fritté. Elle est mise en place sur le poste de dégazage avec l'enveloppe chauffante à 50°C et le vide primaire. Lorsque le vide primaire est suffisant, le vide secondaire est mis en route. Le dégazage dure environ 16 heures. Lorsqu'il est terminé, l'ampoule est pesée à nouveau pour pouvoir déterminer la masse d'échantillon dégazé. L'ampoule peut être mise en place sur le poste d'analyse avec un Dewar d'azote liquide. Une fois que l'analyse est programmée sur le logiciel, les mesures peuvent commencer. Pour ces analyses, la méthode de BET à 10 points a été utilisée. Elle permet d'augmenter la précision du calcul de la surface spécifique qui est donnée directement par le logiciel. Dix heures sont nécessaires pour obtenir les courbes d'adsorption et de désorption.

3.6 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique non destructive qui permet de caractériser les solides cristallisés. Dans le cadre de cette étude, elle a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des poudres de prépolymères de polyamide 6,6. Elle permet de connaître la cristallinité d'un échantillon sans avoir à faire subir de traitement thermique aux échantillons ce qui est très intéressant dans le cas des prépolymères qui peuvent évoluer lors d'une analyse telle que par exemple de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Principe de la méthode

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions de l'espace d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou par un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire par un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure de la matière. Le diffractogramme obtenu permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon et leurs proportions.

Appareillage

Le diffractomètre de rayons X utilisé au cours de cette étude est composé d'un générateur de rayons X INEL XRG 3000 (puissance maximale de 3000W) et d'un compteur courbe INEL CPS 180 dont le rayon de courbure est de 180mm et le domaine de détection angulaire de 110 degrés. La source de rayons X est une anode en cuivre produisant des rayons X de longueur d'ondes $\lambda=1,54\text{nm}$. L'installation dispose d'un porte échantillon transmission/réflexion ainsi que d'un porte échantillon pour capillaire.

Préparation de l'échantillon

Les analyses des poudres par diffraction RX ont été effectuées par transmission en utilisant le porte échantillon prévu à cet effet. La poudre est introduite entre deux feuilles de Milar (polyéthylène téréphtalate) qui est transparent aux RX dans le domaine de travail. Pour tous les échantillons, la mesure se fait dans un domaine d'angles en deux θ variant de $-47,014^\circ$ à $46,975^\circ$ avec un pas de $0,029^\circ$ et l'acquisition se fait pendant environ 8 heures (30000 coups).

Interprétation des résultats

L'interprétation du diffractogramme obtenu peut être faite: soit automatiquement soit manuellement. Dans le cas de cette étude, les diffractogrammes ont été traités manuellement à partir du logiciel PeakFit (version 4.11). La figure 2.4 présente le traitement du diffractogramme d'un échantillon de poudre de polyamide 6,6. On remarque la présence des deux principales phases cristallines du polyamide 6,6 : la phase α et la phase γ . Après avoir défini la ligne de base, on définit le pic caractéristique de la phase amorphe. Les autres pics sont également déconvolués sur la partie supérieure de la figure tandis que l'on peut vérifier l'exactitude de la déconvolution sur la partie inférieure (trait noir qui doit épouser parfaitement le diffractogramme dans la partie analysée). Le logiciel calcule et donne l'aire, l'amplitude, le centre et la largeur de tous les pics analysés. Pour obtenir le taux de cristallinité de la poudre analysée, il suffit de faire le rapport de la somme des aires des pics cristallins sur la somme totale des aires des pics (cristallins et amorphe).

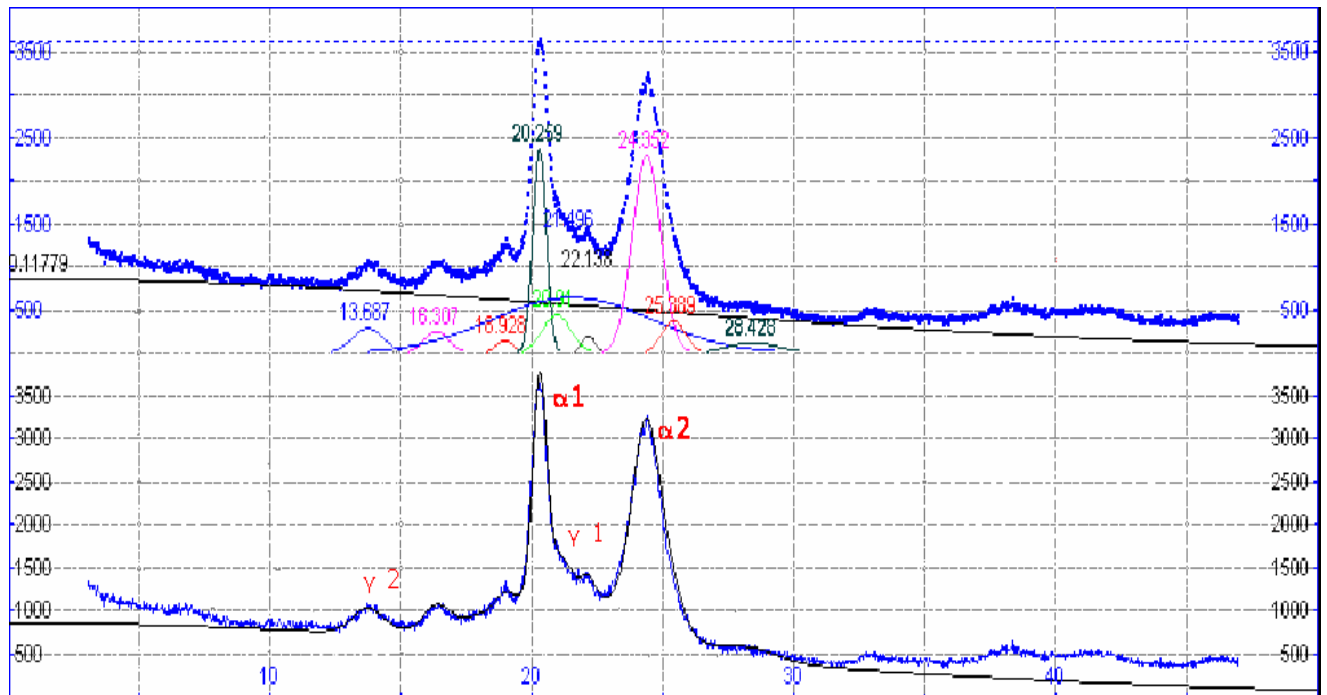


Figure 2.4 : Traitement d'un diffractogramme RX de poudre de polyamide 6,6 avec le logiciel PeakFit

3.7 Analyse Thermique Différentielle

Dans le cadre de cette étude, l'analyse thermique différentielle a été utilisée afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation des polyamides obtenus.

Principe de la méthode

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour maintenir les deux échantillons à la même température.

L'analyse enthalpique différentielle est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères. Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, en principe, le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. Ainsi, la différence de comportement, induite par les propriétés thermiques du polymère, permet de quantifier les températures caractéristiques du polymère. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, ces températures caractéristiques sont les températures de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation, de dégradation. Il est également possible de déterminer le taux de cristallinité à partir du thermogramme obtenu.

Appareillage

Les analyses thermiques ont été réalisées avec le dispositif DSC Pyris 1 (Perkin Elmer) à compensation de puissance.

L'équipement se compose :

- d'un calorimètre différentiel DSC Pyris 1 qui comporte deux fours.
Le premier contient une capsule vide qui sert de référence, le deuxième contient l'échantillon.
- d'un ordinateur PC pour piloter les mesures et traiter les données,
- d'une presse pour encapsuler les échantillons.

Pour étudier une transformation, le chauffage (ou le refroidissement) de l'échantillon peut être commandé par une rampe de température ou une consigne isotherme. La puissance électrique nécessaire pour maintenir le four « échantillon » à la même température que le four référence pendant la transition est enregistrée sous la forme d'un pic.

Préparation de l'échantillon

Une quantité de 5 à 10 mg de polymère préalablement séché est introduite dans une capsule qui est ensuite placée parallèlement à la capsule de référence dans le four du calorimètre. Un balayage d'azote est utilisé pendant l'analyse.

Le programme de chauffe utilisé pour réaliser les analyses du polyamide 6,6 est indiqué dans le tableau 2.6.

Etape n°	Programme de chauffe
1	Chauffage de 30 °C à 290 °C à 10 °C/min
2	Isotherme à 290 °C pendant 3 minutes
3	Refroidissement de 290 °C à 30 °C à 10 °C/min
4	Isotherme à 30 °C pendant 3 minutes
5	Chauffage de 30 °C à 290 °C à 10 °C/min
6	Isotherme à 290 °C pendant 3 minutes
7	Refroidissement de 290 °C à 30 °C à 10 °C/min

Tableau 2.6 : rampes de chauffe d'une analyse classique de polyamide 6,6 en DSC

CHAPITRE 3

Conception du pilote de polycondensation

INTRODUCTION	67
1 OBJECTIFS.....	67
1.1 <i>Polycondensation à l'état fondu.....</i>	<i>67</i>
1.2 <i>Polycondensation en milieu dispersé</i>	<i>67</i>
1.3 <i>Autres possibilités</i>	<i>68</i>
2 DESCRIPTION FONCTIONNELLE DE L'INSTALLATION.....	68
2.1 <i>Schéma de principe</i>	<i>68</i>
2.2 <i>Description et fonctions des unités principales du pilote</i>	<i>69</i>
3 CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT	71
3.1 <i>Réacteur R1</i>	<i>71</i>
3.2 <i>Réacteur R2</i>	<i>80</i>
3.3 <i>Chaudière et Circuits de fluide caloporteur</i>	<i>83</i>
3.4 <i>Acquisition et Commande.....</i>	<i>88</i>
4 RÉALISATION ET DÉMARRAGE DE L'INSTALLATION.....	90
4.1 <i>Contraintes et plan d'implantation</i>	<i>90</i>
4.2 <i>Réalisation.....</i>	<i>91</i>
4.3 <i>Démarrage</i>	<i>92</i>
5 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	93
CONCLUSIONS.....	93

INTRODUCTION

L'un des objectifs de cette étude était de concevoir et d'installer un pilote de laboratoire, composé de deux réacteurs en cascade et permettant de mettre en œuvre et de contrôler les procédés de synthèse de polyamides tant en milieu fondu et qu'en milieu dispersé. Ce pilote a été conçu à partir d'un cahier des charges établi sur la base des recommandations, des connaissances et de l'expérience du CRTL de Rhodia et du LSGC. Ce cahier des charges a été défini de façon à rendre l'installation la plus flexible possible eu égard à son utilisation potentielle dans le cadre de collaborations futures entre la société Rhodia Recherches et Technologies et le LSGC.

Dans un premier temps, ce chapitre présentera les objectifs ayant permis de rédiger le cahier des charges de l'installation. Une seconde partie sera consacrée à la description fonctionnelle de cette installation. Puis, dans une troisième partie, nous développerons la conception et le dimensionnement des différentes unités du pilote. Une dernière partie décrira enfin, les étapes de réalisation et de démarrage de l'installation.

1 OBJECTIFS

1.1 Polycondensation à l'état fondu

Comme nous avons pu le constater dans le premier chapitre, le procédé discontinu de polycondensation du sel N est conduit à des températures et pressions élevées. Au niveau industriel, il est classiquement effectué dans deux réacteurs en cascade : le premier permettant de concentrer la solution de sel N tandis que le deuxième sert à réaliser la polymérisation. Il est également possible que toutes les étapes du procédé soient réalisées dans un seul réacteur.

Dans le cadre de cette étude, le cahier des charges a été établi en se donnant pour premier objectif de pouvoir élaborer dans un seul réacteur un kilogramme de polyamide 6,6 en milieu fondu à chaque synthèse, celle-ci pouvant se dérouler entièrement dans un seul réacteur. Cela implique que la conception du réacteur doit prendre en compte les conditions critiques propres à cette synthèse: température (300 °C), pression (20 bars), agitation adaptée à une viscosité maximale de 150 Pa.s et transfert thermique suffisant et parfaitement contrôlé.

Pour donner à notre installation la plus grande flexibilité possible, ces contraintes ont été imposées aux deux réacteurs. Ceci devrait permettre par exemple, de réaliser la synthèse du PA 6,6 dans le deuxième réacteur qui pourra aussi servir pour préparer divers additifs à introduire lors de la polycondensation. Ces deux réacteurs auront donc une capacité de trois litres et pourront fonctionner de manière indépendante.

Pour les autres types de synthèses envisageables en milieu fondu telles que la polycondensation du caprolactame ou d'un mélange de monomères (caprolactame et sel N, par exemple), les contraintes en température, pression et viscosité sont de même nature voire un peu moins drastiques que pour le polyamide 6,6. L'élaboration de polyamide 6 ou de copolyamides 6/6,6 sera donc possible sur le pilote.

1.2 Polycondensation en milieu dispersé

Pour la polycondensation en phase dispersée, le procédé qui a servi de référence lors de l'établissement du cahier des charges est celui décrit à la fois dans la synthèse bibliographique

(polycondensation en milieu dispersé de monomères en solution [57]) et dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.2. Le dispositif expérimental nécessaire à la conduite de ce type de procédé doit comporter deux réacteurs en cascade, le premier servant à dissoudre les monomères dans le solvant de la phase dispersée (par exemple l'eau), tandis que le deuxième permet de réaliser la polycondensation, en suspension, dans une phase continue adaptée.

Dans le cadre des synthèses en phase dispersée « voie aqueuse », les conditions opératoires critiques du procédé en terme de température et pression sont les mêmes que pour le polyamide 6,6 à l'état fondu. Par contre, les contraintes sont différentes au niveau de l'agitation. En effet, dans ce cas, la viscosité du milieu est plus faible et un cisaillement important est nécessaire avec une vitesse d'agitation comprise entre 0 et 2000 tours par minute.

1.3 Autres possibilités

L'installation pilote doit pouvoir être utilisée pour d'autres études comme par exemple, la fonctionnalisation du polyamide 6,6 au cours d'une polycondensation à l'état fondu. Des essais de cette nature ont été effectués dans le cadre de cette étude (voir chapitre 4, paragraphe 3.3).

Les synthèses de deux polyamides différents peuvent également être conduites simultanément dans chacun des réacteurs dans le but d'élaborer un mélange de polymères à l'état fondu. De plus, les réacteurs pourraient être utilisés pour réaliser des postcondensations en milieu dispersé ainsi que des polymérisations anioniques ou radicalaires.

2 DESCRIPTION FONCTIONNELLE DE L'INSTALLATION

2.1 Schéma de principe

Le pilote, schématisé de manière globale dans la figure 3.1, est composé de 3 unités qui seront décrites dans le paragraphe suivant:

- le réacteur de dissolution (réacteur R2),
- le réacteur de polymérisation (réacteur R1),
- la chaudière et les circuits de fluide thermique.

Il comporte également un système de la conduite et d'acquisition des données.

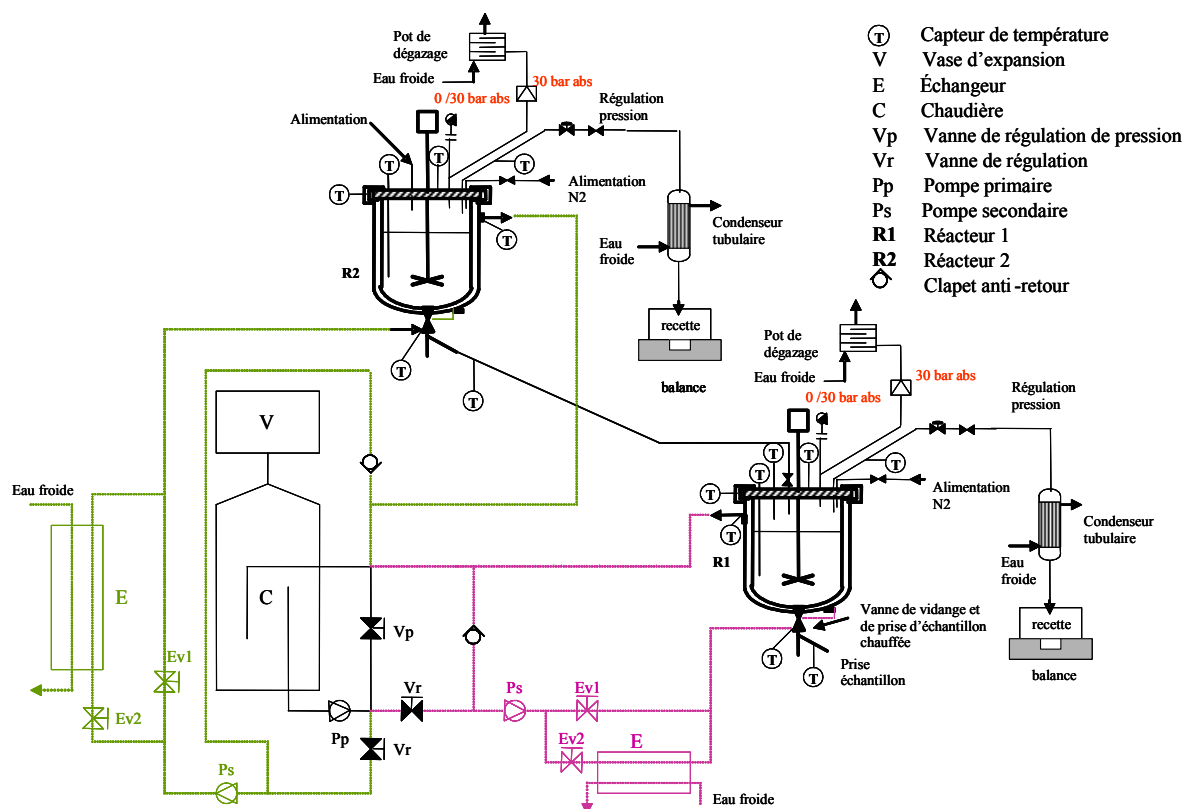


Figure 3.1 : Schéma global du pilote de polycondensation

2.2 Description et fonctions des unités principales du pilote

2.2.1 Réacteur de dissolution (R2)

Descriptif et caractéristiques:

- Cuve munie d'une double enveloppe en acier inoxydable 316 L
- Volume : 3 litres
- Température maximale de fonctionnement : 300 °C
- Pression maximale de fonctionnement : 30 bars et minimale : 0 bar absolu
- Chauffage de la double enveloppe par fluide caloporteur
- Chauffage de la bride, du couvercle et des piquages par des colliers et des cartouches électriques
- Agitation développant un couple de 75 Ncm
- Une chaîne de distillation comprenant : une vanne de distillation, un condenseur et une recette sur balance
- Balayage : N₂
- Vanne de fond munie d'une double enveloppe pour prise d'échantillons ou transfert vers le réacteur R1
- Une entrée pour la charge initiale des monomères/additifs, poudres/liquides.

Fonctions :

- Réservoir de monomères/additifs pour réacteur R1
- Réacteur de polymérisation (polycondensation/radicalaire/anionique).

2.2.2 Réacteur de polycondensation (R1)

Descriptif et caractéristiques :

- Cuve munie d'une double enveloppe en acier inoxydable 316 L
- Volume : 3 L
- Température maximale de fonctionnement : 300 °C
- Pression maximale de fonctionnement : 30 bars et minimale : 0 bar absolu
- Chauffage de la cuve et de la bride munies d'une double enveloppe, par fluide caloporteur
- Chauffage du couvercle et des piquages par des colliers et des cartouches électriques
- Agitation développant un couple de 8 Nm
- Une chaîne de distillation comprenant : une vanne de distillation, un condenseur et une recette sur balance
- Balayage : N₂
- Vanne de fond munie d'une double enveloppe pour prise d'échantillons
- Une entrée pour la charge à partir du réacteur R2 ou initiale des monomères/additifs, poudres/liquides.

Fonctions :

- Réacteur de polycondensation en milieu dispersé
- Réacteur de polycondensation en milieu fondu
- Réacteur de polymérisation (radicalaire/anionique).

2.2.3 Chaudière et circuits du fluide caloporteur

Descriptif :

- Puissance de chauffe installée : 21,6 kW (pouvant être augmentée jusqu'à 32,4 kW)
- Une boucle primaire de circulation
- Deux boucles secondaires alimentant les doubles enveloppes des réacteurs R1 et R2.

Fonction :

- Apporter la puissance nécessaire au chauffage des deux réacteurs R1 et R2.

2.2.4 Acquisition et Commande

Descriptif :

- Automate SIEMENS : régulation et commande
- PC : interface automate et acquisition données.

Fonction :

- Conduite automatique de l'installation et acquisition des données procédé.

3 CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT

3.1 Réacteur R1

3.1.1 Caractéristiques

Le réacteur R1 et quasiment tous ses équipements (agitation et instrumentation) ont été fournis par la société suisse Büchiglasuster. Il s'agit d'un modèle BEP 280 d'une capacité de 3 litres permettant de travailler sous une température et une pression maximales de service de 300 °C et 30 bars respectivement. Il a été spécialement adapté à nos besoins par l'équipementier. Sa fermeture et son étanchéité (au niveau cuve/couvercle) sont assurées par un ensemble de boulons/écrous et un joint en argent. La vanne de fond est un pointeau affleurant le fond de la cuve, sans zone morte. Elle permet d'effectuer les prises d'échantillons ainsi que la vidange du réacteur.

Géométrie

Les dimensions intérieures du réacteur de polycondensation ont été calculées à partir des contraintes imposées à la fois par la société Rhodia qui sont regroupées dans le tableau 3.1 et par l'équipementier.

Masse de PA 6,6 fabriqué	Volume Total Utile V_{TU}	V_{gaz}/V_{TU}	Hauteur totale PA 6,6 / Diamètre	Surface échange thermique PA 6,6	Puissance installée
(kg)	(L)	(L/L)	(mm/mm)	(m ² /kg)	(kW/kg)
1	3	≈ 0,3	0,9-1,2	0,04	15

Tableau 3.1 : Contraintes imposées par la société Rhodia

Parmi les diamètres disponibles pour le type de réacteur choisi, c'est la valeur de 115 mm qui a été retenue. Les autres dimensions ont été calculées en fonction de ce diamètre pour satisfaire les contraintes définies précédemment. Le fond du réacteur, semi elliptique de type GRC, permet d'avoir une zone non agitée minimale mais avec une pente suffisante pour faciliter la vidange du réacteur. Le tableau 3.2 présente les dimensions et les valeurs caractéristiques du réacteur de polycondensation dont le schéma global est donné dans la figure 3.2.

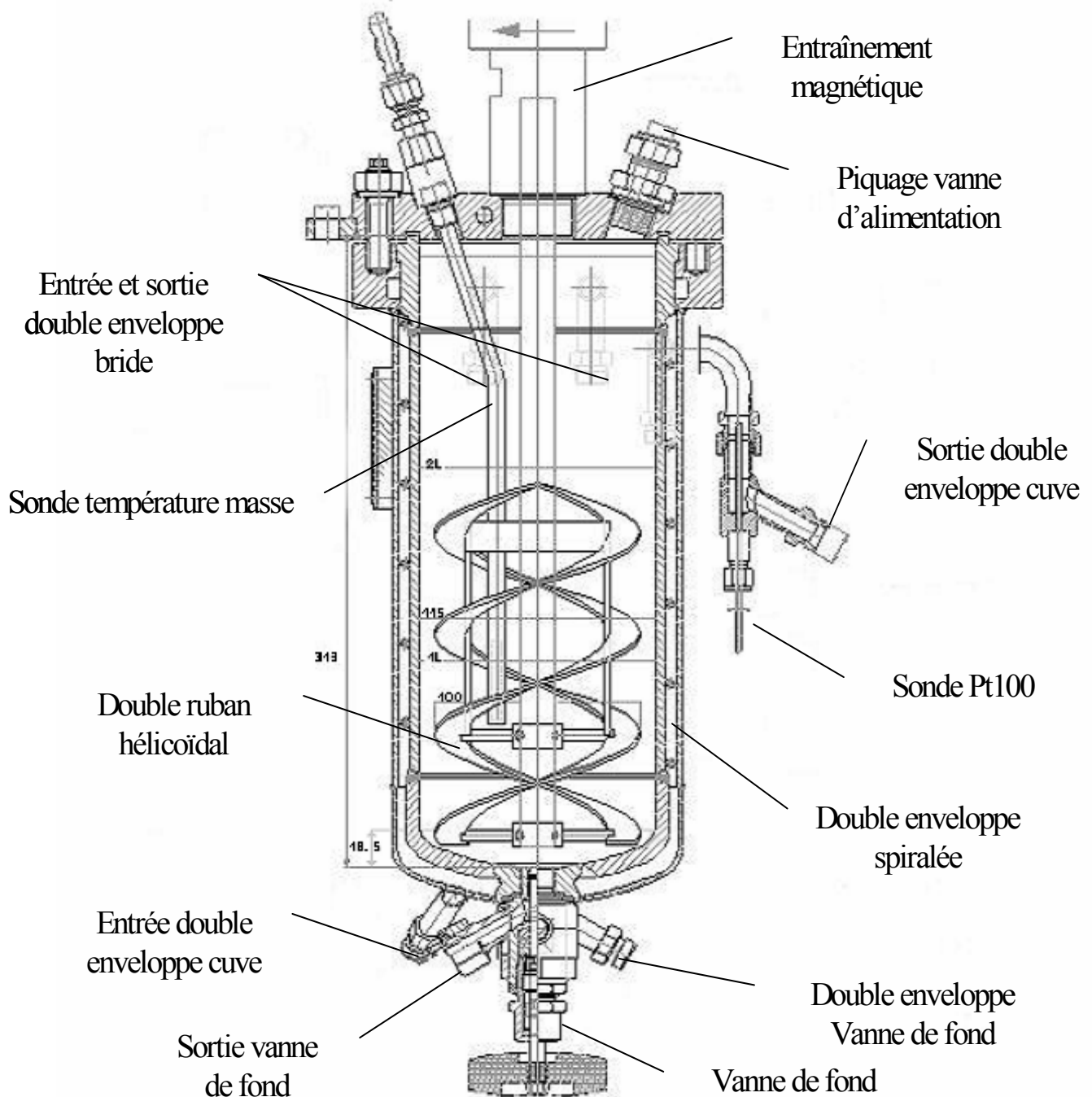


Figure 3.2 : Plan détaillé du réacteur R1, coupe verticale

Volumes	Total Cuve V_{TC}	Total mobile V_M	Total Utile V_{TU}	Total PA 6,6 V_{Tpa}	Total Sel N V_{Tsel}	Fond Cuve V_{FC}	V_{Tsel} / V_{TU}	V_{gaz} / V_{TU}	V_{FC} / V_{Tpa}	Masse de PA6,6 fabriqué
	(L)						(L/L)			(kg)
	3,2	0,2	3	1	2,229	0,15	0,74	0,26	0,15	1

Hauteurs	Total H_T	Total PA 6,6 H_L	Totale Sel N $H_{L'}$	Fond Cuve H_{FC}	H_{FC} / H_L	H_L / H_T	$H_{L'}$ / H_T	H_L / D_R	H_L-H_{FC} / D_R	Diamètre D_R
	(mm)				(mm/mm)					(mm)
	313	110	238	18,5	0,17	0,35	0,76	0,95	0,79	115

Surfaces échange thermique	Total DE PA 6,6 S_{DEpa}	DE cyl PA 6,6 S_C	DE Fond PA 6,6 S_F	S_F / S_{DEpa}	Massique
	(m ²)			(m ² /m ²)	(m ² /kg)
	0,043	0,033	0,01	0,23	0,043

Tableaux 3.2 : Dimensions et valeurs caractéristiques du réacteur de polycondensation

Matériaux

Le réacteur ainsi que toutes les pièces en contact avec le milieu réactionnel sont en acier inoxydable 316L et 316Ti.

L'acier inoxydable est un matériau de choix dans le domaine de l'industrie chimique car il allie une très bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques stables sur une gamme de températures allant des températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de degrés celsius. Les aciers inoxydables austénitiques, alliages fer-chrome-nickel, sont particulièrement reconnus pour leur excellente soudabilité opératoire et métallurgique ce qui facilite leur mise en oeuvre.

Les aciers inox 316L et 316Ti sont des aciers inoxydables austénitiques, alliages fer-chrome-nickel-molybdène, dont la composition et les références suivant les normes européennes sont respectivement X2CrNiMo17-12-2, 1,4404 et X6CrNiMo17-12-2, 1,4579.

Tous les joints d'étanchéité en contact direct avec le milieu sont en argent, matériau souple qui s'écrase facilement mais gardant de bonnes propriétés dans la gamme des températures utilisées, en particulier la résistance à la corrosion.

Chauffage

Le réacteur R1 est principalement chauffé par un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe. Comme il est indiqué sur le schéma du réacteur, la vanne de fond, la cuve et la bride du réacteur sont munis de doubles enveloppes qui sont reliées entre elles grâce à des flexibles calorifugés.

Le couvercle et les piquages sur celui-ci sont chauffés électriquement au moyen de cartouches chauffantes. Le couvercle contient trois cartouches chauffantes rondes d'une puissance de 350 W chacune et les piquages sont tracés avec trois cartouches chauffantes spiralées. Celles-ci ont été fournies chez Cétal et ont pour références : deux cartouches PD 2,2×4,2, 230 V, 350 W, ND 1000 et une PD 2,2×4,2, 230 V, 195 W, ND 1000.

3.1.2 Agitation

Le système complet d'agitation : moteur, agitation magnétique, mobiles, compte tours, couplemètre et boîtier de régulation ont été fournis par la société Büchiglasuster.

Mobile pour la polycondensation à l'état fondu

A la fin de la synthèse du polyamide 6,6 à l'état fondu, pendant l'étape dite de finition, la viscosité du milieu atteint une valeur d'environ 150 Pa.s. A ce moment de la polymérisation, il est important que le transfert thermique soit suffisamment efficace et homogène pour ne pas avoir soit des zones de surchauffe, sièges de dégradation du polymère, soit des zones plus froides pouvant provoquer la solidification et la cristallisation du polymère. L'agitation doit également permettre la diffusion de l'eau à travers le milieu sans incorporation de bulles gazeuses.

Les mobiles d'agitation préconisés dans le cas de milieu à fortes viscosités sont des mobiles de « volume », hélicoïdaux de type vis d'Archimède ou rubans. Ils permettent d'homogénéiser le fluide en l'accompagnant dans la totalité de son mouvement et créent un profil de vitesse, généralement en régime laminaire. Ces mobiles assurent le transfert thermique sur la double enveloppe en forçant la circulation du fluide sur la paroi. Les conditions d'usage courantes de ce type de mobile sont résumées dans le tableau 3.3 où D_A est le diamètre du mobile.

Mobile	Chicane	D_A/D_R	$\pi N D_A$ (m/s)	Re	μ (Pa.s)
Ruban hélicoïdal	aucune	0,9 - 0,98	< 2	< 20	> 50

Tableau 3.3 : Conditions d'usage courantes d'un ruban hélicoïdal

Pour pouvoir à la fois agiter le volume le plus important possible et mesurer la température de la matière (même en fin de polymérisation), il a fallu écarter la possibilité de mesurer la température au voisinage de la paroi. Le choix de la configuration du mobile s'est donc porté sur un double ruban hélicoïdal et une sonde de température, parallèle à l'axe de ce mobile et pouvant plonger dans un volume d'un litre.

Les dimensions caractéristiques d'un ruban hélicoïdal sont : D_A , son diamètre, h , sa hauteur, p , le pas d'un hélicoïde, q , la largeur d'une pale, n_p , le nombre de pales, n_a , le nombre de bras de fixation par pales, d_a , le diamètre des bras de fixation, d , le diamètre de l'arbre du mobile et c , la distance entre le ruban et la paroi du réacteur. D'après la littérature [86], le dimensionnement d'un ruban hélicoïdal doit satisfaire les corrélations suivantes :

$$n_p = 1, 2, 4 ; n_a = 3, 4, 5 ; 0,1 \leq d/D_A \leq 0,17 ; 0,803 \leq D_A/D_R \leq 0,98 ; 0,0334 \leq c/D_A \leq 0,01224 ; 0,5 \leq p/D_A \leq 2 ; 0,0838 \leq q/D_A \leq 0,223$$

Comme le montre le tableau 3.4, les dimensions du mobile conçu pour l'installation pilote satisfont bien les corrélations précédentes. Le seul écart provient du nombre de bras de fixation qui a dû être limité à deux à cause de la sonde de température matière. Toutefois, comme on peut l'observer sur la figure 3.2, le ruban a été renforcé sur toute sa hauteur par

deux tiges métalliques et un cerclage intérieur en haut du mobile. Ce dispositif permet de redonner au ruban la rigidité manquante à cause des bras de fixations supprimés.

D_A	h	p	q	n_p	n_a	d_a	d	c	d/D_A	D_A/D_R	c/D_A	p/D_A	q/D_A
(mm)						(mm)			(mm/mm)				
100	180	100	17,5	2	2	65	16	2,5	0,16	0,87	0,025	1	0,175

Tableau 3.4 : Dimensions caractéristiques du ruban hélicoïdal

Mobile pour la polycondensation milieu dispersé

Dans le cas de la polycondensation en phase dispersée, les deux phases liquides en présence dans le réacteur sont immiscibles. Il convient donc de réaliser une dispersion liquide-liquide qui doit être stable pendant toute la durée de la synthèse. Il faut, par ailleurs, que l'on puisse séparer assez facilement les deux phases une fois la synthèse finie. Le mobile doit donc présenter des caractéristiques de cisaillement importantes mais également de bonnes caractéristiques de circulation pour empêcher la coalescence des gouttelettes dispersées. Les mobiles les plus adaptés à ce type de dispersion sont les turbines, la plus connue étant la turbine disquée de Rushton. Pour éviter la formation de vortex, le réacteur peut être équipé de chicanes dont le nombre doit respecter la parité par rapport au nombre de pales de l'agitateur afin d'empêcher des mouvements de balancement du fluide.

Les conditions d'usage courantes de ce type de mobile sont résumées dans le tableau 3.5.

Mobile	Chicanes	D_A/D_R	$\pi N D_A$ (m/s)	Re	μ (Pa.s)
Turbine Rushton	Fortement recommandées	0,15 – 0,5	2,5 - 15	> 100	< 10

Tableau 3.5 : Conditions d'usage courantes d'une turbine de type Rushton

Le système d'agitation choisi est donc composé d'une turbine Rushton à 6 pales et de 4 contre-pales. Le tableau 3.6 présente les recommandations de la littérature sur le dimensionnement de ce système d'agitation pour des fluides de viscosités moyennes (1 à 10 Pa.s) ainsi que les dimensions de celui utilisé dans le réacteur R1. Les dimensions caractéristiques d'une turbine de type Rushton sont : D_A , son diamètre, h , sa hauteur, q , la largeur d'une pale, n_p , le nombre de pales et H_A , la hauteur de positionnement de l'agitateur. Dans le cas des contre-pales, les dimensions caractéristiques sont : w , la largeur de la chicane, e , l'espace existant entre la chicane et la paroi du réacteur et n_c , le nombre de chicanes.

Un mobile de fond de cuve a également été disposé dans le réacteur. Il s'agit d'une turbine à 4 pales inclinées à 45° permettant une bonne circulation du fluide dans le fond du réacteur et le maintien de l'homogénéité du mélange lors de la vidange du réacteur.

	Turbine Rushton									Contre-pales					
	n_p	D_A	h	q	H_A	D_A/D_R	H_A/H_{liq}	q/D_A	h/D_A	n_c	Angle / paroi	w	e	w/D_R	e/D_R
		(mm)				(mm/mm)					°	(mm)		(mm/mm)	
littérature	4-12					0,33-0,5	0,33	0,2	0,2		90			0,1	0,02
Réacteur R1	6	60	12,4	12,4	90	0,52	0,4	0,21	0,21	4	90	11	1,5	0,095	0,013

Tableau 3.6 : Dimensions caractéristiques du système d'agitation et recommandations de la littérature

Moteur et Agitation magnétique

Le procédé mis en œuvre dans le réacteur R1 demandant le plus de puissance et le plus grand couple d'agitation est la polycondensation du polyamide 6,6 à l'état fondu. C'est donc à partir des données de ce procédé que les calculs du dimensionnement du moteur et de la tête d'agitation magnétique ont été faits.

La corrélation de Rieger et coll. [87] permet de calculer le coefficient de forme de puissance en régime laminaire, C_{pL} , pour un ruban hélicoïdal satisfaisant les critères suivants :

$Re \leq 100$; $130 < C_{pL} < 1000$; $0,862 < h/D_A < 2,5$; $1,012 < D_R/D_A < 1,245$; $0,35 < p/D_A < 2,16$; $0,071 < q/D_A < 0,223$; $1 < n_p < 4$

$$C_{pL} = N_p \cdot Re = 108 \cdot n_p^{0,78} \cdot \left(\frac{h}{D_A}\right) \cdot \left(\frac{D_A}{D_R - D_A}\right)^{0,38} \cdot \left(\frac{p}{D_A}\right)^{-0,35} \cdot \left(\frac{q}{D_A}\right)^{0,2} \quad (3.1)$$

Le nombre de puissance N_p , permet de calculer la puissance dissipée, P , par un mobile et le couple nécessaire, C , donnés respectivement par les relations :

$$P = N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D_A^5 \quad (3.2)$$

$$C = \frac{P}{2 \cdot \pi \cdot N} \quad (3.3)$$

Si l'on considère la fin de la synthèse dans le cas du polyamide 6,6, les valeurs utiles pour le calcul sont les suivantes :

$\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$; $\mu = 150 \text{ Pa.s}$; $N = 40 \text{ trs/min}$;

Il vient alors **$Re = 0,049$; $C_{pL} = 484,4$; $N_p = 9885,7$; $P = 32,2 \text{ W}$ et $C = 7,7 \text{ N.m}$.**

Il est donc nécessaire d'utiliser un système d'agitation fournissant une puissance supérieure à 35 W et un couple de l'ordre de 8 N.m.

Le matériel fourni par l'équipementier pour l'agitation est composé pour la tourelle d'entraînement :

- d'un moteur électrique Siemens triphasé 230/400 V ; 0,42kW ; 50Hz ; réf. EEx e II T4,
- d'un variateur mécanique à billes avec réducteur Planetroll,
- d'un servomoteur et convertisseur permettant la mesure de la vitesse de rotation,
- et d'un système de mesure du couple de torsion (mesure entre 0 et 15 kg).

La vitesse d'agitation est transmise au mobile par une tête d'agitation magnétique, bmd 800, développant un couple de 8 N.m. La partie inférieure du corps de l'agitation magnétique en contact avec le couvercle du réacteur est munie d'une double enveloppe de refroidissement pour protéger les aimants dont la température maximale de fonctionnement est de 250 °C. Une sonde de mesure de l'effet Hall produit lors la rotation du mobile, montée sur l'arbre interne d'agitation, donne la valeur de la vitesse sous la forme d'impulsions. La régulation de la vitesse est effectuée grâce à un boîtier de régulation Bds sc 94.

Ce système permet de faire varier la vitesse de rotation entre 0 et 2400 trs/min et de la maintenir constante lors de la montée du couple. De plus, l'utilisation d'une tête d'agitation magnétique, complètement étanche et résistante à la pression, présente l'avantage de pouvoir désaccoupler l'arbre d'agitation du moteur dans le cas d'une augmentation trop importante du couple.

3.1.3 Distillation

La chaîne de distillation permet de contrôler la récupération de l'eau introduite dans le réacteur par la solution de sel N et celle produite par la réaction de polycondensation. Elle est composée d'une vanne de distillation qui permet de réguler la pression dans le réacteur, d'un condenseur et d'une recette sur balance qui permet le suivi en ligne de la masse d'eau distillée.

Vanne de distillation

La vanne dite « de distillation » doit pouvoir réguler précisément la pression entre 0 et 30 bars, plus particulièrement, dans notre cas, entre 0 et 20 bars et travailler jusqu'à 300 °C. Celle choisie pour remplir cette fonction est une vanne électropneumatique à ouverture commandée. Il s'agit d'une vanne Masoneilan (modèle Varipak 28-28130-16/78/8013) munie d'un actionneur de type pneumatique à ressort et membrane. Le corps de la vanne, en acier inoxydable 316L, est constitué d'un ensemble siège/pointeau ayant un coefficient de débit C_V de 0,6. Par sécurité, en cas de fuite de cette vanne, une vanne d'arrêt, de type pointeau, a été ajoutée à la suite de la vanne de distillation.

Condenseur

Celui-ci permet de refroidir les vapeurs d'eau en sortie du réacteur, de les condenser et de refroidir l'eau avant sa récupération dans l'eren. Le choix du condenseur et de ses dimensions a été fait par la société Rhodia. Il s'agit d'un condenseur vertical à tubes, déjà utilisé sur un de leurs réacteurs pilotes. La figure 3.3 et le tableau 3.7 présentent respectivement le schéma et les dimensions de ce condenseur.

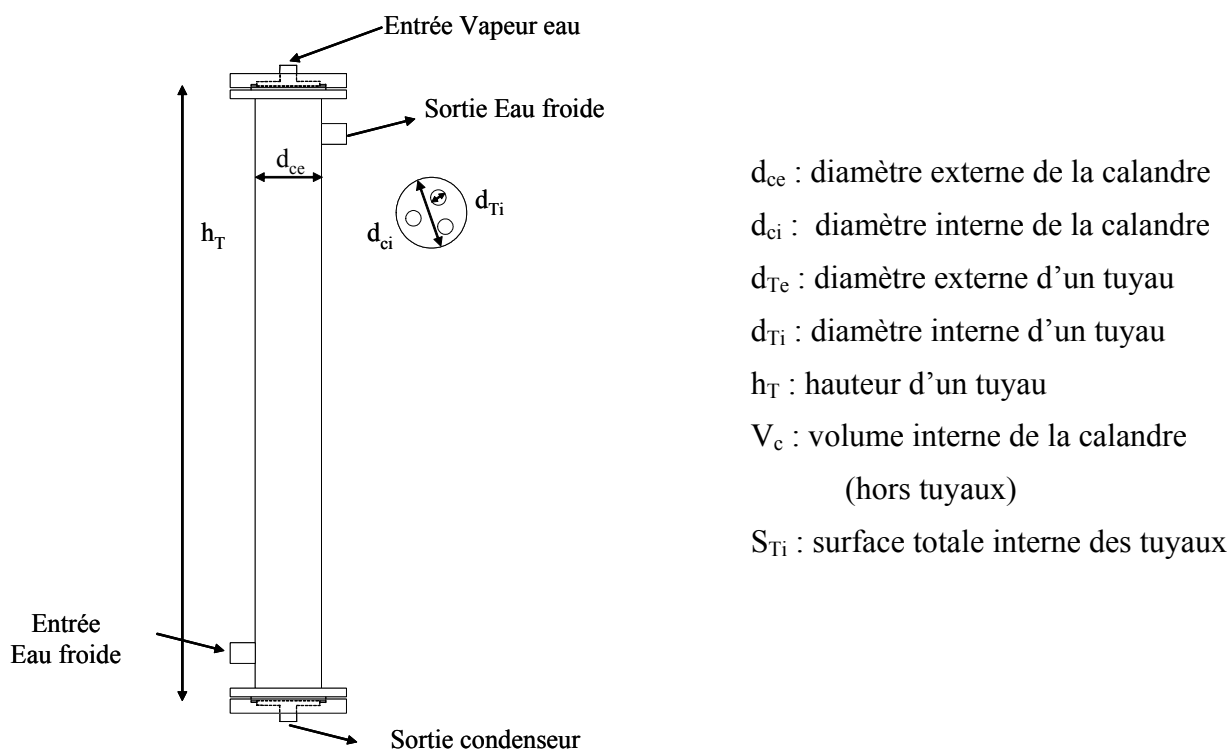


Figure 3.3 : Schéma condenseur

d_{ce}	d_{ci}	d_{Te}	d_{Ti}	h_T	V_c	S_{Ti}
(m)					(m ³)	(m ²)
0,64	0,6	0,016	0,014	0,60	0,17	0,08

Tableau 3.7 : Dimensions caractéristiques du condenseur

Balance et recette

L'eau condensée est collectée dans un erlen d'un litre gradué disposé sur une balance qui permet de mesurer en continu la masse d'eau distillée. Il s'agit d'une balance Ranger (3 kg) de Ohaus ayant une précision de mesure de 0,01 g. Elle est munie d'un port de communication RS232 qui est relié à l'ordinateur et rend possible l'acquisition en ligne de la pesée.

3.1.4 Sécurité

Par mesure de sécurité, en cas d'emballement de la réaction et d'une augmentation de la pression, le réacteur a été équipé d'un système d'évacuation composé d'une vanne de surpression tarée à 30 bars, d'un disque de rupture et d'un pot de dégazage.

Disque de rupture

Il s'agit d'un modèle type B12,5rn40-03L DN 6 en acier inoxydable 316, résistant au vide, avec une pression d'éclatement de 40 bars à 300 °C, fourni par la société Helyon. Il est monté dans un raccord 1/4" VCR. La vanne de surpression et le disque de rupture, disposés en parallèle sur un piquage du couvercle, sont reliés en sortie au pot de dégazage.

Pot de dégazage

Le pot de dégazage doit permettre de contenir le flux provenant du réacteur en cas d'éclatement du disque de rupture grâce à la présence d'eau et de chicanes à l'intérieur de celui-ci. Ce flux chaud et sous pression arrive par le bas du pot qui est ouvert sur sa partie supérieure et possède un robinet sur sa partie inférieure pour la vidange. Il a été dimensionné sur la base des données du réacteur pilote 7,5 L du CRTL.

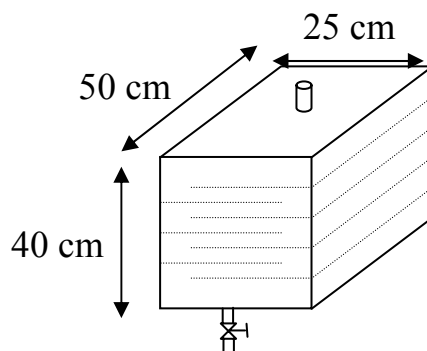


Figure 3.4 : Schéma du pot de dégazage

3.1.5 Instrumentation

Le couvercle est pourvu de 8 orifices dont l'occupation est présentée dans le tableau 3.8. Il est également pourvu dans son épaisseur de résistances électriques pour le chauffage et d'une sonde de température Pt100 1/8" NPT permettant de mesurer et de réguler sa température. L'entrée et la sortie de la double enveloppe du réacteur, respectivement l'entrée de la double enveloppe de la vanne de fond et la sortie de celle de la bride, sont également munies de sondes de température Pt100.

Taille orifice	Equipement
M36×1,5	Agitation magnétique bmd 800, Büchiglasuster
1/2" NPT	Vanne d'alimentation à boisseau sphérique inox, 1/2", SS-S63PS8, Swagelok
1/4" gaz	Vanne pointeau pour l'arrivée d'azote, 1/4" HP, DN 3, 350 bars, 350 °C, inox 316 Ti, n°46.20074.0000, Büchiglasuster
1/4" gaz	Y de dérivation avec une vanne de surpression 30 bars, DN 6, Büchiglasuster, et un disque de rupture, 40 bars à 300 °C, sortie vers pot de dégazage
1/4" gaz	Y de dérivation avec un manomètre 0-60 bars, SS-4-TA-7-4RG, Büchiglasuster, et un capteur transmetteur de pression piezo-résistif haute température à membrane affleurante, 40 bars, 300 °C, PAA-25HTC/8585-40, Keller
1/4" gaz	Sortie vers la vanne de distillation
1/4" gaz	Sonde température matière, pt100, Dm1/4"×250mm, protégée par un doigt de gant en inox
1/4" gaz	Sonde température ciel, pt100, Dm1/4"×50mm, protégée par un doigt de gant en inox

Tableau 3.8 : Equipement du couvercle, réacteur R1

3.2 Réacteur R2

3.2.1 Caractéristiques

Le réacteur R2 a été fabriqué par la société FIME, et complètement équipé au LSGC. Tout comme le réacteur R1, il s'agit d'un réacteur d'une capacité de 3 litres permettant de travailler sous une température et une pression maximales de service de 300 °C et 30 bars respectivement. Sa fermeture et son étanchéité (au niveau cuve/couvercle) sont assurées par un ensemble de boulons/écrous et un joint annulaire en acier inoxydable 316L. La vanne de fond, identique à celle de R1, permet de la même manière, la prise d'échantillons, la vidange du réacteur et la connexion avec le réacteur R1 grâce à la possibilité de fixer un tuyau de raccordement entre celle-ci et la vanne d'alimentation de R1.

Géométrie

Comme cela a été signalé précédemment, le réacteur R2 a les mêmes dimensions internes que R1, c'est-à-dire un diamètre de 115 mm et une hauteur de 313 mm. La géométrie du fond de cuve est identique, de type GRC. Seules les dimensions externes des deux réacteurs diffèrent du fait des différentes technologies utilisées pour leur fabrication. La figure 3.5 présente des vues en trois dimensions du réacteur R2 et de la vanne de fond.

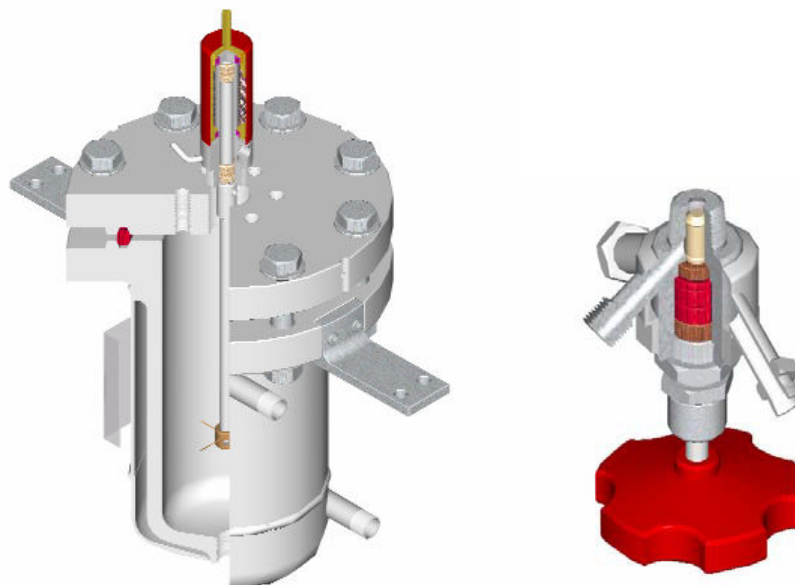


Figure 3.5 : Schémas en 3D du réacteur R2 et de la vanne de fond

Matériaux

Le réacteur ainsi que tous les éléments en contact avec le milieu réactionnel sont en acier inoxydable austénitique 316L. La visserie pour la fermeture cuve/couvercle est en acier inoxydable A2-70. L'étanchéité des piquages sur le couvercle est assurée par l'utilisation de ruban Téflon renforcé par de la poudre de nickel (PTFE tape super Ni 12 mm de la société Dyna-systems) qui résiste à la pression jusqu'à 300 bars et à une température de 1200 °C. Ce grade, de qualité alimentaire, possède une excellente résistance chimique.

Chauffage

Comme pour le réacteur R1, le chauffage du réacteur R2 et de sa vanne de fond se fait par le biais d'un fluide caloporteur circulant dans des doubles enveloppes qui sont reliées par des flexibles triplement isolés.

Par contre, la bride et le couvercle du réacteur ainsi que les piquages sur celui-ci sont chauffés électriquement. Le couvercle est pourvu dans son épaisseur de 4 cartouches chauffantes de type HC/M/E, D6,5×60, 250 W, 230 V de chez Cétal. La bride est entourée par un collier chauffant en céramique de type KPR, D280×80, 3000 W, 230 V, protégé et calorifugé par une isolation pour collier chauffant de chez Cétal. Les piquages sont tracés par deux cartouches chauffantes spiralées de références : PD 2,2×4,2, 230 V, 195 W, ND 1000 et PD 2,2 ×4,2, 230 V, 400 W, ND 1000 de chez Cétal également.

3.2.2 Agitation

Le réacteur R2 a été conçu pour servir principalement de réacteur de dissolution et d'évaporateur. Le dispositif d'agitation a donc été prévu à cet effet, sachant qu'il est toutefois possible de remplacer le mobile de dissolution par un double ruban hélicoïdal si le réacteur doit être utilisé pour réaliser des polycondensations à l'état fondu.

Mobile de dissolution

Dans la littérature relative aux opérations mécaniques de mélange-agitation, la dissolution est une opération comprenant les actions de mise en suspension de solide et de transferts de matière, ces derniers pouvant être limitants. Il convient en effet de favoriser le transfert de matière afin de diminuer le temps nécessaire à la dissolution et bien homogénéiser le milieu. Ceci peut être réalisé grâce à un mobile de type turbine à pales inclinées permettant un bon pompage, un cisaillement et une turbulence moyens. Les conditions d'usage courantes de ce type de mobile sont résumées dans le tableau 3.9.

Mobile	Chicanes	D_A/D_R	$\pi N D_A$ (m/s)	Re	μ (Pa.s)
Turbine à pales inclinées	Pas nécessaires	0,2 – 0,5	2-6	> 1000	< 10

Tableau 3.9 : Conditions d'usage courantes d'une turbine à pales inclinées

Le tableau 3.10 présente les recommandations de la littérature sur le dimensionnement de ce type de turbine ainsi que les dimensions de celle utilisée dans le réacteur R2.

	Turbine à pales inclinées							
	n_p	D_A	h	H_A	Inclinaison	D_A/D_R	H_A/D_R	h/D_A
		(mm)			°	(mm/mm)		
littérature	2-10				45	0,33	0,3	0,125
Réacteur R2	4	40	15	35	45	0,35	0,3	0,13

Tableau 3.10 : Dimensions caractéristiques de la turbine à pales inclinées et recommandations de la littérature

Moteur et agitation magnétique

Sachant que le nombre de puissance, N_p , d'une turbine à 4 pales inclinées est de l'ordre de 0,6, l'application des équations 3.2 et 3.3 avec $\rho=1081 \text{ kg/m}^3$ et $N=300 \text{ trs/min}$ donne une valeur de la puissance dissipée voisine de 10^{-2} W et un couple de $3 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}$.

Le moteur choisi est un modèle Ika Eurostar Power control-visc avec une puissance absorbée de 130 W. Sa vitesse varie entre 50 et 2000 trs/min avec un couple développé de 0,6 Nm. Il mesure la vitesse et le couple et peut être piloté par un automate grâce à son interface RS232. La vitesse de rotation est transmise à l'arbre d'agitation par une tête d'agitation magnétique Bmd 075 développant un couple de 0,75 N.m. Tout comme celle de R1, sa partie inférieure, en contact avec le couvercle, est munie d'une double enveloppe de refroidissement protégeant les aimants d'une température excessive.

3.2.3 Distillation

La chaîne de distillation du réacteur R2 est identique à celle du réacteur R1 (cf paragraphe 3.13).

3.2.4 Sécurité

Par mesure de sécurité, en cas d'emballlement de la réaction et d'une augmentation de la pression, le réacteur a été équipé d'un système d'évacuation composé d'une soupape de sûreté à échappement canalisé, tarée à 30 bars et reliée à un pot de dégazage. La soupape en acier inoxydable 316 fonctionne automatiquement si la pression dépasse 30 bars et se referme lorsque les conditions de pression sont redevenues normales. Celle-ci a été livrée plombée.

3.2.5 Instrumentation

Le couvercle du réacteur R2 est pourvu de 7 orifices dont l'occupation est présentée dans le tableau 3.11. Il est également pourvu dans son épaisseur de résistances électriques pour le chauffage et d'une sonde de température Pt100 4 fils de classe A en inox de 3 mm de diamètre permettant de mesurer et de réguler sa température. L'entrée et la sortie de la double enveloppe du réacteur, respectivement l'entrée de la double enveloppe de la vanne de fond et la sortie de celle du réacteur, sont également munies de sondes de température Pt100.

Taille orifice	Equipement
M36×1,5	Agitation magnétique bmd 075, Büchiglasuster
1/2" NPT	Vanne d'alimentation à boisseau sphérique inox, 1/2", SS-S63PS8, Swagelok
1/4" gaz	Vanne pointeau pour l'arrivée d'azote, 1/4" HP, DN 3, 350 bars, 350 °C, inox 316 Ti, n°46.20074.0000, Büchiglasuster
1/4" gaz	Y de dérivation avec une soupape de sûreté tarée à 30 bars à 300 °C dont la sortie est connectée à un pot de dégazage et un capteur transmetteur de pression piezo-résistif haute température à membrane affleurante, 50 bars, 300 °C, PAA-25HTC/8585-50, Keller
1/4" gaz	Sortie vers la vanne de distillation
1/4" gaz	Sonde température matière, pt100 4 fils classe A en inox, diam 3 mm, long 300 mm, Prosensor
1/4" gaz	Sonde température ciel, pt100, 4 fils classe A en inox, diam 3 mm, long 50 mm, Prosensor

Tableau 3.11 : Equipement du couvercle, réacteur R2

3.3 Chaudière et Circuits de fluide caloporteur

Les plans de fonctionnement des circuits de fluide caloporteur ainsi que la chaudière ont été fournis par la société Parmilleux.

3.3.1 Chaudière

Puissance de chauffe

La chaudière doit permettre de fournir l'énergie thermique nécessaire au chauffage des deux réacteurs. Comme cela a été mentionné précédemment, pour synthétiser un kilogramme de polyamide 6,6, la puissance nécessaire est de 15 kW. Sachant qu'il n'était pas prévu dans le cadre de cette étude d'utiliser simultanément les deux réacteurs pour fabriquer du PA 6,6, nous avons choisi un thermostat d'une puissance de 21,6 kW. Toutefois, en prévision de l'utilisation simultanée des deux réacteurs, la chaudière a été équipée d'une connexion permettant d'ajouter une résistance supplémentaire qui permettrait de fournir une puissance égale à 32,4 kW.

Caractéristiques

Le modèle choisi est un poste stabilisateur à circulation d'huile de type XH 20 r 14 M3 de la société Parmilleux dont la température de chauffe maximale est de 350 °C. La figure 3.6 présente le schéma de principe du thermostat.

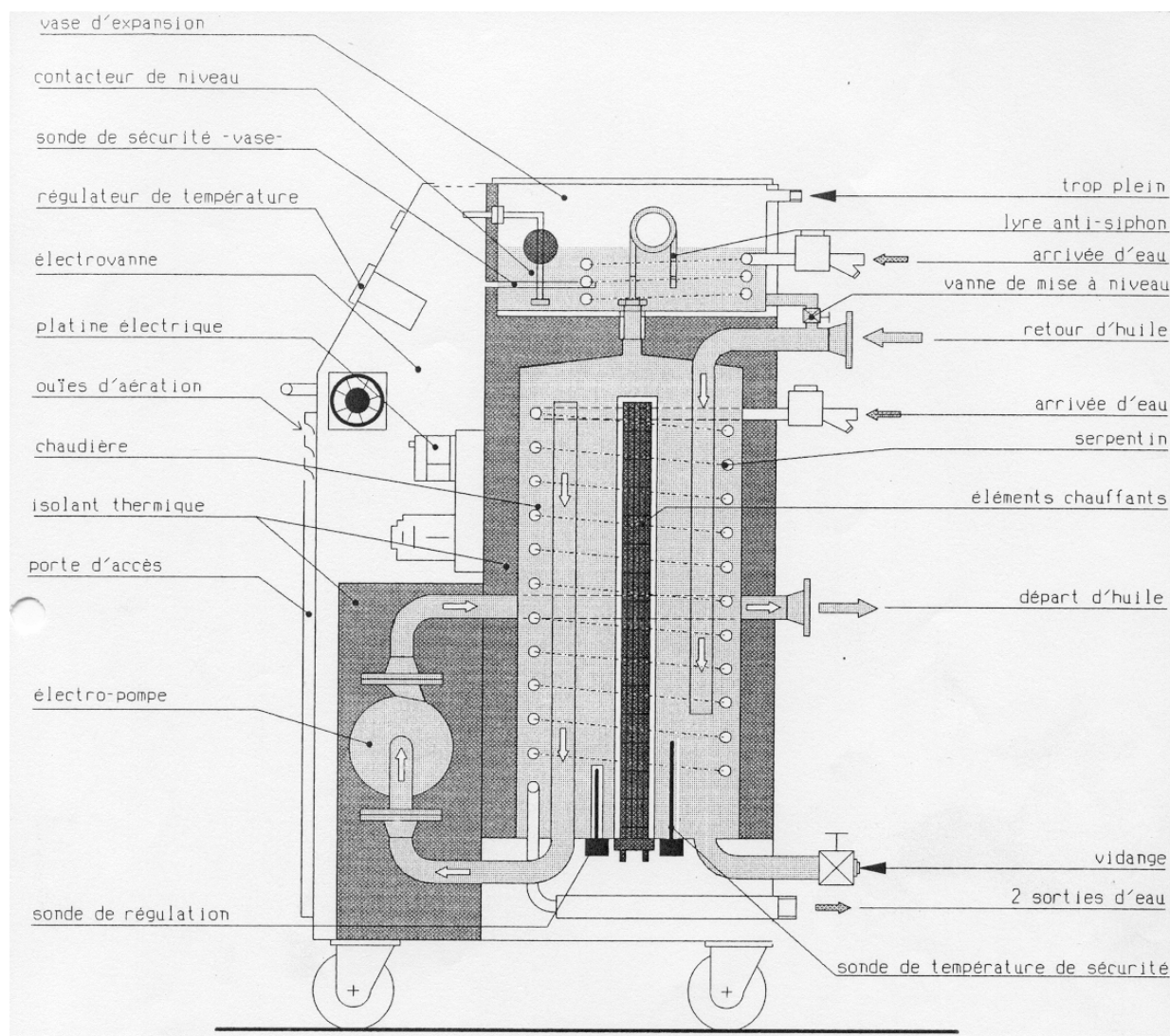


Figure 3.6 : Schéma de principe du régulateur XH 20 r 14 M3/ 350 °C

La cuve principale de la chaudière d'une capacité de 47 litres, comporte 6 éléments de chauffe de 3,6 kW, un serpentin en acier inoxydable pour le refroidissement par circulation d'eau et une sonde de régulation de la température. Celle-ci est connectée à un vase d'expansion de 56 litres muni d'un contrôleur de niveau, d'une sonde de température et d'un serpentin en acier inoxydable pour le refroidissement. Le trop plein du vase d'expansion et la vanne de vidange de la chaudière sont raccordés à la tuyauterie d'évacuation du fluide caloporteur qui débouche dans une cuve de récupération au sous-sol du bâtiment. Par sécurité, en cas de surchauffe de l'huile ou d'incendie, une vanne pneumatique munie d'un fusible thermique taré à 400 °C a été placée en parallèle de la vanne manuelle de vidange pour pouvoir évacuer tout le fluide caloporteur par déclenchement de l'ouverture de la vanne (coupure d'air comprimé ou fusible thermique). La régulation de la température de la chaudière est effectuée par un régulateur à microprocesseur de type PKC (Eroelectronic). Un second régulateur permet de maintenir la température du fluide dans le vase d'expansion à 90 °C.

Fluide caloporteur

Il s'agit de l'huile synthétique Therminol 66 produite par la société Solutia et recommandée par la société Parmilleux. Ce fluide caloporteur, à base de terphényles hydrogénés, peut être utilisé jusqu'à 345 °C. Sa très faible viscosité permet son pompage dès les basses températures (-3 °C). Il est très stable dans le temps (ce qui permet de l'utiliser pendant plusieurs années) et forme très peu de composés à bas ou à hauts points d'ébullition qui risqueraient d'encrasser les tuyauteries.

3.3.2 Boucle primaire

Fonctionnement

C'est la boucle de circulation principale du fluide caloporteur. Elle est connectée directement sur l'entrée et la sortie de la chaudière (C). Elle est composée d'une pompe primaire, Pp, d'une vanne de perte de charges (Vp) et des deux vannes de régulation des boucles secondaires (Vr). Elle permet d'alimenter les deux boucles secondaires ou de faire circuler le fluide en circuit fermé lors de la montée en température de la chaudière. La figure 3.7 présente le schéma de principe de cette boucle.

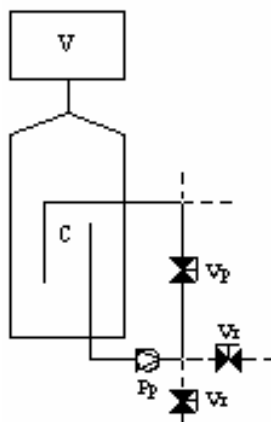


Figure 3.7 : Schéma de principe de la boucle primaire

Equipements

La pompe centrifuge de circulation de la boucle est celle de la chaudière dont la puissance, le débit et la vitesse sont respectivement égaux à 2,2 kW, 7 m³/h, 2900 trs/min.

Les trois vannes (régulation et perte de charges) de la boucle primaire sont identiques. Il s'agit de vannes électropneumatiques à ouverture commandée Camflex II, 35-35202/78/8013, DN 40 avec un actionneur de type pneumatique à membrane déroulante de chez Masoneilan. Les corps de vanne, en acier au carbone, sont constitués d'un globe à obturateur rotatif ayant un coefficient de débit C_V maximum de 30 réglable par changement de position de la came de l'actionneur. Elles sont montées entre des brides plates avec des joints spiralés normalisés de diamètre DN40.

La tuyauterie de la boucle primaire a été réalisée en acier inoxydable 316L de diamètre 1". Comme cet acier a un coefficient de dilatation assez important, des manchons de dilatation ont été soudés sur toutes les branches du circuit afin d'absorber les contraintes dues aux différences thermiques et de ne pas forcer sur les brides et les raccords.

3.3.3 Boucles secondaires

Fonctionnement

Les boucles secondaires alimentent les doubles enveloppes de chacun des réacteurs et fonctionnent de manière indépendante. Elles sont composées d'une vanne de régulation d'entrée de boucle (V_r), d'un clapet anti-retour, d'une pompe secondaire (P_s), de deux électrovannes (E_v), d'un échangeur (E) et de sondes de températures (T). Une boucle secondaire peut fonctionner en circuit ouvert lorsque la vanne d'entrée de boucle est ouverte ou en circuit fermé grâce à sa pompe et au clapet anti-retour. Les électrovannes permettent de chauffer ou de refroidir la double enveloppe du réacteur en faisant passer le fluide caloporteur soit directement, soit dans un échangeur. L'ouverture de la vanne de régulation est commandée par un régulateur en fonction de la température souhaitée à l'entrée de la double enveloppe du réacteur. La figure 3.7 présente le schéma de principe d'une des deux boucles secondaires qui sont identiques.

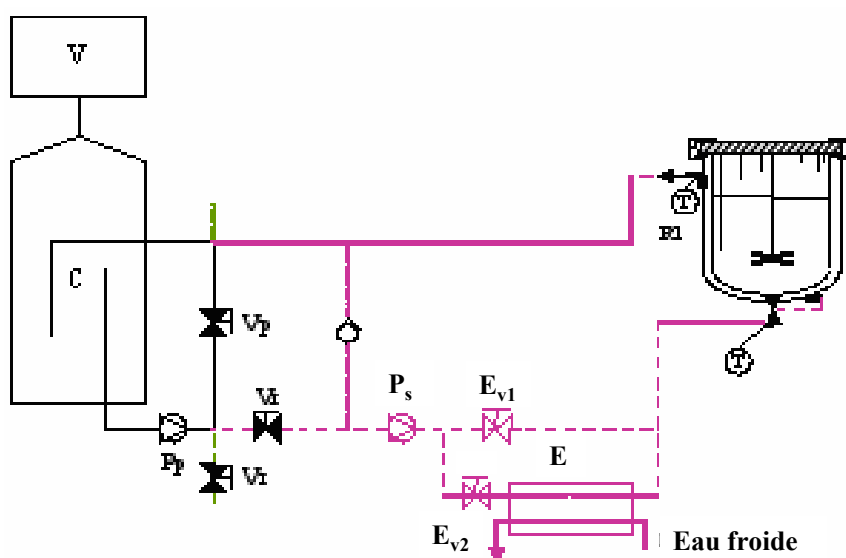


Figure 3.7 : Schéma de principe d'une boucle secondaire

Equipements

Les pompes centrifuges de circulation des boucles secondaires sont des pompes KSB, Etalyne SY 040-200/054 SY8 d'une puissance de 0,55 kW, un débit de 3 m³/h et une vitesse de rotation du moteur de 1450 rpm.

Les électrovannes de régulation sont électropneumatiques à ouverture commandée Camflex II, 35-35202/78/8013, DN 25 avec un actionneur de type pneumatique à membrane déroulante de chez Masoneilan. Les corps de vanne, en acier au carbone, sont constitués d'un globe à obturateur rotatif ayant un coefficient de débit C_V maximum de 14. Les pompes et les vannes sont montées entre des brides plates avec des joints spiralés normalisés de diamètre DN25.

Les tuyauteries des boucles secondaires ont été réalisées en acier inoxydable 316L de diamètre 1/2" (DN25) et, de même que pour la boucle primaire, des manchons de dilatations ont été disposés sur toutes les branches du circuit de fluide.

L'échangeur utilisé pour refroidir le fluide caloporteur est de type serpentin dans une double enveloppe. Il est semblable à celui utilisé sur le pilote 7,5 L du CRTL. La figure 3.8 et le tableau 3.12 présentent respectivement le schéma et les dimensions de l'échangeur.

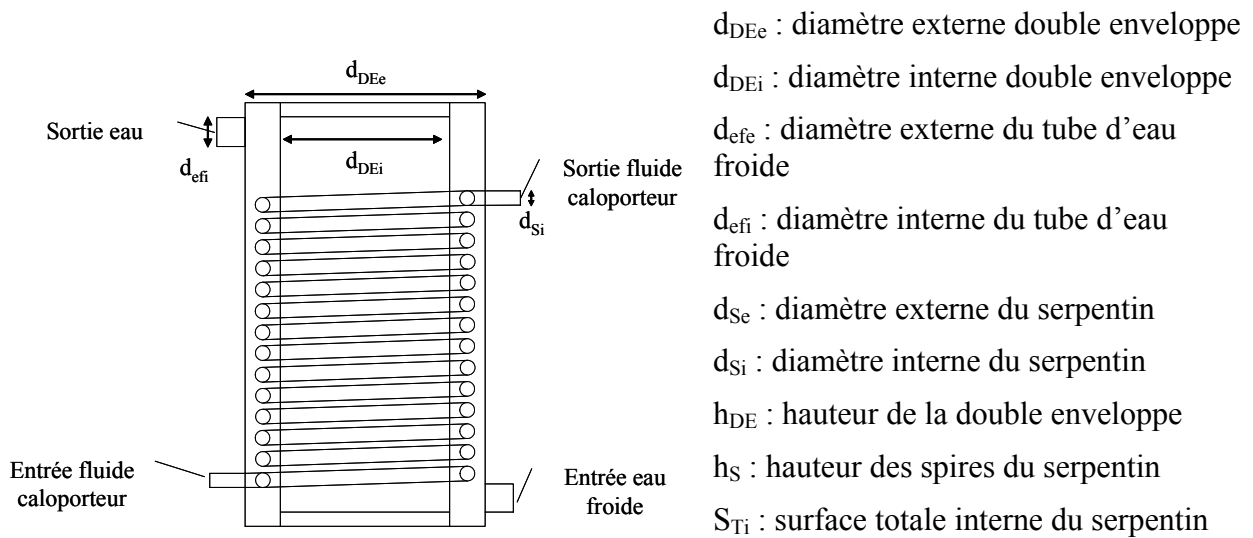


Figure 3.8: Schéma de l'échangeur

D_{DEe}	D_{DEi}	d_{efe}	d_{eff}	d_{Se}	d_{Si}	h_{DE}	h_s	S_{Ti}
(mm)								(m ²)
273	193	25	23	16	14	480	269	0,45

Tableau 3.12: Dimensions de l'échangeur

3.4 Acquisition et Commande

Toutes les opérations de commande, régulation et acquisition sont effectuées par un ensemble automate/ordinateur.

3.4.1 Commande et Régulation

Ces opérations sont principalement réalisées par un automate Siemens S7 314C-2PtP dont la composition est donnée dans le tableau 3.13.

Tous les capteurs de température et de pression, les vannes électropneumatiques, les moteurs d'agitation et les relais statiques du chauffage électrique sont reliés à l'automate. Les seuls éléments du pilote qui n'y sont pas connectés sont les deux balances et la chaudière. Pour des raisons pratiques, le protocole de communication des balances étant incompatible avec celui de l'automate, elles ont été connectées sur l'ordinateur. Par contre, la chaudière ayant son propre régulateur et la température de chauffe du fluide caloporteur n'étant pas modifiée au cours des synthèses, il n'a pas été nécessaire de la relier à l'automate.

Celui-ci gère l'acquisition de l'ensemble des données du procédé (températures, pressions, vitesses d'agitation et couples), régule les ouvertures des vannes électropneumatiques et le chauffage électrique, envoie les consignes aux systèmes d'agitation et communique avec l'ordinateur.

La programmation de l'automate a été réalisée à partir de l'ordinateur grâce à un logiciel développé par Siemens, Simatic V5.1. Le programme qui permet de faire fonctionner l'automate se nomme Step 7.

Fonction bloc	Qté	description	Référence
Unité centrale	1	CPU 314C-2 PtP 24VDC 48Ko 24 entrées TOR / 16 sorties TOR 4 entrées analogiques 0-10V, 0/4...20mA 2 sorties analogiques 0-10V, 0/4...20mA 1×RS232	314-6BF00-0AB0
Mémoire	1	MMC 64Ko	953-8LF00-0AA0
Alimentation	1	Alimentation mono 120/230VAC	307-1BA00-0AA0
Coupleurs	1	CP 340 RS232C	340-1AH01-0AE0
	2	CP 341 RS232C	341-1AH01-0AE0
Modules d'entrées analogiques	2	SM 331 AI 8×RTD	331-7PF00-0AB0
Modules de sorties analogiques	1	SM 332 AO 8×12bit	332-5HF00-0AB0
	1	SM 332 AO 4×12bit	332-5HD01-0AB0
Rail S7	1	Rail de montage 480 mm	392-1AJ00-0AA0

Tableau 3.13 : Composition de l'automate Siemens S7 314C-2PtP

Le programme développé au cours de cette étude est articulé autour de blocs opérationnels et de blocs fonctionnels. Le squelette du programme est le bloc opérationnel OB1 qui réalise cycliquement toutes ses tâches. Son temps de cycle n'est pas défini afin de ne pas le tronquer (dans le cas où une tâche prendrait plus de temps que prévu). Les opérations réalisées par ce

bloc sont : les mises à l'échelle des capteurs de températures, pressions, couple, les transferts des paramètres PID et les changements de sonde de température de référence pour le choix de la régulation masse ou fluide caloporteur, la communication aller-retour avec les systèmes d'agitation et l'ordinateur. Il gère également la signalisation en façade de l'automate par le biais de petites lumières, du mode manuel ou automatique des réacteurs, vannes de distillation et du passage en régulation masse sur les deux réacteurs. Parallèlement à ce bloc, un autre bloc opérationnel, OB35, gère toutes les opérations de régulation avec un temps de cycle défini et certaines autres opérations nécessitant d'être effectuées à des intervalles de temps fixe telles que le calcul de la vitesse d'agitation du réacteur R1 (moyenne du nombre d'impulsions par minute). Les blocs fonctionnels auxquels font appel les blocs opérationnels comprennent tous les régulateurs, les fonctions de protocoles de communication avec les systèmes d'agitation et les blocs de stockage des données reçues et à envoyer.

3.4.2 Interface et Acquisition

Ces opérations sont réalisées par l'ordinateur, plus particulièrement par un exécutable développé avec le logiciel Testpoint. Il s'agit d'un logiciel, principalement utilisé pour la création de tests personnalisés, le paramétrage des mesures et l'acquisition de données, qui dispose de fonctionnalités pour la commande d'éléments externes, la création d'interfaces utilisateur, le traitement et l'affichage des données, la création de fichiers d'acquisition et l'échange d'informations avec d'autres programmes sous Windows.

Dans le cadre de cette étude, l'exécutable créé avec Testpoint a plusieurs fonctions. En effet, il sert, pour l'opérateur, d'interface avec l'automate et permet de connaître à tout moment les valeurs des données du procédé pour chacun des réacteurs (fenêtres valeurs et graphe). C'est lui qui gère les fichiers des rampes et calcule à intervalle de temps régulier les consignes de températures et de pressions qui sont communiquées à l'automate. Il permet à l'opérateur de travailler sur les deux réacteurs soit en mode manuel, soit en mode automatique. Le mode manuel autorise l'opérateur à avoir accès à la commande de toutes les vannes électropneumatiques mais ne permet pas de travailler avec une régulation des températures et des pressions. En revanche, en mode automatique, les ouvertures de vannes sont commandées par l'automate et son système de régulation. Il est alors possible de travailler avec des rampes créées à l'avance et de lancer des actions grâce à des boutons disponibles sur l'interface telles que le cycle de purges à l'azote, le passage en régulation masse, une pause des rampes, la décompression... Enfin, l'exécutable propose la création de fichiers de sauvegarde des données du procédé. La figure 3.9 présente l'interface Testpoint du réacteur R1.

L'utilisation de ce type de logiciel présente l'avantage de pouvoir créer des exécutables simples d'utilisation pour l'opérateur (il n'est pas nécessaire d'entrer dans le programme, ni de savoir programmer), flexibles et adaptables suivants les besoins de l'opérateur.

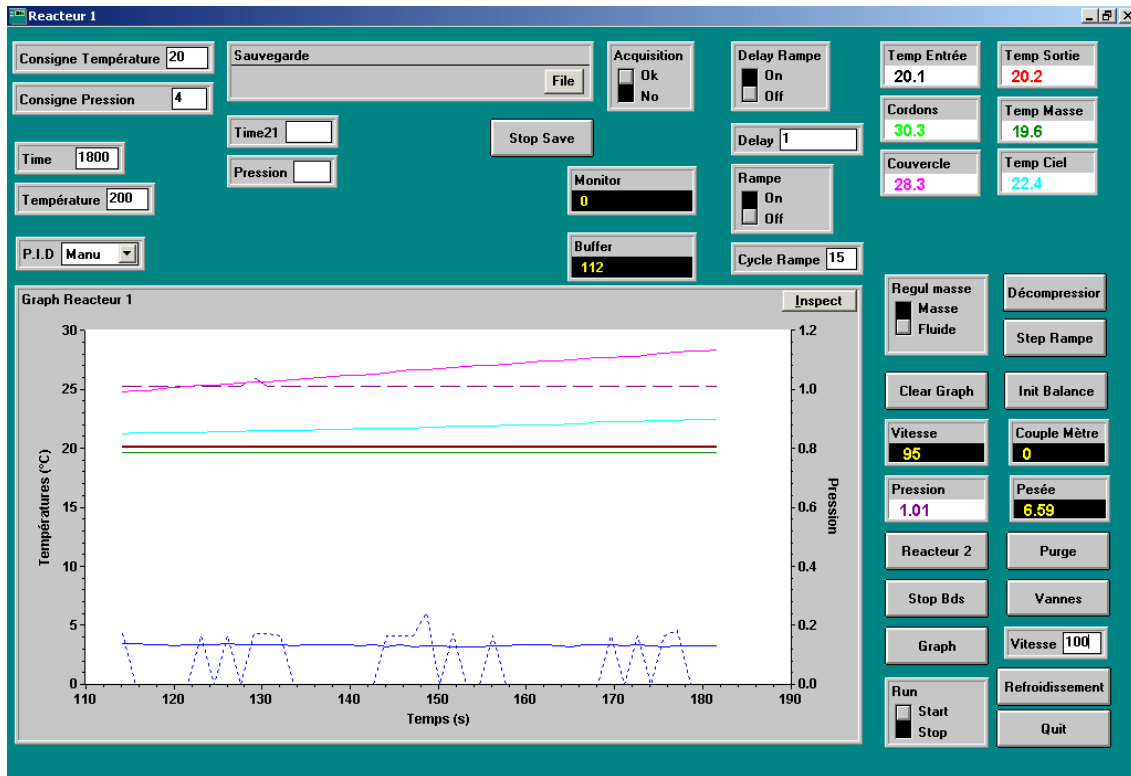


Figure 3.9 : Interface Testpoint du réacteur R1

4 RÉALISATION ET DÉMARRAGE DE L'INSTALLATION

4.1 Contraintes et plan d'implantation

Les contraintes relatives à la disposition des éléments du pilote étaient les suivantes :

- la longueur des connexions entre les réacteurs et les vanne de distillation doivent être minimales (~15 cm),
- la longueur de la connexion entre les 2 réacteurs doit être minimale (~ 40 cm),
- aucun élément ne doit être disposé sous les réacteurs,
- chaque boucle secondaire doit être placée le plus proche possible du réacteur qu'elle alimente,
- l'espace disponible devant les réacteurs doit permettre de mettre en place un bac de refroidissement et une granulatrice.

L'espace dans lequel le pilote a été implanté mesure 5 m de longueur sur 4 m de profondeur et 3,2 m de hauteur. Le plan d'implantation du pilote prenant en compte les contraintes ci-dessus est présenté par la figure 3.10.

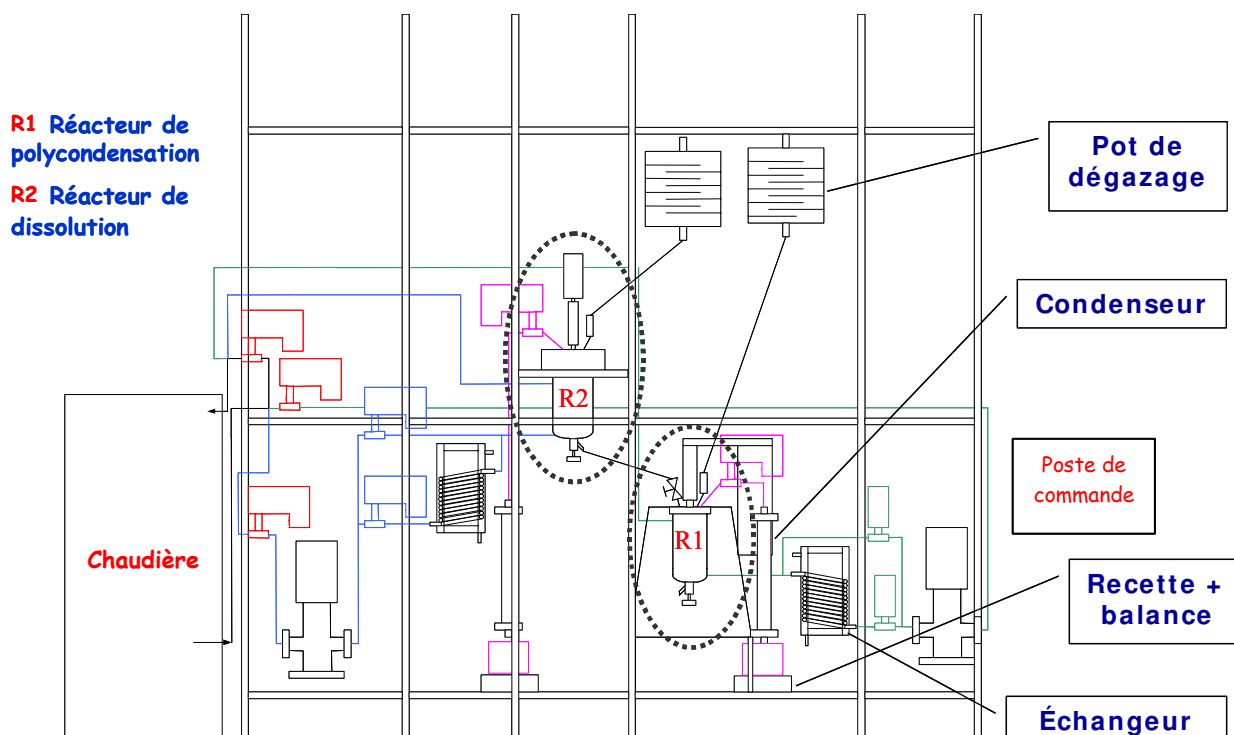


Figure 3.10 : Plan d'implantation du pilote de polycondensation

4.2 Réalisation

La réalisation du pilote a été effectuée en collaboration avec l'atelier de mécanique et le service Electronique et Micro-Informatique (EMI) du LSGC. La figure 3.11 donne un aperçu de l'installation finale.

L'atelier de mécanique s'est chargé du montage complet de l'installation, notamment : la fabrication du bâti, la réalisation de certains éléments (échangeurs, condenseurs, pots de dégazage...), la mise en place de tous les composants du pilote, la réalisation de toute la tuyauterie de raccordement (fluide caloporteur, réacteurs, eau, azote, air comprimé et évacuation) ainsi que la mise en place de la hotte et du système de ventilation correspondant.

Le service EMI a eu en charge la partie électrique, électronique et l'automatisation du pilote. D'un point de vue électrique et électronique, il s'est agi de mettre en place les armoires électriques nécessaires pour la mise sous tension de tous les composants du pilote, de réaliser les connexions électriques de ces composants, de relier tous les capteurs, vannes électropneumatiques et systèmes d'agitation à l'automate, et de raccorder les cordons chauffants avec leurs relais statiques. Pour l'automatisation du pilote, il a fallu mettre au point les protocoles de communication entre les systèmes d'agitation et l'automate, réaliser le programme de fonctionnement de l'automate et créer l'exécutable Testpoint. L'ensemble du travail réalisé par le service EMI permet la conduite automatique de l'installation et l'acquisition de toutes les données du procédé.



Figure 3.11 : Photo du pilote de polycondensation

4.3 Démarrage

Après vérification de l'étanchéité de l'ensemble des circuits du fluide caloporteur, le démarrage de l'installation pilote a commencé par la mise en huile et la purge de la chaudière et de ces circuits. Puis, toute l'installation a été calorifugée avec des bandes de fibres de verre isolées et des bandes de laine de céramique recouvertes d'un film d'aluminium. L'efficacité du calorifuge a été testée par comparaison des valeurs de température à l'entrée et à la sortie des doubles enveloppes. L'écart entre ces deux températures étant inférieur à 2 °C pour chacun des réacteurs, le calorifuge a été considéré comme efficace.

Avant de réaliser la mise au point du pilote, des tests de fonctionnement des capteurs et de sécurité ont dus être effectués. Il s'est agi :

- de tests sur les capteurs de température et pression en validant les courbes théoriques de pression de vapeur saturante de l'eau et de l'éthylène glycol dans les deux réacteurs,
- de tests de sécurité des pots de dégazage (installation d'une vanne d'arrêt pour simuler l'éclatement du disque de rupture avec de l'azote à froid et ensuite avec de l'eau à chaud aux pressions de 5, 10 et 15 bars),
- de la vidange rapide de la chaudière et des circuits de fluide caloporteur.

5 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

La conduite d'une synthèse sur l'installation pilote, soit à l'état fondu, soit en milieu dispersé, comporte des cinq grandes étapes identiques : la préparation de la charge du réacteur, la préparation du pilote, la conduite proprement dite de la synthèse, le nettoyage des réacteurs et l'arrêt du pilote. Chaque phase du déroulement d'une synthèse nécessite un certain nombre d'opérations telles que des ouvertures de vannes, des lancements de rampes, etc. L'enchaînement précis de toutes ces opérations ainsi que les calculs pour les charges des réacteurs sont donnés dans les protocoles expérimentaux pour la polycondensation en milieux fondu et dispersé en annexe A.

CONCLUSIONS

Ce chapitre a présenté la démarche suivie pour la conception du pilote de polycondensation qui, dans un premier temps, a consisté à définir le cahier des charges ainsi que la description fonctionnelle de l'installation. C'est sur cette base que le dimensionnement a pu être mené et permettre le choix de tous les équipements nécessaires. Les phases de réalisation et de démarrage du pilote étant effectuées, il s'agit à présent de le mettre au point et de valider son fonctionnement par la transposition du procédé standard de synthèse à l'état fondu du polyamide 6,6 et par la mise en œuvre d'autres procédés de polycondensation à l'état fondu. Ces différentes étapes font l'objet du chapitre 4.

CHAPITRE 4

Qualification du pilote de polycondensation

INTRODUCTION	97
1 MISE EN PLACE DU SYSTEME DE REGULATION ET COMMANDE.....	97
1.1 <i>Rappels.....</i>	<i>97</i>
1.2 <i>Réglage des régulateurs.....</i>	<i>98</i>
1.3 <i>Commande et régulation.....</i>	<i>100</i>
2 VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DU PILOTE	101
2.1 <i>Polyamide 6,6 standard – réacteur R1.....</i>	<i>101</i>
2.2 <i>Polyamide 6,6 standard – réacteur R2.....</i>	<i>104</i>
3 POLYCONDENSATIONS A L'ÉTAT FONDU	107
3.1 <i>Polyamide 6,6.....</i>	<i>107</i>
3.2 <i>Polyamide 6.....</i>	<i>112</i>
3.3 <i>Polyamide 6,6 / latex.....</i>	<i>115</i>
CONCLUSIONS.....	119

INTRODUCTION

Après la conception et la réalisation du pilote de polycondensation, l'un des objectifs de cette étude était la mise en œuvre des procédés de polycondensation en milieux fondu et dispersé. La polycondensation à l'état fondu étant la principale voie actuelle de synthèse des polyamides 6,6 et 6, c'est ce type de procédé qui a été choisi pour valider le fonctionnement du pilote. Toutefois, avant la mise en œuvre de ces procédés, il a fallu terminer la phase de démarrage par la mise en place d'un système de régulation et commande qui permettra de conduire correctement les synthèses dans l'installation pilote. Le présent chapitre sera donc consacré à la mise au point finale du pilote et à la polycondensation à l'état fondu.

1 MISE EN PLACE DU SYSTEME DE REGULATION ET COMMANDE

1.1 Rappels

La plupart des systèmes physiques peuvent être décrits comme étant des opérateurs faisant correspondre des réponses R à des sollicitations S . D'une manière générale, les principaux problèmes posés par leur mise en œuvre concernent leur commande, à savoir, la détermination optimale des signaux d'entrée qu'il faut leur appliquer pour qu'ils se comportent de la manière souhaitée.

Les systèmes de contrôle qui sont mis en place sur les procédés ont pour but de permettre d'assurer la stabilité de fonctionnement des procédés, de minimiser l'influence des perturbations et d'optimiser la performance globale. En général, le but de la commande d'un procédé est de maintenir certaines variables (température, pression, vitesse, concentration...) au voisinage de la valeur souhaitée appelée consigne qui peut être fixe ou variable avec le temps.

Très souvent, le modèle de comportement du système physique à asservir est étudié en boucle ouverte. Dans celle représentée par la figure 4.1, on n'utilise pas la valeur de la sortie pour corriger l'erreur. Celle-ci ne peut fonctionner correctement que si le modèle de comportement du procédé est parfait et qu'il n'y a pas de perturbations. Dans la pratique, de nombreux phénomènes se superposent tels que les erreurs de mesures, le bruit de fond, les perturbations, si bien que l'utilisation de la boucle ouverte est peu recommandée.

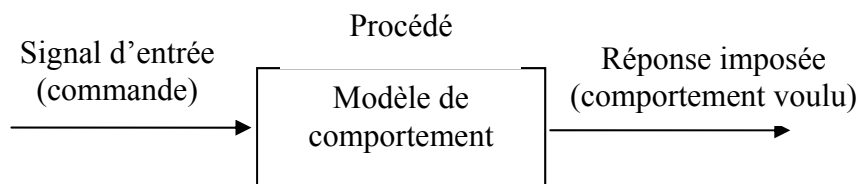


Figure 4.1 : Représentation de la commande du procédé en boucle ouverte [88, 89]

La commande en boucle fermée, également appelée commande en boucle de contre réaction, est la méthode de régulation la plus employée dans l'industrie. Son principe réside sur le fait qu'il est plus facile de maîtriser le fonctionnement d'un procédé quand son comportement est

mesuré en permanence, comparé au comportement souhaité et que l'écart est pris en compte pour adapter le signal de commande. Le schéma général d'une telle boucle de régulation est présenté dans la figure 4.2.

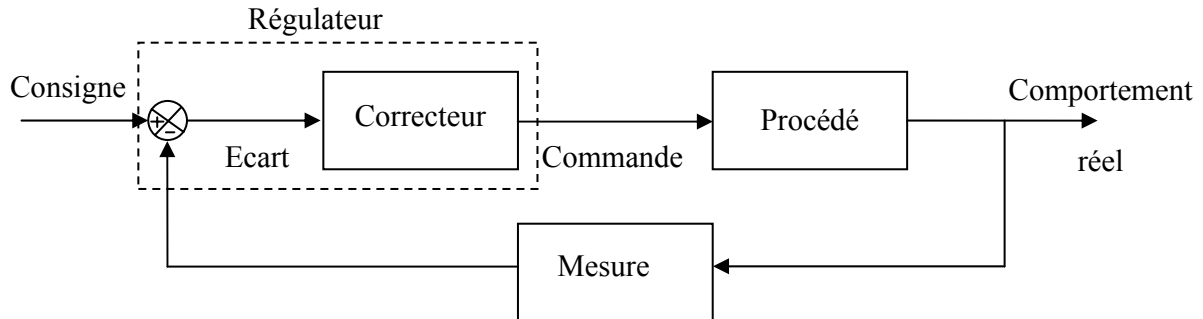


Figure 4.2: Représentation de la commande du procédé en boucle fermée [88, 89]

La mesure du comportement réel du système est effectuée grâce à un capteur adéquat et lorsque la grandeur mesurée n'est pas de la même nature physique que la consigne, on utilise un dispositif supplémentaire servant à adapter le signal mesuré. Ensuite, le soustracteur ou comparateur calcule l'écart entre la consigne et la mesure. Puis cette valeur est transmise au correcteur qui a pour fonction de modifier la valeur de la commande à transmettre au procédé afin de réduire l'écart. L'ensemble formé par le comparateur et le correcteur constitue le système de commande appelé régulateur qui peut effectuer aussi bien des actions de régulation que d'asservissement [88-90].

1.2 Réglage des régulateurs

Principe

Pour réguler la majorité des procédés industriels, on utilise un régulateur proportionnel-intégral-dérivé ou PID. 90 à 95% des problèmes de l'industrie peuvent être résolus à l'aide de ce type de régulateur qui est facilement disponible sous la forme d'un module électronique ou présent dans les automates. Il agit sur le procédé en tenant compte de l'erreur entre la consigne et la sortie mesurée.

Lorsque l'on souhaite optimiser les valeurs des régulateurs utilisés de manière à obtenir la meilleure réponse possible, il faut prendre en compte les données suivantes : le choix du type de régulateur, le réglage ses paramètres et les critères de performance à utiliser. En général, le régulateur doit : être capable de maintenir la variable commandée à sa consigne, être stable et présenter une performance satisfaisante dans un large domaine, réduire au minimum l'influence des perturbations et répondre aux variations de consignes de manière rapide et douce.

Le régulateur proportionnel-intégral-dérivé est le résultat de trois actions couplées. L'action proportionnelle (P) accélère la réponse du procédé mais produit généralement un écart par rapport à l'état stationnaire. L'action intégrale (I), élimine cet écart mais génère des dépassements de la consigne plus importants ce qui provoque une réponse traînante avec de longues oscillations. Enfin, l'action dérivée (D) permet d'anticiper les erreurs et introduit un effet stabilisant dans la réponse en boucle fermée. Suivant les systèmes physiques à réguler, il

est possible d'utiliser des régulateurs P, PI ou PID. Dans le cas de la régulation de température, il est fréquemment recommandé d'avoir recours à un régulateur PID qui permet d'avoir une réponse rapide et stable.

Démarche expérimentale

Sur l'installation pilote, toute la régulation est effectuée grâce à des régulateurs PID. En dehors de la chaudière et des deux systèmes d'agitation qui ont leur propre régulateur, la régulation de toutes les autres températures et de la pression est gérée par les régulateurs PID internes de l'automate. Ce sont les paramètres de ces régulateurs qu'il a fallu régler.

L'automate dispose d'un système d'autorégulation des paramètres PID qui fonctionne très bien pour les cas simples comme par exemple, le traçage électrique. Cette méthode a été employée pour régler les paramètres PID des régulations de la pression, du chauffage des couvercles, des traçages électriques et des doubles enveloppes. La détermination des paramètres des régulateurs pour le chauffage des doubles enveloppes a été la plus délicate car il a fallu dans un premier temps régler le coefficient de débit des vannes électropneumatiques pour pouvoir obtenir des paramètres corrects. Par contre, ce système autorégulant n'a pas pu être appliqué à la détermination des paramètres pour les régulations masses. En effet, ce cas est complexe car il consiste à réguler la température de la matière lors de la phase de finition par le chauffage de la double enveloppe. Pour remédier à ce problème, des méthodes empiriques de réglage des régulateurs ont été utilisées.

Pour des raisons pratiques, les essais de réglage empirique des paramètres de régulation masse ne pouvant être réalisés pendant la synthèse d'un polyamide 6,6, ils ont été effectués en utilisant de l'éthylène glycol. La première technique mise en œuvre pour la résolution de ce problème a été la méthode de Ziegler et Nichols [88, 91]. Celle-ci est basée sur l'étude de la réponse du procédé et consiste à déterminer le temps de retard et la constante de temps du procédé en boucle ouverte ou le gain qui amène le système en oscillation limite et la période des oscillations en boucle fermée. Ces données permettent de calculer les valeurs du gain K et des temps d'intégrale T_i et de dérivée T_d en utilisant les réglages recommandés par Ziegler et Nichols. Les résultats obtenus par cette technique n'étant pas complètement satisfaisants, une deuxième technique de réglage empirique a été utilisée. Il s'agit du réglage par approches successives ou méthode du régleur. Plusieurs démarches possibles sont proposées [88, 92] mais elles se basent toutes sur le même principe. Tout d'abord, le gain est réglé par petits incréments jusqu'à obtenir la réponse souhaitée puis ce sont les temps d'intégrale T_i et de dérivée T_d qui sont ajustés pour que la régulation soit satisfaisante. La méthode de Ziegler et Nichols ainsi que la technique d'essais successifs utilisée dans le cadre de cette étude sont détaillées en annexe B.

Résultats

Tous les paramètres des régulateurs PID, déterminés par ces différentes méthodes ont été testés par plusieurs étapes avant d'être jugés satisfaisants et répondant bien aux critères de fonctionnement fixés. La première étape de validation des paramètres a été de vérifier la qualité de la réponse du régulateur et sa stabilité dans le temps sur un échelon et pour des températures ou des pressions différentes. Ensuite, le régulateur a été soumis à une succession d'échelons pour valider sa capacité à répondre aux variations de consignes de manière rapide et douce.

Tous les paramètres retenus permettent de réguler les températures et les pressions de manière très correcte. Seule la régulation de la température de la double enveloppe du réacteur R1 présente un comportement légèrement oscillatoire avec un petit temps de retard qui est dû à la longueur de la boucle secondaire. Cependant, ce comportement ainsi que le faible retard n'empêchent pas la régulation de fonctionner correctement. L'efficacité des paramètres obtenus pour les régulateurs PID de l'installation pilote, se trouvant en annexe B, pourra être constatée dans la suite de ce chapitre.

1.3 Commande et régulation

Pour achever la mise au point du fonctionnement du pilote, après le réglage des paramètres des régulateurs PID, il a fallu ajuster le système de commande pour obtenir une bonne régulation du pilote lors d'une synthèse. En effet, le fonctionnement des régulateurs sur des rampes est très différent de celui sur des échelons à cause de la notion de vitesse de réponse à la consigne. Il est donc important de déterminer le temps optimal entre chaque envoi de consigne pour que la régulation réagisse correctement.

Démarche expérimentale

La détermination du temps nécessaire entre chaque envoi de consigne pour que la régulation réponde rapidement et de manière stable, a été effectuée par des essais successifs. Ceux-ci ont été réalisés sur la régulation qui répond le moins correctement, c'est-à-dire celle de la double enveloppe du réacteur R1 présentant un comportement légèrement oscillatoire avec un petit temps de retard. Ces tests ont été conduits en prenant comme fichier de consigne le début des rampes de synthèse du polyamide 6,6. Les valeurs des temps utilisés pour ces rampes étant exprimés en minutes, les temps d'envoi de consigne testés sont des sous-multiples de 60 : 60, 30, 20, 15 et 10 secondes. Le temps choisi pour le test intervient dans le calcul de la consigne.

Résultats

La figure 4.3 présente le résultat des essais mentionnés précédemment et montre que pour un temps de 60 secondes entre chaque envoi de consigne, le comportement oscillatoire de la régulation est important. Au fur et à mesure que ce temps diminue, le comportement oscillatoire s'atténue jusqu'à atteindre un comportement quasi optimal pour un temps de 15 secondes. En revanche, si l'on diminue encore ce temps à un intervalle de 10 secondes, le comportement oscillatoire recommence. Par conséquent, l'intervalle de temps entre chaque envoi de consigne choisi suite à ces essais est de 15 secondes. Cette valeur a ensuite été testée sur l'ensemble de la régulation du réacteur R1 par un essai en eau en utilisant les rampes de synthèse du polyamide 6,6 jusqu'au début de la phase de distillation à 17,5 bars.

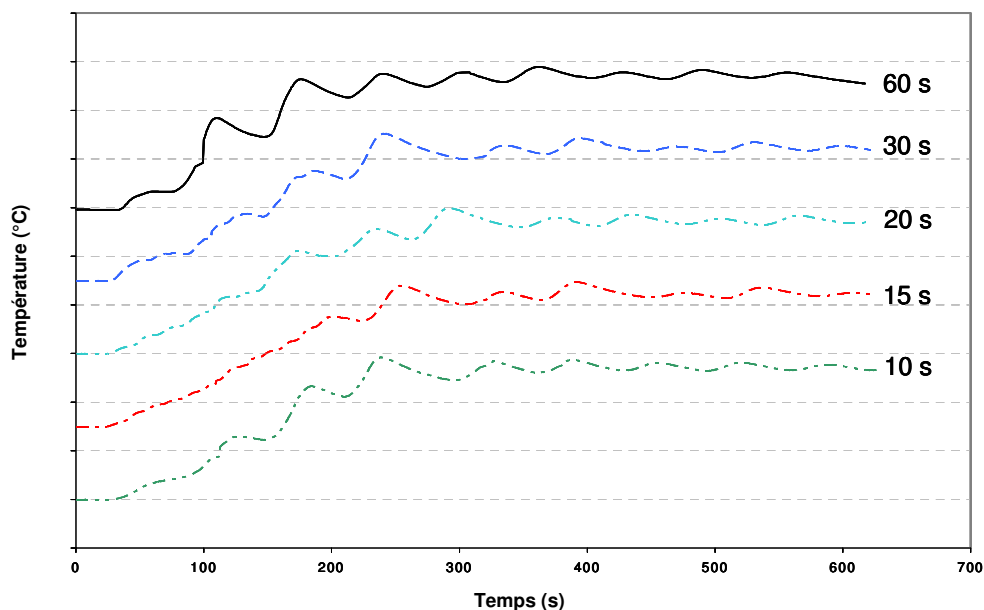


Figure 4.3: Résultats des essais de régulation avec des temps d'envoi de consignes différents

Durant la phase de mise au point du fonctionnement du pilote, les paramètres de l'ensemble des régulateurs PID ont été réglés et la commande a été ajustée à la régulation. Ces actions ont permis d'obtenir un système de régulation et commande de l'installation pilote satisfaisant. La réponse du système à une consigne est correcte et stable aussi bien pour un échelon qu'avec une rampe.

2 VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DU PILOTE

Une étude préliminaire des procédés de polycondensation en phase fondue a été menée au CRTL. L'objectif était de s'appropriier la technique de synthèse en réalisant les produits standards fabriqués par Rhodia afin de pouvoir transposer ces procédés sur l'installation pilote. Les polycondensations avaient été réalisées sur un réacteur de 300 mL, équipé d'un dispositif de chauffage électrique, pour la fabrication des polyamides 6,6, 6 et du copolyamide 6/6,6. Des synthèses en réacteur 7,5 L avaient également été effectuées pour mieux appréhender la conduite du chauffage par fluide thermique.

2.1 Polyamide 6,6 standard – réacteur R1

L'essai de référence qui a servi de base de travail pour la transposition du procédé standard de synthèse du polyamide 6,6 à l'état fondu, est un essai réalisé sur le réacteur 7,5 L du CRTL. Il s'agit de la synthèse d'un polyamide 6,6 standard avec une phase de finition de 45 minutes à pression atmosphérique et 274,8 °C, référencée 01JFL1174. En début de synthèse, la solution aqueuse de sel N est composée de 52 wt% de monomère et à la fin de la phase de concentration, sa composition est de 70 wt% en monomère.

Les rampes de températures et de pressions de cet essai sont rapportées dans l'annexe C ainsi que la courbe de l'évolution des paramètres du procédé au cours de cet essai.

Démarche expérimentale

La transposition du procédé standard de synthèse du PA 6,6 sur le réacteur R1 a été réalisée en plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, les rampes du réacteur 7,5 L ont été utilisées pour conduire la synthèse puis des modifications ont été apportées pour adapter le procédé au réacteur R1. Ces changements ont été opérés, avec la collaboration de la société Rhodia, suite à l'étude des courbes de l'évolution des paramètres procédés au cours de la synthèse et à l'observation des joncs de polyamide obtenus. Il s'agit de modifications des rampes de température et de pression ainsi que de quelques ajouts de fonctionnalité à l'exécutable Testpoint. Tous ces changements sont rapportés dans l'ordre d'apparition pendant le déroulement d'une synthèse.

La première modification effectuée a consisté en l'ajout d'une fonctionnalité à l'exécutable Testpoint pour pouvoir interrompre l'exécution des lignes des fichiers de rampes de température et de pression en cours et passer aux lignes suivantes. Cette action manuelle est essentielle à la fin de la phase de concentration de la solution de sel N à 70%, pour arrêter les rampes de cette phase dès que la masse d'eau distillée nécessaire à une telle concentration est atteinte et passer à l'étape suivante de la synthèse, la distillation à 17,5 bars.

Pendant la phase de distillation à 17,5 bars, l'augmentation autogène de la pression était un peu lente par rapport à celle de l'essai 01JFL1174, par conséquent, la rampe de température a été légèrement modifiée avec 5 degrés de plus pour la température de fin de montée. Ce changement permet de commencer la distillation à 17,5 bars à la même température de double enveloppe que dans le réacteur 7,5 L.

Initialement, le déclenchement de la phase de décompression était programmé par la rampe de pression. Le temps de distillation étant jugé insuffisant par la société Rhodia, le moment du démarrage de la décompression a été modifié dans leurs procédés standards. Suivant les réacteurs et leur régulation, soit la décompression et la régulation masse sont déclenchées en même temps lorsque la température matière atteint 250 °C, soit la régulation masse est déclenchée à 245 °C et la décompression à 250 °C. Dans le cas du réacteur R1, il a été constaté que le déclenchement simultané à 250 °C de la décompression et de la régulation masse provoquait une déstabilisation du système et une régulation masse oscillante, tandis qu'avec un déclenchement en décalage à 245 et 250 °C, les résultats sont meilleurs. Des boutons d'actions ont été ajoutés dans l'exécutable Testpoint pour que l'opérateur puisse manuellement faire débiter la régulation masse et la décompression aux températures matières souhaitées.

Enfin, après observation des joncs de polyamide obtenus et pour éliminer tout risque de décarboxylation pendant la phase de finition, il a été décidé de conduire celle-ci à une température de 271 °C, à la pression atmosphérique et pendant 30 minutes. La rampe de régulation masse a été mise au point pour atteindre la température de 271 °C sans déstabiliser le système. Elle est de même nature que la rampe initiale pour une finition à 274,8 °C comme le montre la figure 4.4.

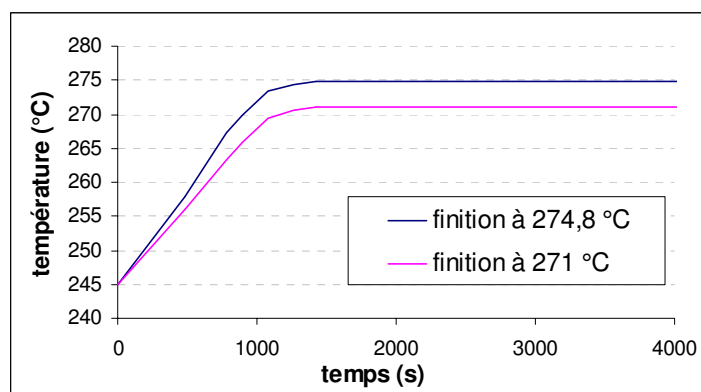


Figure 4.4 : Rampes de régulation masse pour différentes températures de finition

Résultats

Le procédé standard de synthèse du polyamide 6,6 élaboré pour le réacteur R1 est similaire à ceux utilisés actuellement par la société Rhodia. Le passage en régulation masse se fait lorsque la température matière atteint 245 °C et la décompression débute à 250 °C. La phase de finition dure 30 minutes, à 271 °C et à la pression atmosphérique. Une fois que ce procédé a complètement été mis au point pour le réacteur R1, deux synthèses ont été conduites successivement. Il s'agissait de vérifier la reproductibilité du procédé et l'obtention de produit ayant les mêmes propriétés.

La figure 4.5 présente la courbe de suivi de tous les paramètres relatifs à une synthèse de polyamide 6,6 standard sur le réacteur R1: températures (double enveloppe, couvercle, traçage, masse et ciel du réacteur), pression, masse distillée, vitesse de rotation et couple d'agitation.

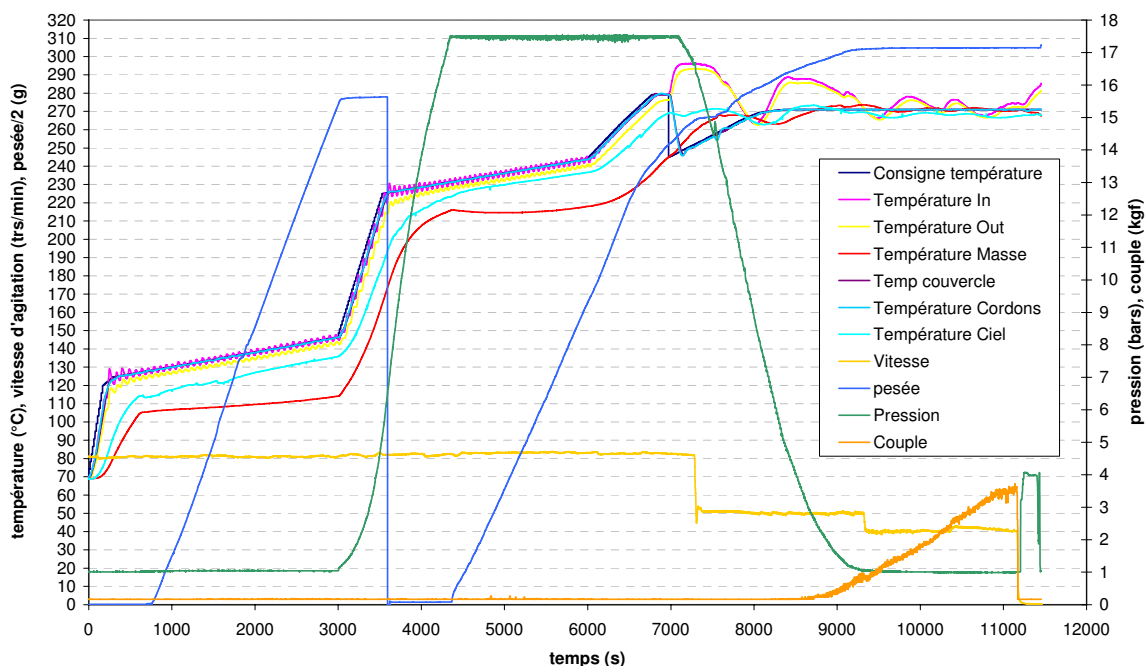


Figure 4.5 : Représentation en fonction du temps des données du procédé lors d'une synthèse de polyamide 6,6 standard sur le réacteur R1

Les courbes de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse sont identiques pour les deux essais de validation et sont très proches de celle obtenue sur le réacteur de 7,5 L. L'observation de la courbe permet de constater que le système répond correctement aux consignes. La régulation masse qui avait été difficile à mettre en place répond correctement. En dehors de la première oscillation qui provoque à ce moment là un début de décompression un peu rapide, la régulation masse est très bonne avec de très faibles oscillations de la température masse pendant toute la phase de finition.

Des prélèvements ont été effectués, sur les joncs de polyamide obtenus, en début, milieu et fin de coulée. Les analyses réalisées sur ces échantillons sont le dosage des groupements terminaux (GT) et la mesure de l'indice de viscosité (IV). Les résultats de ces analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques des polymères (Mn et DPn) calculées à partir de ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Référence de l'essai	prélèvement	GT amines (eq/t)	GT acides (eq/t)	Δ GT (eq/t)	Mn (g/mol)	DPn (-)	IV (mL/g)
04VTB0013	début	51,7	76,7	25	15600	138	125,5
	milieu	51,3	76,7	25,4	15650	138	126,2
	fin	51	76	25	15750	139	127
	moyenne	51,3	76,5	25,1	15650	138	126,2
04VTB0014	début	50	76	26	15900	140	125,4
	milieu	50,1	75,3	25,2	15950	141	125,4
	fin	50,1	74,7	24,6	16000	142	125,7
	moyenne	50,1	75,5	25,2	15950	141	125,5

Tableau 4.1 : Résultats d'analyses des synthèses de validation pour le réacteur R1

Les indices de viscosité et les taux de groupements terminaux des polyamides 6,6 de validation sont similaires. On note une légère évolution du polymère pendant la phase de coulée bien que celle-ci soit rapide car conduite sous une pression de 4 bars. Il s'agit seulement d'une faible augmentation de la masse molaire moyenne en nombre et non pas d'une décarboxylation (Δ GT constant). Ces résultats sont quasiment identiques aux valeurs simulées par la société Rhodia pour un polyamide 6,6 standard avec un temps de finition de 30 minutes (le temps de finition classique étant de 45 minutes).

Après l'examen des courbes des paramètres du procédé et des résultats des analyses obtenus pour ces essais, on considère que le procédé de synthèse de polyamide 6,6 standard mis au point pour le réacteur R1 du pilote du LSGC est validé. Le protocole expérimental de synthèse d'un polyamide 6,6 standard sur ce pilote est fourni dans l'annexe A. Les rampes temps/température et temps/pression des essais de validation pour le réacteur R1 sont données dans l'annexe C.

2.2 Polyamide 6,6 standard – réacteur R2

Le réacteur R2 n'ayant pas tout à fait le même système de régulation que le réacteur R1, il a également fallu adapter le procédé de synthèse du polyamide 6,6 avant de le valider pour ce réacteur.

Démarche expérimentale

La transposition du procédé standard de synthèse du PA 6,6 sur le réacteur R2 a également été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les rampes du réacteur R1 ont été utilisées pour les essais en eau puis des modifications ont été apportées pour adapter le procédé au réacteur R2.

Les changements opérés par rapport au procédé validé sur le réacteur R1 sont cependant minimes. La principale différence est due à la régulation du chauffage du couvercle. En effet, les deux réacteurs n'ayant pas été fabriqués avec la même technique, ils ont les mêmes dimensions intérieures mais l'épaisseur des parois en acier inoxydable ne sont pas les mêmes, en particulier pour les couvercles. Celui du réacteur R2 étant beaucoup plus épais que celui du réacteur R1, sa régulation a été plus délicate à mettre au point. A cause de la masse d'acier inoxydable à chauffer et de l'inertie, la vitesse de chauffe est plus lente que celle de la double enveloppe et ne répond pas correctement aux consignes. Pour obtenir les mêmes résultats que sur le réacteur R1 en matière de température ciel, il a fallu imposer des rampes de chauffage différentes pour le couvercle de R2.

Ces rampes ont été obtenues par expérimentation. Des essais successifs en eau ont permis d'adapter au mieux ces rampes afin d'avoir à peu près la même température ciel que lors d'une synthèse de polyamide 6,6 dans le réacteur R1. Il a été constaté au cours de ces essais qu'il est nécessaire de chauffer le couvercle 25 °C de plus que la double enveloppe pour que la température ciel soit acceptable.

Résultats

Le procédé de synthèse du polyamide 6,6 adapté pour le réacteur R2 est similaire à celui du réacteur R1. Il se différencie seulement par le fait que le couvercle a ses propres rampes de régulation de chauffage qui débutent avant celles de la double enveloppe de la cuve.

La figure 4.6 présente la courbe de suivi de tous les paramètres relatifs à une synthèse de polyamide 6,6 standard: températures (double enveloppe, couvercle, traçage, masse et ciel du réacteur), pression, masse distillée et vitesse de rotation.

La courbe de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse est quasiment identique à celle obtenue pour le réacteur. L'examen de la courbe permet de constater que le système répond correctement aux consignes.

Le mobile d'agitation en place dans le réacteur R2 est une turbine à 4 pales inclinées (voir paragraphe 3.2.2, chapitre 3). Pour ne pas avoir à ouvrir le réacteur R2, celui-ci n'a pas été remplacé par un double ruban hélicoïdal pour la synthèse de validation du procédé de synthèse de polyamide 6,6. L'agitation du milieu au cours de la synthèse n'a pas été aussi efficace que celle du réacteur R1 en terme d'homogénéisation du milieu et de transfert de chaleur. Ceci peut expliquer les trois décrochements de la température matière visibles sur la figure 4.6 et qui n'apparaissent pas sur la courbe de l'évolution des paramètres du procédé de la synthèse de validation pour le réacteur R1.

Par contre, la température matière présente la même première oscillation que celle du réacteur R1 lors du passage en régulation masse. Mais cette oscillation ne perturbe pas le début de la décompression grâce au fait que la régulation du couvercle est indépendante de celle de la double enveloppe. Pendant la phase de finition, la régulation masse est très efficace avec des oscillations de la température masse très faibles voire quasiment nulles.

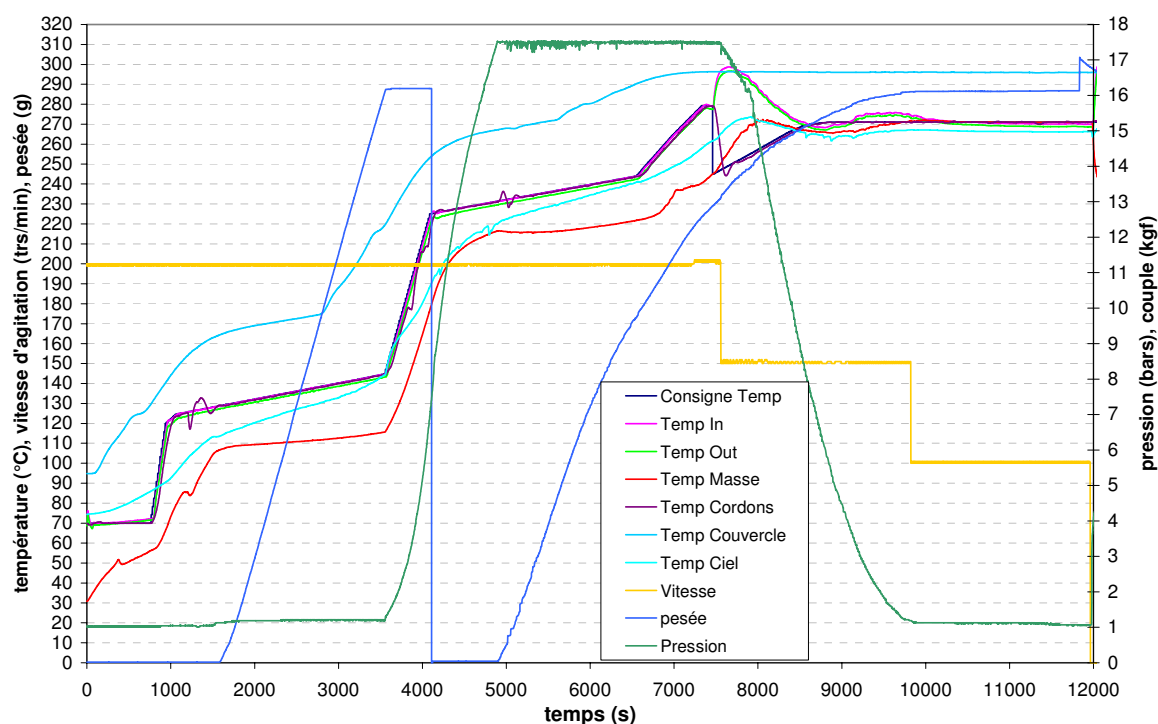


Figure 4.6 : Représentation en fonction du temps des données du procédé lors d'une synthèse de polyamide 6,6 standard sur le réacteur R2

Le dosage des groupements terminaux et la mesure de l'indice de viscosité ont été réalisés sur les échantillons prélevés au milieu de la coulée. Les résultats des analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques du polymère calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 4.2.

Référence de l'essai	GT amines (eq/t)	GT acides (eq/t)	ΔGT (eq/t)	M_n (g/mol)	DP_n (-)	IV (mL/g)
04VTB0032	44	85,1	41,1	15500	137	127,5

Tableau 4.2 : Résultats d'analyses de la synthèse de validation pour le réacteur R2

Les indices de viscosité et les taux de groupements terminaux du polyamide synthétisé sont équivalents à ceux obtenus pour les synthèses de validation du réacteur R1. La masse molaire moyenne en nombre est également proche de 16000 g/mol, en revanche, la différence de groupements terminaux et l'indice de viscosité moyen sont un peu plus élevés avec respectivement 41,1 eq/t et 127,5 mL/g. Ces différences proviennent sûrement du fait que les régulations ne sont pas tout à fait les mêmes et que l'agitation du milieu pendant la phase de finition n'a pas été aussi efficace que celle du réacteur R1; une turbine ne permettant pas une homogénéisation parfaite, ni un bon transfert de chaleur en milieu visqueux.

Toutefois, l'examen de la courbe d'évolution des paramètres du procédé et des résultats d'analyses obtenus pour cet essai, permet de considérer que le procédé de synthèse de polyamide 6,6 standard mis au point pour le réacteur R2 du pilote du LSGC est validé. Les rampes temps/température et temps/pression de cet essai de validation présentant des modifications par rapport à celles du réacteur R1 sont données en annexe C.

3 POLYCONDENSATIONS À L'ÉTAT FONDU

Le fonctionnement des deux réacteurs de l'installation pilote ayant été validé pour le procédé standard de synthèse du polyamide 6,6, plusieurs autres types de synthèses ont pu être mis en œuvre sur l'installation afin de tester toutes les possibilités de celle-ci. Dans un premier temps, des synthèses de polyamide 6,6 un peu différentes des précédentes seront présentées. Puis la transposition du procédé de synthèse du polyamide 6 sera développée. Enfin, les essais de fonctionnalisation du polyamide 6,6 avec des latex seront décrits.

3.1 Polyamide 6,6

Les synthèses de polyamide 6,6 présentées dans cette partie ont été réalisées avec des objectifs différents. Les premières synthèses consistent à utiliser les deux réacteurs en cascade pour conduire la polycondensation de la solution de sel N en réalisant la concentration de celle-ci dans le réacteur R2 et le reste de la synthèse dans le réacteur R1. L'objectif de la deuxième partie de ces essais était de vérifier la faisabilité de réalisation de deux synthèses de polyamide 6,6 standard en quasi-simultané sur les deux réacteurs du pilote.

3.1.1 Polyamide 6,6 – Réacteurs R2 et R1 en cascade

Les essais de synthèse de polyamide 6,6 suivants ont été réalisés dans le cadre de la phase préparatoire aux essais de polycondensation en phase dispersée et pour valider l'utilisation potentielle du réacteur R2 comme évaporateur. En effet, pour ces synthèses, le réacteur R2 a servi pour effectuer la préparation de la solution de sel N et sa concentration tandis que le réacteur R1 a été utilisé pour les autres phases de la polycondensation.

Démarche expérimentale

Deux essais ont été réalisés à des concentrations de la solution de sel N différentes. Pour le premier essai, la solution de sel N a été concentrée à 70%, comme pour un essai standard ce qui a permis d'utiliser les rampes mises au point précédemment pour chacun des deux réacteurs. Lorsque la masse d'eau distillée calculée pour obtenir une concentration de la solution en sel N de 70% a été atteinte, celle-ci a été transférée dans le réacteur R1 à travers le tuyau de connexion entre les deux réacteurs (chauffé à la même température que les doubles enveloppes des réacteurs). Un pied de cuve de 200 g d'eau avait préalablement été introduit dans le réacteur R1 (préchauffé à 100 °C) pour ne pas provoquer la cristallisation de la solution de sel N lors du transfert.

La valeur de la deuxième concentration de solution de sel N testée est de 85%. Il s'agit d'une valeur de concentration de la solution de sel N limite. En effet, comme le montre la courbe d'équilibre liquide-vapeur de la solution de sel N donnée par la figure 4.7, le domaine de températures et de pressions où une solution de sel N concentrée à 85% est à l'état liquide est très étroit. En dessous de 146 °C et 2 bars, la solution cristallise et au dessus de 162 °C et 3 bars, elle se vaporise.

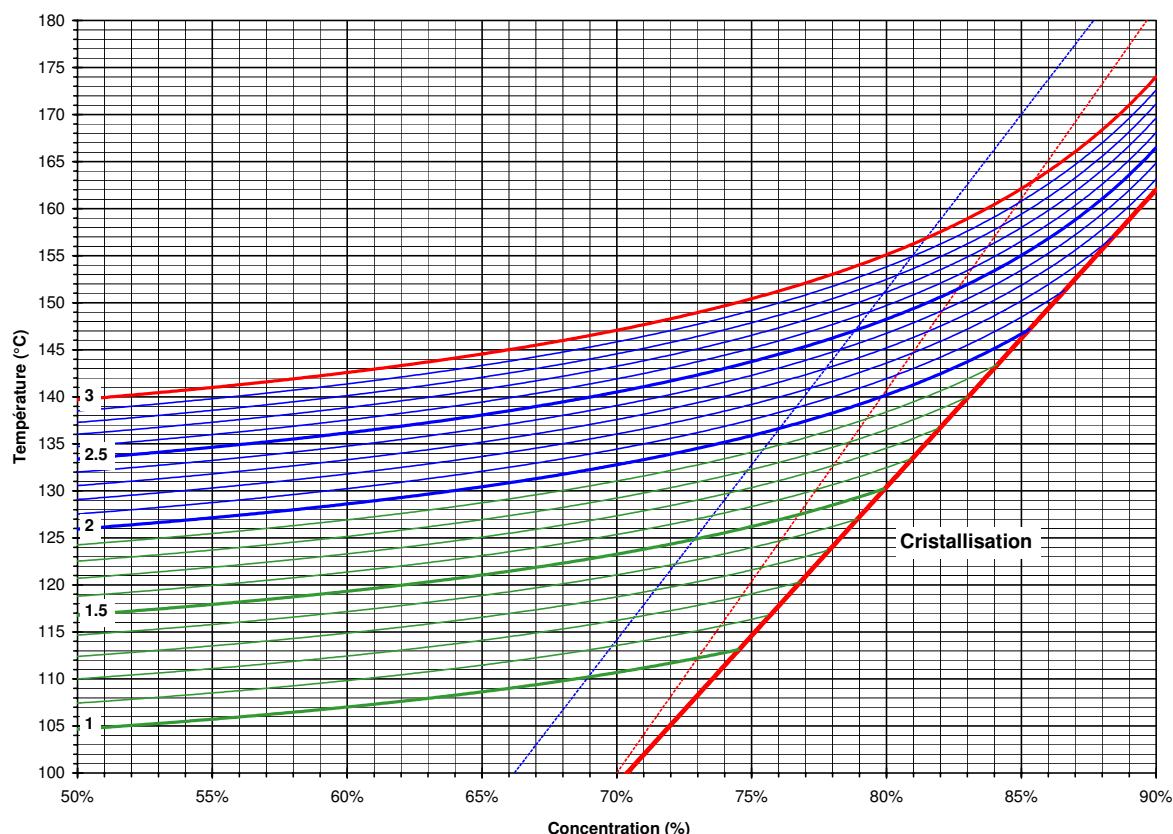


Figure 4.7 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur de la solution de sel N - courbe de cristallisation

Les rampes pour la phase de concentration de la solution à 85% dans le réacteur R2 ont été mises au point en se fixant pour objectif de réaliser cette phase sous une pression de 2,5 bars. Sous cette pression, la température de la solution quand sa concentration atteint 85% de sel N est de 155 °C. Des essais en eau ont été réalisés pour valider les rampes de concentration avant de conduire réellement la synthèse du polyamide 6,6 dans ces conditions. Les rampes du réacteur R1 (dans lequel un pied de cuve de 200 g d'eau avait été introduit) ont également été modifiées pour que la température de la double enveloppe soit de 130 °C au moment du transfert et la pression de 2,4 bars.

Résultats

Les figures 4.8 et 4.9 présentent les courbes de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse de polyamide 6,6 avec une phase de concentration de la solution de sel N de 70% pour les réacteurs R2 et R1 respectivement. Pour alléger la présentation, les courbes obtenues pour la synthèse de polyamide 6,6 avec une phase de concentration de la solution de sel N à 85%, ainsi que les rampes utilisées sont données en annexe C (partie 2.1).

Les courbes obtenues pour la synthèse avec la phase de concentration de la solution de sel N à 70% sont identiques à celles obtenues pour la validation du réacteur R1 (figure 4.5). Le transfert de la solution d'un réacteur à l'autre s'est bien déroulé et l'utilisation des deux réacteurs pour la même synthèse a été bien maîtrisée au niveau de la commande et de la régulation. La synthèse avec la phase de concentration de la solution de sel N à 85%, s'est également bien déroulée. Grâce au contrôle précis de la température et de la pression, la phase délicate de concentration de la solution de sel N à 85% ainsi que le transfert de la solution sous pression se sont bien déroulés. La courbe d'évolution des paramètres du procédé au

cours de la polycondensation dans le réacteur R1, après le transfert de la solution de sel N, est identique à celles obtenues précédemment.

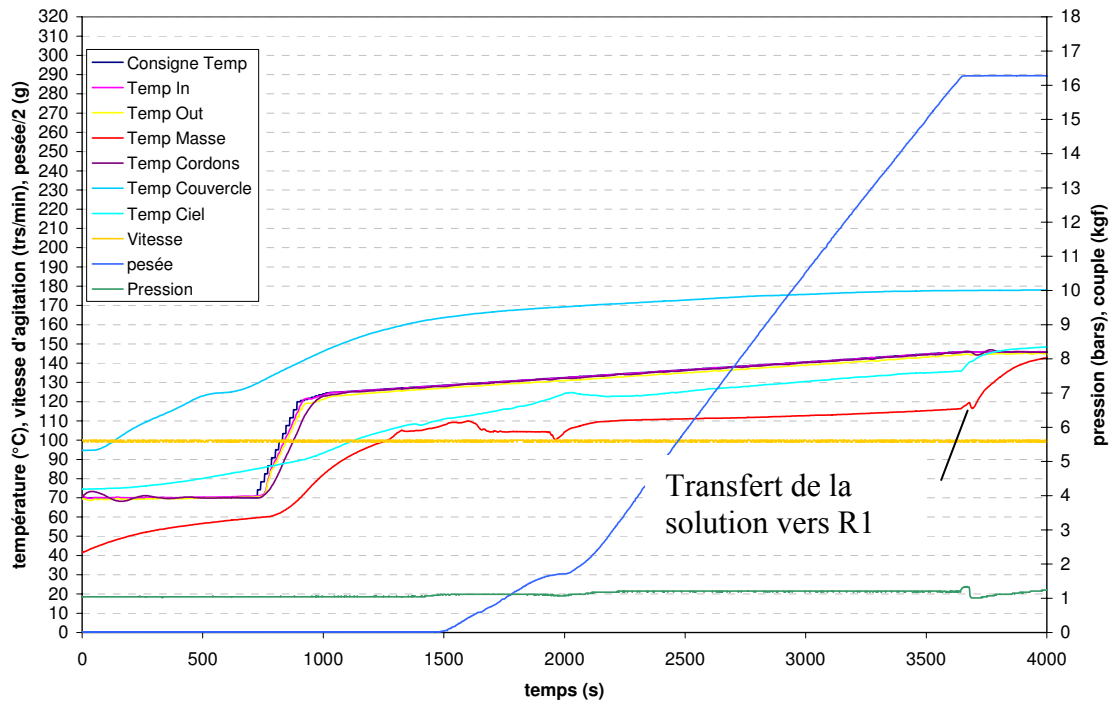


Figure 4.8 : Représentation en fonction du temps des données du procédé de la phase de concentration à 70% sur le réacteur R2

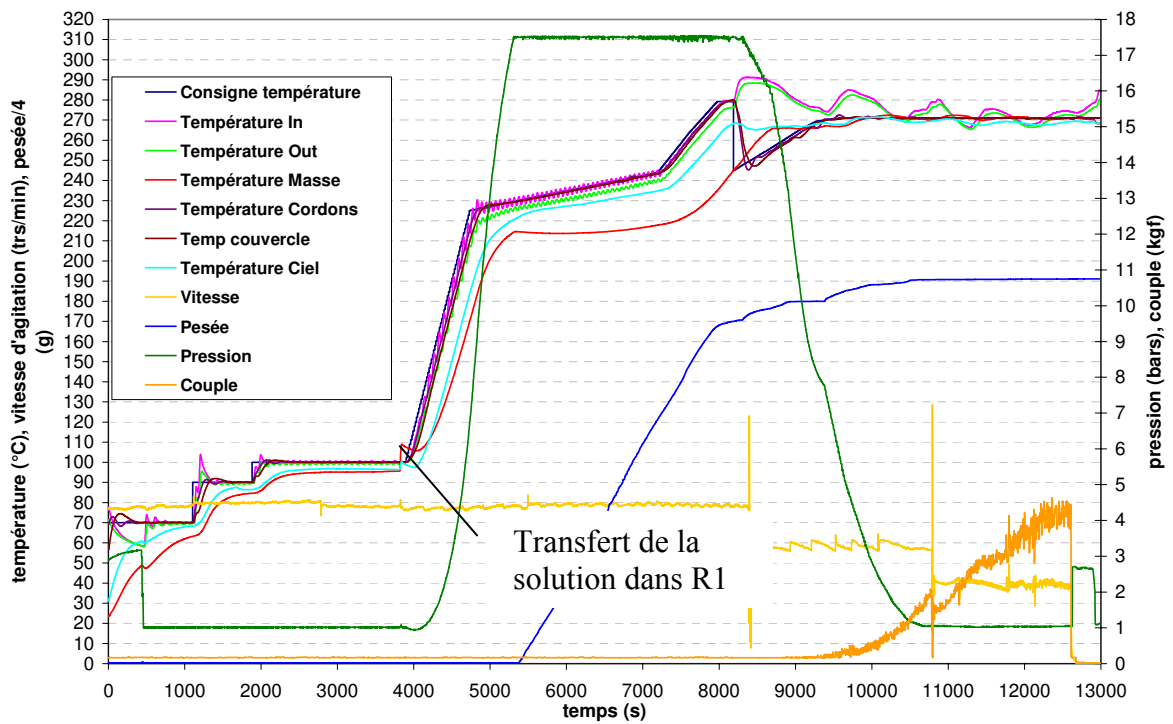


Figure 4.9 : Représentation en fonction du temps des données du procédé de la polycondensation de la solution de sel N concentrée à 70% dans le réacteur R1

Le dosage des groupements terminaux et la mesure de l'indice de viscosité ont été réalisés sur les échantillons prélevés au milieu de la coulée. Les résultats de ces analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques des polymères calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 4.3.

Référence de l'essai	Concentration solution sel N	GT amines	GT acides	ΔGT	M_n	DP_n	IV
		(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)
04VTB0033	70%	45,2	82	36,8	15700	139	127,4
04VTB0034	85%	41,6	86	44,4	15700	139	127,7

Tableau 4.3 : Résultats d'analyses des synthèses de polyamide 6,6 avec l'utilisation du réacteur R2 comme évaporateur

Les résultats des analyses de viscosité et de dosage des groupements terminaux des deux polyamides 6,6 synthétisés en utilisant le réacteur R2 comme évaporateur sont très similaires avec un indice de viscosité moyen de 127 mL/g et une masse molaire moyenne en nombre proche de 16000 g/mol. Ces résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus sur les polyamides 6,6 de validation du réacteur R1. En revanche, on peut noter un écart entre les valeurs des différences de groupements terminaux. Comme cela avait été rapporté dans le chapitre 1, les pertes en hexaméthylène diamine augmentent quand la pression sous laquelle est conduite la phase de concentration de la solution de sel N augmente. De plus, la différence entre les résultats obtenus entre ces synthèses et celles de validation ($\Delta GT=25$ eq/t) peut s'expliquer par les écarts de régulation au niveau de l'ouverture des vannes de distillation entre les deux réacteurs, pendant la phase de concentration de la solution de sel N. Cette différence était déjà apparue lors des synthèses de polyamide 6,6 standard pour la validation du fonctionnement des réacteurs R1 et R2.

L'utilisation des deux réacteurs en cascade pour la synthèse de polyamide 6,6 standard a donné des résultats satisfaisants et ne présente pas de difficulté. Elle sera largement employée dans la suite de cette étude, au cours des synthèses en milieu dispersé (cf. chapitres 5 et 6).

3.1.2 Polyamide 6,6 – Réacteurs R2 et R1 en parallèle

Deux synthèses de polyamide 6,6 standard ont été conduites dans les deux réacteurs en quasi-simultané afin de vérifier la faisabilité de réalisation de deux synthèses sur les deux réacteurs du pilote. Le facteur limitant pour cet essai est la puissance énergétique de la chaudière (seulement 24 kW alors que la synthèse d'un kilogramme de PA 6,6 nécessite 15 kW).

Démarche expérimentale

Les rampes utilisées pour cet essai sont celles qui ont été mises au point dans le cadre de la validation du fonctionnement des deux réacteurs. Dans l'objectif de mieux gérer la puissance énergétique de la chaudière, les deux synthèses ont été conduites en décalage. La synthèse sur le réacteur R1 a été démarrée en premier pour pouvoir laisser le temps au couvercle du réacteur R2 d'être préchauffé. La synthèse sur le réacteur R2 a été déclenchée lorsque la phase de distillation à 17,5 bars a commencé sur le réacteur R1.

Résultats

Les figures 4.10 et 4.11 présentent les courbes de l'évolution des paramètres du procédé au cours des synthèses de polyamide 6,6 standard respectivement pour les réacteurs R1 et R2.

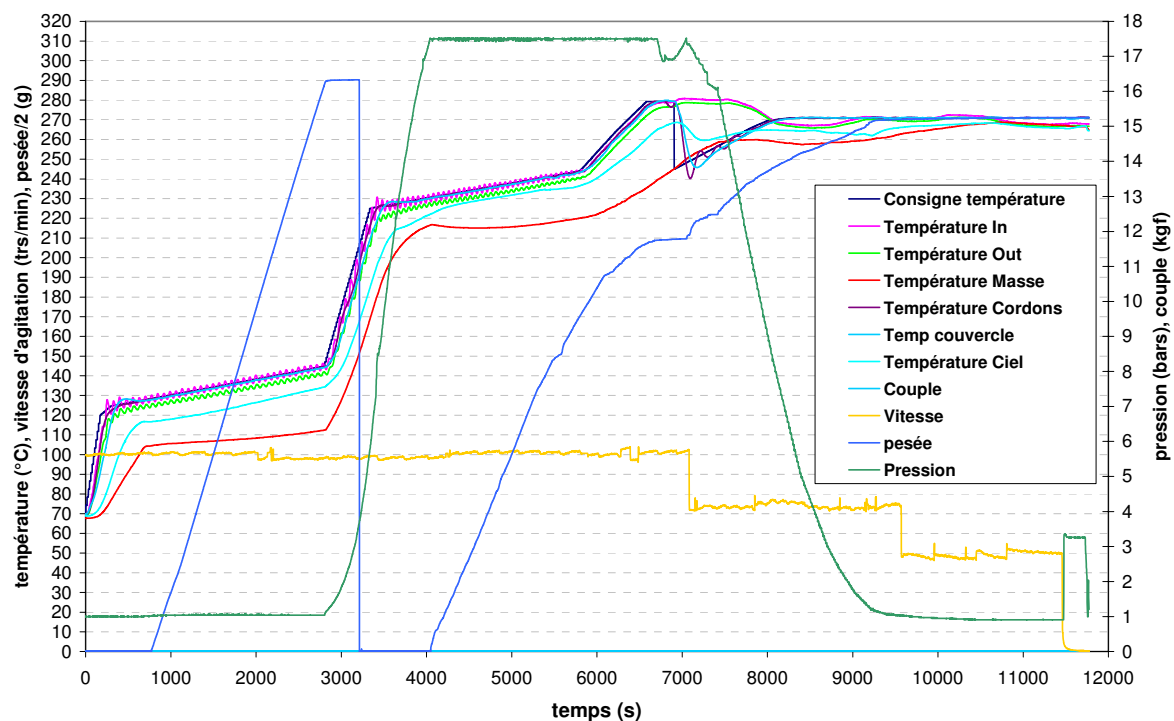


Figure 4.10 : Représentation de l'évolution des paramètres du procédé au cours des synthèses de polyamide 6,6 en parallèle sur les deux réacteurs – réacteur R1

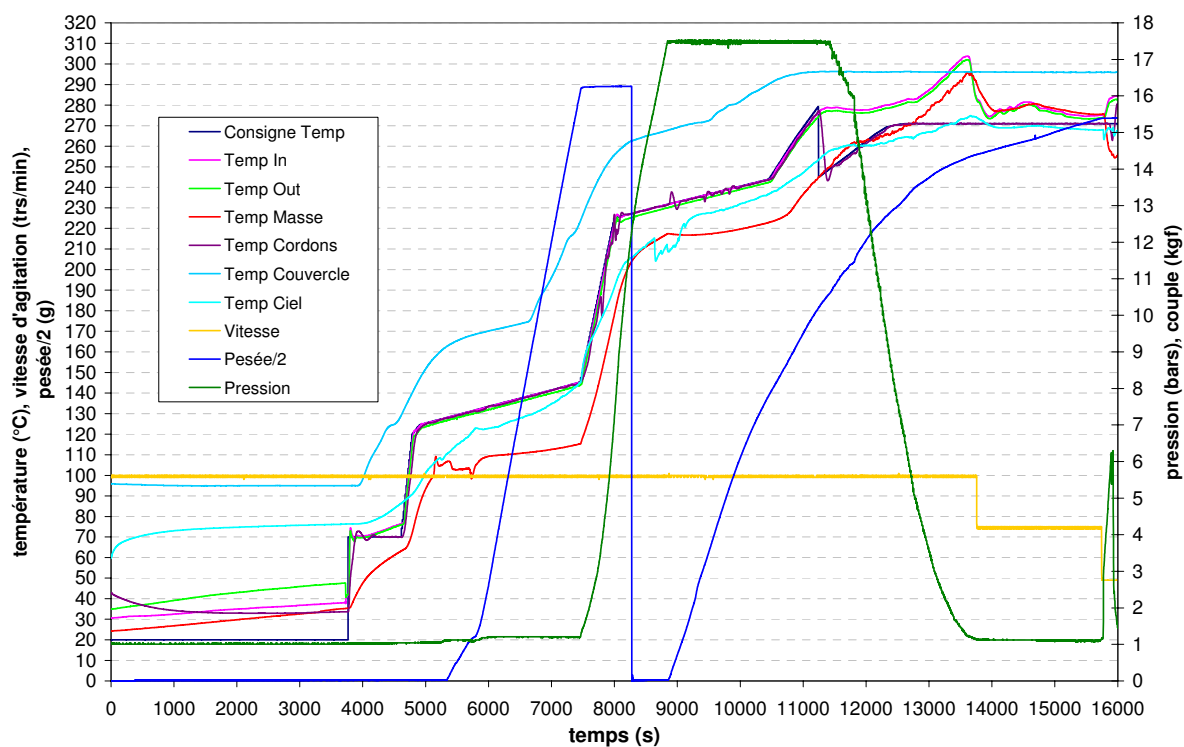


Figure 4.11 : Représentation de l'évolution des paramètres du procédé au cours des synthèses de polyamide 6,6 en parallèle sur les deux réacteurs – réacteur R2

Comme le montre l'examen de la figure 4.10, le début de la synthèse dans le réacteur R1 se déroule normalement jusqu'au moment où commence la montée en température pour la phase de distillation à 17,5 bars sur le réacteur R2, c'est-à-dire peu après le passage en décompression sur le réacteur R1. A ce moment là, la chaudière ne peut plus fournir assez d'énergie pour maintenir la température du fluide caloporteur à 320 °C. De part la configuration des boucles secondaires du circuit de fluide caloporteur, la priorité va au réacteur R2 d'où la chute de température progressive dans la double enveloppe du réacteur R1 et la difficulté pour la température matière à atteindre 271 °C pendant la phase de finition. Par contre, comme nous le montre la figure 4.11, la régulation du chauffage de la double enveloppe du réacteur R2 reste correcte pendant que celle du réacteur R1 est insuffisante. A la fin de la synthèse sur le réacteur R1, la température de la chaudière augmente ce qui provoque une augmentation de la température dans la double enveloppe du réacteur R2, incontrôlable par les paramètres PID de régulation masse.

Le dosage des groupements terminaux et la mesure de l'indice de viscosité ont été réalisés sur les échantillons prélevés au milieu de la coulée. Les résultats de ces analyses ainsi que les grandeurs physiques des polymères calculées à partir de ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.4.

Référence de l'essai	GT amines	GT acides	ΔGT	Mn	DPn	IV
	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)
04VTB0035R1	46,3	80,6	34,3	15800	139	126,8
04VTB0035R2	43,9	81,8	37,9	15900	141	129

Tableau 4.4 : Résultats d'analyses des synthèses de polyamide 6,6 en parallèle dans les deux réacteurs

Les résultats des analyses pour les deux polyamides 6,6 synthétisés en parallèle sont proches et quasiment identiques à ceux obtenus pour les synthèses précédentes. Comme auparavant, la masse molaire moyenne en nombre est proche de 16000 g/mol. Les résultats du polyamide synthétisé dans le réacteur R2 sont légèrement plus élevés que ceux de celui synthétisé dans le réacteur R1 à cause de l'élévation de température importante pendant la phase de finition.

Pour améliorer la réalisation de synthèses en parallèle sur l'installation pilote, il faudrait augmenter encore un peu le décalage entre le démarrage des synthèses en faisant par exemple commencer celle sur le réacteur R2 au moment du déclenchement de la décompression sur le réacteur R1. La fermeture de la vanne de pertes de charges de la boucle primaire devrait également permettre à la chaudière de ne pas trop descendre en température pendant les synthèses. Toutefois, à la suite des difficultés rencontrées au cours de ces synthèses en parallèle, il semble nécessaire d'augmenter la puissance de la chaudière à 32 kW pour pouvoir réaliser simultanément des synthèses telles que celle du polyamide 6,6.

3.2 Polyamide 6

L'essai de référence qui a servi de base de travail pour la transposition du procédé de synthèse du polyamide 6 à l'état fondu, est un essai réalisé sur le réacteur de 7,5 L du CRTL. Il s'agit

de la synthèse d'un polyamide 6, procédé type polyamide 6,6 avec une phase de distillation sous une pression de 17,5 bars, avec une décompression de 72 minutes et une phase de finition de deux heures à pression atmosphérique et 264 °C, référencée 01JFL1175. En début de synthèse, la solution aqueuse de caprolactame est composée de 70 wt% de monomère et de 80 wt% à la fin de la phase de concentration.

Les rampes de température et de pression de cet essai sont rapportées dans l'annexe C.

Démarche expérimentale

Tout comme pour la transposition du procédé standard de synthèse du PA 6,6 sur le réacteur R1, la transposition du procédé de synthèse du polyamide 6 a été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les rampes du réacteur de 7,5 L ont été utilisées pour conduire la synthèse puis des modifications ont été apportées pour adapter le procédé au réacteur R1. Ces changements ont été opérés, avec la collaboration de la société Rhodia, suite à l'étude des courbes de l'évolution des paramètres procédés au cours de la synthèse. L'exécutable Testpoint ayant été mis au point pendant la transposition du procédé de synthèse de polyamide 6,6, les modifications effectuées pour le polyamide 6 concernent uniquement les rampes de température et pression.

La phase limitante de la synthèse de polyamide 6 par polycondensation du caprolactame est l'ouverture du cycle par réaction du caprolactame avec l'eau pour former de l'acide aminocaproïque. Une fois que la quantité de monomères de type acide aminocaproïque présente dans le milieu est suffisante les réactions de polyaddition et de polycondensation peuvent avoir lieu. La réaction d'ouverture de cycle du caprolactame commence après la phase de concentration de la solution, avec la montée en température pour la phase de distillation à 17,5 bars.

La principale modification effectuée par rapport au procédé de synthèse du polyamide 6 utilisé sur le réacteur de 7,5 L du CRTL, est relative à la montée en température et en pression pour la phase de distillation. En effet, les rampes initiales appliquées au réacteur R1, ne permettaient pas d'obtenir une augmentation autogène de la pression suffisante pour commencer la distillation à la bonne température matière. L'apport énergétique avant le début de la distillation n'est pas suffisant pour permettre à la fois la réaction d'ouverture de cycle et l'élévation de la pression. Les rampes de température ont donc été changées en se basant sur celles du réacteur de 300 mL qui avaient été utilisées lors de l'étude préliminaire des procédés de polycondensation à l'état fondu au CRTL. Après la phase de concentration, la température est augmentée à une valeur plus élevée, plus rapidement. Ce changement a provoqué une modification au niveau des températures matières de passage en régulation masse et de déclenchement de la décompression. Au cours d'une synthèse sur le réacteur de 7,5 L, le passage en régulation masse a lieu lorsque la température matière atteint 242 °C et le déclenchement de la décompression à 252 °C. Dans notre cas, ils ont respectivement lieu aux températures matières suivantes : 245 et 255 °C.

Résultats

Le procédé de synthèse du polyamide 6 élaboré pour le réacteur R1 est basé sur les procédés standard de synthèse de polyamide 6 du réacteur de 7,5 L et de celui du réacteur de 300 mL. Il s'agit d'un procédé type polyamide 6,6 avec une phase de distillation à 17,5 bars. Le passage en régulation masse se fait lorsque la température matière atteint 245 °C et la décompression

début à 255 °C. La phase de finition dure deux heures, à 264 °C et à la pression atmosphérique.

La figure 4.12 présente la courbe de suivi de tous les paramètres relatifs à une synthèse de polyamide 6 sur le réacteur R1: températures (double enveloppe, couvercle, traçage, masse et ciel du réacteur), pression, masse distillée, vitesse de rotation et couple d'agitation.

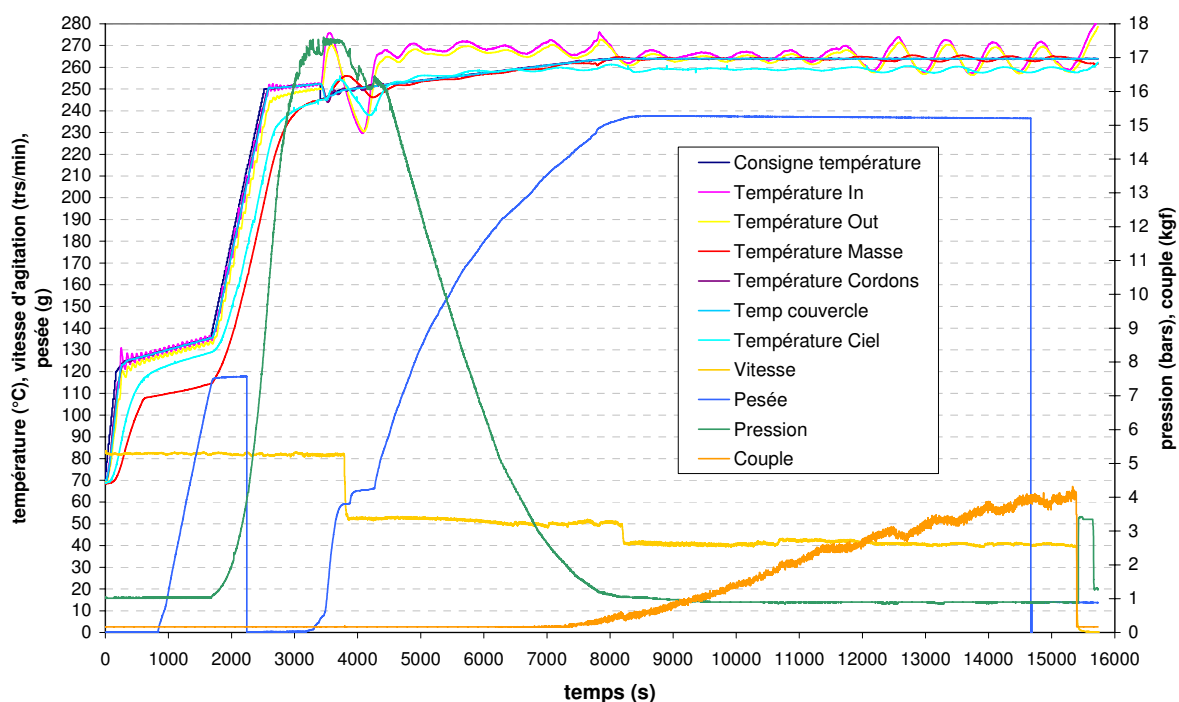


Figure 4.12 : Représentation de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse de polyamide 6

L'examen de la figure 4.12 permet de constater que le système répond correctement à la consigne et que les courbes de l'évolution des paramètres du procédé obtenues sont très proches de celles obtenues sur le réacteur de 7,5 L. Comme pour la polycondensation du polyamide 6,6 standard, on remarque que la première oscillation de la régulation masse, qui est toujours assez importante, déstabilise le début de la décompression. A partir du moment où la régulation masse se stabilise, la décompression se déroule très bien. On observe à la fin de la phase de finition que la température masse présente des petites oscillations en relation avec l'augmentation significative du couple.

Le dosage des groupements terminaux et la mesure de l'indice de viscosité ont été réalisés sur l'échantillon prélevé au milieu de la coulée. Les résultats de ces analyses ainsi que les grandeurs physiques du polyamide 6 calculées à partir de ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.5.

Référence de l'essai	GT amines	GT acides	ΔGT	Mn	DPn	IV
	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)
04VTB0021	47,5	47,7	0,2	21000	186	129,1

Tableau 4.5 : Résultats d'analyses de la synthèse de polyamide 6

La masse molaire moyenne en nombre du polyamide 6 synthétisé sur le réacteur R1 est de 21000 g/mol et son indice de viscosité est de 129 mL/g. Ces valeurs n'ont pas pu être comparées avec un polyamide 6 standard synthétisé chez Rhodia avec ce type de procédé mais les valeurs trouvées sont comprises dans les intervalles de valeurs obtenues pour un polyamide 6 élaboré en procédé discontinu.

3.3 Polyamide 6,6 / latex

Comme cela avait été mentionné dans le chapitre 1, le développement des mélanges de polymères à base de polyamides connaît un engouement assez important. Ces mélanges ou alliages doivent permettre d'améliorer la résistance au choc des polyamides. Pour obtenir cette propriété, le polyamide est mélangé avec un polymère qui la possède tel que les élastomères. Une des méthodes classiques d'obtention de mélanges ou d'alliages de polymères est le compoundage qui consiste à mélanger mécaniquement deux polymères préalablement synthétisés. Dans ce cas, pour stabiliser le mélange, il existe plusieurs méthodes, soit par modification chimique de la matrice ou de la charge pour compatibiliser les deux polymères, soit par ajout d'un tiers corps qui stabilisera la dispersion en se plaçant à l'interface des deux polymères. De nombreuses publications relatent l'obtention de mélanges de polymères, obtenus par extrusion, à base de polyamide et de polymères donnant une résistance au choc importante tels que le polyuréthane [93], le polystyrène [94], le polypropylène [95], le polyéthylène linéaire basse densité [96], etc.

Une innovation récente dans la formation de mélanges ou d'alliages à base de polyamide consiste à incorporer un élastomère, sous la forme d'un latex, pendant la synthèse du polyamide. Les élastomères utilisées sont soit à base de silicone [97], soit des polymères vinyliques, acryliques ou styréniques [98]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir introduire directement les latex en solution aqueuse dans le réacteur pendant la synthèse et d'éviter ainsi l'étape de compoundage.

Le principe du procédé appliqué dans le cadre de ces essais est tiré du brevet de Murray et al [98]. Les latex utilisés pour ces essais sont des copolymères acryliques en dispersion aqueuse fournis par la société Rhodia et référencés 04MME0005 et 04MME0006. Ceux deux latex possèdent une faible quantité de fonctions COOH/COO⁻ en surface (entre 100 et 300 μ mol par gramme d'extrait sec). Pour des raisons de confidentialité, les noms et compositions exactes de ces latex ne seront pas mentionnés ici. Les renseignements connus les concernant sont présentés dans le tableau 4.6.

Référence du latex	Nature	Extrait sec	Diamètre moyen des particules	pH
		(wt%)	(nm)	
04MME0005	Copolymères acryliques	55	600	7-8
04MME0006	Copolymères acryliques	45	Inférieur à 200	3,5

Tableau 4.6 : Données sur les latex utilisés lors des essais de formation de mélanges

Démarche expérimentale

Des tests préliminaires ont été effectués sur les latex afin de valider la possibilité de les utiliser pour ce type d'essais et de déterminer à quel moment ils seront introduits au cours de la synthèse du polyamide 6,6. Tout d'abord, des essais de calorimétrie différentielle à balayage menés sur les extraits secs des deux latex ont permis de vérifier que ces derniers ne se dégradent pas en dessous de 300 °C. Ensuite, des tests ont été réalisés pour savoir s'il était possible d'incorporer les latex avec la solution de sel N lors de la charge du réacteur. Ces tests ont montré qu'une coagulation très importante intervient dès l'introduction du latex dans la solution aqueuse de sel N. Celle-ci est due à la déstabilisation du tensioactif des latex par l'électrolyte formé par la solution de sel N. L'incorporation devra donc être faite à un moment de la synthèse où il ne reste plus de monomères. Enfin, des essais de moussage ont été menés pour connaître le comportement du tensioactif des latex lorsque le milieu est porté à ébullition. Ces essais ont été réalisés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Pour les solutions diluées de latex, le moussage est très important dès que la solution commence à bouillir, par contre, quand on utilise une solution d'antimousse wacker (classiquement utilisée pour les synthèses de polyamide 6,6), le moussage reste contenu et ne s'emballe pas.

Faisant suite à ces essais, il a été décidé que les latex seraient introduits dans le réacteur de polycondensation lors de la phase de décompression, à 10 bars, par transfert depuis le réacteur de dissolution. Les concentrations de latex introduites correspondent à 2,5wt% et 5wt% d'extrait sec par rapport à la masse de polyamide 6,6 que l'on doit obtenir.

Le latex est préalablement chargé dans le réacteur R2, puis, après une série de purges à l'azote, transféré dans le tuyau de connexion entre les deux réacteurs. Le réacteur R2 est ensuite mis sous pression d'azote en imposant une pression légèrement supérieure à la pression du réacteur de polycondensation au moment de l'introduction. Lorsque la pression atteint 10 bars dans le réacteur de polycondensation, les rampes de pression et température sont mises sur pause pendant le temps du transfert et en attendant que la température masse atteigne à nouveau la consigne imposée.

Quatre essais ont été réalisés : une synthèse de référence avec introduction d'eau (5wt%) et trois synthèses avec introduction de latex pendant la phase de décompression, deux avec 2,5wt% de latex et une avec 5wt% de latex.

Résultats

Les quatre essais ont été menés de manière similaire et comme toutes les synthèses se sont déroulées de manière identique, une seule sera présentée et commentée. La figure 4.13 donne la courbe de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse de polyamide 6,6 avec introduction de 5wt% de latex 05MME0005.

Comme le montre la courbe de paramètres du procédé, la synthèse s'est très bien déroulée aussi bien du point de vue de la régulation que pour l'introduction du latex. Pour les quatre essais, lors de l'introduction du latex, on constate une forte chute de la température masse, une diminution de la température ciel du réacteur, une augmentation de la masse d'eau distillée, une diminution de la vitesse et une légère augmentation du couple. L'examen de toutes les courbes d'évolution des paramètres du procédé au cours de ces synthèses, montre que les phénomènes énumérés précédemment sont proportionnels à la quantité de latex introduite. Après la reprise des rampes de température et pression, la régulation masse est un peu oscillante au début à cause de la forte chute de la température masse pendant l'introduction du latex qui provoque une première oscillation. Toutefois, la température masse se stabilise rapidement après.

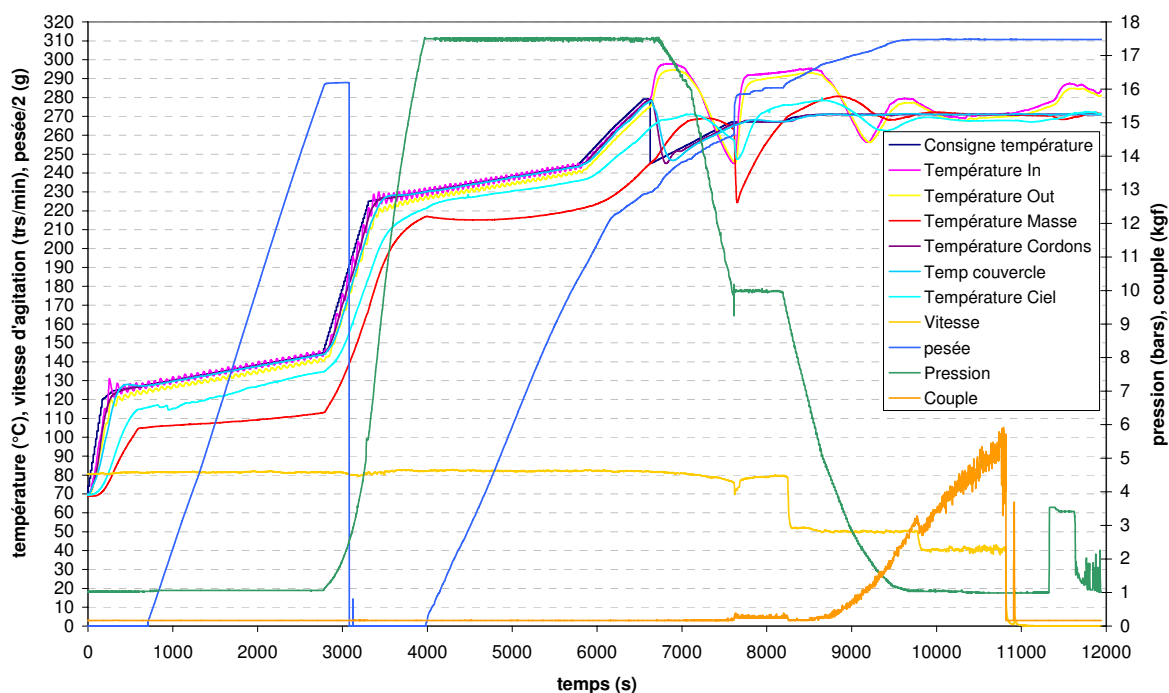


Figure 4.13 : Représentation de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse de polyamide 6,6 avec introduction de 5wt% de latex 05MME0005

Contrairement aux synthèses standards de polyamide 6,6, au cours des essais avec introduction de latex, le couple d'agitation augmente rapidement et de manière importante pendant la phase de finition. Cette élévation du couple est également proportionnelle à la quantité de latex introduite. Lors de la synthèse avec introduction de 5wt% d'extrait sec de latex, l'agitation a dû être arrêtée avant la fin de la phase de finition à cause de cette trop forte élévation du couple et de la probable formation d'un agglomérat autour de l'axe du mobile d'agitation. La coulée se déroule également de manière un peu différente par rapport à celle d'un polyamide 6,6 standard. En effet, le jonc est plus visqueux et par conséquent, la coulée est plus longue. Pour tous les essais avec introduction de latex, les joncs obtenus présentent une rugosité de surface importante due à la présence de particules de latex agglomérées.

Le dosage des groupements terminaux a été réalisé sur les échantillons prélevés au milieu de la coulée. Les résultats des analyses ainsi que les grandeurs physiques des mélanges calculées à partir de ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.7. Les dosages des groupements terminaux ayant été réalisés sur les mélanges, il est nécessaire de recalculer les valeurs pour la matrice de polyamide 6,6, en tenant compte de la proportion de latex introduit. La formule permettant de recalculer les groupements terminaux pour la matrice est la suivante :

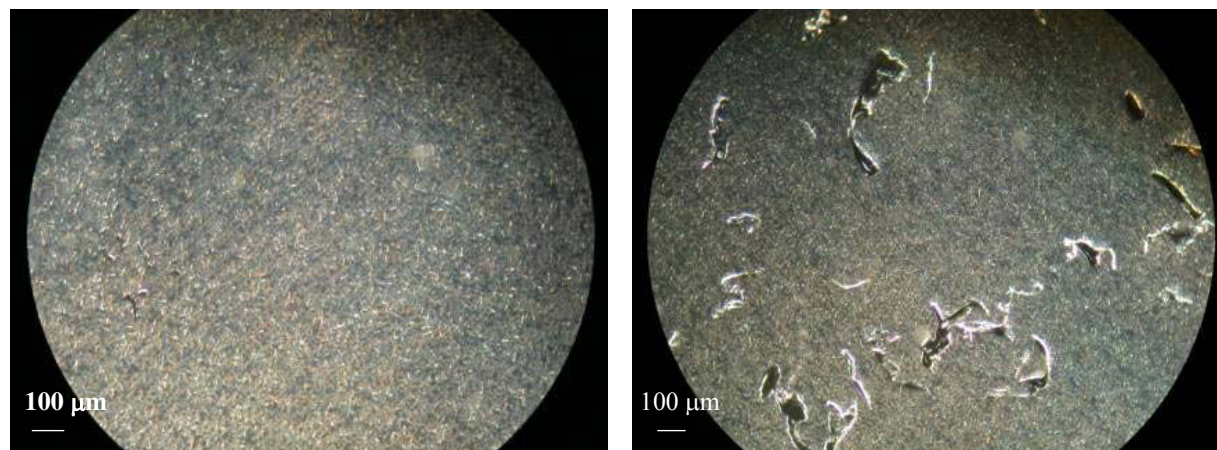
$$GT_{mat} = \frac{GT_{mesurés}}{1 - w} \quad (1.1)$$

où w est la fraction massique d'extrait sec de latex introduite dans la matrice polyamide 6,6.

Référence de l'essai	Concentration en extrait sec de latex	GT Amines mesuré	GT Acides mesuré	GT Amines vrais	GT Acides vrais	Δ GT	Mn	DPn
	(wt%)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)
04VTB0023	référence	49,2	73,6	49,2	73,6	24,4	16300	144
04VTB0024	2,5 latex 5	42,5	76,5	43,6	78,5	34,9	16400	145
04VTB0025	5 latex 5	37,2	85,5	39,5	90	50,5	15450	137
04VTB0026	2,5 latex 6	43,7	83,1	44,8	85,2	40,4	15400	136

Tableau 4.7 : Résultats d'analyses sur les mélanges PA 6,6/latex

Seules les deux premières synthèses ont été menées jusqu'à la fin de la phase de finition, par contre les deux suivantes ont été arrêtées environ dix minutes avant la fin à cause de la très forte élévation du couple d'agitation. Ceci explique la différence entre les masses molaires moyennes en nombre des deux premiers essais et celles des deux suivants. Les résultats de l'essai de référence correspondent aux résultats obtenus pour les synthèses de validation. Les différences entre les groupements terminaux acides et amines sont plus élevées pour les mélanges. Cela peut provenir d'une réaction entre les groupements amines et les fonctions COOH/COO^- présentes à la surface des latex. Toutefois, même si ces réactions ont lieu, elles ne sont pas suffisantes pour stabiliser l'ensemble des particules de latex et créer une dispersion fine et homogène dans la matrice. En effet, l'observation visuelle des joncs montre la présence d'agglomérats de particules de latex à leurs surfaces. De même, l'observation de coupes de joncs au microscope optique (figure 4.14) permet de visualiser des agglomérats de particules de latex à l'intérieur de la matrice. Pour savoir si une partie de ces particules est bien dispersée, il faudrait pouvoir passer ces échantillons au microscope électronique à transmission.

Figure 4.14: Photographies de l'observation microscopique ($\times 100$) des coupes de joncs de l'échantillon de référence (à gauche) et du mélange chargé à 5wt% de latex 05MME0005 (à droite)

Le résultat de ces essais de synthèse de mélanges polyamide 6,6/latex n'est pas concluant à cause de la présence d'agglomérats de particules de latex dans la matrice. La dispersion des particules ne s'est pas faite correctement, sans doute, par manque d'une compatibilisation suffisante. Pour améliorer la formation de ces mélanges, il faudrait utiliser des latex dont la

composition, bien connue, présenterait des fonctions en nombre suffisant et capables de réagir avec les groupements terminaux de la matrice polyamide 6,6. Par ailleurs, une étude plus approfondie du moment d'introduction des latex au cours de la synthèse de la matrice, pourrait également permettre d'obtenir une meilleure dispersion des particules d'élastomères dans la matrice.

Toutefois, ces essais ont montré qu'il est techniquement possible de fabriquer des mélanges de polymères sur l'installation pilote. En effet, les synthèses se sont déroulées correctement, en particulier lors de l'introduction de latex. Le seul point qui peut poser un problème est la quantité de latex introduite (en fraction massique d'extrait sec par rapport à la matrice) qui ne doit pas être trop élevée pour ne pas provoquer une élévation du couple trop importante pendant la phase de finition (une quantité de 2,5wt% convient parfaitement tandis que 5wt% paraît trop élevée).

CONCLUSIONS

Ce chapitre a présenté le travail effectué pour la mise en œuvre des procédés de polycondensation à l'état fondu sur l'installation pilote qui, dans un premier temps, a consisté en la mise au point du système de régulation et commande de l'installation. Une fois cette étape réalisée, le fonctionnement de l'installation a pu être validé avec la transposition du procédé de synthèse du polyamide 6,6 standard sur les deux réacteurs. Les résultats obtenus au cours de cette phase de validation sont similaires à ceux obtenus par la société Rhodia pour une synthèse de polyamide 6,6 standard, à la fois au niveau du procédé et au niveau des propriétés du polymère synthétisé. Des essais de synthèse de polyamide 6,6 ont également validé le fonctionnement de l'installation lors d'une utilisation des deux réacteurs en cascade (une seule synthèse utilisant les deux réacteurs) et en parallèle (deux synthèses réalisées en décalage sur les deux réacteurs). Cet essai en parallèle sur les deux réacteurs a montré que la réalisation de deux synthèses de polyamide 6,6 en effectuant celles-ci en décalage est faisable mais qu'il sera nécessaire de rajouter une cartouche chauffante supplémentaire à la chaudière pour pouvoir conduire les deux synthèses en simultanée. Enfin, la transposition du procédé de synthèse de polyamide 6 et les essais de mélanges polyamide 6,6/latex ont montré qu'il est possible de réaliser d'autres types synthèses de polyamide à l'état fondu sur le pilote du LSGC. La mise en œuvre, sur l'installation pilote, des procédés de polycondensation à l'état fondu ayant été réalisée avec succès, il reste à effectuer celle des procédés de polycondensation en milieu dispersé. Celle-ci fera l'objet du chapitre 5.

CHAPITRE 5

Étude préliminaire de la polycondensation en milieu dispersé

INTRODUCTION	123
1 GENERALITES.....	123
1.1 Objectifs	123
1.2 Principes de base	124
2 ETUDE PRELIMINAIRE DU PROCEDE	125
2.1 Description du procédé	125
2.2 Résultats et discussion.....	130
2.3 Conclusions	136
3 TRANSPOSITION ET MISE AU POINT DU PROCEDE	137
3.1 Transposition du procédé préliminaire sur l'installation pilote.....	137
3.2 Mise au point des rampes.....	140
3.3 Essais de cristallisation in situ.....	143
3.4 Mise au point du dispositif pour la récupération de la poudre.....	145
CONCLUSIONS.....	145

INTRODUCTION

Le fonctionnement de l'installation ayant été validé par la mise en œuvre des procédés de polycondensation à l'état fondu, la dernière étape de ce travail consiste à étudier le procédé de polycondensation en milieu dispersé et à le mettre en œuvre sur l'installation pilote. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir synthétiser du polyamide directement sous la forme de poudre. Dans un premier temps, pendant l'étape de conception et de réalisation de l'installation, nous avons réalisé une étude préliminaire du procédé au CRTL. Puis, la mise au point du procédé de synthèse de polyamide 6,6 en milieu dispersé a été réalisée sur l'installation pilote.

La première partie de ce chapitre rappellera les objectifs de cette étude et présentera les principes de base sur lesquels repose la conduite d'un tel procédé. La seconde partie sera ensuite consacrée à l'étude préliminaire du procédé tandis que, dans la troisième partie, nous développerons sa phase de mise au point finale sur l'installation pilote.

1 GENERALITES

1.1 Objectifs

L'intérêt de ce travail est d'étudier et de mettre au point un procédé d'obtention de poudre de polyamide 6,6 ou de copolyamides. En effet, sous cette forme les polyamides peuvent être utilisés pour différents types d'applications. Notons d'abord qu'un prépolymère pulvérulent peut servir d'intermédiaire de synthèse susceptible d'être postcondensé ultérieurement aussi bien en milieu dispersé qu'en masse. Cette application pourrait, par exemple, résoudre les problèmes liés au transport du sel N qui est obtenu en solution aqueuse. Il est ensuite soit concentré puis polycondensé, soit déshydraté et expédié sur les sites de production du polyamide 6,6. Sous sa forme anhydre, ce sel a tendance à motter. D'autre part, les étapes de séchage, d'emballage puis de remise en solution sur le site de polymérisation génèrent un coût conséquent. Par ailleurs, l'intérêt majeur des poudres de polyamides est leur possibilité d'utilisation pour des applications à fortes valeurs ajoutées en qualité d'additifs pour peintures et encres ou encore dans les cosmétiques (cf. chapitre 1). Pour de telles applications, il est intéressant de synthétiser des prépolymères de DP_n voisins de 30 car ceux-ci présentent déjà des propriétés physiques intéressantes tout en possédant une forte concentration en groupements fonctionnels ($COOH$ et NH_2) pouvant servir de points de fixation pour des colorants par exemple.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les procédés de transformations physiques ou chimiques de polyamides, préalablement synthétisés, en poudre impliquent des opérations supplémentaires coûteuses et présentent de nombreux désavantages. En effet, ils ne permettent pas d'obtenir des particules dont la distribution des tailles et la morphologie sont parfaitement contrôlées. Ils peuvent également provoquer une dégradation du polymère telle que le jaunissement par réaction de décarboxylation pendant le broyage si le refroidissement n'est pas suffisant. Par conséquent, il est préférable de pouvoir obtenir directement le polyamide sous forme de poudre à l'issue de la synthèse ce qui implique de conduire la polycondensation en milieu dispersé, soit en suspension, soit en émulsion.

L'objectif de cette partie de l'étude est donc de développer un procédé de polycondensation en milieu dispersé qui permette d'obtenir un intermédiaire polyamide sous une forme très divisée dont la morphologie et la réactivité chimique seront contrôlées. Ce procédé doit

permettre une flexibilité de fonctionnalisation de la poudre de polyamide via le type et la composition des comonomères utilisés et assurer un débouché au polyamide 6,6 dans des applications à très hautes valeurs ajoutées.

1.2 Principes de base

Quatre types de procédés de polycondensation en milieu dispersé ont été présentés dans le chapitre 1. Pour deux d'entre eux, les monomères sont préalablement dissous dans la phase continue ou dans un tiers solvant lui-même insoluble dans cette phase continue, tandis que pour les deux autres, ils sont dispersés soit à l'état solide, soit à l'état fondu.

Dans le cadre de cette étude, les monomères utilisés ne sont pas solubles dans la phase continue. Ils sont dissous dans un tiers solvant lui-même immiscible avec la phase continue. Cette technique correspond au procédé décrit par Asher et al [57]. Dans ce cas, la première étape du procédé consiste à dissoudre les monomères dans leur solvant, puis, à disperser la solution ainsi obtenue dans la phase continue, à une température inférieure à la température de polycondensation. Ensuite, le milieu est chauffé, la polycondensation se met en place et les sous-produits de la réaction sont éliminés par distillation azéotropique, puis il est refroidi. Après refroidissement, la poudre peut être récupérée soit par évaporation de la phase continue soit par différentes méthodes dépendant de la taille des particules : filtration, décantation ou centrifugation. La réussite de ce type de polycondensation repose essentiellement sur le choix du solvant, de la phase continue, du tensioactif et du système d'agitation dont les principales caractéristiques peuvent être résumées comme suit :

- **Phase continue**

Elle doit être chimiquement inerte. Les monomères et le polymère y sont insolubles. Elle peut être constituée d'un liquide unique (hexane, heptane, octane, cyclohexane, benzène, toluène ou xylène) ou d'un mélange, généralement d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, chlorés ou non. A la pression de la réaction, son point d'ébullition doit être supérieur à la température de réaction.

- **Solvant des monomères**

Il doit également être chimiquement inerte vis-à-vis de la polycondensation, immiscible dans la phase continue à la température de réaction, mais doit être séparable de celle-ci par distillation. Il doit, de préférence, former un azéotrope dont la température d'ébullition soit inférieure à celle de la phase continue. Le cas idéal est celui dans lequel le sous-produit de la réaction de polycondensation forme un azéotrope avec le solvant ce qui facilitera son élimination.

- **Tensioactif**

Il doit stabiliser par effet stérique les gouttelettes de la solution de monomères dans la phase continue ainsi que les particules de polycondensat qui se formeront et qui ne sont pas solubles dans la phase continue. Généralement, il s'agit d'un copolymère à bloc, greffé ou statistique solvatable par la phase continue et présentant des groupements pouvant s'associer avec la phase dispersée ou réagir avec le polymère synthétisé [58].

- **Système d'agitation**

Il doit présenter des caractéristiques de cisaillement importantes mais également de bonnes caractéristiques de circulation pour empêcher la coalescence des gouttelettes.

2 ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU PROCÉDÉ

Une étude a été menée au CRTL dans l'objectif d'obtenir des informations sur l'influence des principaux paramètres du procédé. Dans ce cadre, nous décrivons d'abord le dispositif expérimental utilisé et présenterons l'ensemble des essais réalisés. Puis, nous analyserons les caractéristiques des poudres obtenues.

2.1 Description du procédé

Cette première étude a été réalisée au CTRL pendant la période de conception du pilote.

2.1.1 Dispositif expérimental

Matières premières

Les principales caractéristiques et propriétés des matières premières utilisées au cours de cette étude sont présentées dans le chapitre 2. Toutefois, les raisons qui ont déterminé leur choix pour ce procédé sont les suivantes :

- **Phase dispersée**

Elle est constituée par une solution du monomère du polyamide 6,6, le sel Nylon 6,6 anhydre. Le meilleur solvant de ce sel est l'eau. Or, la polycondensation devant débuter à haute température ($T > 150\text{ °C}$), il est alors nécessaire de travailler sous pression. Le dispositif en verre utilisé ne permettant pas de travailler dans ces conditions, le solvant choisi a été l'éthylène glycol, dans lequel le sel N est moins soluble (seulement 25wt% à 90 °C). Cependant, l'éthylène glycol présente l'avantage de bouillir à 197 °C sous pression atmosphérique, ce qui permet de réaliser la polycondensation aux températures généralement utilisées. En revanche, ce solvant n'est pas totalement inerte vis-à-vis de la réaction de polycondensation car des réactions secondaires d'estérification peuvent avoir lieu entre les groupements terminaux acides des molécules de polyamide 6,6 en formation et les fonctions hydroxyles de l'éthylène glycol.

- **Phase continue**

Elle est constituée par une coupe d'hydrocarbures : le Shellsol D100 qui a été choisie pour sa zone de température d'ébullition élevée ($235\text{-}275\text{ °C}$), sa densité importante (800 kg.m^{-3}), sa transparence, son absence d'odeur marquée et sa faible teneur en composés aromatiques.

• Tensioactif

Le tensioactif utilisé est un copolymère tribloc de type A-B-A, l'Arlacel P135 : polyéthylèneglycol-30 dipolyhydroxystearate, formulé pour la production d'émulsions de type eau dans huile et connu pour son excellente stabilité aux hautes températures. Sa partie hydrophile contient des fonctions hydroxyles pouvant réagir avec le polycondensat ce qui peut améliorer la stabilisation de ce dernier. Il correspond aux recommandations données par Nicks et al. [58] dans leur brevet sur les tensioactifs préconisés pour stabiliser ce type de dispersion.

Matériel

L'installation de réacteurs en verre en cascade utilisée pour conduire les essais a été décrite dans le chapitre 2 (partie 2.1.2).

Elle est constituée d'un réacteur en verre double enveloppé de deux litres pour la préparation de la solution de sel N, d'un autre réacteur en verre double enveloppé de trois litres pour la polycondensation et d'un bécher en inox de cinq litres pour la décantation du polymère.

Le mobile d'agitation du réacteur de dissolution est une turbine à quatre pales inclinées permettant d'assurer une bonne homogénéisation du milieu. Par contre, celui du réacteur de polycondensation est une turbine Rushton qui, par son effet cisailant, permet une bonne dispersion et une bonne circulation des gouttelettes. La formation de vortex est évitée par la présence d'un système de quatre contre-pâles droites.

Calcul de la vitesse et du temps de dispersion

La vitesse minimale de complète dispersion, N_{CD} , correspond selon Skelland et al [99] « à la vitesse de rotation juste nécessaire pour disperser complètement une phase dans une autre, de telle sorte que l'on ne puisse plus observer de liquide clair à la surface ou en fond de cuve ».

La corrélation adimensionnelle proposée par Skelland et al [99-101] suite à de nombreux travaux sur plusieurs systèmes liquide-liquide, fait intervenir les masses volumiques et viscosités équivalentes définies comme suit :

$$\rho_e = (1 - \alpha)\rho_C + \alpha\rho_D \quad (5.1)$$

$$\mu_e = \frac{\mu_C}{(1 - \alpha)} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\mu_D}{\mu_C + \mu_D} \alpha \right) \quad (5.2)$$

(où α est le titre volumique de la phase dispersée dans la dispersion)

ainsi que les nombres adimensionnels de Bond, de Galilée et de Richardson :

$$Bo = \frac{g\Delta\rho D^2}{\sigma} \quad (5.3)$$

$$Ga = \frac{\rho_e g \Delta\rho D^3}{\mu_e^2} \quad (5.4)$$

$$Ri = \frac{\rho_e N_{CD}^2 D}{g\Delta\rho} \quad (5.5)$$

$$Ri = C \left(\frac{D}{T} \right)^{-a} (GaBo)^{-0,084} (\alpha)^{0,106} \quad (5.6)$$

Qui conduisent à la formule adimensionnelle de la vitesse minimale de complète dispersion :

$$N_{CD} = C^{0,5} \left(\frac{D}{T} \right)^{\frac{-a}{2}} \frac{g^{0,42} \Delta \rho^{0,42} \mu_e^{0,08} \sigma^{0,04} \alpha^{0,05}}{\rho_e^{0,54} D^{0,71}} \quad (5.7)$$

Cette équation peut être utilisée pour les cuves agitées à 4 chicanes et à fond plat, si les corrélations suivantes sont respectées :

$$0,079 \leq \frac{w}{T} \leq 0,088 ; 0,26 \leq \frac{D}{T} \leq 0,47 ; \frac{1}{2} \leq \frac{H_L}{T} \leq \frac{3}{2} ; \frac{1}{4} \leq \frac{H_A}{T} \leq \frac{3}{4} ; 0,01 \leq \alpha \leq 0,6$$

Et si les fluides possèdent les caractéristiques suivantes :

$$894 \leq \rho \leq 1590 \text{ kg.m}^{-3} ; 0,46 \leq \mu \leq 1,1 \text{ mPa.s} ; 0,625 \leq \sigma \leq 45 \text{ mN.m}^{-1}$$

Pour une turbine de Rushton à 6 pales avec $q/D=0,2$, les coefficients C et a sont respectivement égaux à 0,28 et 3,40.

Dans notre cas, les valeurs utilisées pour faire le calcul ont été, soit calculées (solution de sel N), soit mesurées (tension superficielle), soit trouvées dans la littérature (coupe hydrocarbure). Les valeurs prises pour une température de 100°C sont les suivantes :

$$\rho_C = 790 \text{ kg.m}^{-3} ; \mu_C = 0,25 \text{ mPa.s}, \rho_D = 1009 \text{ kg.m}^{-3} ; \mu_D = 0,6 \text{ mPa.s}, \sigma = 2,7 \text{ mN.m}^{-1} ; \alpha = 0,5.$$

$$D = 0,06 \text{ m} ; T = 0,18 \text{ m}.$$

Cela conduit alors à : $\rho_e = 899,5 \text{ kg.m}^{-3}$, $\mu_e = 0,76 \text{ mPa.s}$ et $N_{CD} = 414 \text{ trs/min}$.

Les travaux de Calabrese et al [102, 103] permettent de relier le diamètre de Sauter des gouttes dispersées à la vitesse d'agitation. Cette valeur est exprimée en fonction des nombres adimensionnels de Weber et de capillarité.

$$We = \frac{\rho_C N^2 D^3}{\sigma} \quad (5.8)$$

$$Ca = \left(\frac{\rho_C}{\rho_D} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu_D N D}{\sigma} \quad (5.9)$$

$$\frac{d_s}{D} = 0,054 We^{-\frac{3}{5}} \left(1 + 4,42 Ca \left(\frac{d_s}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{5}} \quad (5.10)$$

Dans la littérature, les vitesses de dispersion utilisées pour ce type de synthèse sont comprises entre 50 et 2000 trs/min. En utilisant les valeurs ci-dessus, le diamètre de Sauter moyen évalué est égal à 14 et 4,6 μm pour des vitesses respectives de 800 et 1400 trs/min

Dans ces mêmes travaux, Calabrese et al ont trouvé que le temps t_s nécessaire pour atteindre l'équilibre peut être calculé à partir de la relation $N.t_s = 3800$ dont l'application à notre dispositif montre qu'il faut environ 5 minutes pour atteindre l'équilibre de dispersion une vitesse de 800 trs/min.

Conduite d'une synthèse

Les principales étapes de ces synthèses sont les suivantes, le protocole expérimental complet étant décrit dans le chapitre 2 (partie 2.1.2) :

- dissolution du sel N dans l'éthylène glycol à 100 °C,
- dispersion de la solution de sel N dans la coupe hydrocarbure à 100 °C,
- chauffage de la masse réactionnelle jusqu'à la température d'ébullition de l'éthylène glycol,
- polycondensation dans les gouttelettes de monomères durant la distillation d'un azéotrope éthylène glycol/eau,
- cristallisation des gouttelettes en particules par refroidissement de la masse réactionnelle (par la double enveloppe et ajout d'hydrocarbure froid),
- récupération du mélange poudre/éthylène glycol (par décantation ou centrifugation),
- nettoyage des réacteurs par glycolyse.

La figure 5.1 présente l'évolution des paramètres du procédé dans le réacteur de polycondensation : température de consigne du bain thermostaté, température réelle du bain, température matière, masse du distillat et vitesse d'agitation au cours d'une synthèse en milieu dispersé. Elle permet ainsi de visualiser les principales étapes précédentes.

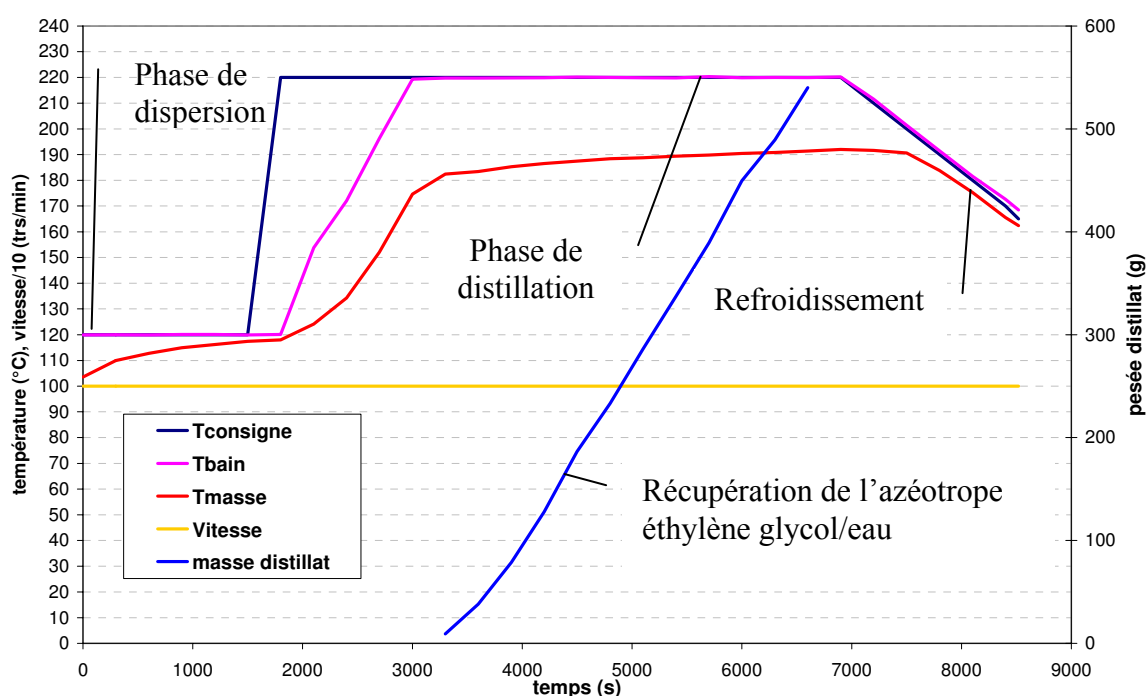


Figure 5.1 : Courbes de l'évolution des principaux paramètres du procédé dans le réacteur de polycondensation pour une synthèse en phase dispersée

2.1.2 Expériences réalisées

Une série d'essais a été conduite afin de connaître l'influence de certains paramètres du procédé sur les propriétés des poudres obtenues. Les paramètres qui peuvent varier sont : la durée de la phase de dispersion, les rampes de montée en température et de refroidissement, la durée de la phase de distillation, la vitesse d'agitation, la proportion de phase dispersée par rapport à la phase continue et enfin la fraction massique de tensioactif par rapport à la phase dispersée.

Lors d'essais réalisés préalablement, il est clairement apparu que la durée de la phase de distillation influe seulement sur l'avancement de la réaction. Ce paramètre, ainsi que les rampes de chauffe et de refroidissement et la durée de la phase de dispersion ne seront pas étudiés au cours de ces essais. Les durées des phases de dispersion et de distillation sont fixées à 30 et 60 minutes respectivement.

Les paramètres que l'on a fait varier au cours de ces essais sont ceux qui ont théoriquement la plus grande influence sur la morphologie et la granulométrie des poudres. Il s'agit de la proportion de la phase dispersée par rapport à la phase continue, de la vitesse d'agitation et de la fraction massique de tensioactif.

Les essais réalisés au cours de cette étude sont présentés dans le tableau 5.1.

Référence essai	% phase dispersée	Vitesse d'agitation	[tensioactif]
	(V/V%)	(trs/min)	(wt%/φ _D)
03VTB0016	50	800	1,7
03VTB0007	50	800	5
03VTB0017	50	1000	1,7
03VTB0012	50	1000	5
03VTB0020	50	1450	0
03VTB0018	50	1450	1,7
03VTB0014	75	800	0
03VTB0013	75	800	1,7
03VTB0011	75	800	5
03VTB0015	75	1000	0
03VTB0010	75	1000	1,7
03VTB0009	75	1000	5
03VTB0021	75	1450	0
03VTB0019	75	1450	1,7

Tableau 5.1 : Description des essais réalisés en fonction de la variation des paramètres

Comme cela est indiqué dans le tableau 5.1, lors de ces différents essais, nous avons fait varier les trois paramètres un à un pour pouvoir en déduire, de façon systématique, les principaux effets.

2.2 Résultats et discussion

Toutes les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques permettant d'évaluer leurs propriétés chimiques et physiques.

2.2.1 Propriétés chimiques

Pour quantifier les propriétés chimiques des échantillons de poudres obtenues lors de cette campagne d'essais, des dosages des groupements terminaux ainsi que la mesure de l'indice de viscosité ont été effectuées. Les résultats des analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques des polymères calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 5.2.

Référence essai	% Phase Dispersée	Vit. Agit.	[TA]	Masse distillée/ Masse initiale EG	GT amines	GT acides	ΔGT	M_n	DP_n	IV mes.
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(g/g %)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)
03VTB0016	50	800	1,7	61,9	471,3	330,2	141,1	2500	22	17,4
03VTB0007	50	800	5,0	57,5	678,65	355,3	323,35	1950	17	13,4
03VTB0017	50	1000	1,7	67,9	649,6	357,5	292,1	2000	18	13
03VTB0012	50	1000	5,0	69,5	591	344,45	246,55	2150	19	14,5
03VTB0020	50	1450	0,0	61,7	591,1	393,2	197,9	2050	18	15,1
03VTB0018	50	1450	1,7	76,0	636,3	402,4	233,9	1950	17	14,4
03VTB0014	75	800	0,0	40,6	776,05	445,75	330,3	1650	14	12,4
03VTB0013	75	800	1,7	38,3	792,6	428,15	364,45	1650	14	11,5
03VTB0011	75	800	5,0	32,4	814,4	422,35	392,05	1600	14	11
03VTB0015	75	1000	0,0	42,4	724,8	453	271,8	1700	15	13,3
03VTB0010	75	1000	1,7	41,6	802,2	384,2	418	1700	15	11,5
03VTB0009	75	1000	5,0	36,0	817,65	414,6	403,05	1600	14	11,2
03VTB0021	75	1450	0,0	49,5	717,7	455,5	262,2	1700	15	13,4
03VTB0019	75	1450	1,7	46,9	783,85	411,35	372,5	1700	15	

Tableau 5.2: résultats des analyses IV et GT

Le facteur le plus influent est la proportion de phase dispersée par rapport à la phase continue. En effet, comme l'indiquent les résultats présentés dans le tableau 5.2, le degré de polymérisation moyen en nombre est légèrement plus important pour tous les essais réalisés avec 50% de phase dispersée. Celui-ci se situe entre 17 et 19 pour les synthèses avec 50% de phase dispersée et entre 14 et 15 pour celles avec 75% de phase dispersée. Le temps de distillation étant fixé à 60 minutes pour tous les essais, ces résultats peuvent être corrélés avec le rapport entre la masse distillée et la masse initiale d'éthylène glycol. En effet, plus la quantité d'éthylène glycol éliminée du milieu réactionnel pendant la phase de distillation est importante, plus le degré moyen de polymérisation est élevé. La vitesse d'élimination de l'éthylène glycol dépend de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif. Pour une même concentration en tensioactif, la vitesse d'élimination du solvant de la phase

dispersée augmente avec l'augmentation de la vitesse, par contre, à vitesse d'agitation constante, l'élimination de l'éthylène glycol diminue avec l'augmentation de la fraction massique de tensioactif.

La synthèse qui présente le plus grand rapport entre la masse distillée et la masse initiale d'éthylène glycol (50% de phase dispersée, 1450 trs/min et 1,7 wt% de tensioactif par rapport à la phase dispersée) n'a pas pu être menée à son terme car la poudre a cristallisé en blocs sur les parois du réacteur au cours de la phase de refroidissement. La masse molaire moyenne en nombre de cette poudre étant à peu près identique aux autres, la cristallisation sur les parois n'est pas due à un avancement de la réaction chimique trop important. Ce phénomène peut plutôt être expliqué par le fait que l'éthylène glycol doit former une double enveloppe autour des particules de polyamide qui stabilise les particules dans la dispersion. Lorsque la quantité de solvant de la phase dispersée diminue, cette double enveloppe ne joue plus correctement son rôle protecteur en particulier lors de la cristallisation. Le tensioactif quant à lui, permet de réduire la tension interfaciale entre les deux phases et augmente le nombre de gouttelettes en diminuant leur taille. Il doit stabiliser les gouttelettes de solution de monomères mais n'est certainement pas assez efficace pour stabiliser les particules de prépolymère lorsque que le phénomène de coalescence dû à la cristallisation s'enclenche.

Toutefois, aussi bien avec 50 ou 75% de phase dispersée, les masses molaires moyennes en nombre sont faibles et quasi similaires ce qui justifie les faibles valeurs des indices de viscosité. La valeur cible du degré de polymérisation moyen en nombre de 30 n'est pas atteinte et l'on observe également que pour tous ces essais la différence entre les groupements terminaux amines et acides est très élevée. Contrairement aux synthèses de polyamide 6,6 à l'état fondu où les groupements terminaux amines sont en nombre inférieur à cause des pertes en hexaméthylène diamine, pour les synthèses de cette étude préliminaire en milieu dispersé, ce sont les groupements terminaux acides qui se retrouvent en nombre inférieur. Ce phénomène est probablement dû aux réactions secondaires d'estérification se produisant entre les groupements terminaux acides et les fonctions hydroxyles de l'éthylène glycol. Cette hypothèse a été confirmée par spectrométrie infrarouge d'un prépolymère synthétisé en milieu dispersé et d'un prépolymère témoin, synthétisé par polycondensation à l'état fondu. Les résultats bien la présence de fonctions carbonyles provenant d'esters (vers $1740\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) dans le prépolymère synthétisé en présence d'éthylène glycol.

2.2.2 Propriétés physiques

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser les propriétés physiques des poudres synthétisées. La granulométrie laser a permis d'obtenir la distribution des tailles de particules ainsi que leur diamètre moyen. Ces résultats ont été complétés par observations des poudres au microscope électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus valident clairement les distributions de tailles de particules et montrent la morphologie des poudres ainsi que leur aspect de surface. La surface spécifique des différentes poudres a été mesurée par adsorption de gaz et le taux de cristallinité par diffraction de rayons X. Enfin, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées pour déterminer les températures de fusion et de cristallisation.

L'ensemble des résultats issus de ces différentes analyses sont rapportés dans le tableau 5.3. Tous les autres résultats sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

Référence essai	% Phase Dispersée	Vit. Agit.	[TA]	Taille D ₅₀	BET	RX % crist
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(μm)	(g/m ²)	(%)
03VTB0016	50	800	1,7	9,7	8,9	59
03VTB0007	50	800	5,0	17,4	7,6	56
03VTB0017	50	1000	1,7	24,8	7,8	63
03VTB0012	50	1000	5,0	41,4	6,6	59
03VTB0020	50	1450	0,0	28,8	5,5	59
03VTB0018	50	1450	1,7			
03VTB0014	75	800	0,0	35,4	6	58
03VTB0013	75	800	1,7	32,1	4,7	56
03VTB0011	75	800	5,0	11,6	5,3	52
03VTB0015	75	1000	0,0	44,7	5	56
03VTB0010	75	1000	1,7	20,7	5,3	53
03VTB0009	75	1000	5,0	14,3	5,9	56
03VTB0021	75	1450	0,0	30,1	6,6	62
03VTB0019	75	1450	1,7	13,8	6,4	53

Tableau 5.3: Résultats numériques des analyses de granulométrie, d'adsorption de gaz et de diffraction des rayons X

Granulométrie laser

Les résultats détaillés issus de cette technique sont donnés dans l'annexe D (partie 1.1). La figure 5.2 présente les variations des diamètres moyens des particules, D₅₀, en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif pour chaque proportion de phase dispersée étudiée.

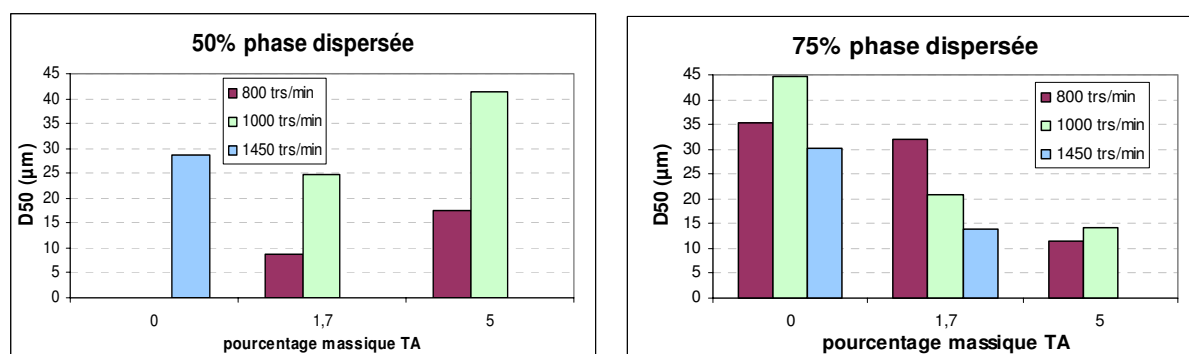


Figure 5.2 : Evolution du diamètre moyen D₅₀ en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif pour chaque proportion de phase dispersée

L'examen des deux histogrammes permet de constater que ces diamètres ne varient pas de la même manière suivant la proportion de phase dispersée. Pour une proportion de phase dispersée de 50% et une vitesse d'agitation constante, le diamètre moyen augmente lorsque la concentration en tensioactif augmente. De la même manière, à concentration en tensioactif constante, le diamètre moyen augmente lorsque la vitesse d'agitation est élevée. Ces résultats ne sont cependant pas en accord avec ceux obtenus par Calabrese [102, 103] et il aurait fallu

pouvoir reproduire ces synthèses pour vérifier la validité de ces résultats. En revanche, les diamètres moyens des poudres synthétisées avec 75% volumique de phase dispersée varient conformément aux indications de la littérature. A vitesse d'agitation constante, le diamètre diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente et à concentration en tensioactif constante, il tend à diminuer lorsque la vitesse d'agitation augmente. La figure 5.3 présente l'influence de la concentration en tensioactif sur la distribution des tailles de particules à vitesse d'agitation constante.

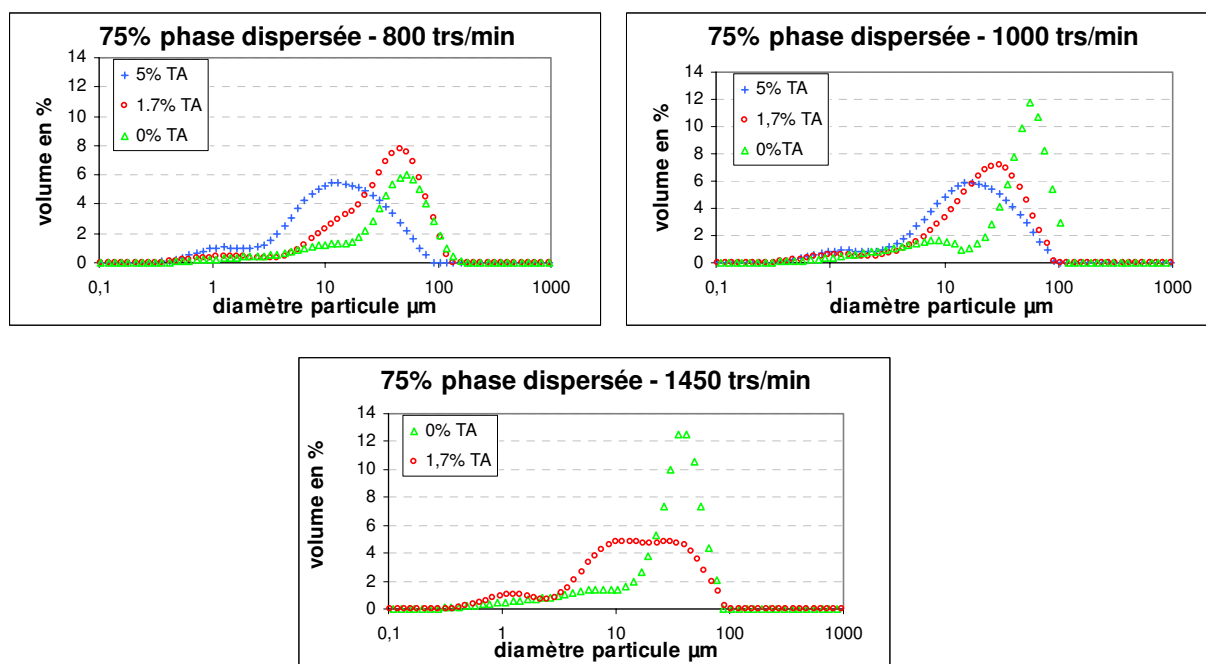


Figure 5.3 : Courbes de distribution des tailles de particules en fonction de la concentration en tensioactif pour une vitesse d'agitation donnée - synthèses à 75% de phase dispersée

Cette influence est également observée sur la distribution des tailles de particules. De plus, ces courbes montrent que la distribution des tailles de particules est plus fine lorsque la concentration en tensioactif diminue. Une forte concentration de ce dernier pourrait donc provoquer un phénomène de coalescence des particules de polyamide 6,6.

Microscopie électronique à balayage

Les clichés des poudres synthétisées sont présentés en globalité dans l'annexe D (partie 1.2). Ils valident les résultats granulométrie laser et renseignent sur la morphologie des poudres. En effet, l'examen de ces clichés montre que ces poudres se présentent sous la forme de sphéroïdes plus ou moins réguliers. De plus, la surface de ces poudres présente un aspect plus ou moins poreux dû à la présence d'éthylène glycol qui agit comme un agent gonflant. Cette porosité de surface semble dépendre de l'utilisation ou non de tensioactif au cours de la synthèse. La figure 5.4 montre deux clichés de poudres ayant un aspect de surface différent : la première ayant été synthétisée avec une concentration en tensioactif de 5wt% et la deuxième sans tensioactif.

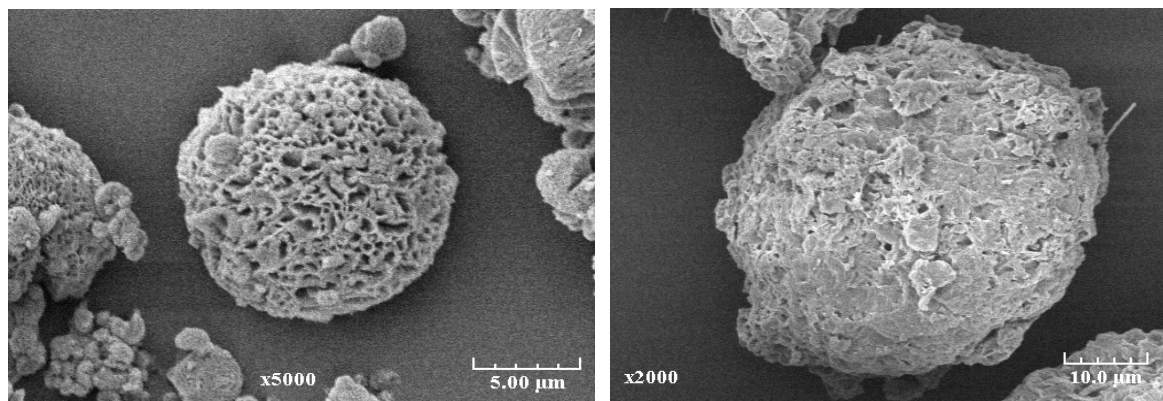


Figure 5.4 : clichés de MEB de poudres synthétisées avec 5 wt% de tensioactif (gauche) et 0wt% (droite)

De plus, l'examen de ces poudres au microscope électronique à balayage permet de vérifier l'hypothèse émise suite à l'analyse des résultats de granulométrie : une concentration élevée de tensioactif semble favoriser un phénomène de coalescence des particules lorsque la fraction volumique de phase dispersée est égale à 75%. La figure 5.5 présente deux clichés de poudres synthétisées avec une concentration de 5wt% de tensioactif sur lesquels sont bien visibles le phénomène de coalescence des particules. Ce phénomène n'apparaît pas sur les clichés de poudres synthétisées sans tensioactif et de manière plus atténuée sur ceux des poudres synthétisées avec 1,7wt% de tensioactif.

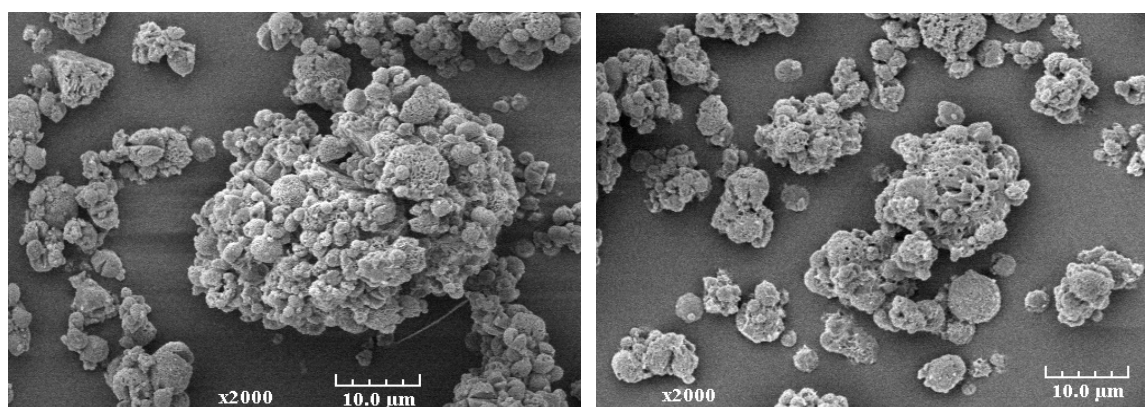


Figure 5.5 : clichés de MEB de poudres synthétisées avec 5wt% de tensioactif à 800 et 1000 trs/min

Adsorption de gaz

Cette technique permet de mesurer la surface spécifique des poudres qui rend compte de leur capacité à l'absorption. Un exemple d'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur une des poudres synthétisées est donné dans l'annexe D (partie 1.3). Le tracé correspondant du volume adsorbé en fonction de la pression relative permet de calculer la surface spécifique par la méthode BET. La figure 5.6 montre les variations des surfaces spécifiques des poudres en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif pour chaque proportion de phase dispersée étudiée.

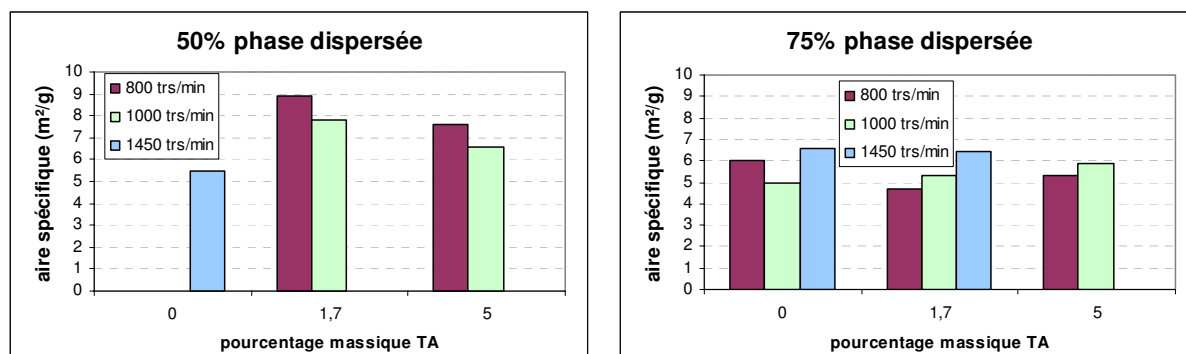


Figure 5.6 : Représentation de la surface spécifique des poudres en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif pour chaque proportion de phase dispersée

Les valeurs de ces surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 4 et 10 m²/g. Leurs variations (figure 5.6) sont corrélées à celles des diamètres moyens des particules (plus précisément, à celles des distributions des tailles de particules). Lorsque ces tailles sont importantes, les valeurs des surfaces spécifiques sont faibles et inversement. Toutefois, si l'on considère les surfaces spécifiques calculées à l'aide du logiciel du granulomètre laser à partir des courbes de distributions, les valeurs obtenues se situent entre 0,4 et 1,3 m²/g (cf. annexe D, tableau D.1). La surface spécifique des poudres dépend donc bien du diamètre de celles-ci mais également de la porosité de surface qui est cependant limitée. Par ailleurs, les surfaces spécifiques des poudres synthétisées avec une forte concentration en tensioactif ne sont pas plus élevées que celles des poudres synthétisées sans ou avec une faible concentration en tensioactif. Par conséquent, la présence de l'éthylène glycol, qui agit comme agent gonflant, peut être responsable de cette faible porosité de surface.

Diffraction de rayons X

Cette technique permet de connaître la structure cristallographique des poudres et leur taux de cristallinité. Elle est particulièrement bien adaptée au cas des prépolymères car elle n'implique pas de cycles de températures qui pourraient faire évoluer le prépolymère à l'inverse des techniques comme la DSC. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans l'annexe D (partie 1.4). Ils montrent que ces prépolymères présentent les deux formes cristallines existantes α et β typiques du polyamide 6,6 [104-107]. La figure 5.7 montre l'évolution du taux de cristallinité des poudres en fonction de la concentration en tensioactif et de la vitesse d'agitation pour les deux proportions de phase dispersée utilisées. Ces taux de cristallinité sont compris entre 52 et 63% ce qui est très élevé par rapport à ceux de grades standards de polyamide 6,6 pour lesquels ils sont de l'ordre de 30%. Cette différence importante peut s'expliquer par la différence de comportement des chaînes de polymère en fonction de leur longueur. Les petites chaînes peuvent s'orienter et s'organiser plus facilement sous la forme de cristaux que les très longues chaînes. Par ailleurs, si l'on considère une erreur de mesure d'environ 10% à cause de l'imprécision de la déconvolution des pics des diffractogrammes, le taux de cristallinité des poudres ne semble pas dépendre des conditions opératoires étudiées.

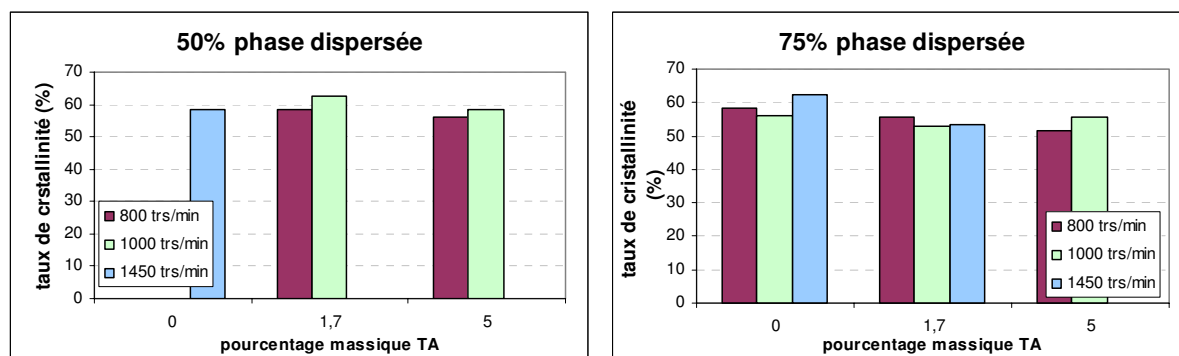


Figure 5.7 : Représentation du taux de cristallinité des poudres en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif pour chaque proportion de phase dispersée

Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont permis d'obtenir les températures de fusion et de cristallisation des poudres. L'ensemble des résultats ainsi qu'un exemple de thermogramme sont présentés dans l'annexe D (partie 1.5). Les valeurs de ces deux températures sont très voisines pour tous les échantillons analysés. En considérant l'erreur de mesure, on peut en déduire que les conditions opératoires étudiées n'ont pas d'influence sur les températures de fusion et de cristallisation qui valent en moyenne 261 °C et 240 °C respectivement lors du premier cycle d'analyse. Ces valeurs correspondent à celles généralement obtenues pour un polyamide 6,6 standard. En revanche, dans les cas des prépolymères, on observe la présence d'un prépic lors de la fusion qui n'apparaît pas sur le thermogramme d'un polyamide 6,6 standard. Celui-ci est probablement dû à la présence de la phase cristalline β dans les prépolymères qui est, par contre, négligeable dans les polymères de masses molaires moyennes en nombre plus élevées. De plus, une évolution du prépolymère au cours de l'analyse calorimétrique est visible lors du deuxième cycle thermique car les températures de fusion et de cristallisation changent quelque peu. En moyenne, la température de fusion augmente de 2 °C et la température de cristallisation diminue de 2 °C. Ce phénomène est dû au fait que les poudres analysées sont des prépolymères dont la polycondensation peut continuer lorsqu'ils sont soumis à une température supérieure à 80 °C.

2.3 Conclusions

Cette étude préliminaire a permis de montrer qu'il est possible de synthétiser des prépolymères de polyamide 6,6 sous forme de poudre en réalisant la polycondensation en milieu dispersé. Les résultats des analyses chimiques sur les différentes poudres synthétisées indiquent clairement que le procédé utilisé ne permet pas d'obtenir des prépolymères de DPn égal à 30 mais seulement un DPn de l'ordre de 15 quelque soient la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif. Ceci est probablement dû à la température de réaction trop faible et à l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant de la solution de monomères. En effet, la réaction de polycondensation étant conduite à la pression atmosphérique à cause du dispositif expérimental, la température de réaction est limitée par la température d'ébullition de l'éthylène glycol (197 °C) qui est insuffisante et qui impliquerait une phase de distillation plus longue pour atteindre le DPn souhaité. De plus, comme l'ont montré les résultats des dosages des groupements terminaux, l'utilisation de l'éthylène glycol provoque des réactions secondaires d'estérification entre ses fonctions hydroxyles et les fonctions terminales acides du prépolymère. L'éthylène glycol agit donc partiellement comme un limiteur de chaînes. Ces

deux problèmes devraient être résolus par la mise en œuvre du procédé sur l'installation pilote décrite précédemment qui permet de travailler sous pression et en utilisant l'eau comme solvant de la phase dispersée.

Les autres caractérisations effectuées sur les poudres obtenues ont permis d'obtenir des renseignements sur leurs propriétés physiques et sur l'influence des paramètres opératoires. Les poudres se présentent sous la forme de sphéroïdes plus ou moins réguliers possédant une porosité de surface relativement faible due à l'éthylène glycol qui agit comme un agent gonflant. Le diamètre moyen des particules dépend fortement des paramètres opératoires en particulier la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif. Il diminue lorsque la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif augmentent. L'effet des paramètres opératoires se retrouve sur la distribution des tailles de particules avec toutefois une influence marquée de la concentration en tensioactif sur la largeur de ces distributions. En effet, à vitesse d'agitation constante, cette distribution est plus étroite quand la concentration en tensioactif est nulle et sa largeur augmente quand la concentration en tensioactif augmente. Ce phénomène est dû à de la coalescence des particules favorisée par une forte concentration en tensioactif. La surface spécifique des poudres dépend de la taille de particules et de la porosité de surface induite par la présence de l'éthylène glycol pendant la synthèse. En revanche, le taux de cristallinité des poudres et leurs températures de fusion et de cristallisation ne dépendent pas des paramètres étudiés. La proportion de phase dispersée, la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif influencent donc la morphologie des poudres (taille des particules, surface spécifique) mais pas les propriétés intrinsèques du prépolymère telles que son DP_n, son taux de cristallinité et ses températures de fusion et de cristallisation qui dépendent des conditions opératoires qui n'ont pas été changées dans le cadre de cette étude (température de réaction, temps de distillation, vitesse de refroidissement).

3 TRANSPOSITION ET MISE AU POINT DU PROCÉDE

Le procédé mis en œuvre au cours de la phase préliminaire ayant montré ses limites, l'installation pilote présentée dans les chapitres précédents a été utilisée pour atteindre les objectifs fixés pour la polycondensation en milieu dispersé. Dans un premier temps, l'étude préliminaire a été transposée sur l'installation pilote afin de valider son fonctionnement en polycondensation en milieu dispersé. Puis, les nouvelles rampes du procédé dit « voie aqueuse » ont été mises au point grâce à l'acquisition préalable de données thermodynamiques. Plusieurs essais de cristallisation de la poudre dans le réacteur ont ensuite été réalisés. Enfin, un dispositif de trempe de la poudre en sortie du réacteur a été mis au point afin de réaliser une étude plus détaillée du procédé.

3.1 Transposition du procédé préliminaire sur l'installation pilote

L'objectif de cette transposition était de valider le fonctionnement de l'installation pilote pour ce procédé mais également de préparer la mise en œuvre du procédé « voie aqueuse » en effectuant une synthèse incluant une phase de distillation sous pression.

3.1.1 Reproduction de 3 essais significatifs

Trois essais de l'étude précédente, réalisés avec des conditions opératoires différentes ont été reproduits.

Démarche expérimentale

La transposition du procédé de synthèse de polyamide 6,6 en milieu dispersé à partir d'une solution de sel N dans de l'éthylène glycol a été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons réalisé une synthèse dans les mêmes conditions opératoires qu'avec les réacteurs en verre. Puis des modifications ont été apportées pour adapter le procédé à l'installation pilote.

Lors du premier essai, il a été constaté que l'apport énergétique au milieu réactionnel était beaucoup trop important pendant la phase de distillation ce qui a provoqué une distillation trop rapide de l'éthylène glycol et une prise en masse des gouttelettes de prépolymère sur les parois du réacteur. Ce problème était prévisible car les deux réacteurs utilisés ne disposent pas du même type de chauffage. En effet, l'apport calorifique du réacteur en verre était effectué par un fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe du réacteur et chauffé par un bain thermostaté possédant une puissance de chauffe de 3,5 kW tandis que la chaudière de l'installation pilote possède une puissance de chauffe de 23,6 kW. De plus, le couvercle du réacteur R1 ainsi que tous les piquages sur le couvercle sont tracés électriquement ce qui n'était pas le cas sur le réacteur en verre.

Par ailleurs, le réacteur R1 ne disposant pas d'un système de reflux et de séparation des phases tel que celui de l'installation en verre (Dean Stark et condenseur), une quantité non négligeable de la coupe hydrocarbure est distillée avec l'éthylène glycol.

Pour solutionner ces deux problèmes, les rampes de chauffage du réacteur R1 ont été modifiées et parallèlement de l'hydrocarbure porté préalablement à la température du milieu réactionnel a été introduit depuis le réacteur R2 dans ce réacteur pendant la phase de distillation pour compenser les pertes et maintenir la proportion de phase continue constante. Pour pouvoir contrôler la vitesse de distillation de l'azéotrope éthylène glycol/eau/hydrocarbure, la température du palier de distillation a été fixée à 200 °C (au lieu de 220 °C sur le réacteur en verre).

Résultats

La figure 5.8 présente l'évolution des paramètres du procédé dans le réacteur R1 au cours d'une des trois synthèses de validation (50% volumique de phase dispersée, 1000 trs/min, 1,7wt% de tensioactif). Cette courbe est très semblable à celle présentée par la figure 5.1 pour une synthèse sur l'installation en verre. Les mêmes étapes apparaissent nettement : premièrement, la phase de dispersion de la solution de sel N dans la phase continue, puis la phase de distillation de l'éthylène glycol et enfin le refroidissement du milieu réactionnel.

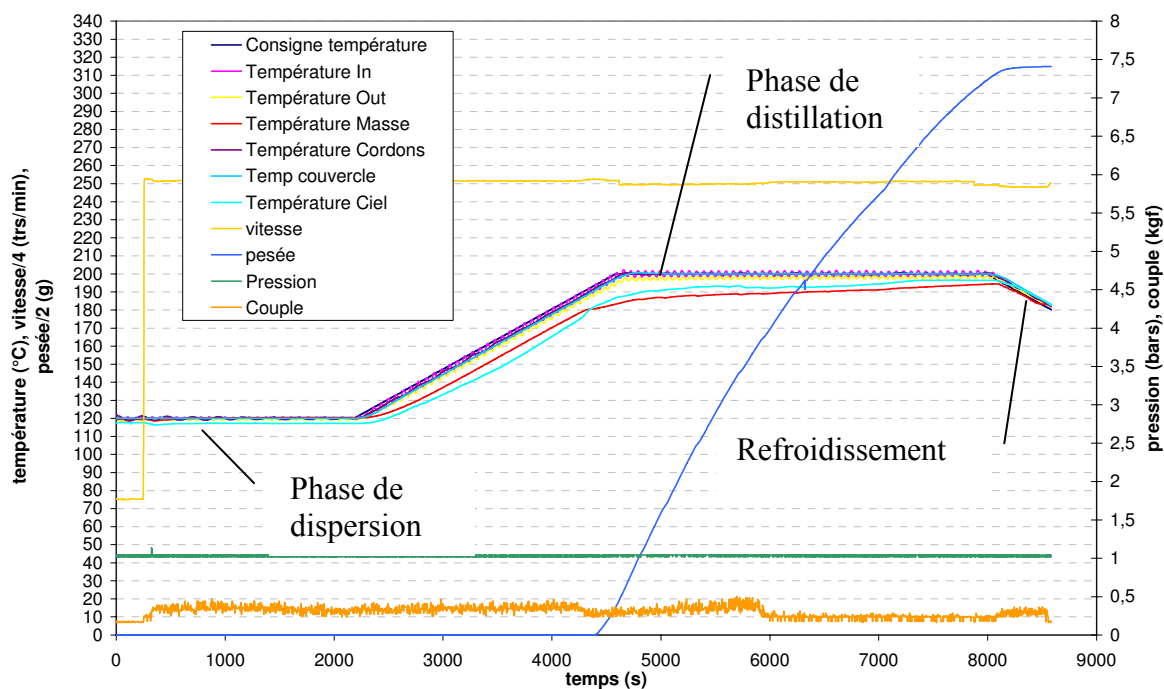


Figure 5.8 : Evolution en fonction du temps des paramètres du procédé lors d'une polycondensation en milieu dispersé dans le réacteur R1

Des échantillons des trois poudres synthétisées ont été analysés par dosage des groupements terminaux. Les conditions opératoires utilisées ainsi que les résultats de ces analyses et les grandeurs physiques calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 5.4.

Référence essai	% Phase Dispersée	Vit. Agit.	[TA]	Pression	GT amines	GT acides	ΔGT	M_n	DP_n
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(bars)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)
04VTB0039	50	800	1,7	1	632,8	386,0	246,8	1950	17
05VTB0001	50	1000	1,7	1	567,0	404,0	163	2050	18
04VTB0041	75	1000	0	1	644,4	420,5	223,9	1900	17

Tableau 5.4 : Conditions opératoires et résultats d'analyses des 3 synthèses de validation du procédé préliminaire de polycondensation en milieu dispersé sur l'installation pilote

Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre obtenues pour ces poudres sont similaires à celles des poudres synthétisées lors de l'étude préliminaire. Il en est de même pour celles des différences de groupements terminaux. On retrouve également la concentration plus faible des groupements terminaux acides par rapport aux groupements terminaux amines à cause des réactions secondaires d'estérification entre les fonctions acides du prépolyamide et les fonctions hydroxyles de l'éthylène glycol.

Les résultats obtenus aux cours de cette transposition étant identiques à ceux obtenus précédemment, nous pouvons considérer que le procédé est validé sur l'installation pilote.

3.1.2 Synthèse avec une phase de distillation sous pression

Comme déjà mentionné, l'utilisation de l'eau comme solvant de la phase dispersée nécessite de conduire la polycondensation à une pression relativement élevée pour que la température de réaction soit suffisante. Nous avons donc réalisé un essai sous pression en utilisant le procédé validé précédemment sur l'installation pilote.

Démarche expérimentale

A partir des données acquises pendant la transposition précédente et de la courbe de pression de vapeur saturante de l'éthylène glycol, la pression de distillation a été fixée à 1,8 bars pour une température de palier de distillation isotherme à 220 °C. L'hydrocarbure ajouté dans le milieu réactionnel pendant la phase de distillation a été chauffé dans le réacteur R2 sous une pression d'azote de 2 bars afin de pouvoir effectuer les transferts dans le réacteur R1.

Résultats

Cette synthèse s'est déroulée de la même manière que les précédentes et le fait de conduire la réaction sous pression n'a pas été plus contraignant techniquement. La courbe de l'évolution des paramètres du procédé au cours de la synthèse est très similaire à celles obtenues pour les essais à pression atmosphérique (figure 5.8), sauf pour la courbe de la pression. Du fait de la pression de distillation à 1,8 bars, la phase de distillation a commencé à une température matière supérieure de 15 °C par rapport à celles des synthèses conduites à pression atmosphérique.

Un échantillon de la poudre obtenue a été analysé par dosage des groupements terminaux. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau 5.5.

Référence essai	% Phase Dispersée	Vit. Agit.	[TA]	Pression	GT amines	GT acides	ΔGT	Mn	DPn
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(bars)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)
04VTB0038	50	1000	1,7	1,8	383,0	158,2	225,2	3700	32

Tableau 5.5 : Résultats d'analyses pour la synthèse de polycondensation en milieu dispersé avec la phase de distillation sous pression

La différence de groupements terminaux est similaire à celles obtenues pour les synthèses précédentes avec toujours le même défaut de groupements terminaux acides. En revanche, la valeur du DPn plus élevée confirme que lorsque la température est plus élevée, la vitesse de réaction augmente ce qui permet d'obtenir la valeur de DPn souhaitée avec le même temps de distillation.

3.2 Mise au point des rampes

Le fonctionnement du pilote ayant été validé pour le procédé préliminaire de polycondensation en milieu dispersé, la mise en œuvre du procédé « voie aqueuse » a

commencé par l'obtention des données thermodynamiques nécessaires à l'établissement des nouvelles rampes de température et de pression. Puis, ces rampes ont subi quelques modifications en vue d'améliorer le déroulement de la synthèse.

3.2.1 Obtention des données thermodynamiques

Pour établir les rampes de température et de pression, il est indispensable de connaître le comportement en température et pression des différents fluides mis en jeu au cours de la synthèse ainsi que le comportement des mélanges de ces fluides. Ces renseignements doivent permettre de savoir jusqu'à quelle température il faut chauffer le mélange réactionnel pour effectuer la distillation sous la pression de 18,5 bars, par exemple.

Démarche expérimentale

Les courbes de pression de vapeur saturante n'étant établies que pour les corps purs, il a fallu déterminer expérimentalement celles de la coupe hydrocarbure utilisée comme phase continue et celles des mélanges de la phase continue et des solvants de la phase dispersée (eau et éthylène glycol). La méthode expérimentale utilisée consiste à chauffer le liquide étudié jusqu'à sa température d'ébullition à pression atmosphérique dans le réacteur R1 avec une vitesse de 2°C par minute puis, à fermer la vanne de distillation du réacteur afin de laisser la pression monter de façon autogène tout en continuant de chauffer le réacteur à la même vitesse. Ces essais ont été réalisés jusqu'à ce que le liquide étudié atteigne la pression maximale de 25 bars ou la température maximale de 280 °C. La méthode utilisée a préalablement été validée par la vérification des courbes théoriques de pression de vapeur saturante de l'éthylène glycol et de l'eau pour les valeurs supérieures à la pression atmosphérique. Pour les mélanges coupe hydrocarbure/eau et coupe hydrocarbure/éthylène glycol, la proportion choisie pour les deux phases était de 50% volumique et le réacteur a été chargé avec deux litres de liquide. Au cours de ces essais, l'agitation a été fixée à 500 trs/min afin de bien homogénéiser le milieu.

Résultats

La figure 5.9 présente les courbes température/pression obtenues par la méthode décrite précédemment ainsi que les courbes théoriques de pression de vapeur saturante de l'eau et de l'éthylène glycol.

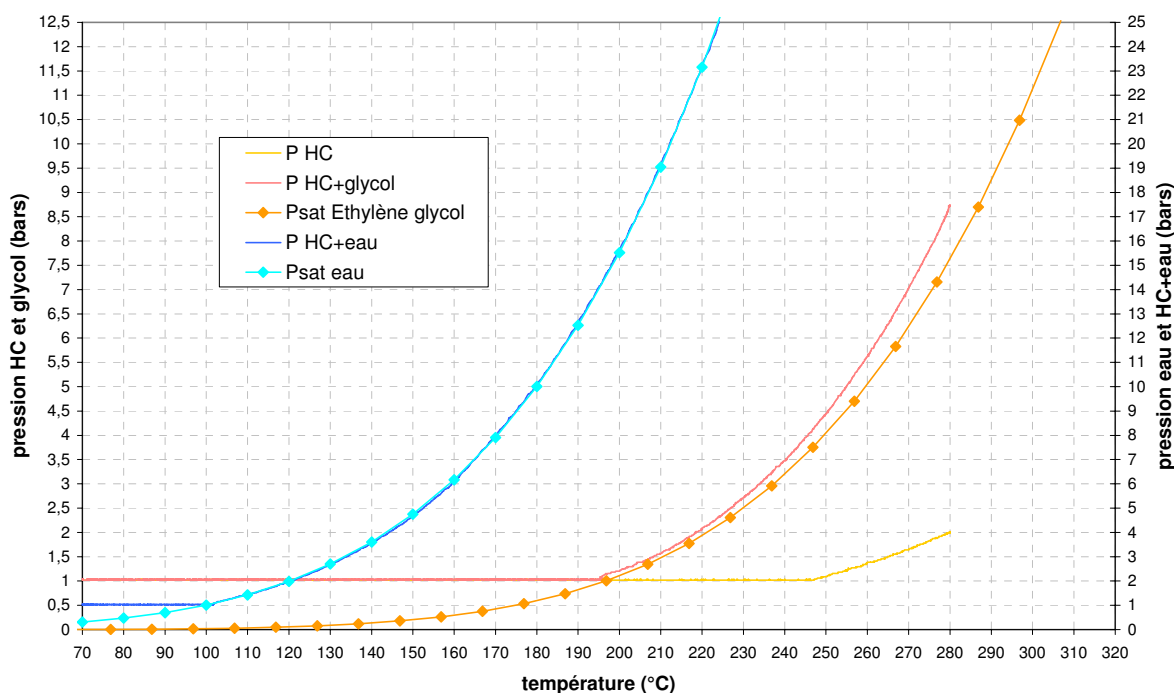


Figure 5.9 : Courbes température/pression des solvants et mélanges utilisés pour la polycondensation en phase dispersée

3.2.2 Amélioration des rampes température et pression

Dans un premier temps, les rampes utilisées pour conduire le procédé de polycondensation en milieu dispersé « voie aqueuse » étaient assez semblables à celles du procédé préliminaire. Les phases de préparation et de dispersion de la solution aqueuse de sel N étaient conduites à 70 °C, puis, la dispersion était chauffée jusqu'à 220 °C à 2 °C/min et ensuite à 0,6 °C/min pendant la phase de distillation à 18,5 bars. Lorsque la température matière atteignait 230 °C, la décompression et le refroidissement débutaient. Une courbe de l'évolution des paramètres du procédé pour une synthèse telle que celle décrite précédemment est donnée en annexe D (partie 2.1). Ce type de rampes n'a pas permis d'obtenir de la poudre à cause d'un problème de cristallisation du prépolyamide 6,6 sur les parois du réacteur pendant la phase de refroidissement et décompression. Suite à ces problèmes, les rampes ont été modifiées pour correspondre à peu près aux rampes d'une synthèse standard de polyamide 6,6 à l'état fondu et pouvoir faire sortir la poudre du réacteur à l'état fondu. Celles-ci ont été adaptées pour les synthèses en milieu dispersé.

Démarche expérimentale

L'amélioration des rampes de température et de pression a été réalisée en plusieurs étapes. Ces modifications ont été opérées suite à l'examen des courbes de l'évolution des paramètres du procédé au cours des synthèses, en particulier la courbe de pression. En effet, avec les premières rampes, la pression ne suivait pas bien la consigne particulièrement lors du début de la décompression. Ce type de décompression trop rapide ou avec des oscillations est défavorable pour la stabilité du système. Le temps de décompression qui était plus long pour ne pas provoquer de phénomène de coalescence en fin de décompression a été ramené à un temps de décompression standard pour ne pas perturber trop le début de cette phase. Par conséquent, la rampe de refroidissement a également dû être modifiée, en tenant compte de la

courbe température/pression de l'hydrocarbure, pour ne pas distiller la phase continue pendant le refroidissement et arrêter la décompression et le refroidissement juste avant d'atteindre la température de cristallisation des poudres. De plus, les quantités d'eau introduites dans le réacteur n'étant pas toujours les mêmes en fonction de la proportion de phase dispersée utilisée, la rampe de distillation a été adaptée pour prendre en compte la quantité d'eau initiale.

Résultats

Ces modifications successives ont permis d'obtenir des rampes avec lesquelles le procédé répond parfaitement à la consigne quelque soit la proportion de phase dispersée utilisée. La figure 5.10 présente la courbe de l'évolution des paramètres du procédé au cours d'une synthèse de prépolyamide 6,6 en milieu dispersé.

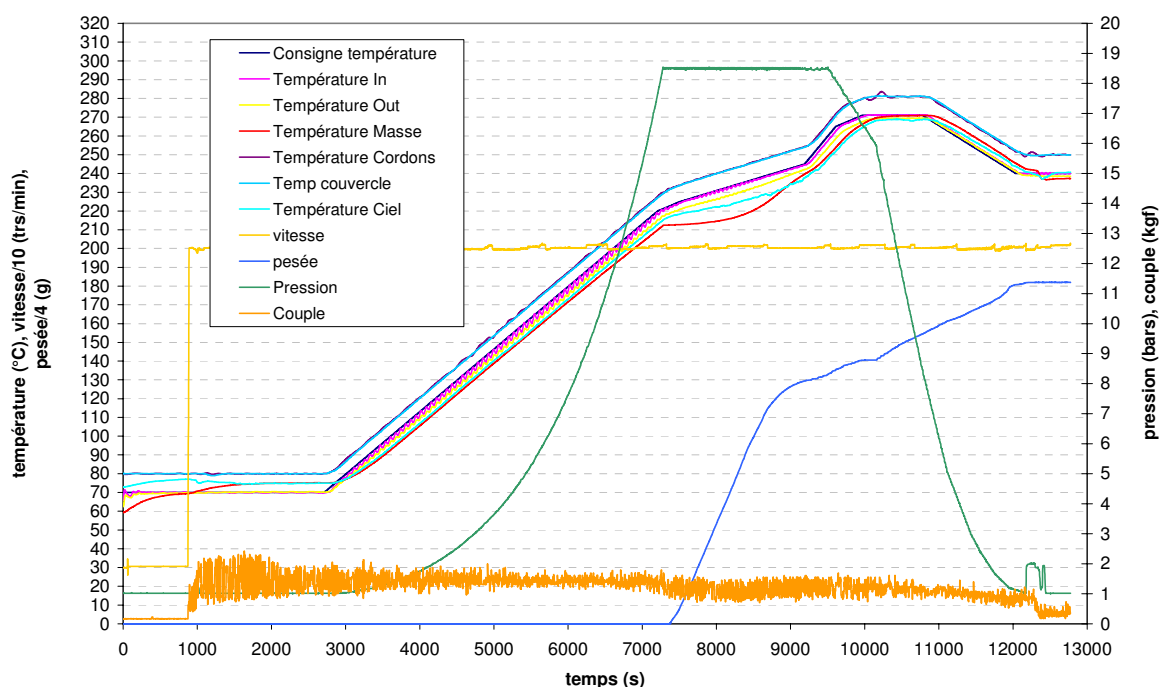


Figure 5.10 : Evolution des paramètres procédés au cours d'une synthèse de polyamide 6,6 en milieu dispersé

Les rampes ainsi mises au point ont permis d'obtenir de la poudre de polyamide de DP_n égal à 30 à l'état fondu en sortie de réacteur. Pour que la morphologie de la poudre fondue soit conservée, il faut que le processus de cristallisation soit contrôlé. Celui-ci peut avoir lieu soit à l'intérieur du réacteur comme dans le cas du procédé préliminaire avec l'éthylène glycol, soit en sortie du réacteur, grâce à un dispositif de trempe adapté.

3.3 Essais de cristallisation *in situ*

Pour réaliser la cristallisation de la poudre à l'intérieur du réacteur, après la phase de décompression, plusieurs techniques ont été utilisées. Dans un premier temps, un agent nucléant a été ajouté à la recette de départ pour mieux maîtriser la phase de cristallisation.

Puis, un copolyamide 6,6/6 dont la cristallisation est plus lente a été synthétisé. Enfin, des essais ont été effectués avec un refroidissement très lent dans la zone de cristallisation.

3.3.1 Utilisation d'un agent nucléant

L'ajout d'agent nucléant à un polymère permet théoriquement d'augmenter la rapidité de la phase de cristallisation grâce à la présence de germes qui favorisent la croissance de nombreux petits cristaux. La cristallisation du polyamide 6,6 est un phénomène très rapide [104] qui normalement ne nécessite pas d'agent nucléant. Toutefois, dans le cas de la polycondensation en milieu dispersé, il semble intéressant d'augmenter la vitesse de cristallisation des particules de polymère enfin d'éviter leur coalescence pendant cette phase. A cette fin, un agent nucléant constitué d'un sel métallique (à base de Zn, Mg, Ca ou Co) et d'un autre composé à base de phosphore tel qu'un acide phosphonique [85] peut être utilisé. Le système utilisé par la société Rhodia est composé d'acide phénylphosphonique et d'acétate de calcium ou de dihydroxyde de calcium. Les deux composés sont introduits en quantité égale, la fraction massique d'agent nucléant étant de 0,1wt% par rapport à la masse de polymère.

Dans les conditions dans lesquelles ont été réalisées les essais de cristallisation contrôlée, la présence de l'agent nucléant n'a pas empêché la prise en masse des particules de polyamide sur les parois du réacteur. La figure présentant l'évolution des paramètres du procédé au cours d'une des synthèses de polyamide 6,6 en présence de l'agent nucléant est donnée dans l'annexe D (partie 2.2).

3.3.2 Synthèse de copolyamide 6,6/6

Les essais de cristallisation plus rapide n'ayant pas été concluants, nous avons envisagé de ralentir la vitesse de cristallisation afin d'essayer de ne pas déstabiliser la dispersion pendant la phase de cristallisation. Dans cet objectif, un copolyamide 6,6/6 avec des proportions respectives de 90 et 10% en masse a été synthétisé. Ce copolyamide présente une température de cristallisation plus basse (dans ces conditions, 220 °C au lieu de 235 °C) et une vitesse de cristallisation plus lente. En appliquant le même procédé que précédemment, les deux synthèses de copolyamide se sont également soldées par une cristallisation des particules de polymère sur les parois du réacteur.

3.3.3 Refroidissement lent

Pour terminer cette série d'essais de cristallisation *in situ*, la vitesse de refroidissement du réacteur pendant la phase de cristallisation a été ralentie à 10 °C/h (au lieu de 1 °C/min) précédemment. Une vitesse de refroidissement lente doit en effet permettre de mieux contrôler la cristallisation mais également de réduire la différence de température entre le milieu réactionnel et la paroi. Dans le cas des essais précédents, la température de la paroi était inférieure à celle du milieu réactionnel d'environ 5 °C ce qui favorise également la cristallisation sur la paroi. Avec, une vitesse de refroidissement de 10 °C/h, la température du milieu est supérieure à celle de la paroi de seulement 1,5 °C. Toutefois, même dans ces conditions, la cristallisation a lieu sur les parois du réacteur.

Les essais décrits dans cette partie n'ont pas permis de contrôler la cristallisation des particules de polymère dans le réacteur. Des problèmes identiques de cristallisation sont

énoncés dans la littérature. Les solutions proposées sont soit d'augmenter la quantité de tensioactif pour améliorer la stabilité de la dispersion pendant la phase de cristallisation [57], soit de réaliser une trempe du milieu réactionnel par passage dans un échangeur de chaleur [57] ou par addition d'un tiers solvant [61]. Une étude complète de la thermodynamique de la cristallisation du polyamide 6,6 en milieu dispersé serait nécessaire pour pouvoir solutionner ce problème. Toutefois, les processus de cristallisation contrôlée sont en général très lents et pas forcément avantageux pour un procédé industriel. Un dispositif de trempe bien contrôlé en sortie du réacteur a donc été conçu pour permettre de récupérer les particules de polyamide 6,6 cristallisées avec la même morphologie que celle des particules générées et se trouvant à l'état fondu dans le réacteur.

3.4 Mise au point du dispositif pour la récupération de la poudre

La cristallisation *in situ* des poudres n'ayant pas donné les résultats attendus, un dispositif de trempe des poudres en sortie du réacteur a été mis au point pour pouvoir récupérer le polyamide 6,6 sous sa forme pulvérulente et étudier l'influence des paramètres du procédé sur les propriétés des poudres.

Après plusieurs essais infructueux, un dispositif donnant de bons résultats a été mis au point. Celui-ci est composé d'une canne de vidange du réacteur et d'une cuve agitée. La canne de vidange se fixe sur la vanne de fond du réacteur et permet d'orienter le flux du milieu réactionnel verticalement par rapport à la cuve de récupération. Son diamètre interne est égal à celui de la vanne de fond et sa longueur est de 10 centimètres de longueur. Afin de ne pas provoquer la cristallisation des poudres de polyamide dans la canne, celle-ci a été munie d'un cordon chauffant régulé par un boîtier de régulation pour pouvoir chauffer la canne à une température supérieure à la température de cristallisation des poudres. La cuve agitée dans laquelle a lieu la trempe est en acier inoxydable avec un diamètre et une hauteur de 0,25 m. Un volume de deux litres de coupe hydrocarbure froide y est disposé pour réaliser la trempe des poudres. Pendant tout le temps de la trempe, l'hydrocarbure est agité afin de bien faire circuler les particules et de ne pas provoquer d'agglomération avant la fin de la cristallisation. Cette agitation est réalisée par une turbine Rushton à six pales droites tournant à 800 trs/min.

Ce dispositif de trempe a été validé par trois essais qui ont permis d'obtenir de manière reproductible des particules de diamètres moyens quasiment identiques.

CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude préliminaire du procédé de polycondensation en milieu dispersé. Dans un premier temps, nous avons réalisé une série de synthèses de prépolyamide 6,6 en milieu dispersé sur une installation de réacteurs en verre en cascade. Les résultats obtenus ont permis de connaître l'influence de trois paramètres du procédé : la proportion volumique de phase dispersée, la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif, sur la morphologie et les principales propriétés des poudres résultantes. Ces essais ont également montré les limites d'un tel dispositif expérimental ne permettant pas de conduire les synthèses sous pression et imposant l'utilisation d'un solvant non aqueux du sel N : l'éthylène glycol. Ce solvant n'étant pas totalement inerte vis-à-vis de la réaction de polycondensation, des réactions secondaires d'estérification ont eu lieu pendant les synthèses et ont limité le degré d'avancement chimique des prépolyamides. De plus, la température de réaction limitée par la température d'ébullition de l'éthylène glycol n'a pas permis une cinétique de polycondensation suffisamment rapide. Ces problèmes devaient pouvoir être

résolus par l'utilisation de l'installation pilote qui permet de travailler sous pression et à des températures plus importantes et ceci en remplaçant l'éthylène glycol par de l'eau comme solvant de la phase dispersée.

La mise au point du procédé « voie aqueuse » a ensuite été effectuée sur l'installation pilote, en transposant d'abord le procédé utilisé pour les premiers essais, puis en réalisant la mise au point des nouvelles rampes. A la fin de la synthèse du polyamide 6,6 en milieu dispersé, les particules de polymères se trouvent à l'état fondu. Les essais de cristallisation de ces poudres dans le réacteur n'ayant pas été concluants, un dispositif de trempe des poudres à la sortie du réacteur a été mis au point et validé par trois synthèses qui se sont avérées être reproductibles. Ce travail de mise au point se doit à présent d'être complété par l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la morphologie et les propriétés des poudres obtenues. A cette fin, une stratégie expérimentale doit être mise en place dans le but d'élaborer des modèles permettant de prédire les propriétés des poudres en fonction des paramètres opératoires. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 6

Modélisation de la polycondensation en milieu dispersé

INTRODUCTION.....	149
1 POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSÉ.....	149
1.1 Méthodologie.....	149
1.2 Définition d'un plan d'expériences.....	150
1.3 Propriétés de poudres.....	154
1.4 Modélisation du diamètre de Sauter.....	159
1.5 Conclusions.....	167
2 POSTCONDENSATION EN MILIEU DISPERSÉ.....	167
2.1 Élaboration du modèle: aspects théoriques.....	168
2.2 Identification paramétrique.....	171
2.3 Validation et simulation.....	174
2.4 Conclusions.....	177
CONCLUSIONS.....	177

INTRODUCTION

Le procédé de polycondensation en milieu dispersé précédemment mis au point permet d'obtenir sous forme pulvérulente un polyamide 6,6 de DP_n égal à 30 dont les propriétés physicochimiques sont déterminantes en vue de leur utilisation dans des applications à fortes valeurs ajoutées.

L'un des objectifs de cette synthèse est de pouvoir contrôler la morphologie et la réactivité chimique des poudres obtenues qui dépendent principalement des conditions opératoires du procédé. A cette fin, nous proposons dans ce qui suit de mettre en place une stratégie expérimentale qui devra conduire à un plan d'expériences dont les résultats seront utilisés pour étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé sur les différentes caractéristiques des poudres synthétisées et à en élaborer les modèles prédictifs correspondants.

Par ailleurs, les poudres obtenues étant des prépolymères, il est intéressant d'étudier la possibilité de les postcondenser. Si la cristallisation pouvait être réalisée de manière contrôlée dans le réacteur, la postcondensation pourrait être conduite directement après, en milieu dispersé comme cela a déjà été fait pour le polyéthylène téréphtalate [24]. Dans cette optique, nous proposons dans ce chapitre de réaliser une étude de la cinétique de la postcondensation des poudres de polyamide 6,6 en milieu dispersé avec l'objectif d'élaborer un modèle cinétique.

Ce chapitre comportera donc deux parties. La première sera consacrée à la mise en place de la stratégie expérimentale ainsi qu'à l'élaboration des modèles précédemment mentionnés. Dans la deuxième partie, nous développerons l'étude cinétique de la postcondensation en milieu dispersé des poudres de polyamide 6,6.

1 POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE

1.1 Méthodologie

Les paramètres du procédé utilisés susceptibles d'influencer les propriétés physicochimiques et morphologiques de ces poudres sont :

- les rampes de température et de pression,
- les concentrations du sel N et de l'acide acétique (limiteur de chaînes) et la concentration du tensioactif,
- le rapport volumique entre la phase dispersée et la phase continue,
- la vitesse d'agitation.

L'objectif de cette étude est de connaître et modéliser l'influence de ces paramètres sur les propriétés suivantes des poudres:

- leur masse molaire moyenne en nombre et leur indice de viscosité,
- leurs températures de fusion et de cristallisation,
- leur taux de cristallinité,
- le diamètre moyen, la surface spécifique et la morphologie des particules.

La méthodologie que nous avons mise en place est résumée dans la figure 6.1. Dans un premier temps, elle consiste à partir des paramètres opératoires précédemment définis à élaborer le plan

d'expériences. Celui-ci construit en plusieurs étapes, nécessite de choisir au préalable un modèle mathématique permettant de déterminer le nombre minimum d'expériences à réaliser. Ce plan d'expériences initial est complété par des expériences supplémentaires dont l'ensemble constitue le plan final. Ensuite, les propriétés des poudres ont été caractérisées et reliées aux conditions opératoires grâce à des modèles prédictifs qui ont ensuite été utilisés pour simuler les propriétés en fonction des conditions opératoires.

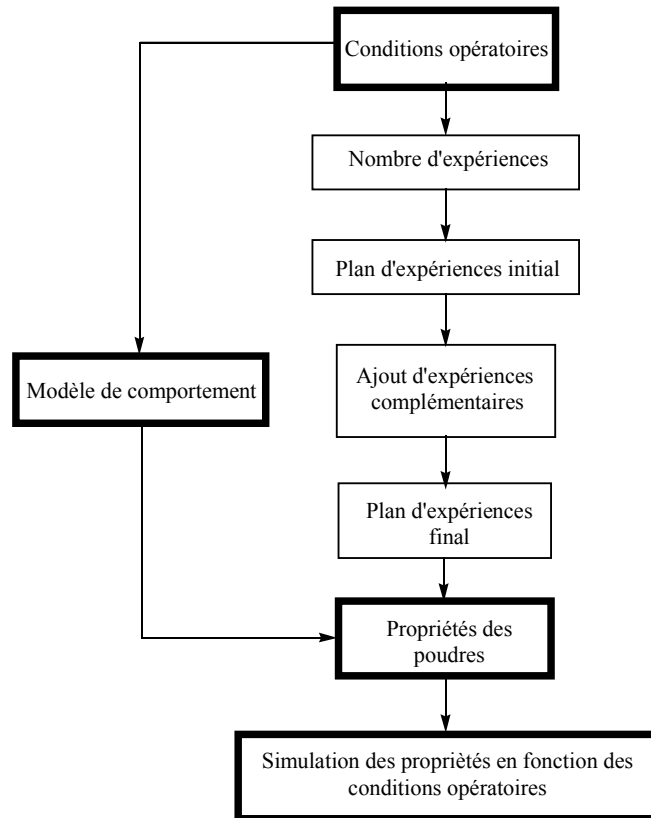


Figure 6.1 : Méthodologie expérimentale mise au point pour l'étude menée

1.2 Définition d'un plan d'expériences

1.2.1 Principe

Il s'agit d'optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle. Dans le cadre de cette étude, notre choix s'est porté sur un plan d'expériences très simple qui permette de faire ressortir facilement les tendances tout en limitant le nombre d'expériences : un plan factoriel complet à deux niveaux. Pour ce type de plan, le nombre de niveaux pour chaque facteur est restreint à deux et toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation [108].

Pour définir complètement un plan d'expériences, il faut disposer d'un modèle mathématique traduisant les variations des réponses en fonction des paramètres imposés. Ne disposant pas

d'information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, nous avons choisi un modèle polynomial du second degré représenté par l'équation:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + e \quad (6.1)$$

Où y représente la valeur expérimentale de la réponse analysée et x_i , les facteurs fixés dans le plan d'expériences. e est le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle et la valeur mesurée expérimentalement. Ce résidu est également une variable aléatoire, de variance σ_r^2 . Enfin, les a_i sont les coefficients du modèle mathématique qui doivent être calculés à partir des résultats expérimentaux.

1.2.2 Choix des expériences

Domaines de variation des différents paramètres étudiés

L'étude de tous les paramètres indiqués précédemment représente un travail conséquent en nombre d'expériences à réaliser et d'échantillons à caractériser. Faute de temps, seuls les paramètres connus pour influencer le plus sur la morphologie de la poudre et sa distribution de tailles de particules seront étudiés ici. Il s'agit de la proportion de phase dispersée, de la concentration du tensioactif et de la vitesse d'agitation. Ces facteurs ainsi que leur domaine de variation sont données dans le tableau 6.1. Les autres paramètres opératoires, les concentrations du sel N, de l'acide acétique, les rampes de température et de pression seront constantes.

Facteurs	Minimum	Maximum
Rapport volumique $\phi_{\text{disp}}/\phi_{\text{continue}}$ (x_1)	30%	50%
Vitesse d'agitation (x_2)	1000 trs/min	2000 trs/min
Concentration en tensioactif (x_3)	1wt%	3wt%

Tableau 6.1 : Domaines de variation des paramètres du procédé étudiés

Plan d'expériences

Le modèle polynomial du second degré avec interaction, choisi à priori, avec trois facteurs peut s'écrire sous la forme suivante qui sera utilisée lors de la détermination des coefficients :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_2 x_3 + a_7 x_1^2 + a_8 x_2^2 + a_9 x_3^2 + e \quad (6.2)$$

Il comporte 10 coefficients à déterminer ce qui implique de réaliser un nombre minimum de 10 expériences. Dans notre cas, pour que le degré de liberté ne soit pas nul, une expérience supplémentaire a été ajoutée pour l'identification des paramètres. Afin de pouvoir évaluer l'erreur expérimentale, trois expériences identiques seront réalisées. Notons également qu'en règle générale, le nombre d'expériences utilisées pour la validation du modèle correspond au tiers du nombre d'expériences utilisées pour l'identification des coefficients. Dans notre cas, compte tenu du temps nécessaire et de la lourdeur de chaque opération, une seule expérience sera

effectuée pour valider le modèle. Le plan d'expériences ainsi défini pour cette étude comporte donc 15 expériences dont la représentation dans l'espace tridimensionnel des facteurs étudiés est donnée dans la figure 6.2. Les 11 expériences pour l'identification des paramètres sont les 8 déterminées par le plan factoriel complet à deux niveaux (sommets du cube) et les 3 se situant sur les centres des faces du cube. Ces expériences permettent de connaître les effets non linéaires dus aux conditions opératoires. Les expériences de répétitions sont également situées au centre d'une face, tandis que celle de validation est au centre du cube. La liste complète des expériences est présentée dans le tableau 6.2.

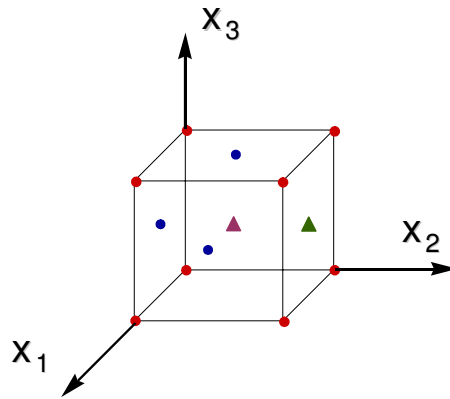


Figure 6.2 : Représentation des expériences dans l'espace tridimensionnel des facteurs étudiés

Numéro d'expériences	Ratio $\phi_{\text{disp}}/\phi_{\text{cont}}$ (%)	Vitesse d'agitation (trs/min)	Concentration TA (wt%/ ϕ_{dis})
<i>11 expériences pour l'identification des paramètres</i>			
1	30	1000	1
2	30	1000	3
3	30	2000	1
4	30	2000	3
5	40	1000	2
6	40	1500	3
7	50	1000	1
8	50	1000	3
9	50	1500	2
10	50	2000	1
11	50	2000	3
<i>3 expériences pour l'évaluation de l'erreur expérimentale</i>			
12, 13, 14	40	2000	2
<i>1 expérience pour la validation du modèle</i>			
15	40	1500	2

Tableau 6.2 : Plan d'expériences complet

1.2.3 Estimation des paramètres du modèle

Pour élaborer les modèles prédictifs à partir des résultats du plan d'expériences, nous effectuerons une régression multilinéaire dont les notions de base sont rappelées ci-dessous [109].

Pour chaque expérience, l'expérimentateur obtient une réponse y_i qu'il peut modéliser par un polynôme du second degré avec interactions :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + e \quad (6.3)$$

Un plan d'expériences comportant n expériences, correspond à un système de n équations à p coefficients a_i qui s'écrit en notation matricielle sous la forme :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (6.4)$$

Où $\mathbf{y}$ est le vecteur des réponses, $\mathbf{X}$, la matrice des effets, $\mathbf{a}$, le vecteur des coefficients et $\mathbf{e}$, le 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 en effet d'un système de n équations à $n + p$ inconnues ($\mathbf{a} + \mathbf{e}$). L'objectif du problème est de trouver un jeu de p coefficients qui résout de la meilleure façon possible le système d'équations. Considérons l'expérience i , 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, s_{mi} .

$$e_i = \delta_i + s_{mi} \quad (6.5)$$

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 .

$$\sigma_r^2 = \Delta^2 + \sigma_m^2 \quad (6.6)$$

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 donné de paramètres. 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 :

$$\frac{\partial \mathbf{e}'\mathbf{e}}{\partial \mathbf{a}} = 0 \quad (6.7)$$

La relation 6.7 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 :

$$\begin{cases} \mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \mathbf{e} \\ \frac{\partial \mathbf{e}'\mathbf{e}}{\partial \mathbf{a}} = 0 \end{cases} \quad (6.8)$$

La solution de ce système est :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (6.9)$$

$$\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}[\mathbf{X}'\mathbf{X}]^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (6.10)$$

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 :

$$(\sigma_m^2)_{est} = \frac{\hat{\mathbf{e}}'\hat{\mathbf{e}}}{n - p} \quad (6.11)$$

1.3 Propriétés de poudres

Les poudres obtenues lors de la réalisation du plan d'expériences ont été caractérisées avec les mêmes techniques que les poudres synthétisées lors de l'étude préliminaire.

1.3.1 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des échantillons ont été analysées par dosage de groupements terminaux (GT) ainsi que par la mesure de l'indice de viscosité (IV). Les résultats des analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques des polymères calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 6.3.

Lors des synthèses du plan d'expériences, les principaux paramètres du procédé susceptibles d'influencer l'évolution du degré de polymérisation moyen en nombre (rampes de température et de pression, concentrations initiales du sel N et de l'acide acétique) sont restés constants. La solution aqueuse de sel N, concentrée à 52wt%, contient 800 millimoles d'acide acétique par kilogramme de polyamide 6,6 synthétisé. La concentration de cet acide a été calculée pour obtenir un degré de polymérisation moyen en nombre d'environ 30. Les résultats (tableau 6.3)

montrent que cet objectif est atteint puisque pour l'ensemble des poudres, le DPn moyen est voisin de 30 et l'indice de viscosité moyen est par ailleurs égal à 15,8 mL/g.

Des essais réalisés sans acide acétique, avec ce procédé, ont pris en masse sur l'agitateur pendant la phase de décompression et refroidissement à cause d'une augmentation de la viscosité des gouttelettes due à l'effet couplé de l'élévation de la masse molaire moyenne en nombre et du refroidissement du milieu réactionnel. L'utilisation d'acide acétique est donc nécessaire à l'obtention de prépolymère de DPn égal à 30 avec ce procédé.

Référence essai	n° essai	Ratio Φ_{disp}	Vit. Agit.	[TA]	GT amines	GT acides	Δ GT	Mn	DPn	IV mes.
		(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)
05VTB0035	1	30	1000	1	0	568,2	568,2	3500	31	16,1
05VTB0036	3	30	2000	1	0	557	557	3600	32	16,3
05VTB0037	2	30	1000	3	0	580,3	580,3	3450	31	16,3
05VTB0038	4	30	2000	3	0	563,5	563,5	3550	31	16,4
05VTB0034	5	40	1000	2	0	592	592	3400	30	15,8
05VTB0039	15	40	1500	2	0	619,9	619,9	3250	29	15,8
05VTB0040	6	40	1500	3	0	576,7	576,7	3500	31	16,1
05VTB0031	12	40	2000	2	0	584,2	584,2	3400	30	15,6
05VTB0032	13	40	2000	2	0	579,8	579,8	3450	31	16
05VTB0033	14	40	2000	2	0	588,6	588,6	3400	30	15,6
05VTB0041	7	50	1000	1	0	590,8	590,8	3400	30	15,5
05VTB0042	10	50	2000	1	0	579,9	579,9	3450	31	15,5
05VTB0045	9	50	1500	2	0	601,5	601,5	3350	29	15,2
05VTB0043	8	50	1000	3	0	623,2	623,2	3200	28	14,9
05VTB0044	11	50	2000	3	0	577,5	577,5	3500	31	15,5

Tableau 6.3: résultats des analyses IV et GT

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie montrent bien que, comme attendu, le DPn moyen et l'indice de viscosité des poudres synthétisées ne dépendent pas significativement des conditions opératoires. Les légères fluctuations des valeurs sont dues à l'erreur de mesure de ces techniques d'analyses qui est plus importante dans le cas de polymères à faibles masses molaires moyennes en nombre.

1.3.2 Propriétés physiques

Les résultats des analyses de granulométrie laser, de diffraction des rayons X et de calorimétrie différentielle à balayage en terme de diamètre de Sauter des particules, de taux de cristallinité et de températures de fusion et de cristallisation respectivement sont rapportés dans le tableau 6.4. Tous les autres résultats sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

Référence essai	n° essai	Ratio Φ_{disp}	Vit. Agit.	[TA]	$d_{3,2}$	RX % crist	Tf	Tc
		(v/v %)	(trs/min)	(wt%/ Φ_D)	(μm)	(%)	(°C)	(°C)
05VTB0035	1	30	1000	1	78,6	32	245,2	226,8
05VTB0036	3	30	2000	1	129,2	33	246,5	229,3
05VTB0037	2	30	1000	3	91,8	30	246,2	224,9
05VTB0038	4	30	2000	3	84,4	30	248,7	228,3
05VTB0034	5	40	1000	2	143,6	30	247,7	223,6
05VTB0039	15	40	1500	2	101,3	31	245,8	226,7
05VTB0040	6	40	1500	3	90,3	31	248,2	226,8
05VTB0031	12	40	2000	2	148,6	34	246,7	225,7
05VTB0032	13	40	2000	2	124,8	30	248,6	227,5
05VTB0033	14	40	2000	2	148,7	32	247,2	227,7
05VTB0041	7	50	1000	1	97,2	32	244,7	226,3
05VTB0042	10	50	2000	1	94,1	34	245,9	228,1
05VTB0045	9	50	1500	2	106,6	34	247,5	228,5
05VTB0043	8	50	1000	3	97	33	246,8	223,1
05VTB0044	11	50	2000	3	118,4	34	249,8	228,7

Tableau 6.4: Résultats numériques des analyses de granulométrie, de diffraction des rayons X et de calorimétrie différentielle à balayage

Diamètre de Sauter

L'ensemble des résultats obtenus lors des mesures des distributions de tailles de particules des poudres est donné dans l'annexe E, partie 1 (tableau de valeurs des différents diamètres, courbes de distributions des tailles de particules).

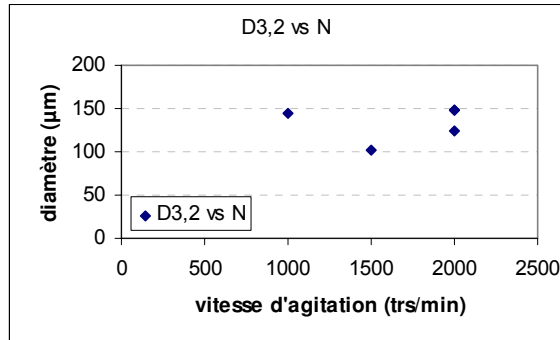


Figure 6.3 : Evolution du diamètre de Sauter en fonction de la vitesse d'agitation pour les synthèses avec 40% de phase dispersée et 2wt% de tensioactif

La figure 6.3 présente l'effet de la vitesse sur le diamètre de Sauter des poudres obtenues lors des synthèses avec 40% de phase dispersée et 2wt% de tensioactif. Celui-ci est non linéaire et tend à provoquer une élévation du diamètre lorsque la vitesse augmente beaucoup ce qui augmente également la probabilité des chocs entre les particules et favorise la coalescence. Les effets couplés de la vitesse d'agitation, de la proportion de la phase dispersée et de la concentration en tensioactif sur les valeurs du diamètre de Sauter sont présentés en annexe E (cf. paragraphe 1). Tous ces résultats indiquent que le diamètre de Sauter des particules dépend des conditions opératoires ce qui sera modélisé dans la suite de ce chapitre.

Morphologie

La morphologie des poudres obtenues lors de ce plan d'expériences a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. Comme le montre la figure 6.4, les particules se présentent sous la forme de sphères régulières avec une surface lisse.

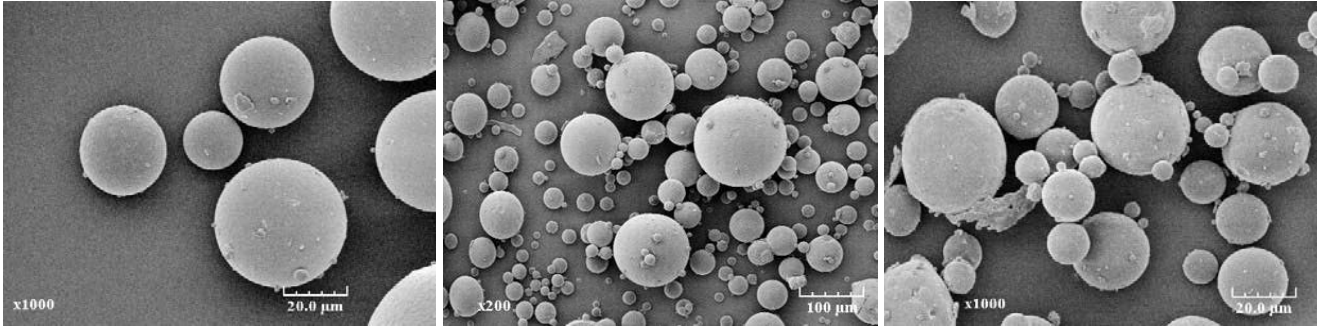


Figure 6.4 : Clichés de MEB de poudres synthétisées par le procédé de polycondensation en phase dispersée voie aqueuse

(1^{er} cliché : 30% ϕ_{disp} , 2000 trs/min, 1wt% [TA], 2^{ème} cliché : 30% ϕ_{disp} , 1000 trs/min, 3wt% [TA], 3^{ème} cliché : 50% ϕ_{disp} , 1500 trs/min, 2wt% [TA])

Ces clichés ainsi que ceux de la figure 6.5 montrent que les distributions des tailles de particules sont larges et confirment les résultats obtenus par granulométrie laser. Dans toutes les poudres synthétisées, on retrouve, en quantité plus ou moins importante, des particules très fines ayant un diamètre de quelques microns et des particules plus grosses dont le diamètre est supérieur à cent microns. Tous les échantillons contiennent aussi une petite proportion de filaments visibles sur les deux premiers clichés de la figure 6.5. Ces aiguilles de polymère doivent probablement se former au cours de la trempe dans la cuve de récupération. L'utilisation d'un système de trempe bien maîtrisé devrait permettre de ne plus rencontrer ces filaments dans les poudres. Par ailleurs, la présence de ces aiguilles peut fausser les mesures des distributions des tailles de particules en créant artificiellement une population de très grosses particules. Cet effet doit être pris en compte dans l'analyse des résultats de granulométrie. Enfin, quelques agglomérats de particules, comme celui présenté par le troisième cliché de la figure 6.5, ont été observés dans certains échantillons. Ces agglomérats et la présence des grosses particules sont la preuve que des phénomènes de coalescence des gouttelettes de polymère fondu se produisent pendant la synthèse.

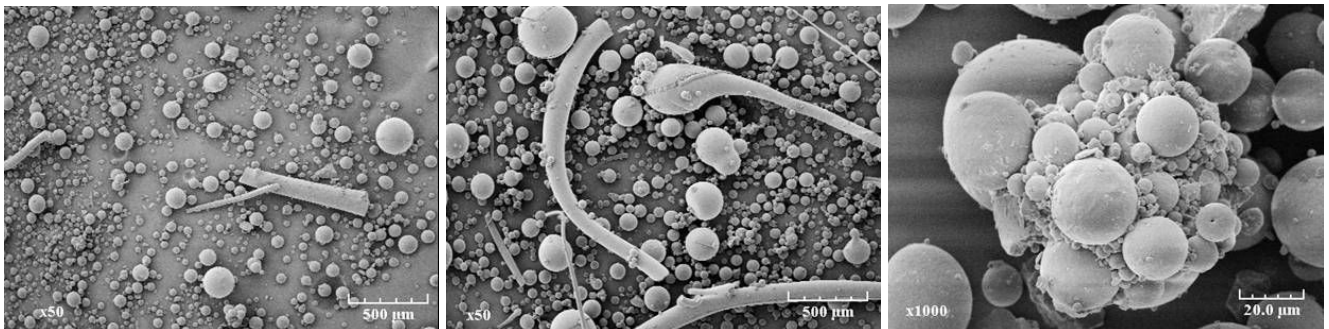


Figure 6.5 : Clichés de MEB de poudres synthétisées par le procédé de polycondensation en phase dispersée voie aqueuse

(1^{er} cliché : 30% ϕ_{disp} , 1000 trs/min, 1wt% [TA], 2^{ème} cliché : 40% ϕ_{disp} , 2000 trs/min, 2wt% [TA], 3^{ème} cliché : 30% ϕ_{disp} , 1000 trs/min, 1wt% [TA])

Des analyses d'adsorption de gaz ont été également réalisées sur quelques échantillons de poudres. Les surfaces spécifiques correspondantes se situent entre 0,09 et 0,12 m²/g. Elles sont petites et proportionnelles au diamètre de Sauter moyen des particules. Elles confirment le fait que la surface des particules est lisse et ne présente pas de porosité. L'éthylène glycol est donc bien responsable de la légère porosité de surface des poudres synthétisées au cours de l'étude préliminaire.

Taux de cristallinité

De la même manière que pour les poudres obtenues lors de l'étude préliminaire, le taux de cristallinité des poudres a été déterminé par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont tous très similaires (figure 6.6) et le taux de cristallinité moyen des poudres est voisin de 32% ce qui correspond à celui d'un polyamide 6,6 standard.

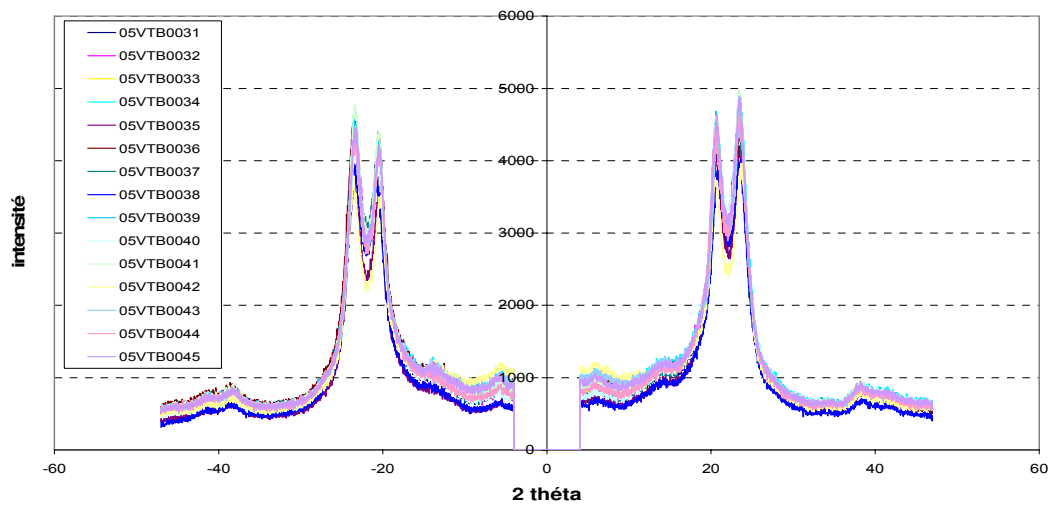


Figure 6.6 : diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées lors du plan d'expériences

La figure 6.7 traduit l'effet de la vitesse d'agitation sur le taux de cristallinité des poudres obtenues lors des synthèses avec 40% de phase dispersée et 2wt% de tensioactif. L'examen de cette figure indique que l'effet de la vitesse est masqué par l'importance de l'erreur de mesure en partie due à la méthode de déconvolution des pics. Le taux de cristallinité ne dépend donc pas significativement des conditions opératoires et ne sera pas modélisé.

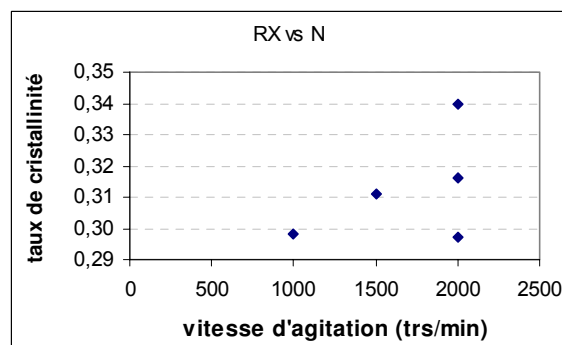


Figure 6.7 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse d'agitation pour les synthèses avec 40% de phase dispersée et 2wt% de tensioactif

Températures de fusion et de cristallisation

Le tableau des résultats complets de calorimétrie différentielle à balayage est donné dans l'annexe E (cf. partie 2). Les températures de fusion et de cristallisation des poudres du plan d'expériences ont des valeurs moyennes de 247 °C et 227 °C respectivement. Elles sont inférieures à celles d'un polyamide 6,6 standard car celles-ci dépendent de la valeur du DPn. L'évolution des prépolymères au cours de l'analyse est toutefois visible sur les résultats du tableau donné en annexe E (les températures de fusion et de cristallisation augmentent lors du deuxième cycle d'analyse). Si l'on considère l'erreur de mesure due à cette technique d'analyse, on peut considérer que les températures de fusion et de cristallisation des poudres ne dépendent pas significativement des conditions opératoires étudiées.

1.4 Modélisation du diamètre de Sauter

L'objectif de cette partie est d'établir les modèles prédictifs pour les propriétés des poudres qui dépendent des conditions opératoires, c'est-à-dire, le diamètre de Sauter des particules.

1.4.1 Détermination des paramètres

Les analyses par granulométrie laser des poudres ont permis de déterminer les distributions de tailles des particules ainsi que les différents diamètres représentatifs des tailles de particules (cf. annexe E, partie 1). Le diamètre choisi pour l'établissement du modèle est le diamètre moyen de Sauter. Celui-ci rend compte de la surface spécifique des particules et est le diamètre moyen calculé par les principales corrélations des systèmes liquide-liquide (cf. chapitre 5) dont l'équation 5.10. Il est obtenu à partir de la formule suivante :

$$D_{3,2} = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} \quad (6.12)$$

Ne disposant pas des données nécessaires pour modéliser l'influence de la vitesse d'agitation, de la concentration du tensioactif et de la proportion de phase dispersée sur le diamètre de Sauter moyen des particules par l'équation suivante [102, 103] :

$$\frac{d_s}{D} = 0,054 \left(\frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} \right)^{-\frac{3}{5}} \left(1 + 4,42 \left(\frac{\rho_c}{\rho_D} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu_D N D}{\sigma} \left(\frac{d_s}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{5}} \quad (6.13)$$

Nous avons donc choisi d'utiliser un polynôme du second degré. Pour identifier les 10 coefficients de ce polynôme, les 11 expériences d'identification et les 3 expériences de répétitions ont été utilisées afin d'avoir un degré de liberté v supérieur à 1.

$$D_{3,2} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_2 x_3 + a_7 x_1^2 + a_8 x_2^2 + a_9 x_3^2 + e \quad (6.14)$$

Les coefficients ont été déterminés par régression multilinéaire (cf. paragraphe 1.2.3) et sont présentés dans le tableau 6.5.

Coefficient	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
valeur	91,4	52,9	-60,5	97,6	-12,4
Coefficient	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
valeur	27,8	-16,7	-54,9	85,5	-105,0

Tableau 6.5 : Coefficients du modèle donnant le diamètre de Sauter

Pour pouvoir valider un modèle, il est nécessaire d'évaluer l'incertitude associée aux coefficients obtenus en déterminant leurs domaines de confiance.

1.4.2 Incertitudes sur les paramètres

Le domaine de confiance pour les coefficients d'un modèle est défini, avec une probabilité α , par l'expression suivante [110]:

$$(\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}})' \mathbf{X}' \mathbf{X} (\mathbf{a} - \hat{\mathbf{a}}) \leq \frac{p}{n-p} \hat{\mathbf{e}}' \hat{\mathbf{e}} F_{\alpha}(p, n-p) \quad (6.15)$$

Où $\mathbf{a}$ est le vecteur des coefficients non déterminés, $\hat{\mathbf{a}}$, le vecteur des coefficients calculés, $\hat{\mathbf{e}}$, le vecteur des résidus et $\mathbf{X}$, la matrice des effets. p et n indiquent respectivement le nombre de coefficients du modèle et le nombre d'expériences. $F_{\alpha}(p, n-p)$ correspond à la distribution statistique de Fisher-Snedecor pour un risque α [111, 112].

La région de confiance correspond à un ellipsoïde centré sur $\hat{\mathbf{a}}$, dont le volume est proportionnel à l'inverse du déterminant de $\mathbf{X}' \mathbf{X}$. Cette matrice est appelée « matrice d'information ». La matrice $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ des variances-covariances des coefficients est obtenue en multipliant la variance de mesure, σ_m^2 , par la matrice de dispersion $(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1}$. Les variances sont disposées sur la diagonale principale de $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ et les covariances sont les éléments non diagonaux.

$$\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}}) = \sigma_m^2 (\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \quad (6.16)$$

Lorsque le degré de liberté v est différent de zéro, le domaine de confiance $[\hat{a}_{\min}, \hat{a}_{\max}]$ pour un coefficient $\hat{a}$ est défini par l'équation suivante où, $(\sigma_m^2)_{\text{est}}$ est donné par l'équation 6.11 :

$$\hat{a}_i - (\sigma_m^2)_{\text{est}} \sqrt{p \cdot F_{\alpha}(p, n-p) \cdot (X'X)_{ii}^{-1}} \leq a_i \leq \hat{a}_i + (\sigma_m^2)_{\text{est}} \sqrt{p \cdot F_{\alpha}(p, n-p) \cdot (X'X)_{ii}^{-1}} \quad (6.17)$$

Un intervalle de confiance réduit $[\hat{a}_{\min}^{\text{red}}, \hat{a}_{\max}^{\text{red}}]$ peut également être défini en considérant tous les coefficients à leur valeur optimale excepté un afin de déterminer si les coefficients sont significativement différents de zéro.

$$\hat{a}_i - (\sigma_m^2)_{\text{est}} \sqrt{\frac{p \cdot F_{\alpha}(p, n-p)}{(X'X)_{ii}}} \leq a_i \leq \hat{a}_i + (\sigma_m^2)_{\text{est}} \sqrt{\frac{p \cdot F_{\alpha}(p, n-p)}{(X'X)_{ii}}} \quad (6.18)$$

Les domaines de confiance des coefficients du modèle pour le diamètre de Sauter calculés pour un risque α de 5% sont donnés dans le tableau 6.6.

Coefficient	Valeur	$\hat{a}_{\min}$	$\hat{a}_{\max}$	$\hat{a}_{\min}^{\text{red}}$	$\hat{a}_{\max}^{\text{red}}$
a₀	91,4	-41,7	224,4	52,6	130,2
a₁	52,9	-472,0	577,9	-5,1	111,0
a₂	-60,5	-569,7	448,8	-113,5	-7,5
a₃	97,6	-427,4	622,5	39,5	155,6
a₄	-12,4	-217,6	192,8	-95,4	70,5
a₅	27,8	-177,3	233,1	-59,6	115,3
a₆	-16,7	-221,9	188,5	-99,6	66,2
a₇	-54,9	-527,2	417,2	-117,9	7,9
a₈	85,5	-386,7	557,7	31,1	139,8
a₉	-105,0	-577,2	367,2	-167,9	-42,1

Tableau 6.6 : Domaines de confiance des coefficients du modèle du diamètre de Sauter

1.4.3 Réduction du modèle

Les domaines de confiance des coefficients présentés dans le tableau 6.6 sont larges ce qui implique que certains coefficients peuvent prendre n'importe quelle valeur sans trop affecter le résultat. Une réduction des coefficients peut donc être effectuée. Afin d'éliminer les coefficients dont l'erreur relative est importante, deux test peuvent être faits :

$$\Xi = \hat{a}_{\min}^{\text{red}} \cdot \hat{a}_{\max}^{\text{red}} \quad \text{et} \quad \Theta = \frac{\text{Max}(|\hat{a}_{\min}^{\text{red}}|, |\hat{a}_{\max}^{\text{red}}|)}{\text{Min}(|\hat{a}_{\min}^{\text{red}}|, |\hat{a}_{\max}^{\text{red}}|)} \quad (6.19)$$

Dans un premier temps, Ξ est calculé et si $\Xi > 0$, les coefficients sont gardés. En revanche, si $\Xi < 0$, le rapport Θ doit être calculé. Si Θ est proche de 1, les coefficients sont éliminés car le zéro est au milieu du domaine de confiance et le coefficient n'est donc pas significativement différent de zéro. En utilisant cette méthode pour le modèle du diamètre de Sauter, les coefficients se trouvent réduits à sept ce qui définit un degré de liberté de quatre par rapport aux onze expériences d'identification. Le modèle obtenu après réduction est alors donné par l'équation 6.20 :

$$D_{3,2} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_7 x_1^2 + a_8 x_2^2 + a_9 x_3^2 \quad (6.20)$$

Les coefficients du modèle ainsi que leurs domaines de confiance sont donnés dans le tableau 6.7.

Coefficient	Valeur	$\hat{a}_{\min}$	$\hat{a}_{\max}$	$\hat{a}_{\min}^{\text{red}}$	$\hat{a}_{\max}^{\text{red}}$
a_0	89,2	1,1	177,3	51,7	126,8
a_1	85,7	-404,6	576,1	32,6	138,8
a_2	-95,1	-552,7	362,5	-153,8	-36,4
a_3	128,2	-362,2	618,5	75,1	181,3
a_7	-80,0	-546,0	386,0	-135,0	-24,9
a_8	110,5	-355,5	576,5	49,2	171,8
a_9	-130,0	-596,1	335,9	-185,1	-75,0

Tableau 6.7 : Valeurs et Domaines de confiance des coefficients du modèle réduit du diamètre de Sauter

1.4.4 Corrélations des coefficients

Les degrés de corrélations deux à deux des coefficients du modèle sont évalués à l'aide de la matrice $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ qui est symétrique. Le degré de corrélation, λ_{ij} , entre deux facteurs a_i et a_j est donné par :

$$\lambda_{ij} = \frac{[V(\hat{a})]_{ij}}{\lambda_i \lambda_j} \quad (6.21)$$

Où λ_i et λ_j sont les écart-types des coefficients a_i et a_j , et $[V(\hat{\mathbf{a}})]_{ij}$ est le coefficient de la matrice $\mathbf{V}(\hat{\mathbf{a}})$ situé à la $i^{\text{ième}}$ ligne et $j^{\text{ième}}$ colonne. Deux facteurs sont corrélés si la valeur absolue de leur degré de corrélation est proche de 1. La matrice des degrés de corrélation $\Sigma(\hat{\mathbf{a}})$ est symétrique.

$$\Sigma(\hat{\mathbf{a}}) = \begin{bmatrix} 1,000 & & & & & & \\ -0,269 & 1,000 & & & & & \\ 0,096 & -0,277 & 1,000 & & & & \\ -0,269 & -0,323 & -0,277 & 1,000 & & & \\ 0,189 & -0,984 & 0,255 & 0,305 & 1,000 & & \\ -0,189 & 0,305 & -0,982 & 0,305 & -0,286 & 1,000 & \\ 0,189 & 0,305 & 0,255 & -0,984 & -0,286 & -0,286 & 1,000 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{bmatrix} \quad (6.22)$$

$a_0 \quad a_1 \quad a_2 \quad a_3 \quad a_7 \quad a_8 \quad a_9$

Cette matrice permet de quantifier le degré de corrélation entre les coefficients. Dans le cas du diamètre de Sauter, les coefficients qui sont corrélés deux à deux sont les coefficients associés à chaque facteur a_1 et a_7 pour x_1 , a_2 et a_8 pour x_2 et enfin, a_3 et a_9 pour x_3 . Cela représente 3 coefficients sur 21, soit moins de 15% de corrélation. L'identification des paramètres est donc correcte et le modèle est accepté.

1.4.5 Validation du modèle

Une fois que les coefficients sont déterminés, les valeurs du diamètre de Sauter pour les conditions opératoires définies par le plan d'expériences peuvent être simulées et comparées aux valeurs expérimentales. Un domaine de confiance des valeurs expérimentales est défini pour

vérifier qu'il n'y ait pas de valeur aberrante. Celui-ci est déterminé par la variance de mesure et la loi statistique de Student pour un risque de 5% [112]:

$$\hat{\theta} - Stu_{0,975} \sqrt{(\sigma_m)_{est}} \leq \theta \leq \hat{\theta} + Stu_{0,975} \sqrt{(\sigma_m)_{est}} \quad (6.23)$$

Où θ est la valeur expérimentale testée, $\hat{\theta}$, la valeur simulée et $(\sigma_m^2)_{est}$, la variance d'erreur de mesure estimée.

La figure 6.8 compare les valeurs simulées et mesurées pour chaque expérience du plan d'expériences. L'examen de cette figure permet de constater que le modèle du second degré établi pour le diamètre de Sauter des particules donne des résultats satisfaisants. La totalité des valeurs de diamètres simulées se trouvent à l'intérieur du domaine de confiance des valeurs expérimentales.

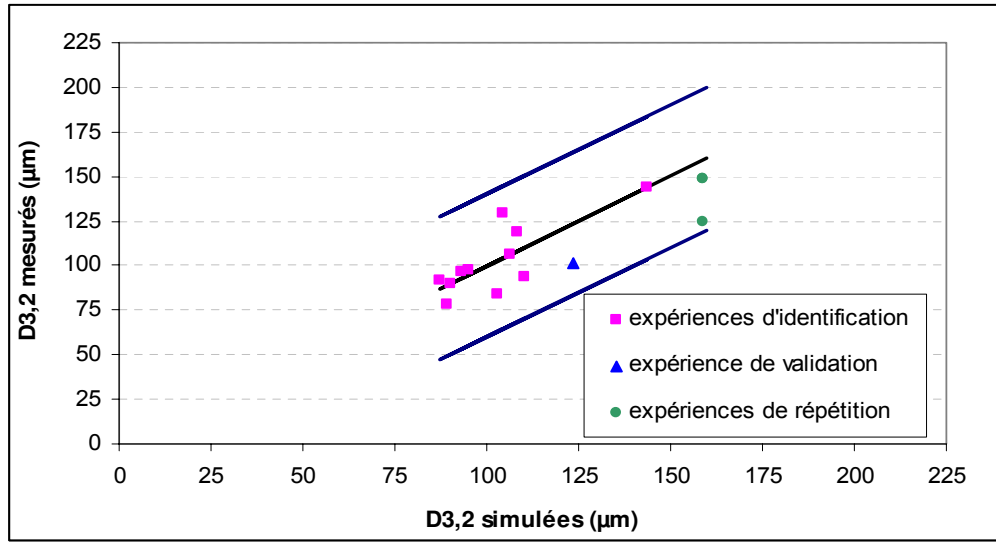


Figure 6.8 : Vérification du modèle de calcul du diamètre de Sauter

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 Fisher-Snedecor. Le principe de calcul est de comparer une fonction de type $F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$ à une fonction

$F_{théorique} = F_{\alpha}(n_1, n_2)$ lue dans la table de Fisher-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 :

$$\frac{1}{F_{\alpha}(n_2, n_1)} \leq F \leq F_{\alpha}(n_1, n_2) \quad (6.24)$$

La variance d'erreur de mesure estimée lors de l'identification est donnée par l'équation 6.11. Son nombre de degré de liberté est égale au nombre d'expériences utilisées (11) moins le nombre de paramètres à identifier (7) ce qui équivaut à 4. La variance d'erreur de mesure calculée à partir de l'expérience répétée est donnée par l'équation suivante :

$$(\sigma_m^2)_{rep} = \frac{\sum (\bar{\theta} - \theta)^2}{\nu} \quad (6.25)$$

Où θ et $\bar{\theta}$ sont, respectivement, les valeurs expérimentales de la propriété étudiée et leur moyenne. Dans le cas de ce plan d'expériences, comme l'expérience de répétitions a été reproduite 3 fois, le degré de liberté, ν , est égal à 2 (3 expériences moins la valeur moyenne).

Enfin, la variance d'erreur de mesure de validation est calculée à partir de l'équation suivante en prenant en compte les 3 expériences de répétitions et l'expérience de validation (d'où un degré de liberté ν égal à 4) :

$$(\sigma_m^2)_{val} = \frac{\sum (\hat{\theta} - \theta)^2}{\nu} \quad (6.26)$$

Où $\hat{\theta}$ et θ sont respectivement les valeurs simulées et expérimentales de la propriété étudiée.

Les rapports des variances présentés dans le tableau 6.8 respectent bien la condition de Fisher-Snedecor, le modèle est donc validé.

Rapport	$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$	(n_1, n_2)	$1/F_{0.05}(n_2, n_1)$	$F_{0.05}(n_1, n_2)$
Validation / Identification	1,299	(4, 4)	0,156	6,39
Répétition / Identification	0,52	(2, 4)	0,052	6,94

Tableau 6.8 : Tests de Fisher-Snedecor

1.4.6 Simulations

Une fois le modèle validé, il est possible de simuler le diamètre de Sauter des particules à partir de l'équation du polynôme de second degré. Les figures 6.9, 6.10, 6.11 présentent respectivement les variations simulées du diamètre de Sauter en fonction de la variation de la vitesse d'agitation, de la proportion de phase dispersée et de la concentration du tensioactif.

La figure 6.9 montre que le diamètre de Sauter diminue quand on augmente la vitesse d'agitation de 1000 à 1500 trs/min puis augmente lorsque cette vitesse est élevée à 2000 trs/min. Ce phénomène doit être dû à l'augmentation de la probabilité de chocs entre les particules lorsque la vitesse d'agitation devient forte ce qui provoque la coalescence des particules. En revanche, la concentration en tensioactif et la proportion de phase dispersée, semblent peut influencer sur la taille du diamètre de Sauter à l'exception des synthèses réalisées avec 40% de phase dispersée qui donnent des diamètres plus élevés.

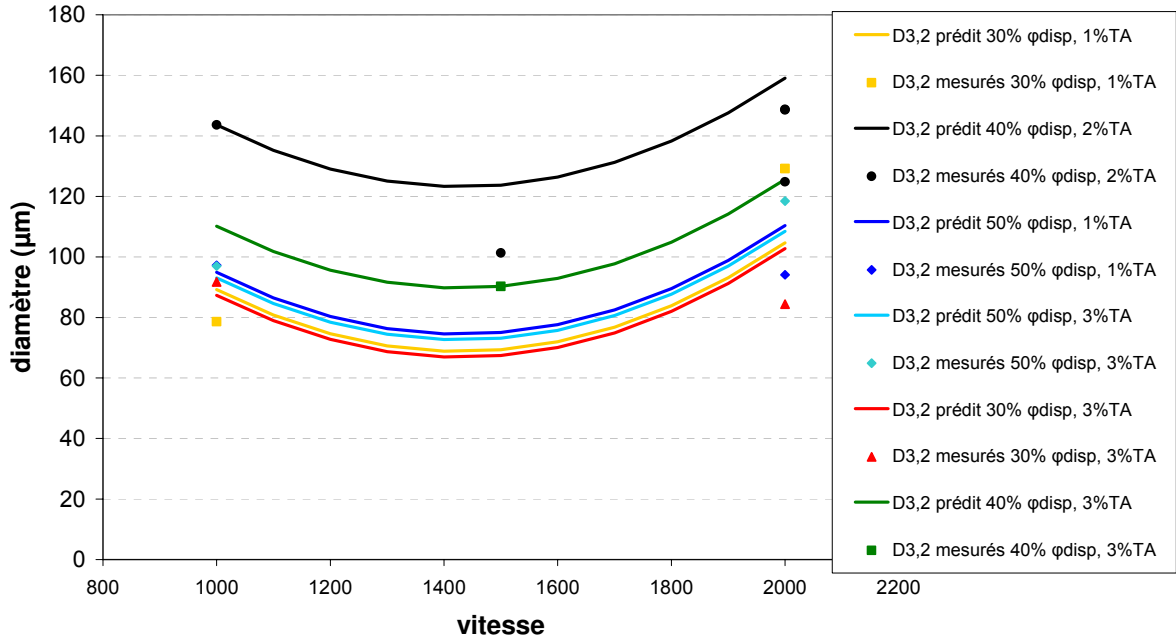


Figure 6.9 : simulation du diamètre de Sauter en fonction de la vitesse d'agitation

Les diamètres des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de 1500 trs/min ne figurent pas sur les figures 6.10 et 6.11 car un seul essai a été réalisé pour chaque couple de conditions opératoires. L'examen de la figure 6.10 confirme le résultat énoncé précédemment : le diamètre de Sauter passe par un maximum pour une proportion de phase dispersée de 40%. Les poudres synthétisées à une vitesse de 1000 trs/min ont un diamètre de Sauter inférieur à celles synthétisées à 2000 trs/min. La concentration en tensioactif semble peut influencer sur la taille des particules à l'exception des poudres obtenues avec une concentration en tensioactif de 2wt%.

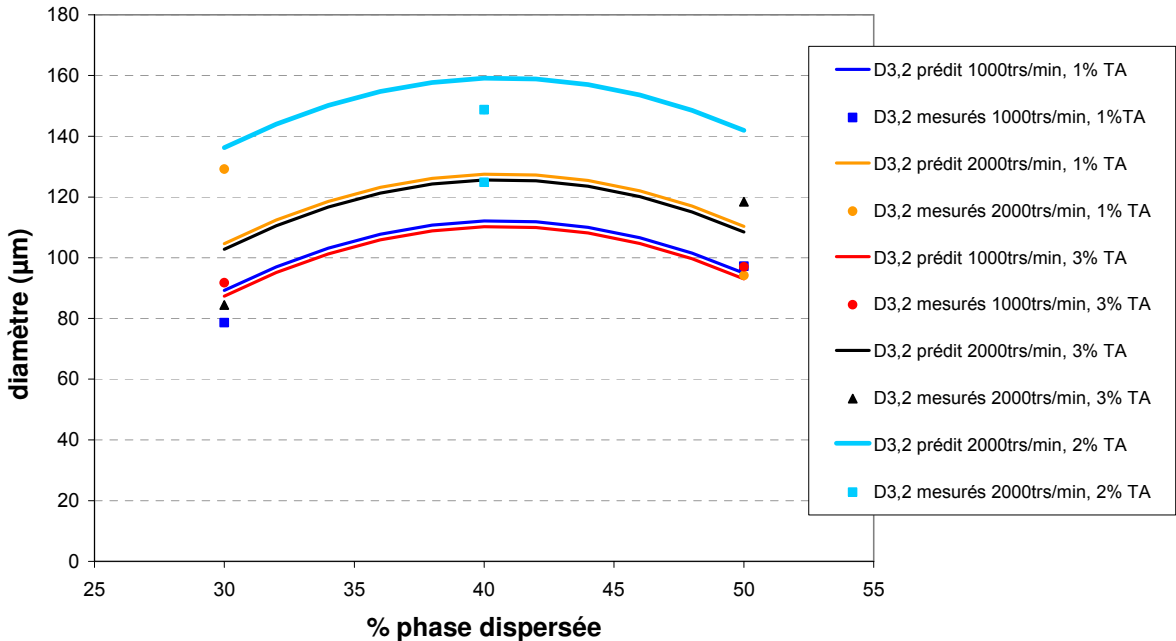


Figure 6.10 : simulation du diamètre de Sauter en fonction de la proportion de phase dispersée

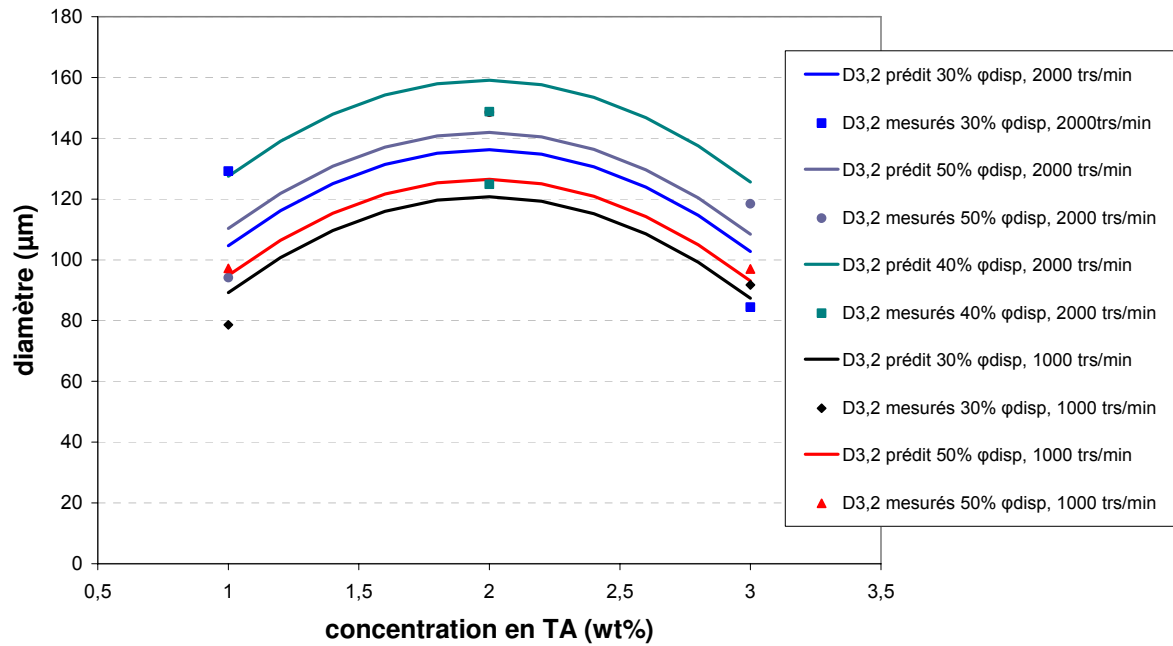


Figure 6.11 : simulation du diamètre de Sauter en fonction de la concentration en tensioactif

Enfin, l'examen de la figure 6.11 montre que le diamètre de Sauter passe par un maximum pour une concentration de 2wt% de tensioactif. Cependant, les points expérimentaux semblent plutôt indiquer que ce diamètre est relativement constant en fonction de la concentration du tensioactif, les valeurs les plus faibles étant celles des poudres synthétisées à 1000 trs/min. Des essais supplémentaires ont été réalisés avec une concentration de tensioactif nulle. Comme le montre les résultats de granulométrie laser présentés dans le tableau 6.9, les diamètres de Sauter des poudres alors obtenues sont très élevés par rapport à ceux mesurés pour les autres poudres. Ces résultats ne vont pas dans le sens du modèle pour qui le diamètre des particules tend à diminuer lorsque la concentration en tensioactif diminue. Il n'est donc pas possible d'utiliser le modèle pour extrapoler le diamètre de Sauter en dehors des domaines de variations des facteurs étudiés. De plus, il semble qu'un polynôme du second degré ne permette pas de modéliser complètement le comportement complexe du diamètre de Sauter en fonction des conditions opératoires et qu'il faudrait plus de points expérimentaux pour affiner le modèle. Il faut également prendre en compte le fait que la présence des filaments (cf. partie morphologie 1.3.2) fausse certainement la mesure des diamètres des particules.

Référence essai	Ratio ϕ_{disp}	Vit. Agit.	[TA]	$d_{3,2}$	$d_{0,1}$	$d_{0,5}$	$d_{0,9}$
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
05VTB0048	30	2000	0	625	409	663	1125
05VTB0050	50	1000	0	412	224	550	1064
05VTB0051	30	1000	0	371	282	830	1504

Tableau 6.9 : résultats de granulométrie laser des poudres synthétisées sans tensioactif

1.5 Conclusions

Pour étudier le procédé de polycondensation en milieu dispersé mis au point précédemment une stratégie expérimentale a été mise en place. Celle-ci a consisté en l'élaboration d'un plan d'expériences, puis à l'établissement de modèles prédictifs reliant les propriétés physicochimiques des poudres obtenues aux conditions opératoires utilisées lors de leurs synthèses. Par manque de temps, toutes les conditions opératoires pouvant influencer sur les propriétés des poudres de polyamide 6,6 n'ont pas pu être étudiées, seules la proportion de phase dispersée, la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif l'ont été. Le nombre d'essais du plan d'expériences a également été limité pour la même raison.

Les résultats expérimentaux montrent que les prépolymères obtenus possèdent bien un degré de polymérisation moyen en nombre d'environ 30. Les particules de polyamide 6,6 se présentent sous la forme de sphères très régulières avec une surface lisse. Les distributions des tailles de particules sont larges avec un diamètre de Sauter moyen compris entre 80 et 150 μm . Cette largeur semble due à des phénomènes de coalescence qui se produisent au cours de la polycondensation. Par ailleurs, il y a une petite quantité de filaments ont été formés pendant la trempe. Les poudres ont un taux de cristallinité d'environ 30% identique à celui des polyamides 6,6 standards. Leurs températures de fusion et de cristallisation se situent respectivement vers 247 et 227 $^{\circ}\text{C}$. Les variations du diamètre de Sauter des poudres en fonction des conditions opératoires ont pu être modélisées par un modèle de tendances validé expérimentalement et statistiquement.

Ce travail était une étude de tendances. Il a permis de connaître l'influence des conditions opératoires étudiées sur les propriétés des poudres. En effet, il est apparu, par exemple, l'existence d'une vitesse d'agitation optimale au dessous et au dessus de laquelle le diamètre de Sauter des particules augmente.

L'utilisation de tensioactif permet de limiter la taille des particules mais pour une concentration supérieure à 2wt%, le diamètre des particules augmente. Toutefois, il est apparu avec le modèle du diamètre de Sauter que celui-ci n'est pas forcément extrapolable en dehors des domaines de variation des paramètres. De plus, il faudrait pouvoir utiliser un système de trempe plus performant et faire une étude plus complète sur le système tensioactif/agitation pour régler les problèmes de formation de filaments au cours de la trempe et de coalescence des particules au cours de la polycondensation et ainsi pouvoir obtenir des poudres avec une distribution étroite et maîtrisée des tailles de particules.

2 POSTCONDENSATION EN MILIEU DISPERSE

Une étude cinétique de la postcondensation en milieu dispersé a été réalisée sur des poudres de polyamide 6,6 telles que celles obtenues par le procédé précédent, c'est-à-dire, avec un degré de polymérisation moyen de 30 et un diamètre moyen des particules d'environ 200 μm . L'objectif de cette étude est d'établir un modèle cinétique pour ce type de postcondensation afin de mettre en évidence l'influence de la température sur l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre du polyamide 6,6. Dans un premier temps, le modèle cinétique sera élaboré. Puis l'identification des ses paramètres sera effectuée et enfin, le modèle sera validé.

2.1 Élaboration du modèle: aspects théoriques

Pour élaborer le modèle cinétique de postcondensation du polyamide 6,6 en milieu dispersé, une étude bibliographique a été effectuée. Puis, des hypothèses ont été émises et enfin, les équations du modèle ont été écrites.

2.1.1 Aspects théoriques

L'étude de la cinétique de postcondensation à l'état solide du PA 6,6 passe par la maîtrise des mécanismes réactionnels mis en jeu. Ceux-ci sont similaires aux mécanismes des réactions de polycondensation en phase fondue. En revanche, alors qu'en phase fondue, les processus physiques et chimiques prennent place en milieu complètement amorphe, en phase solide, ils ont lieu en milieu semi-cristallin. Des études sur l'influence du degré de cristallinité du prépolymère [113], ont permis de mettre en évidence que les réactions à l'état solide se produisent uniquement dans les zones amorphes du prépolymère car les extrémités réactives des chaînes s'y trouvent regroupées. Cela se traduit par le fait que plus le taux de cristallinité est élevé, plus la cinétique de la réaction est rapide.

Le procédé de postcondensation en phase solide est en réalité assez complexe car il implique des réactions chimiques dont les vitesses peuvent être affectées par la mobilité restreinte des groupements fonctionnels et par la diffusion des sous produits formés. Une description complète de la postcondensation en phase solide devrait donc prendre en compte les cinétiques appropriées des réactions chimiques ainsi que des phénomènes physiques diffusionnels.

Des études sur la vitesse de postcondensation en phase solide ont permis de mettre en évidence que le phénomène limitant est la réaction chimique et non la diffusion de l'eau hors du polymère [114] ou la géométrie des particules de polyamide 6,6 [115]. Les facteurs influençant la vitesse de postcondensation sont la température de réaction, la taille des particules initiales, la masse molaire initiale du prépolymère, et la méthode de soutirage des sous-produits [14].

Le facteur le plus influant et le plus étudié est la température de réaction [14, 20, 114, 115] dont l'augmentation se traduit habituellement par une augmentation de la vitesse globale de réaction car cela améliore les vitesses des étapes de réaction chimique et de diffusion des sous-produits. Une température trop basse induit des temps de réaction trop longs car les groupements ne diffusent pas les uns vers les autres. La température la plus basse à laquelle la postcondensation en phase solide se produit de manière significative se situe généralement entre 90 et 120°C au dessous de la température de fusion des polyamides [13]. En revanche, des températures de réaction trop élevées entraînent l'augmentation des vitesses des réactions secondaires conduisant à des masses molaires plus faibles et à la coalescence des particules collantes. D'une manière générale, la postcondensation en phase solide est effectuée à des températures comprises entre 10 et 40 °C au dessous de la température de fusion du polymère [13].

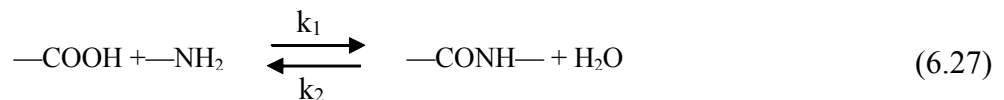
La taille des particules initiales influence également la vitesse de polycondensation lorsque la réaction n'est pas limitée par la réaction chimique mais par la diffusion des sous produits de réactions. Ce n'est pas le cas du polyamide 6,6 [115]. En revanche, la masse molaire initiale du prépolymère (ou la concentration en groupements terminaux) a une influence sur la vitesse de postcondensation. Plus la masse molaire moyenne en nombre du prépolymère est élevée, plus la postcondensation se fera rapidement [14, 17]. Ce phénomène est dû au confinement plus important des zones amorphes et donc à une plus grande concentration en groupements terminaux réactifs dans les zones non cristallines des prépolymères ayant des masses molaires plus élevées [116].

La modélisation de la postcondensation en phase solide du polyamide 6,6 a fait l'objet de nombreuses publications [114, 115, 117-120]. Les travaux les plus récents modélisent le procédé de postcondensation en phase solide dans sa globalité en prenant en compte la géométrie du réacteur dans lequel la réaction se produit [118-120]. Toutefois, comme il n'existe pas de modèle pour la postcondensation du polyamide 6,6 en milieu dispersé, le modèle choisi comme référence pour cette étude ne s'intéressera qu'à la réaction de postcondensation en phase solide [117].

2.1.2 Hypothèses

Dans le cadre de notre étude, nous avons adapté et simplifié le modèle de Mallon et Ray [117]. Les hypothèses considérées pour l'élaboration de notre modèle sont les suivantes :

- Le réacteur est considéré comme parfaitement agité.
- Les particules sont considérées comme des sphères identiques.
- Les groupements terminaux sont tous regroupés dans la phase amorphe qui est le seul siège de la réaction de postcondensation.
- La phase cristalline est considérée comme figée et ne contenant que des chaînes polymères.
- Les particules sont considérées comme homogènes, c'est à dire que les phases cristalline et amorphe sont considérées comme mélangées l'une dans l'autre.
- La concentration en groupements amides est considérée comme identique dans les deux phases.
- Les molécules d'eau sont présentes sous deux formes : l'eau libre et l'eau liée (intervenant dans les liaisons hydrogènes).
- La réaction unique qui se produit est la suivante :



- La réaction directe de polycondensation ainsi que la réaction inverse d'hydrolyse sont toutes les deux catalysées par les groupements terminaux acides.

2.1.3 Equations du modèle

Vitesses de réaction

Comme cela a été signalé dans le chapitre 1, la réaction de polycondensation est autocatalysée par les groupements terminaux acides et sa cinétique est d'ordre 3 [9]. La vitesse de polycondensation s'écrit donc sous la forme suivante :

$$R_{\text{polycondensation}} = k_1 C_A C_B^2 \text{ en mol/L.h} \quad (6.28)$$

De la même manière, la réaction d'hydrolyse du polyamide 6,6 est catalysée par les groupements terminaux acides et sa vitesse s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{hydrolyse} = k_2 C_L W_f C_B \text{ en mol/L.h} \quad (6.29)$$

Où C_A est la concentration des groupements terminaux amines (en mol/L), C_B , celle des groupements terminaux acides (en mol/L), C_L , celle des groupements amides (en mol/L) et W_f , la concentration de l'eau dans la phase amorphe (en mol/L). k_1 et k_2 sont respectivement les constantes des réactions de polycondensation et d'hydrolyse (en $L^2/mol^2.h$).

Bilans massiques

- Groupements terminaux amines

Lors de la postcondensation, le bilan sur les groupements terminaux amines est donné par l'équation suivante :

$$k_2 C_L W_f C_B V_A = k_1 C_A C_B^2 V_A + \frac{d(N_A)}{dt} \text{ avec } N_A = C_A V_A \quad (6.30)$$

Où N_A est le nombre de moles de groupements terminaux amines (en mol) et V_A , le volume de la phase amorphe (en L).

- Groupements terminaux acides

Le bilan sur les groupements terminaux acides est donné par l'équation suivante :

$$k_2 C_L W_f C_B V_A = k_1 C_A C_B^2 V_A + \frac{d(N_B)}{dt} \text{ avec } N_B = C_B V_A \quad (6.31)$$

Où N_B est le nombre de moles de groupements terminaux acides (en mol).

- Groupements amides

Le bilan sur les fonctions amides est donné par l'équation suivante :

$$k_1 C_A C_B^2 V_A = k_2 C_L W_f C_B V_A + \frac{d(N_L)}{dt} \text{ avec } N_L = C_L V \quad (6.32)$$

Où N_L est le nombre de moles de groupements amides (en mol) et V , le volume total de toutes les particules (en L).

- Eau totale

Le bilan sur l'eau est donné par l'équation suivante :

$$k_1 C_A C_B^2 V_A = \Phi + k_2 C_L W_f C_B V_A + \frac{d(N_E)}{dt} \text{ avec } N_E = W V \quad (6.33)$$

Où N_E est le nombre de moles d'eau (en mol), W , la concentration moyenne en eau dans les particules (en mol/L) et Φ , le flux de diffusion total de l'eau hors des particules (en mol/L).

- Masse des particules

Lors de la réaction de postcondensation, la masse totale des particules diminue à cause de la diffusion de l'eau et le bilan correspondant s'écrit :

$$\rho \frac{d(V)}{dt} = -\Phi M_E \quad (6.34)$$

Où M_E est la masse molaire de l'eau (kg/mol) et ρ , la masse volumique des particules de polyamide 6,6 (en kg/L) que l'on considère constante au cours de la postcondensation.

Diffusion de l'eau

L'équilibre thermodynamique entre l'eau présente dans la phase amorphe et l'eau présente dans la phase cristalline est décrit par l'équation empirique suivante [117] :

$$\left(C_L + \frac{C_B}{\chi_a} - 2 \frac{W}{\chi_a} + 2W_f \right)^2 W_f K' = \frac{W}{\chi_a} - W_f \quad (6.35)$$

Où χ_a est la proportion volumique de phase amorphe par rapport au volume total des particules, et K' , la constante d'équilibre de l'eau entre les deux phases.

Le flux de diffusion de l'eau correspond au produit de la résistance de transfert par la surface de contact et du gradient de concentration en eau entre la surface des particules et la surface en contact avec le flux d'azote du balayage. Pour simplifier le problème, on considère que la pression partielle de l'eau dans l'azote est nulle ce qui implique que la concentration en eau est également nulle à la surface de l'hydrocarbure. Le flux de diffusion de l'eau peut donc s'écrire:

$$\Phi = K_L a V_A W_f \quad \text{avec } V_A = \chi_a V \quad (6.36)$$

Où a est l'aire interfaciale entre les particules et la phase hydrocarbure (en m^2/m^3). La surface totale de particules est égale à $a \cdot V$ et la surface de matériaux amorphes des particules par lesquels s'échappe l'eau est égale à $a \cdot V \cdot \chi_a$, soit $a \cdot V_A$.

2.2 Identification paramétrique

Dans un premier temps, les expériences réalisées pour l'établissement du modèle seront décrites. Puis, nous présenterons succinctement les méthodes et calculs utilisés pour effectuer l'identification paramétrique et nous donnerons les résultats obtenus. Enfin, les résultats seront comparés à ceux de la littérature.

2.2.1 Expériences réalisées

Le montage expérimental ainsi que le protocole expérimental utilisés pour réaliser les expériences de postcondensation du polyamide 6,6 en milieu dispersé sont donnés dans le chapitre 2 (paragraphe 2.1.3).

Le prépolymère utilisé a été synthétisé par polycondensation à l'état fondu puis, broyé afin d'obtenir des particules ayant un diamètre inférieur à 500 μm . Les propriétés de ce prépolymère

ont été analysées par dosage de groupements terminaux, mesure de l'indice de viscosité et par diffraction de rayons X. Les résultats des analyses ainsi que ceux des grandeurs physiques du prépolymère calculées à partir de ces résultats (M_n et DP_n) sont rassemblés dans le tableau 6.10.

Référence essai	GT amines	GT acides	ΔGT	M_n	DP_n	IV mes.	Taux crist.
	(eq/t)	(eq/t)	(eq/t)	(g/mol)	(-)	(mL/g)	(%)
04JFL1303	201,1	235,6	34,5	4600	40	41	30

Tableau 6.10 : Propriétés physico-chimiques du prépolymère

Lors de ces essais, 25wt% de polyamide 6,6 a été dispersé dans la même phase continue que celle utilisée pour la polycondensation en milieu dispersé (coupe hydrocarbure Shellsol D100). Les synthèses ont été conduites à trois températures différentes : 180, 200 et 220 °C. Deux expériences à 180 °C ont été répétées. Des prélèvements ont été effectués toutes les quinze minutes.

2.2.2 Méthodes et calculs utilisés

Le système d'équations non linéaires algèbro-différentielles obtenu est résolu grâce à la méthode numérique d'intégration de Runge-Kutta d'ordre 4. 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, à 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 [121, 122]. Le critère du maximum de vraisemblance J choisi est du type [110]:

$$J(\delta) = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n \left(GT_j(t_{i,j}) - \hat{GT}_j(t_{i,j}, \delta) \right)^2 \quad (6.37)$$

Où les termes $GT_j(t_{i,j})$ et $\hat{GT}_j(t_{i,j}, \delta)$ se rapportent, respectivement, aux concentrations en groupements terminaux expérimentales j aussi bien acides qu'amines et simulées au temps i, pour un vecteur donné de paramètres δ . Les variances d'erreur de mesure des concentrations en groupements terminaux acide et amine sont considérées comme étant égales.

2.2.3 Résultats obtenus

Faute de temps, toutes les analyses de dosage des groupements terminaux n'ont pas pu être réalisées. Environ huit échantillons ont été analysés pour chaque température et seulement quelques échantillons des essais de répétitions. Les paramètres du modèle ont été identifiés en utilisant les données expérimentales obtenues pour les températures de 180 et 220 °C. Il s'agit d'identifier les termes des constantes des réactions de polycondensation et d'hydrolyse k_1 et k_2 et le produit K_{La} , coefficient de transfert de matière entre la phase amorphe et la phase hydrocarbure. La constante K' d'équilibre de l'eau entre les deux phases est issue de la littérature [117] et équivaut à :

$$K' = 1,78 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{18300 \cdot 4,184}{RT}\right) \text{ en L}^2/\text{mol}^2 \quad (6.38)$$

Le tableau 6.11 donne les valeurs des paramètres ainsi identifiés.

Constantes cinétiques	Unités
$k_1 = 3,671 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{116800}{RT}\right)$	$\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{h}$
$k_2 = 2,997 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{125510}{RT}\right)$	$\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{h}$
$K_L a = 0,4643$	h^{-1}

Tableau 6.11 : Valeurs des paramètres identifiés

La figure 6.12 montre que le modèle prédit de manière très satisfaisante les concentrations en groupements terminaux amines et acides et leurs évolutions au cours de la postcondensation.

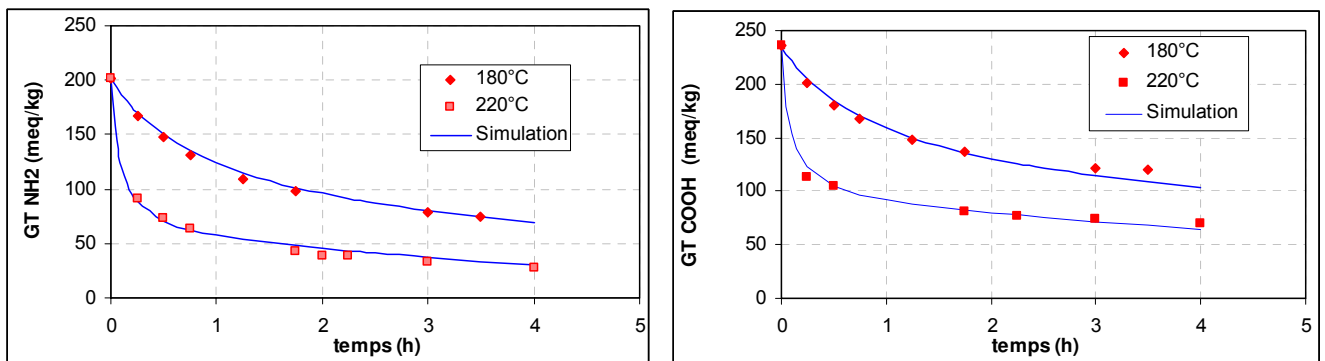


Figure 6.12 : Comparaison entre les groupements terminaux amines (GT NH₂) et acides (GT COOH) simulés et des groupements terminaux expérimentaux

2.2.4 Discussion

Contrairement à notre modèle, les modèles développés dans la littérature ne prennent pas en compte la réaction possible d'hydrolyse lors de la postcondensation en phase solide et considèrent la réaction de postcondensation comme étant irréversible. Les valeurs de ces constantes cinétiques de postcondensation irréversibles, selon les conditions opératoires et les géométries étudiées, sont données dans le tableau 6.12.

Auteurs	Matériel de départ	Conditions opératoires	Constante de vitesse	Energie d'activation (kJ/mol)
Griskey et al. [114]	PA 6,6 ($d_{0,5}=0.18$ cm)	90–135 °C, 0–10 h, N ₂	$k=1.53 \times 10^{10} \exp(-12,960/RT)$ $k: h^{-0.51}$	54,3
Chen et al. [115]	PA 6,6 ($d_{0,5}=0.35$ – 0.20 cm)	120–180 °C, 5–20 h, N ₂	$k=1.39 \times 10^4 \exp(-10,500/RT)$ $k: h^{-0.5}$	43,9
Fujimoto et al.	PA 6,6 ($d_{0,5}=0.3$ cm)	160–210 °C, 0–80 h, N ₂	$\log k=13.8 - (5.90 \times 10^3/T)$, $k: h^{-1}$	108,7
Srinivasan et al. [20]	PA 6,6 (fibres)	220–250 °C, 0–4 h, N ₂	$k=6.29 \times 10^{40} \exp(-76,000/RT)$ $k: (g/mol)^2 s^{-1}$	317,7
Srinivasan et al. [123]	PA 6,6 (fibres)	220–250 °C, 0–4 h, N ₂	2 ^{ème} ordre: $k=3.06 \times 10^{18} \exp(-42,000/RT)$ $k: (g/mol) s^{-1}$ 3 ^{ème} ordre: $k=1.18 \times 10^{31} \exp(-61,000/RT)$ $k: (g/mol)^2 s^{-1}$	175,6 255

Tableau 6.12 : exemples de constantes de cinétique de postcondensation du polyamide 6,6 [14]

L'examen des données du tableau permet de constater que, du fait des conditions expérimentales et des modèles différents, les constantes cinétiques sont toutes très différentes. Ces constantes ne se rapprochent complètement de celle que l'on a identifiée avec notre modèle. Toutefois, en considérant uniquement les valeurs des énergies d'activation, on remarque que la valeur identifiée par le modèle pour l'énergie d'activation de la réaction de polycondensation qui est de 116,8 kJ/mol, se trouve dans l'intervalle des valeurs de la littérature. En tenant compte seulement des particules de polyamide 6,6 et non des fibres, notre valeur d'énergie d'activation est supérieure aux valeurs obtenues (43,9 à 108,7 kJ/mol). Le procédé de postcondensation en milieu dispersé donne donc des résultats intéressants par rapport aux autres types de procédé et permet d'obtenir des polyamides 6,6, sous forme de poudres, de masses molaires élevées en relativement peu de temps.

2.3 Validation et simulation

Dans ce qui suit, nous allons chercher à tester la validité du modèle obtenu à l'aide des données expérimentales n'ayant pas été utilisées pour l'identification paramétrique et réalisées à la température de 200 °C. Ce modèle sera également validé par un test statistique de type Fisher-Snedecor. Enfin, l'indice de viscosité des échantillons de polyamide 6,6 sera simulé.

2.3.1 Validation du modèle

La figure 6.13 compare les valeurs des concentrations des groupements terminaux simulées par le modèle avec les valeurs expérimentales obtenues pour l'essai à 200 °C, non utilisées pour l'identification. Celle-ci confirme la bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle.

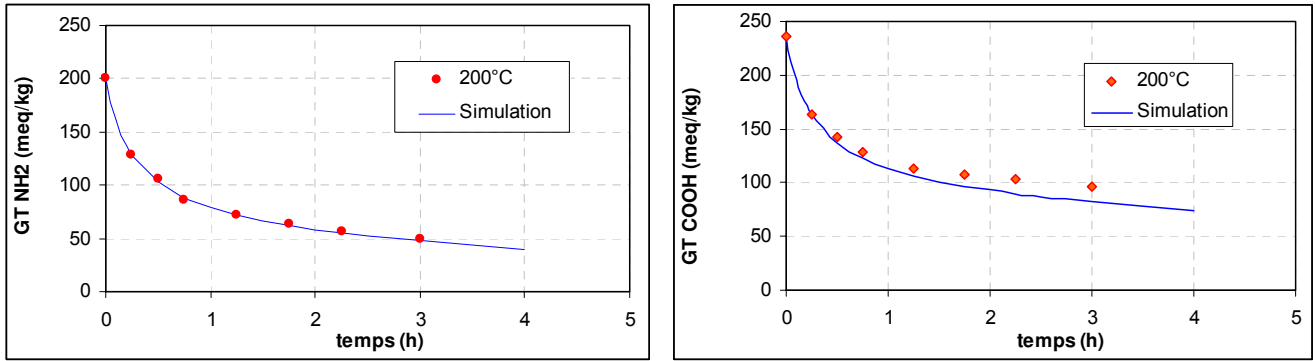


Figure 6.13 : Comparaison entre les groupements terminaux amines (GT NH₂) et acides (GT COOH) simulés et des groupements terminaux expérimentaux

Le modèle est donc validé par les données expérimentales mais également par le test statistique de Fisher-Snedecor (tableau 6.13).

Rapport	$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$	(n_1, n_2)	$1 / F_{0.05}(n_2, n_1)$	$F_{0.05}(n_1, n_2)$
Identification/Validation	0,543	(27, 16)	0,474	2,22

Tableau 6.13 : Test de Fisher-Snedecor

2.3.2 Simulation de l'indice de viscosité

A partir des valeurs simulées des groupements terminaux amines et acides, il a été possible de prédire la masse molaire moyenne en nombre des échantillons et son évolution au cours de la postcondensation grâce à l'équation suivante :

$$\overline{M}_N = \frac{2 \cdot 10^6}{\sum GT} \quad (6.39)$$

Où $\sum GT$ est la somme des groupements terminaux acides et amines en meq/kg.

Une corrélation entre la masse molaire moyenne en nombre simulée et à l'indice de viscosité mesuré des échantillons a pu être établie par l'équation suivante [24] :

$$y = a_0 + a_1 x \quad (6.40)$$

Les coefficients a_0 et a_1 ont été déterminés par la méthode de régression multilinéaire utilisée dans la première partie de ce chapitre pour les modèles polynomiaux du second degré. Le tableau 6.14 donne les valeurs de ces coefficients ainsi que leurs domaines de confiance. Ces domaines de confiance calculés à partir de l'équation 6.14 sont représentés graphiquement sur la figure 6.14. Cette région de confiance correspond à une ellipsoïde, centrée sur les deux paramètres identifiés, dont l'inclinaison indique la corrélation entre ces deux paramètres.

Coefficient	Valeur	$\hat{a}_{\min}$	$\hat{a}_{\max}$	$\hat{a}_{\min}^{\text{red}}$	$\hat{a}_{\max}^{\text{red}}$
a_0	-9,6	-21,4	2,3	-13,7	-5,4
a_1	0,0096	0,0087	0,0106	0,0093	0,00998

Tableau 6.14 : Valeurs et Domaines de confiance des coefficients de la corrélation entre l'indice de viscosité et la masse molaire moyenne en nombre des échantillons

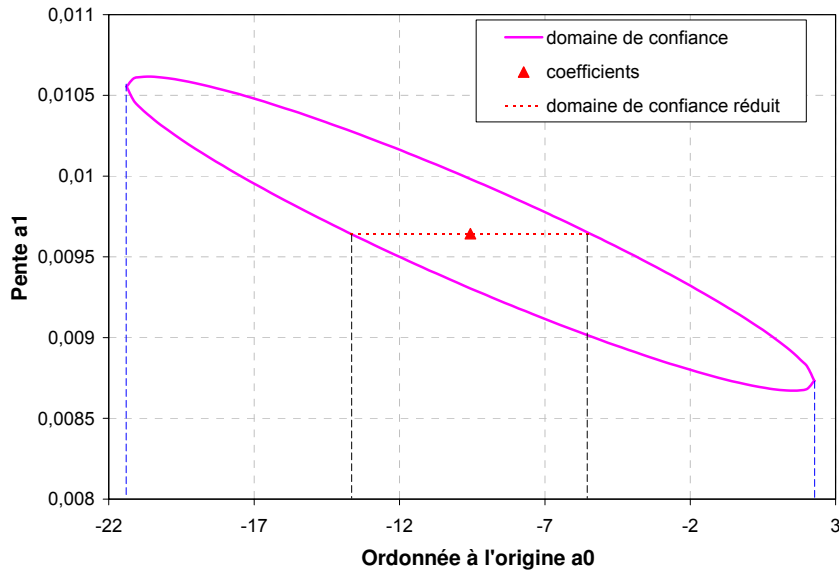


Figure 6.14 : Représentation des domaines de confiance complet et réduit dans les plans des coefficients

La figure 6.15 présente l'évolution des IV mesurés des échantillons en fonction des masses molaires moyennes en nombre simulées ainsi que la comparaison entre les valeurs simulées des indices de viscosité et celles mesurées et leurs évolutions au cours de la postcondensation. Le premier graphe montre la validité de la corrélation entre l'indice de viscosité et la masse molaire moyenne en nombre puisque tous les points sont proches de la droite obtenue par régression multilinéaire. Le deuxième graphe compare les indices de viscosité simulés à partir de l'équation obtenue par régression et les indices mesurés. L'examen de ce graphe montre la bonne concordance entre les valeurs prédites et expérimentales. Ceci valide expérimentalement la corrélation entre la masse molaire et l'indice de viscosité.

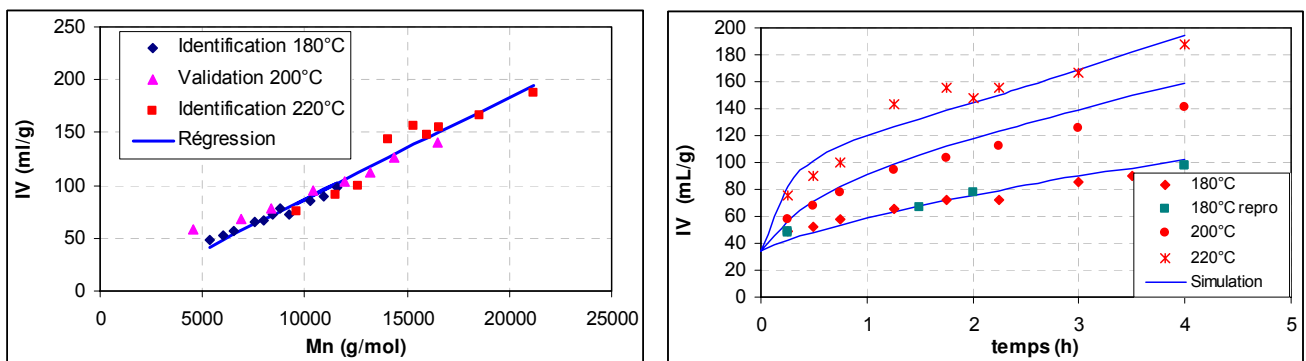


Figure 6.15 : Corrélation entre l'indice de viscosité et la masse molaire moyenne en nombre et comparaison des indices de viscosité simulés et mesurés

2.4 Conclusions

L'étude de la cinétique de la postcondensation de poudres de polyamide 6,6 a consisté dans un premier temps à l'élaboration d'un modèle. Ensuite, à partir d'une partie des résultats expérimentaux, les constantes cinétiques des réactions de polycondensation et d'hydrolyse et le coefficient de transfert de matière entre la phase amorphe et la phase hydrocarbure, ont été déterminés. Le modèle ainsi obtenu a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux non utilisés par l'identification et par le test statistique de Fisher-Snedecor. Une corrélation a pu être établie entre la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de viscosité ce qui permet également de prédire de manière correcte les indices de viscosité des échantillons et leur évolution au cours de la postcondensation.

Ce procédé de postcondensation de poudres de polyamide 6,6 à l'état solide en milieu dispersé permet d'obtenir rapidement des masses molaires moyennes en nombre élevées tout en conservant le polyamide sous sa forme pulvérulente. Le modèle cinétique développé prédit correctement les concentrations en groupements terminaux, les masses molaires moyennes en nombre et les indices de viscosité du polyamide 6,6 ainsi que leurs évolutions au cours de la postcondensation. L'effet de la température sur la cinétique de réaction de postcondensation a également été bien pris en compte par le modèle.

CONCLUSIONS

L'étude de tendances réalisée sur le procédé de polycondensation en milieu dispersé a permis grâce à la mise en place d'une stratégie expérimentale de relier le diamètre de Sauter aux conditions opératoires étudiées par l'élaboration d'un modèle prédictif. La caractérisation des poudres du plan d'expériences a montré que celles-ci ont bien un DPn de 30 et se présentent sous la forme de sphères régulières à la surface lisse. Leur taux de cristallinité est d'environ 30% et leurs températures moyennes de fusion et de cristallisation sont voisines de 247 et 227 °C respectivement. Toutefois, ces expériences ont également montré que la morphologie des particules n'est pas complètement maîtrisée du fait de la largeur des distributions de tailles de particules et de la présence de filaments dans les poudres. Il faudrait pouvoir utiliser un procédé de trempe maîtrisé et réaliser des expériences supplémentaires afin de contrôler complètement la morphologie et la réactivité chimique des poudres de polyamide 6,6.

Par ailleurs, l'étude cinétique de la postcondensation de poudres de polyamide 6,6 a fourni des résultats intéressants. Ce procédé permet d'obtenir assez rapidement des masses molaires élevées et pourrait être réalisé directement après la cristallisation des poudres dans le réacteur de polycondensation. Le modèle cinétique développé permet de prédire correctement l'évolution des concentrations en groupements terminaux, de la masse molaire moyenne en nombre et de l'indice de viscosité des poudres au cours de la postcondensation en fonction de la température de réaction.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de recherche était de développer et de mettre au point un procédé de polycondensation en milieu dispersé qui permette d'obtenir un intermédiaire polyamide sous une forme très divisée dont la morphologie et la réactivité chimique soient contrôlées. Ce procédé vise à assurer un débouché au polyamide 6,6 dans des applications à très hautes valeurs ajoutées. A cette fin, il a été nécessaire de concevoir et installer au LSGC, un pilote de polycondensation polyvalent permettant de réaliser les synthèses de polycondensats à l'état fondu et en milieu dispersé. Avant de réaliser l'étude du procédé de polycondensation en milieu dispersé, le fonctionnement de ce pilote devait être validé par la mise en œuvre de différents procédés de polycondensation à l'état fondu, en particulier, par le procédé standard de synthèse du polyamide 6,6.

Dans cette optique, une synthèse bibliographique a permis d'appréhender la chimie de la polycondensation du polyamide 6,6 ainsi que ses différents procédés de synthèse. L'analyse des procédés d'obtention de poudres de polyamides a montré que le seul moyen pour les obtenir avec une morphologie et une réactivité chimique contrôlées était leur synthèse en milieu dispersé. C'est sur la base de ces informations que nous avons cherché à développer et mettre au point le procédé de polycondensation en milieu dispersé.

Le premier volet de ce travail a porté sur la conception, la réalisation et la qualification de l'installation pilote de polycondensation. La définition des objectifs ainsi que les recommandations, les connaissances et l'expérience du CTRL de Rhodia et du LSGC, ont permis d'établir un cahier des charges sur la base duquel le dimensionnement a pu être mené. Ce cahier des charges a été défini pour rendre l'installation la plus flexible possible. Le pilote est muni de deux réacteurs de trois litres ayant une température et une pression maximales de service de 300 °C et 30 bars respectivement ainsi que d'une chaudière et des circuits de fluide caloporteur permettant de fournir la puissance thermique nécessaire à chaque réacteur. L'ensemble de l'installation a été automatisé de manière à ce que toutes les opérations de commande, régulation et acquisition soient gérées par un ordinateur et un automate. Au cours de cette étape de dimensionnement, toutes les caractéristiques des différents éléments composant le pilote ont été évaluées. L'implantation et la réalisation du pilote ont été menées en tenant en compte les contraintes dues à l'espace disponible et à la disposition des éléments les uns par rapport aux autres. De plus, lors du démarrage de l'installation, nous avons réalisé des tests d'efficacité du calorifuge, de fonctionnement des capteurs et de sécurité.

Avant de pouvoir qualifier le pilote de polycondensation par la mise en œuvre de différents procédés de synthèse de polyamides à l'état fondu, un système de régulation et de commande a été mis en place pour pouvoir conduire correctement ces synthèses sur l'installation. Tous les essais nécessaires à la mise au point de ce dispositif ont été réalisés à l'aide du procédé standard de synthèse du polyamide 6,6. C'est également ce procédé qui a été d'abord transposé sur les deux réacteurs du pilote et qui a servi pour la validation de son fonctionnement. Les résultats obtenus au cours de cette phase de validation étaient similaires à ceux obtenus par la société Rhodia pour une synthèse de polyamide 6,6 standard, tant au niveau du procédé qu'à celui des propriétés du polymère synthétisé. D'autres synthèses de polyamide 6,6 ont validé le fonctionnement de l'installation lors d'une utilisation des deux réacteurs en cascade et en parallèle. Enfin, la transposition du procédé de synthèse de polyamide 6 et les essais de mélanges polyamide 6,6/latex ont montré qu'il était possible de réaliser d'autres types synthèses de polyamide à l'état fondu sur ce pilote. La mise en œuvre, sur cette installation, des procédés de polycondensation à l'état fondu a donc été réalisée avec succès et a permis de qualifier le pilote de polycondensation.

Le deuxième volet de ce travail a été consacré au développement du procédé de polycondensation en milieu dispersé. Celui-ci consiste, dans un premier temps, à former une dispersion de la solution de monomères (sel de Nylon soit dans l'éthylène glycol, soit dans l'eau) dans une phase continue (coupe d'hydrocarbures Shellsol D100) en présence de tensioactif, puis, à conduire la polycondensation dans les gouttelettes de monomères afin d'obtenir le polyamide directement sous forme de poudre. Premièrement, une étude préliminaire du procédé a été réalisée à pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif moins sophistiqué que le pilote. Cette étude a permis d'analyser l'influence des conditions opératoires telles que la proportion de phase dispersée, la vitesse d'agitation et la concentration du tensioactif sur la morphologie et les principales propriétés des poudres résultantes. Elle a également montré les limites d'un tel dispositif expérimental ne permettant pas de conduire les synthèses sous pression et imposant l'utilisation d'un solvant non aqueux du sel N : l'éthylène glycol. Ce solvant n'étant pas totalement inerte vis-à-vis de la réaction de polycondensation, des réactions secondaires d'estérification se sont produites pendant les synthèses ce qui a limité le degré d'avancement chimique des prépolyamides. De plus, la température de réaction limitée par la température d'ébullition de l'éthylène glycol n'a pas permis de réaliser la polycondensation avec une cinétique suffisante. C'est pourquoi, un procédé sous pression permettant d'utiliser l'eau comme solvant de la phase dispersée a été développé sur l'installation pilote. A cette fin, le procédé conduit à pression atmosphérique a tout d'abord été transposé sur le pilote puis les rampes de température et de pression du procédé sous pression ont été mises au point. Les essais de cristallisation *in situ* des poudres n'ayant pas été concluants, un dispositif de trempe de celles-ci à l'extérieur du réacteur a été mis au point et validé par trois synthèses qui se sont avérées être reproductibles. Des poudres de polyamide 6,6 ayant un DP moyen égal à 30 ont ainsi été obtenues.

Afin d'étudier l'influence des conditions opératoires de ce procédé sur la morphologie et les propriétés des poudres, une stratégie expérimentale a été mise en place. Celle-ci a permis de définir un plan d'expériences dont les poudres résultantes ont été caractérisées. Ces analyses ont montré que les poudres ont un DPn égal à 30 et se présentent sous la forme de sphères régulières à surface lisse. Les distributions des tailles de particules sont larges avec un diamètre de Sauter moyen compris entre 80 et 150 μm . Cette largeur semble due à des phénomènes de coalescence qui se produisent au cours de la polycondensation. Par ailleurs, il y a une petite quantité de filaments ont été formés pendant la trempe. Les poudres ont un taux de cristallinité d'environ 30% identique à celui des polyamides 6,6 standards. Leurs températures de fusion et de cristallisation se situent respectivement vers 247 et 227 °C. Les variations du diamètre de Sauter des poudres en fonction des conditions opératoires ont pu être modélisées par un modèle de tendances validé expérimentalement et statistiquement. Ces résultats ont montré que la morphologie des particules n'était pas complètement maîtrisée du fait de la largeur des distributions de tailles de particules et de la présence de filaments dans les poudres.

Par ailleurs, une étude cinétique de la postcondensation de ces poudres en milieu dispersé a été menée. Celle-ci a permis d'élaborer un modèle cinétique qui prédit correctement les concentrations des groupements terminaux et les masses molaires moyennes en nombre des poudres ainsi que leurs évolutions au cours de la réaction de postcondensation.

Ce travail n'est pas une fin en soi et le procédé de polycondensation en milieu dispersé pourrait probablement être amélioré. Dans ce cadre, plusieurs axes et perspectives de recherche peuvent être proposés.

Il serait en particulier intéressant de pouvoir utiliser un système de trempe plus performant que celui utilisé ici et faire une étude plus complète sur le système tensioactif/agitation pour régler les problèmes de formation de filaments au cours de la trempe et de coalescence des particules au cours de la polycondensation et ainsi pouvoir obtenir des poudres avec une distribution des tailles de particules étroite et maîtrisée.

Par ailleurs, l'utilisation d'une coupe d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 270 °C devrait permettre de ne pas refroidir le milieu réactionnel lors de la décompression ce qui éviterait d'augmenter la viscosité des particules à la fin de la synthèse. Grâce à ce changement de phase continue, il devrait être possible de ne plus s'arrêter au stade de la prépolymérisation par blocage du degré de polymérisation moyen en nombre des poudres au moyen d'un limiteur de chaînes mais de réaliser la polymérisation complète grâce à l'ajout d'une phase de finition.

D'autre part, il serait également intéressant de réaliser une étude complète de la thermodynamique de la cristallisation du polyamide 6,6 en milieu dispersé afin de pouvoir cristalliser les poudres *in situ* sans rencontrer les mêmes problèmes de prise en masse que ceux rencontrés au cours de ces travaux.

Enfin, le procédé de polycondensation en milieu dispersé que nous avons développé dans cette thèse n'est pas l'unique voie possible de synthèse de poudres de polyamide 6,6 en milieu dispersé. En effet, de l'amidification directe entre l'acide adipique à l'état fondu et l'hexaméthylène diamine en solution aqueuse en milieu dispersé pourrait être envisager [60] et permettrait de travailler à une température moins élevée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **Guérin, B.** (1994). " Polyamides ", In: *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et composites*, edited by Techniques de l'Ingénieur, pp A 3 360.
2. **Kohan, M. I.** (2001). " I. Polyamides ", *Industrial Polymers Handbook*, **1** pp. 245-289.
3. **Page, I. B.** (2000). " Polyamides as engineering thermoplastic materials ", *Rapra Review Reports*, **11** (1), pp. A1, 1-144.
4. **Mercier, J. P. et Marechal, E.** (1992). " Polycondensation ", In: *Treatise on Materials, Vol. 13: Chemistry of Polymers: Syntheses, Reactions, Degradations*, edited by Mercier, J. P., et Marechal, E., Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 285-352.
5. **Sebenda, J.** (1989). " Anionic Ring-opening Polymerization: Lactams ", In: *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, Vol. 3: Chain Polymerization, Part I*, edited by G.C. Eastmond, A. L., S. Russo, P. Sigwalt, Pergamon Press, pp 511-530.
6. **Hashimoto, K.** (2000). " Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications ", *Progress in Polymer Science*, **25** (10), pp. 1411-1462.
7. **Parikh, D. et Malshe, V. C.** (2002). " Nylons as engineering plastics: A review ", *Popular Plastics & Packaging*, **47** (1), pp. 72-80.
8. **Carrega, M.** (2000). " *Matériaux industriels, Matériaux Polymères* ", Dunod, Paris.
9. **Jacobs, D. et Zimmerman, J.** (1977). " Préparation of 6,6-nylon and related polyamides ", In: *Polymerization processes, High Polymers*, edited by Wiley, pp 424-467.
10. **Ogata, N.** (1960). " Studies on polycondensation reactions of nylon salt. I. Equilibrium in the system of poly(hexamethylenedipamide) and water ", *Makromolekulare Chemie*, **42** pp. 52-67.
11. **Ogata, N.** (1961). " Studies on polycondensation reactions of nylon salt. II. The Rate of Polycondensation Reaction of Nylon 66 Salt in the Presence of Water ", *Makromolekulare Chemie*, **43** pp. 117-131.
12. **Mollard, G.** (1997). " Polyamide 6-6 ", In: *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés*, edited by Techniques de l'Ingénieur, pp J 6 515.
13. **Pilati, F.** (1989). " Solid-state Polymerization ", In: *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers, Vol. 5: Step Polymerization*, edited by G.C. Eastmond, A. L., S. Russo, P. Sigwalt, Pergamon Press, pp 201-216.
14. **Vouyiouka, S. N., Karakatsani, E. K., et Papaspyrides, C. D.** (2005). " Solid state polymerization ", *Progress in Polymer Science*, **30** (1), pp. 10-37.
15. **Gaymans, R. J., Venkatraman, V. S., et Schuijjer, J.** (1984). " Preparation and some properties of nylon-4,2 ", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **22** (6), pp. 1373-82.
16. **Mallon, F. K. et Ray, W. H.** (1998). " Modeling of solid-state polycondensation. II. Reactor design issues ", *Journal of Applied Polymer Science*, **69** (9), pp. 1775-1788.
17. **Monroe, G. C., Jr.** (1962). " *Solid-phase polymerization of polyamides* ", US patent, (E. I. du Pont de Nemours & Co.). US 3031433.
18. **Beaton, D. H.** (1974). " *Continuous, solid phase polymerization of polyamide granules* ", patent, E. I. Du Pont de Nemours and Compagny, US 3,821,171.

19. **Berger, L., Stehr, H., et Zemp, N.** (1996). " *Process for post-condensation of nylon 66 in fluidized beds* ", CH patent, (Rhone-Poulenc Viscosuisse SA, Switz.). CH 686308.
20. **Srinivasan, R., Desai, P., Abhiraman, A. S., et Knorr, R. S.** (1994). " Solid-state polymerization vis-a-vis fiber formation of step-growth polymers. I. Results from a study of nylon 66 ", *Journal of Applied Polymer Science*, **53** (13), pp. 1731-43.
21. **Gantillon, B., Spitz, R., Lepage, J.-L., et McKenna, T. F.** (2004). " The solid state postcondensation of PET, 4 solid state polycondensation in gas and slurry directly from prepolymers ", *Macromolecular Materials and Engineering*, **289** (1), pp. 119-130.
22. **Roerdink, E. et Warnier, J. M. M.** (1985). " Preparation and properties of high molar mass nylon-4,6: a new development in nylon polymers ", *Polymer*, **26** (10), pp. 1582-8.
23. **Kampouris, E. M.** (1976). " New solid state polyamidation process ", *Polymer*, **17** (5), pp. 409-12.
24. **Gantillon, B., Spitz, R., et McKenna, T. F.** (2004). " The solid state postcondensation of PET, 2 toward the development of a new dispersed phase solid state process ", *Macromolecular Materials and Engineering*, **289** (1), pp. 106-112.
25. **Muller, K. A.** (1969). " *Process for the preparation of polyamide powders processing higher viscosities* ", US patent, (Chemische Werke Huels A.-G.). US 3,476,711.
26. **Goullioud, P.** (1965). " *Process for the production of finely divided particles of synthetic interpolyamides* ", US patent, (Societa Rhodiaceta), US 3,203,911.
27. **Bertschi, F.** (1970). " *Preventing agglomeration of copolyamides by metal stearates* ", FR patent, (Inventa A.-G. fuer Forschung und Patentverwertung). FR 2,051,115.
28. **Suzuki, H.** (1991). " *Process for producing polymer powder* ", US patent, (Daicel Huels, Ltd., Japan). US 5,244,984.
29. **Roerdink, E. et Warnier, J. M. M.** (1988). " *Preparation of high molecular weight Nylon 46* ", US patent, (Stamicarbon B. V., Neth.). US 4722997.
30. **Stott, L. L. et Hervey, L. R. B.** (1953). " *Finely divided nylon powder* ", US patent, (Polymer Corp.). 2639278.
31. **Stott, L. L. et Hervey, L. R. B.** (1956). " *Finely divided polyamides* ", US patent, (Polymer Corp.). 2742440.
32. **Genas, M. et Kowanko, A.** (1951). " *Polyamide powders* ", FR patent, (Societe Organico). 989062.
33. **Meyer, K. R., Hornung, K. H., Feldmann, R., et Smigerski, H. J.** (1980). " *Method for polytropically precipitating polyamide powder coating compositions where the polyamides have at least 10 aliphatically bound carbon atoms per carbonamide group* ", US patent, (Chemische Werke Huels A.-G., Fed. Rep. Ger.). 4,334,056.
34. **Mumcu, S.** (1987). " *Process for preparing pulverulent coating composition of practically uniform grain sizes and based on polyamide having at least 10 aliphatically bound carbon atoms per carbonamide groupe* ", patent, (Huels A.-G., Fed. Rep. Ger.). 4,687,837.
35. **Schnell, H. et Nentwig, J.** (1960). " *Procédé de préparation de polyamides sous formes de perles à partir de lactames cycliques* ", FR patent, (Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.). FR 1,213,993.

36. **Sahler, W. A.** (1968). "*Procédé de fabrication de polyamide en poudre fine* ", FR patent, (Plate, Dr., G.m.b.H.). FR 1,521,130.
37. **Wolvers, W. P. et Warnier, J. M.** (1973). "*Process for preparing granular powdered polyamide* ", US patent, Stamicarbon B.V., US 3,909,498.
38. **Biensan, M. et Bruant, P.** (1970). "*Procédé pour l'obtention de poudres de polyamide* ", FR patent, (Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine). 1,601,194.
39. **Biensan, M. et Bruant, P.** (1970). "*Procédé pour l'obtention de poudres de polyamide* ", FR patent, (Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine). 1,601,195.
40. **Biensan, M. et Bruant, P.** (1971). "*Amélioration à la fabrication de polylactames* ", Fr patent, (Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine). 1602751.
41. **Bruant, P.** (1972). "*Procédé d'obtention de poudres de polyamide* ", Fr patent, (Aquitaine Total Organico). 2,120,262.
42. **Bruant, P. et vtb** (1972). "*Procédé d'obtention de poudres de polyamide* ", FR patent, (Aquitaine Total Organico). 2,119,199.
43. **Hilaire, J. C. et Guerin, R.** (1986). "*Procédé de fabrication de poudre de polyamide et poudre ainsi obtenue* ", EP patent, (Atochem S. A., Fr.). EP 192515.
44. **Hilaire, J. C. et Guerin, R.** (1989). "*Poudre de polyamide constituée de particules à structure "rose des sables". Procédé d'obtention de la poudre de polyamide* ", FR patent, (Atochem S. A., Fr.). 2,619,385.
45. **Le Crom, C. et Guerin, R.** (2002). "*Process for the preparation of porous polyester-polyamide powders and the powders therefrom* ", Ep patent, (Atofina, Fr.). 1172396.
46. **Walbridge, D. J.** (1989). " Condensation Polymerization in Non-aqueous Dispersions ", In: *Comprehensive Polymer Science, Vol. 5: Step Polymerization*, edited by Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, S., et Siegwalt, P., New-York, pp 197-200.
47. **Korshak, V. V. et Vasnev, V. A.** (1989). " Interfacial and Dispersion Polymerization ", In: *Comprehensive Polymer Science, Vol. 5: Step Polymerization*, edited by Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, S., et Siegwalt, P., New-York, pp 167-196.
48. **Barrett, K. E. J. et Thompson, M. W.** (1975). " The Preparation of Polymer Dispersions in Organic Liquids ", In: *Dispersion Polymerization in Organic Media*, edited by Barrett, K. E. J., pp. 220-241.
49. **Duell, E. G. et Thomas, H. R.** (1967). "*Dispersions of Synthetic Polymers* ", GB patent, (Imperial Chemical Industries Ltd., UK). 1,095,931.
50. **Duell, E. G., Thomas, H. R., et vtb** (1967). "*Dispersions of Synthetic Polymers* ", GB patent, (Imperial Chemical Industries Ltd., UK). 1,095,932.
51. **Ramanathan, L. S., Baskaran, D., Shukla, P. G., et Sivaram, S.** (2002). " Preparation of polyurethane microspheres via dispersion polycondensation using poly(1,4-isoprene)-block-poly(ethylene oxide) as steric stabilizer ", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **203** (7), pp. 998-1002.
52. **Radhakrishnan, B., Cloutet, E., et Cramail, H.** (2002). " Synthesis of uniform polyurethane particles by step growth polymerization in a dispersed medium ", *Colloid and Polymer Science*, **280** (12), pp. 1122-1130.

53. **Ramanathan, L. S., Shukla, P. G., et Sivaram, S.** (1998). " Synthesis and characterization of polyurethane microspheres ", *Pure and Applied Chemistry*, **70** (6), pp. 1295-1299.
54. **Ramanathan, L. S. et Sivaram, S.** (2000). " *Preparation of polyurethane spherical particle with controlled size and shape* ", Us patent, (Council of Scientific & Industrial Research, India). 6123988.
55. **Chambon, P., Radhakrishnan, B., Cloutet, E., Papon, E., et Cramail, H.** (2003). " Polyaddition reaction in a dispersed medium: Elaboration of new core-shell polyurethane particles ", *Macromolecular Symposia*, **199** (Polycondensation 2002), pp. 47-57.
56. **Cloutet, E., Radhakrishnan, B., et Cramail, H.** (2002). " w-OH polystyrene and w-OH poly(n-butyl acrylate) as reactive stabilizers for the preparation of uniform polyurethane particles in a dispersed medium ", *Polymer International*, **51** (10), pp. 978-985.
57. **Asher, B. R. et Thompson, M. W.** (1976). " *Process for the preparation of polymer dispersions* ", US patent, (Imperial Chemical Industries Ltd.). 3981839.
58. **Nicks, P. F. et Osmond, D. W. J.** (1970). " *Improved emulsions* ", GB patent, ICI LTD, 1211532.
59. **Carter, N., Griffin, B. P., MacDonald, W. A., et Ryan, T. G.** (1988). " *Suspension polymerization process using silica and a C_{>=8} hydrocarbon solvent* ", EP patent, (Imperial Chemical Industries PLC, UK). 275163.
60. **Osborn, P. G. et Nicks, P. F.** (1974). " *Process for the preparation of polymer dispersions* ", GB patent, ICI LTD, 1373531.
61. **Ohara, S., Iwata, Y., et Emoto, M.** (2000). " *Spherical polyamide particles and preparing process* ", US patent, (Ube Industries, Ltd., Japan). 6127513.
62. **Osmond, D. W. J. et Thompson, M. W.** (1975). " *Polymer manufacture* ", GB patent, (Imperial Chemical Industries Ltd., UK). 1403794.
63. **Bentley, J. et Thompson, M. W.** (1977). " *Polymer dispersions* ", US patent, (Imperial Chemical Industries Ltd., UK). 4059557.
64. **Dolden, J. G., Harris, G. P., et Studholme, M. B.** (1989). " *Preparation of polyamides with high molecular weight* ", Ep patent, (BP Chemicals Ltd., UK). 306165.
65. **Levine, E. I.** (1960). " *Suspension polymerization of nylon* ", GB patent, (California Research Corp.). 852672.
66. **Pasquet, V. et Spitz, R.** (2001). " Solid state polycondensation in dispersed medium of 11-aminoundecanoic acid ", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202** (2), pp. 362-365.
67. **Schwartz, C.** (1967). " *Compositions filmogènes et leurs applications* ", FR patent, 1469096.
68. **Julien, O., Werth, M., Tedoldi, A., et Sage, J.-M.** (1996). " *Composition en poudre à base de polyamide pour le revêtement de substrats métalliques* ", FR patent, (Elf Atochem S.A., Fr.). 2731005.
69. **Kabalo, S. R. et Marchese, F.** (1982). " *Coating metallic substrates with plastic materials and metal-plastic complexes produced this way* ", EP patent, (ATO Chimie S. A., Fr.). 0059136.
70. **Merval, J. P., Peschard, J. Y., et Rennie, S.** (1995). " *Thermoplastic polyamide/polyesteramide powder for the direct coating of metal substrates* ", US patent, (Atochem S. A., Fr.). 5,387,653.
71. **Babler, F.** (1999). " *Pigment compositions and effect coatings* ", US patent, (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Switz.). 5,997,627.

72. **D'Herbecourt, B. et Moulin, T.** (1994). "*Paints containing polyamide powders for poly(vinyl chloride) profiles* ", EP patent, (Elf Atochem S.A., Fr.). 610122.
73. **Kulkarni, V. G., Avlyanov, J., et Chen, T.** (2000). "*Polyaniline in the form of an easily dispersible powder and its use in corrosion protection and electrostatic dissipation* ", US patent, (Americhem, Inc., USA). 6060116.
74. **Kuratsuji, T. et Shimizu, H.** (2001). "*Polyamide type antibacterial powder paint composition* ", WO patent, (Elf Atochem Japan Co., Ltd., Japan). 0190259.
75. **Lapeyre, A. et Gancet, C.** (2005). "*Polyamide-based powder and its use to obtain an antibacterial coating* ", EP patent, (Arkema, Fr.). 1541650.
76. **Haraux, S. et Kuczynski, J.** (2000). "*Lithographic layer for a printing blanket and the printing offset incorporating same* ", US patent, Rollin SA (FR), 6,071,620.
77. **Brown, S. B., Silvi, N., Giammattei, M. H., Singh, N., Khouiri, F. F., et Huang, J.** (2001). "*Poly(phenylene ether)-polyamide resin blends, method, and articles made therefrom* ", US patent, (General Electric Company, USA). 6,362,263.
78. **Hosokawa, K., Okamura, H., Yoshida, Z., et Matsui, N.** (1994). "*Bulk recoverable nonwoven fabric, process for producing the same and method for recovering the bulk thereof* ", US patent, Japan Vilene Compagny, Ltd, US 5,368,925.
79. **Mizuno, H. et Oomori, H.** (1994). "*Biaxially oriented multilayer films* ", EP patent, (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan). 620114.
80. **Yamashita, W., Yoshimura, T., Shibuya, A., Sakata, Y., Oikawa, H., Takuma, K., et Ohta, M.** (1999). "*Organic optical component* ", US patent, (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). 5,990,261.
81. **Yamashita, W., Yoshimura, T., Shibuya, A., Sakata, Y., Oikawa, H., Takuma, K., et Ohta, M.** (2000). "*Fluorine-containing polyamide* ", US patent, (Mitsui Chemicals Inc., Japan). 6,103,860.
82. **Hansenne, I., Shah, A., et Galdi, A.** (2005). "*Sunscreen compositions comprising a silicone-polyamide copolymer* ", US patent, (L'Oreal, Fr.). 6,916,464.
83. **Arraudeau, J. P. et Boelle, A.** (1991). "*Noncompacted makeup powder for the care of the body and face containing synthetic thermoplastic material in the form of hollow microspheres* ", US patent, (Oreal S. A., Fr.). 5035885.
84. **Behot, F.** (1985). "*Compositions for shampooing dry hair* ", FR patent, (Fr.). 2555441.
85. **Kimura, K., Isoda, H., et Uno, K.** (1993). "*Elastomeric block polyether-polyester compositions* ", JP patent, Toyo Boseki, Japan, JP05-302023.
86. **Takahashi, K., Arai, K., et Saito, S.** (1982). " ", *J. Chem. Eng. Jap.*, 15 pp. 77.
87. **Rieger, F., Novak, V., et Havelkova, D.** (1988). "*The influence of the geometrical shape on the power requirement of ribbon impellers* ", *Int. Chem. Ing.*, 28 pp. 376-383.
88. **Corriou, J.-P.** (2003). "*Commande des Procédés* ", Editions TEC & DOC, Lavoisier, Paris.
89. **Grandjon, Y.** (2001). "*Automatique* ", Dunod, Paris.

90. **Boudarel, R., Delmas, J., et Guichet, P.** (1967). " *Commande optimale des prossecus; Concepts fondamentaux de l'automatique* ", Dunod, Paris.
91. **Besançon-Voda, A. et Gentil, S.** (1999). " Régulateurs PID analogiques et numériques ", In: *Techniques de l'Ingénieur, Traité Informatique Industrielle*, edited by Techniques de l'Ingénieur, pp R7416.
92. **Nougaret, M.** (1984). " Correction fréquentielle analogique ", In: *Techniques de l'Ingénieur, Traité Informatique industrielle*, edited by Techniques de l'Ingénieur, pp R7410.
93. **Genovese, A. et Shanks, R. A.** (2000). " Simulation of the specific interactions between polyamide-6 and a thermoplastic polyurethane ", *Computational and Theoretical Polymer Science*, **11** (1), pp. 57-62.
94. **Tan, N. C. B., Tai, S. K., et Briber, R. M.** (1996). " Morphology control and interfacial reinforcement in reactive polystyrene/amorphous polyamide blends ", *Polymer*, **37** (16), pp. 3509-3519.
95. **Ohlsson, B., Hassander, H., et Tornell, B.** (1998). " Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends ", *Polymer*, **39** (20), pp. 4715-4721.
96. **Kelar, K. et Jurkowski, B.** (1999). " Preparation of functionalized low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6 ", *Polymer*, **41** (3), pp. 1055-1062.
97. **Jones, A. S., Darnell, W. R., Murray, D. L., et Hale, W. R.** (2002). " *Amide-type polymer/silicone polymer blends and processes of making the same* ", US patent, (Eastman Chemical Company, USA). 6353052.
98. **Murray, D. L., Jones, A. S., Darnell, W. R., et Hale, W. R.** (2002). " *Polyamide/emulsion polymer blends* ", US patent, (Eastman Chemical Company, USA). 6403698.
99. **Skelland, A. H. P. et Seksaria, R.** (1978). " Minimum impeller speeds for liquid-liquid dispersion in baffled vessels ", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **17** (1), pp. 56-61.
100. **Skelland, A. H. P. et Lee, J. M.** (1978). " Agitator speeds in baffled vessels for uniform liquid-liquid dispersions ", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **17** (4), pp. 473-8.
101. **Skelland, A. H. P. et Ramsay, G. G.** (1987). " Minimum agitator speeds for complete liquid-liquid dispersion ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **26** (1), pp. 77-81.
102. **Calabrese, R. V., Wang, C. Y., et Bryner, N. P.** (1986). " Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors. Part III: correlations for mean size and drop size distribution ", *AIChE Journal*, **32** (4), pp. 677-81.
103. **Calabrese, R. V., Changm, T. P. K., et Dang, P. T.** (1986). " Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors. Part I: effect of dispersed-phase viscosity ", *AIChE Journal*, **32** (4), pp. 657-66.
104. **Magill, J. H.** (1965). " Crystallization of polyamides. II Nylon 6 and nylon 66. " *Polymer*, **6** (7), pp. 367-71.
105. **Albano, C., Sciamanna, R., Gonzalez, R., Papa, J., et Navarro, O.** (2001). " Analysis of nylon 66 solidification process ", *European Polymer Journal*, **37** (4), pp. 851-860.
106. **Bunn, C. W. et Garner, E. V.** (1947). " The crystal structure of two polyamides (nylons) ", *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A189** pp. 39-68.

107. **Narten, A. H., Habenschuss, A., et Xenopoulos, A.** (1991). " Diffraction pattern and structure of amorphous and crystalline regions in semicrystalline nylon 66 ", *Polymer*, **32** (11), pp. 1923-7.
108. **Goupy, J.** (2001). " *Introduction aux plans d'expériences* ", Dunod, Paris.
109. **Goupy, J.** (1999). " *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* ", Dunod, Paris.
110. **Walter, E. et Pronzato, L.** (1994). " *Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales* ", Edition Masson, Paris.
111. **Bouker, A. et Lieberman, G.** (1965). " *Méthodes Statistiques de l'ingénieur* ", Dunod, Paris.
112. **Ceresta** (1991). " *Tables Statistiques* ", Centre d'Enseignement et de Recherche de Statistique Appliquée, Paris.
113. **Zimmerman, J.** (1964). " Equilibria in solid state polyamidation ", *Polymers Letters*, **2** pp. 955-958.
114. **Griskey, R. G. et Lee, B. I.** (1966). " Thermally induced solid-state polymerization in nylon 66 ", *Journal of Applied Polymer Science*, **10** (1), pp. 105-11.
115. **Chen, F. C., Griskey, R. G., et Beyer, G.** (1969). " Thermally Induced Solid-state Polymerisation of Nylon 6,6, Nylon6-10 and Polyethylene Terephthalate ", *AIChE Journal*, **15** (5), pp. 680-685.
116. **Gaymans, R. J., Amirtharaj, J., et Kamp, H.** (1982). " Nylon 6 polymerization in the solid state ", *Journal of Applied Polymer Science*, **27** (7), pp. 2513-26.
117. **Mallon, F. K. et Ray, W. H.** (1998). " Modeling of solid-state polycondensation. I. Particle models ", *Journal of Applied Polymer Science*, **69** (6), pp. 1233-1250.
118. **Yao, K. Z. et McAuley, K. B.** (2001). " Simulation of continuous solid-phase polymerization of nylon 6,6 (II): processes with moving bed level and changing particle properties ", *Chemical Engineering Science*, **56** (18), pp. 5327-5342.
119. **Yao, K. Z., McAuley, K. B., Berg, D., et Marchildon, E. K.** (2001). " A dynamic mathematical model for continuous solid-phase polymerization of nylon 6,6 ", *Chemical Engineering Science*, **56** (16), pp. 4801-4814.
120. **Yao, K. Z. et McAuley, K. B.** (2003). " Simulation of continuous solid-phase polymerization of nylon 6,6 (III): simplified model ", *Journal of Applied Polymer Science*, **89** (14), pp. 3701-3712.
121. **Fonteix, C., Bicking, F., Perrin, E., et Marc, I.** (1995). " Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization: compared performances. " *INT. J. Systems SCI.*, pp. 1919-1933.
122. **Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P., et Marc, I.** (1994). " Global optimization by artificial life: a new technique using genetic population evolution. " *Recherche opérationnelle/ Operations research*, pp. 23-36.

Références bibliographiques

ANNEXES

ANNEXE A

Protocoles expérimentaux du pilote du LSGC

1 SCHÉMA DE L'INSTALLATION PILOTE

La figure A.1 présente un schéma fonctionnel de l'installation pilote sur lequel apparaît le numéro des vannes et des capteurs de température.

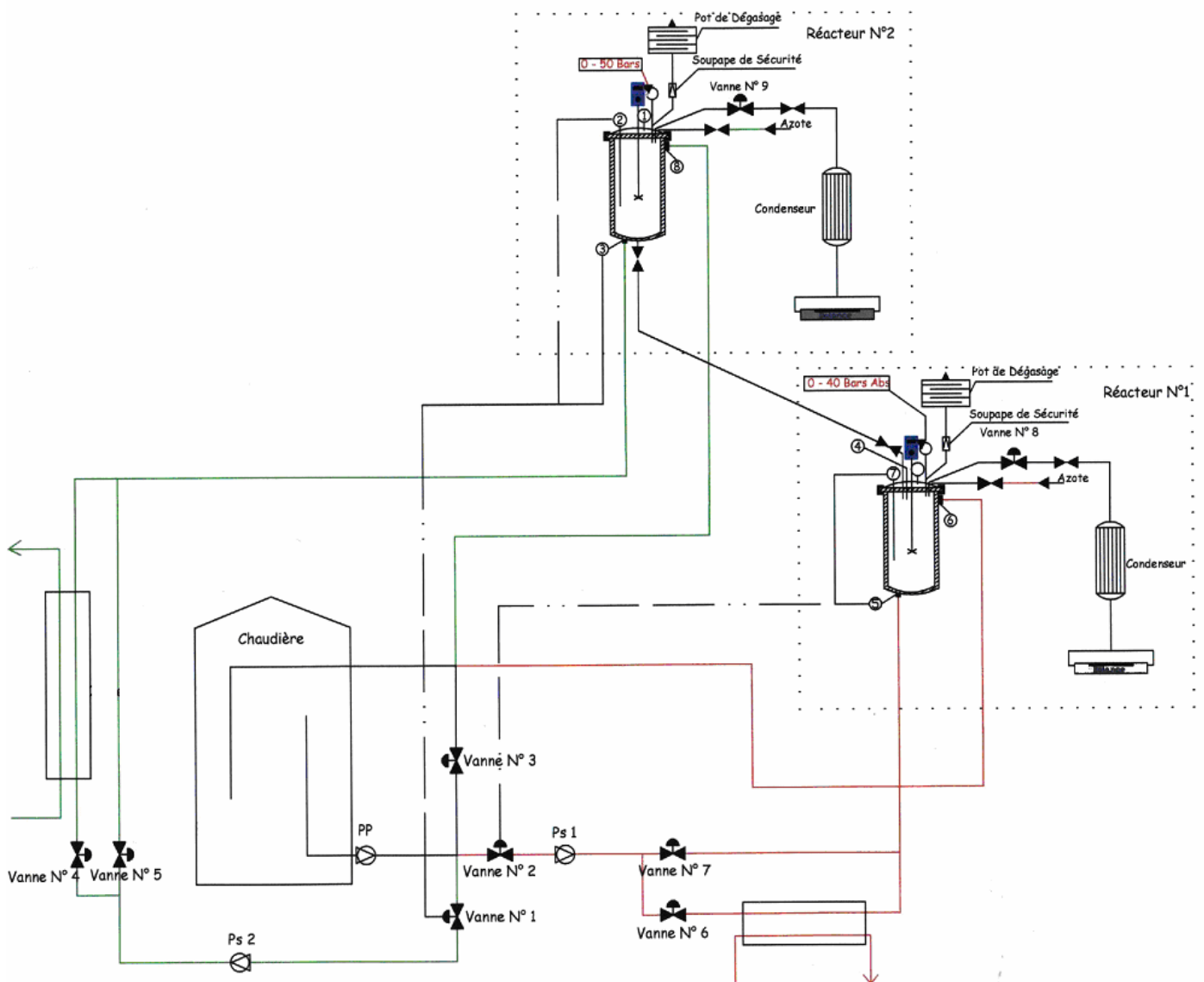


Figure A.1 : Schéma fonctionnel de l'installation pilote

2 POLYCONDENSATION A L'ÉTAT FONDU

Le protocole expérimental présenté pour la polycondensation à l'état fondu est celui de la synthèse d'un polyamide 6,6 standard.

2.1 Charge du réacteur

La recette utilisée pour la synthèse d'un polyamide 6,6 standard sur l'installation pilote a été calculée pour l'obtention d'un kilogramme de polymère. La solution de sel N au début de la synthèse est concentrée à 52 wt%.

$$M_{\text{sel N}} = 262 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{motifPA6,6}} = 226 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{sel N}} = 1000 \times 262 / 226 = \mathbf{1159,3 \text{ g}}$$

On concentre le sel N à 52wt% dans de l'eau.

$$m_{\text{eau}} = 1159,3 \times 0,48 / 0,52 = \mathbf{1070,1 \text{ g}}$$

On doit introduire 15ppm d'antimousse par rapport au sel N, soit environ 0,02 g ou encore 2mL de solution d'antimousse à 1wt%.

2.2 Protocole expérimental

Préparation du pilote

- Mettre en route la ventilation
- Vérifier que les circuits d'air comprimé et d'eau sont ouverts et qu'il y a de l'azote dans le réseau ou dans la bouteille
- Vérifier que l'automate est en fonctionnement
- Vérifier que les rampes temps/température et temps/pression sont bien enregistrées dans le fichier rampes Rhodia
- Ouvrir Test Point
- Vérifier que la vanne 3 (perte de charges sur la boucle primaire) est ouverte et que les vannes 1 et 2 sont fermées (entrées boucles secondaires)
- Mettre la chaudière sous tension, l'allumer, mettre le régulateur en route et régler la température sur 320 °C

Conduite de l'essai

Opérations préliminaires

- Vérifier que la boucle primaire est bien à 320 °C
- Vérifier la fermeture de la vanne de fond du réacteur

Préchauffe du réacteur à 70 °C

- Mettre la pompe de circulation de la boucle secondaire en marche
- Mettre en route la circulation d'eau dans la double enveloppe de l'agitation magnétique

- Lancer le préchauffage du réacteur en mode automatique sur Test Point

Charge des réactifs

- Mettre le réacteur à pression atmosphérique en ouvrant la vanne 8 (distillation)
- Mettre en place, sur la vanne d'alimentation, l'entonnoir et charger la totalité du sel N, puis 50% de l'eau, les additifs (anti-mousse et autre s'il y a) et le reste de l'eau en rinçant les récipients
- Retirer l'entonnoir et fermer la vanne d'alimentation
- Mettre en route l'agitation et régler la vitesse sur 80 trs/min

Purge du réacteur à l'azote

- Régler le détendeur d'azote réseau sur 3-4 bars et ouvrir la vanne d'arrivée d'azote sur le couvercle du réacteur
- Lancer le programme de purges sur Test Point (3 cycles de montée en pression et décompression de 60 s)
- Fermer la vanne d'arrivée d'azote

Démarrage de la synthèse du PA 6,6

- Ouvrir l'eau de refroidissement du condenseur
- Mettre un erlen propre sur la balance en sortie du condenseur et faire la mise à zero de la balance
- Créer un fichier de sauvegarde de l'essai sur Test Point
- Vérifier la température du fluide caloporteur dans la double enveloppe et dans la masse (70 °C) et lancer le programme des rampes temps/température/pression pour un polyamide 6.6 sur Test Point

Phase de concentration à 70%

- Si on atteint la masse d'eau nécessaire pour être à une concentration en sel N de 70% avant la fin de la rampe de concentration, faire un step rampe dans Test Point pour passer à la rampe suivante (fermeture de la vanne de distillation et lancement de la rampe de chauffe)
- Lorsque cette phase de concentration est finie, récupérer l'eau dans un flacon étanche, remettre un erlen propre et refaire la mise à zéro de la balance

Phase de distillation sous pression

- Lorsque la température masse atteint 245 °C, on lance manuellement la régulation masse sur Test Point
- Récupérer les distillats à la fin de cette phase dans un flacon étanche et remettre la balance à zéro

Phase de décompression

- Lorsque la température masse atteint 250 °C, on lance manuellement la décompression sur Test Point
- Réduire la vitesse d'agitation à 50 trs/min
- En fin de décompression, réduire à nouveau la vitesse à 40 trs/min

Préparation de la coulée et coulée du polymère

- Mettre en place le bac de refroidissement pendant la phase de finition et le remplir d'un mélange d'eau et de glace
- Lorsque la finition est terminée (passage de la consigne pression à 17,5 bars), arrêter l'agitation
- Ouvrir la vanne d'arrivée d'azote jusqu'à l'obtention des 3 bars
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur entièrement
- Guider le jonc dans le bac à eau et l'enrouler de manière régulière en ajustant la vitesse pour obtenir la taille de jonc désirée
- Effectuer un prélèvement de bout de jonc en début, milieu et fin de coulée
- Arrêter l'enroulement du jonc quand l'azote passe par la vanne de fond
- Laisser le polymère sortir au maximum et le réacteur redescendre à pression atmosphérique

Nettoyage du réacteur

Première glycolyse

- Nettoyer un peu la vanne de fond et mettre en place le bouchon (laisser la vanne de fond bien ouverte)
- Mettre en place l'entonnoir sur le réacteur de dissolution et ouvrir la vanne de distillation
- Placer le boa d'aspiration locale au niveau de l'entonnoir de chargement du réacteur de dissolution
- Introduire 2 L d'éthylène-glycol
- Mettre en place le tuyau de connexion entre les deux réacteurs
- Régler le détendeur d'azote réseau sur 2 bars, ouvrir légèrement la vanne d'arrivée d'azote dans le réacteur 1 et la vanne de distillation du réacteur 1
- Ouvrir la vanne d'alimentation du réacteur 1, ouvrir la vanne de vidange du réacteur 2 et laisser le temps à la quantité d'éthylène-glycol de couler dans le réacteur 1
- Refermer la vanne d'alimentation (R1), la vanne de vidange (R2) et la vanne d'arrivée d'azote (R1)
- Mettre la consigne de pression à 10 bars sur Test Point
- Attendre que la température masse soit à 250 °C et mettre l'agitation en marche (50 trs/min)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes minimum
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de la sortie de la vanne de fond
- Fermer la vanne de fond et enlever le bouchon
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un bécher en acier avec de l'eau
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse

Seconde glycolyse

- Mettre en place l'entonnoir sur le réacteur de dissolution et ouvrir la vanne de distillation

- Placer le boa d'aspiration locale au niveau de l'entonnoir de chargement du réacteur de dissolution
- Introduire 2 L d'éthylène-glycol
- Régler le détendeur d'azote réseau sur 2 bars, ouvrir légèrement la vanne d'arrivée d'azote dans le réacteur 1 et la vanne de distillation du réacteur 1
- Ouvrir la vanne d'alimentation du réacteur 1, ouvrir la vanne de vidange du réacteur 2 et laisser le temps à la quantité d'éthylène-glycol de couler dans le réacteur 1
- Refermer la vanne d'alimentation (R1), la vanne de vidange (R2) et la vanne d'arrivée d'azote (R1)
- Mettre la consigne de pression à 10 bars
- Mettre l'agitation en marche (50 trs/min)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de la sortie du condenseur
- Nettoyer la vanne de distillation en réglant la pression sur 4 bars et en distillant quelques centaines de grammes d'éthylène-glycol
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un bécher en acier avec de l'eau
- Mettre le boa d'aspiration au dessus du bécher de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse

Hydrolyses

Le réacteur est nettoyé par deux hydrolyses successives réalisées dans les mêmes conditions.

- Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau de l'échangeur
- Mettre la consigne de chauffe à 200 °C sur Test Point et ensuite, en manuel et refroidir le réacteur à 80 °C
- Mettre en place l'entonnoir sur le réacteur de dissolution et ouvrir la vanne de distillation
- Charger 2 L d'eau distillée dans le réacteur de dissolution
- Transférer l'eau du réacteur de dissolution au réacteur de polycondensation une fois que celui-ci est aux environs de 80 °C en suivant le même protocole que pour les glycolyses
- Fermer la vanne de refroidissement et se remettre en automatique (consigne température de 200 °C et 10 bars pour la pression)
- Mettre en marche l'agitation (50 trs/min)
- Laisser la pression et la température monter dans le réacteur
- Nettoyer la vanne de distillation en diminuant la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'eau
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un bécher en acier avec de l'eau
- Mettre le boa d'aspiration au dessus du bécher de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler l'hydrolyse

Arrêt du pilote

- Etablir une pression d'azote de 5 bars dans le réacteur

- Lancer le refroidissement de la chaudière (consigne 20 °C) et faire circuler le fluide au travers de l'échangeur pour accélérer le refroidissement
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur pour le sécher et faire circuler un peu d'azote
- Fermer la vanne de fond en laissant une légère pression d'azote dans le réacteur
- Quand la température chaudière est assez basse (50 °C max), couper la pompe de circulation de la boucle secondaire et arrêter la chaudière
- Fermer toutes les vannes d'arrivée d'eau et d'azote
- Couper la ventilation

3 POLYCONDENSATION EN MILIEU DISPERSÉ

Le protocole expérimental présenté pour la polycondensation en milieu dispersé est celui de la synthèse d'un polyamide 6,6 à partir d'une solution aqueuse de sel N concentrée à 52wt%.

3.1 Charges des réacteurs

Pour une synthèse à 50% volumique de phase dispersée, avec une solution de sel N concentrée à 52wt%, 2wt% de tensioactif (TA) et 800 mmol/kg de PA 6,6 d'acide acétique (aa):

Charge du réacteur de dissolution (R2) :

Poids de la phase dispersée, $m_{\phi disp}$:

$$\rho_{sol\ sel N} = 1081$$

$$\rho_{TA} = 940$$

$$0,98 \frac{m_{\phi disp}}{1081} + 0,02 \times \frac{m_{\phi disp}}{940} = 1 \text{ L}$$

$$m_{\phi disp} = 1077,8 \text{ g}$$

$$m_{sel N} = 1077,8 \times 0,98 \times 0,52 = 549,2 \text{ g}$$

$$m_{eau} = 1077,8 \times 0,98 \times 0,48 = 507 \text{ g}$$

$$m_{aa} = 0,5492 \times \left(\frac{226}{262}\right) \times 800 \times 10^{-3} \times 60 = 22,7 \text{ g}$$

On introduit 100 ppm d'antimousse par rapport au sel N, soit environ 0,055 g ou encore 5,5 mL de solution d'antimousse à 1wt%.

Charge du réacteur de polycondensation (R1) :

$$m_{HC} = 780 \times 1 = 780 \text{ g}$$

$$m_{TA} = 1077,8 \times 0,02 = 21,55 \text{ g}$$

3.2 Protocole expérimental

Préparation du pilote

- Mettre en route la ventilation
- Vérifier que les circuits d'air comprimé et d'eau sont ouverts et qu'il y a de l'azote dans le réseau ou dans la bouteille

- Vérifier que l'automate est en fonctionnement
- Vérifier que les rampes temps/température et temps/pression sont bien enregistrées dans les fichiers rampes dans le répertoire Test Point
- Ouvrir Test Point
- Vérifier que la vanne 3 (perte de charges sur la boucle primaire) est ouverte et que les vannes 1 et 2 sont fermées (entrées boucles secondaires)
- Mettre la chaudière sous tension, l'allumer, mettre le régulateur en route et régler la température sur 320 °C

Conduite de l'essai

Opérations préliminaires

- Vérifier que la boucle primaire est bien à 320 °C
- Vérifier la fermeture des vannes de fond des deux réacteurs

Charge des réactifs

- Mettre le réacteur R2 à pression atmosphérique en ouvrant la vanne 9 (distillation)
- Mettre en place, sur la vanne d'alimentation, l'entonnoir et charger la totalité du sel N, puis 50% de l'eau, les additifs (anti-mousse et autre s'il y a) et le reste de l'eau en rinçant les récipients
- Retirer l'entonnoir et fermer la vanne d'alimentation
- Mettre le réacteur R1 à pression atmosphérique en ouvrant la vanne 8 (distillation)
- Mettre en place, sur la vanne d'alimentation, l'entonnoir et charger la totalité de l'hydrocarbure avec le tensioactif
- Retirer l'entonnoir et mettre en place le tuyau de raccord entre les 2 réacteurs en laissant la vanne d'alimentation de R1 ouverte
- Mettre en route les agitations et régler les vitesses sur 300 trs/min

Purge des réacteurs à l'azote

- Régler les détendeurs d'azote réseau sur 3-4 bars et ouvrir les vannes d'arrivée d'azote sur les couvercles des deux réacteurs
- Lancer les programmes de purges sur Test Point (3 cycles de montée en pression et décompression de 60 s) pour les vannes 8 et 9
- Fermer les vannes d'arrivée d'azote

Préchauffe des réacteurs à 70 °C

- Mettre les pompes de circulation des boucles secondaires en marche
- Mettre en route les circulations d'eau dans les doubles enveloppes des agitations magnétiques
- Lancer le préchauffage des réacteurs en mode automatique sur Test Point (sans oublier de mettre également la consigne tuyau à 70 °C)

Lancement de la synthèse du PA 6,6 en milieu dispersé

- Mettre des erlens propres sur les balances en sortie des condenseurs et faire la mise à zéro des balances

- Arrêter l'acquisition et créer un fichier de sauvegarde de l'essai pour chaque réacteur sur Test Point
- Remettre en marche l'acquisition, mettre les deux réacteurs en mode automatique et lancer les rampes sur R1 et R2

Phase de préparation de la solution de sel N

- Avant la fin de la phase de préparation de la solution de sel N, passer la consigne de vitesse de R1 à la vitesse souhaitée (par exemple 2000 trs/min)

Phase de dispersion

- Lorsque l'agitation de R1 est à la bonne vitesse, effectuer le transfert de la solution de Sel N en ouvrant la vanne de fond de R2
- Pour être sûr que toute la solution a bien été transférée, ouvrir la vanne d'azote de R2, laisser quelques secondes puis refermer la vanne d'azote et la vanne de fond de R2
- Ouvrir la vanne de distillation de R2 (9), puis la vanne d'alimentation et charger dans R2 la quantité nécessaire d'hydrocarbure pour compenser les pertes (800 mL)
- Fermer la vanne d'alimentation et la vanne 9, ouvrir la vanne d'azote et faire un cycle de purge à l'azote. Fermer la vanne d'azote à la fin de la purge

Phase de distillation sous pression

- Vérifier régulièrement que la consigne de chauffe du tuyau est bien la même que celle du couvercle et traçage du réacteur R1
- Une fois que la distillation a commencé, vérifier la température masse dans R2 et adapter la consigne de chauffe du réacteur R2 pour que les deux températures masses soient identiques
- Régler la pression sur le détendeur de la bouteille d'azote à 20 bars et mettre R2 sous pression (environ 19,2 bars)
- Transférer l'hydrocarbure de R2 dans R1 en trois fois, en ouvrant la vanne de fond de R2 d'un quart de tour pendant une minute (vérifier bien avant chaque transfert l'égalité des températures masses et la valeur de la pression dans R2)
- Quand R2 est vidé, régler la température sur 150 °C pour pouvoir introduire par la suite l'éthylène glycol pour le nettoyage

Phase de décompression

- Lorsque la température masse atteint 250 °C dans R1, lancer manuellement la décompression sur Test Point

Phase de refroidissement

- Lorsque la pression atteint la consigne de 8,34 bars, lancer manuellement le refroidissement de R1 sur Test Point

Préparation de la coulée et coulée du milieu réactionnel

- Mettre en place la canne de vidange chauffée du réacteur pendant la synthèse et monter la température de chauffe progressivement jusqu'à 275 °C
- Mettre en place la cuve en inox de récupération avec 2 L d'hydrocarbure froid et le moteur d'agitation en route (800 trs/min)

- Lorsque la décompression et le refroidissement sont terminés, arrêter les rampes R1 et passer la consigne de pression à 3 bars
- Ouvrir la vanne d'arrivée d'azote jusqu'à l'obtention des 2 bars
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R1 jusqu'à avoir un débit satisfaisant
- Attendre que le réacteur se vide dans le bûcher et fermer la vanne d'arrivée d'azote lorsque celui-ci sort par la vanne de fond

Nettoyage des réacteurs

Première glycolyse

- Pendant la phase de décompression, une fois que le réacteur R2 est à 150 °C, ouvrir la vanne de distillation, charger 2 L d'éthylène glycol et fermer la vanne de distillation. Effectuer un cycle de purge à l'azote et fermer la vanne d'azote
- A la fin de la coulée, nettoyer un peu la vanne de fond de R1 et mettre en place le bouchon (laisser la vanne de fond bien ouverte)
- Baisser la vitesse d'agitation à 500 trs/min sur Test Point, la consigne de température à 200 °C et mettre la consigne de pression à 10 bars
- Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau de l'échangeur R1
- Refroidir le réacteur R1 manuellement en faisant passer le fluide caloporteur dans l'échangeur (ouverture vanne 6 et fermeture vanne 7)
- Ouvrir la vanne de vidange du réacteur 2 et laisser le temps à la quantité d'éthylène glycol de couler dans le réacteur R1 (ouvrir la vanne d'azote R2 pour bien vider R2)
- Refermer la vanne de vidange (R2), rebasculer les vannes 6 et 7 et se remettre en automatique
- Remonter la consigne de température du réacteur jusqu'à 240 °C par échelons de 20 °C
- Une fois la température masse autour de 240 °C, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes minimum
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de la sortie de la vanne de fond
- Fermer la vanne de fond et enlever le bouchon
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un bûcher en acier avec de l'eau
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse

Seconde glycolyse

- Pendant la première glycolyse, on recharge R2 avec 2 L d'éthylène glycol (ouverture de la vanne de distillation, puis chargement par la vanne d'alimentation, fermeture des 2 vannes et purge à l'azote)
- Refroidir le réacteur R1 manuellement en faisant passer le fluide caloporteur dans l'échangeur (ouverture vanne 6 et fermeture vanne 7)
- Ouvrir la vanne de vidange du réacteur 2 et laisser le temps à la quantité d'éthylène glycol de couler dans le réacteur R1 (ouvrir la vanne d'azote R2 pour bien vider R2)
- Refermer la vanne de vidange (R2), rebasculer les vannes 6 et 7 et se remettre en automatique
- Remonter la consigne de température du réacteur jusqu'à 240 °C par échelons de 20 °C

- Une fois la température masse autour de 240 °C, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes minimum
- Nettoyer la vanne de distillation faisant chuter la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'éthylène glycol
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un b cher en acier avec de l'eau
- Mettre le boa d'aspiration au dessus du b cher de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse

Hydrolyses

Le réacteur est nettoyé par deux hydrolyses successives réalisées dans les mêmes conditions.

- Pendant la deuxième glycolyse, ouvrir la vanne d'arrivée d'eau de l'échangeur R2
- Refroidir le réacteur R2 manuellement en faisant passer le fluide caloporteur dans l'échangeur (ouverture vanne 4 et fermeture vanne 5)
- Ouvrir la vanne de distillation R2, charger 2 L d'eau distillée et après fermeture des vannes d'alimentation et distillation, effectuer un cycle de purge
- Rebasculer les vannes 4 et 5 et se remettre en automatique
- Mettre la consigne de chauffe de R1   200 °C sur Test Point et ensuite, en manuel refroidir le réacteur
- Transférer l'eau du réacteur R2 au réacteur R1 en ouvrant la vanne d'azote R2 pour bien vider R2
- Basculer les vannes 6 et 7 et se remettre en automatique (consigne température de 200 °C et 10 bars pour la pression)
- Laisser la pression et la température monter dans le réacteur
- Nettoyer la vanne de distillation en diminuant la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'eau
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne de fond et immerger l'extrémité dans un b cher en acier avec de l'eau
- Mettre le boa d'aspiration au dessus du b cher de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler l'hydrolyse

Arrêt du pilote

- Lancer le refroidissement de la chaudière (consigne 20 °C)
- Mettre les consignes des doubles enveloppes des deux réacteurs à 20 °C, se mettre en manuel et faire circuler le fluide au travers des échangeurs pour accélérer le refroidissement (ouverture vannes 1 et 2   100% et fermeture vanne 3)
- Démonter le tuyau de raccordement et mettre sa consigne de chauffe à 0 °C
- Sécher les deux réacteurs à l'azote en ouvrant alternativement les vannes de fond et les vannes d'alimentation
- Fermer les vannes en laissant une légère pression d'azote dans les réacteurs
- Quand la température chaudière est assez basse ($T < 50$ °C), arrêter la chaudière
- Arrêter les pompes de circulation des boucles secondaires
- Fermer toutes les vannes d'arrivée d'eau et d'azote
- Couper la ventilation

ANNEXE B

Mise au point du fonctionnement du pilote

1 MÉTHODES DE REGLAGE DES RÉGULATEURS PID

La terminologie usuelle en régulation industrielle pour un régulateur PID est la suivante: $G(s)$, la fonction de transfert, K , le gain, T_i , le temps d'intégrale et T_d , le temps de dérivée.

La fonction de transfert du régulateur PID est définie par l'équation :

$$G(s) = k(1 + \frac{1}{T_i s})(1 + T_d s) \quad (B.1)$$

L'action proportionnelle est caractérisée par la bande proportionnelle, BP, exprimée en pourcentage :

$$BP = \frac{100}{K} \quad (B.2)$$

L'action intégrale est caractérisée par le nombre de répétitions par minute Rep/min :

$$Rep / min = \frac{1}{T_i} \quad (B.3)$$

Et enfin, l'action dérivée est caractérisée par T_d en minutes.

1.1 Réglage de Ziegler et Nichols

La méthode de réglage des paramètres des régulateurs PID de Ziegler et Nichols est la technique empirique la plus connue et la plus utilisée pour les ajustements sur site quand le modèle de fonctionnement du procédé n'est pas connu. Elle peut être utilisée soit en boucle ouverte soit, en boucle fermée.

Réglage en boucle ouverte

La méthode à suivre pour effectuer les réglages des paramètres PID en boucle ouverte est indiquée dans le tableau B.1. La figure B.1 présente la manière d'interpréter la réponse du procédé avec t_r le temps de retard du procédé et τ sa constante de temps. Enfin, le tableau B.2 donne les recommandations de Ziegler et Nichols pour le réglage des paramètres.

1	Passer le régulateur en mode manuel afin d'avoir la maîtrise du signal de la valeur réglante $a(t)$
2	Stabiliser la mesure $m(t)$ à un point de fonctionnement
3	Provoquer un échelon Δa sur $a(t)$, ni trop fort (saturation), ni trop faible (inexploitable)
4	Exploiter l'enregistrement

Tableau B.1 : méthode de réglage Ziegler et Nichols en boucle ouverte

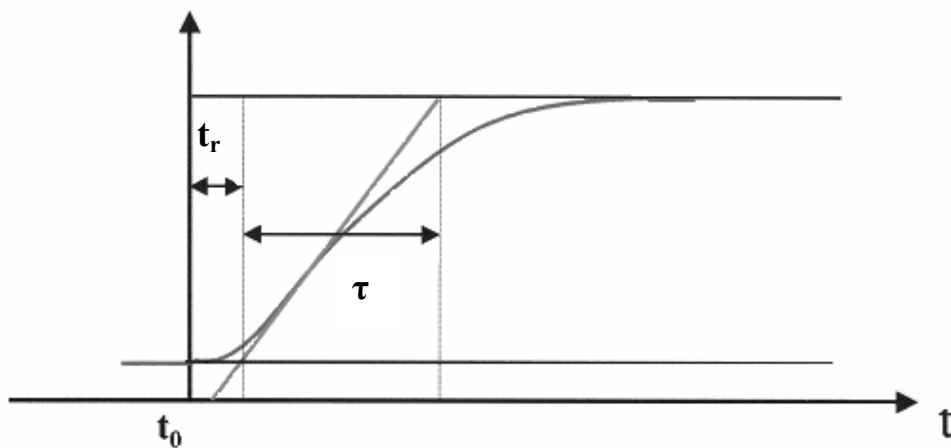


Figure B.1 : Interprétation de la réponse du procédé en boucle ouverte

Régulateur	Gain	Action intégrale	Action dérivée
P	$K = \frac{\tau}{t_r}$	$T_i = \text{maximum}$	0
PI	$K = 0,9 \frac{\tau}{t_r}$	$T_i = 3,3 t_r$	0
PID	$K = 1,27 \frac{\tau}{t_r}$	$T_i = 2 t_r$	$T_d = 0,5 t_r$

Tableau B.2 : recommandations de Ziegler et Nichols pour le réglage d'un régulateur PID en boucle ouverte

Réglage en boucle fermée

La méthode à suivre pour effectuer les réglages des paramètres PID en boucle fermée est indiquée dans le tableau B.3. La figure B.2 présente la manière d'interpréter la réponse du procédé avec K_0 , le gain qui amène le système en oscillation limite et T_0 , la période des

oscillations. Enfin, le tableau B.4 donne les recommandations de Ziegler et Nichols pour le réglage des paramètres.

1	Mettre le régulateur en mode manuel et stabiliser le procédé à un régime d'équilibre
2	Mettre le régulateur en mode automatique en action proportionnelle pure
3	Provoquer un échelon sur la consigne Δc
4	Augmenter la valeur du gain jusqu'à obtenir des oscillations non amorties
5	Exploiter l'enregistrement

Tableau B.3 : méthode de réglage Ziegler et Nichols en boucle fermée

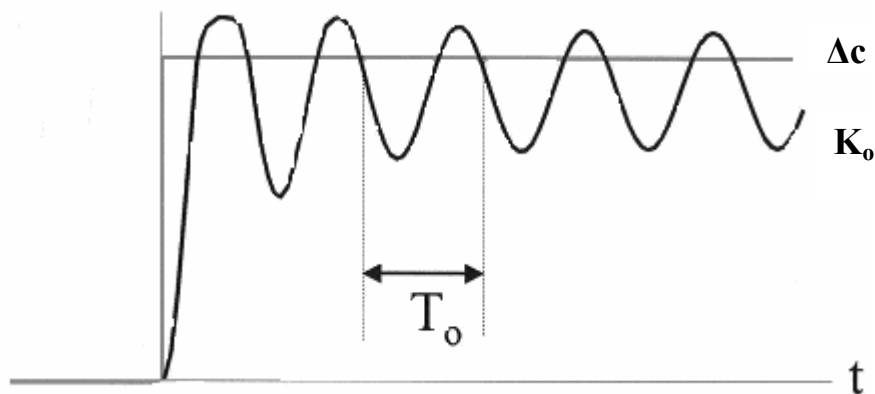


Figure B.2 : Interprétation de la réponse du procédé en boucle fermée

Régulateur	Gain	Action intégrale	Action dérivée
P	$K = \frac{K_o}{2}$	$T_i = \text{maximum}$	0
PI	$K = \frac{K_o}{2,2}$	$T_i = \frac{T_o}{1,2}$	0
PID	$K = \frac{K_o}{1,7}$	$T_i = \frac{T_o}{2}$	$T_d = \frac{T_o}{8}$

Tableau B.4 : recommandations de Ziegler et Nichols pour le réglage d'un régulateur PID en boucle fermée

1.2 Réglage par approches successives

Cette méthode est très simple à appliquer et convient parfaitement lorsque l'on n'a pas de connaissance approfondie du procédé. Elle peut s'avérer un peu longue si l'inertie du procédé est importante. Le réglage des différentes actions se fait dans l'ordre suivant : P, D et I.

Réglage de l'action proportionnelle

La méthode à suivre pour effectuer le réglage de l'action proportionnelle est indiquée dans le tableau B.5. La figure B.3 présente différents types de réponses possibles du procédé.

1	Mettre le régulateur en mode manuel et stabiliser le procédé à un régime d'équilibre
2	Appliquer un échelon sur le signal de commande (Δa) et relever la variation de mesure correspondante (Δm)
3	La première valeur de la bande proportionnelle à tester est: $BP=100. \Delta m / \Delta a$
4	Ramener ensuite la valeur de la consigne à la mesure pour obtenir un écart nul
5	Mettre le régulateur en mode automatique et provoquer un échelon sur la consigne Δc
6	Observer l'enregistrement de l'évolution de la mesure

Tableau B.5 : méthode de réglage de l'action proportionnelle

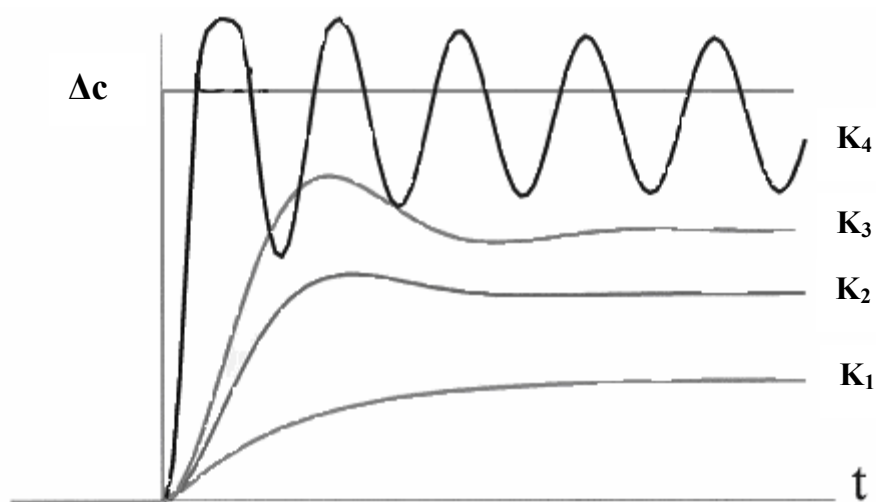


Figure B.3 : Possibilités de réponses du procédé pour le réglage de l'action proportionnelle

Les réponses à l'échelon de consigne Δc présentées par la figure B.3 transcrivent quelques cas possibles. La réponse oscillante K_4 correspond à un gain trop énergétique, K_3 présente un peu d'instabilité (pompage), K_2 correspond au cas optimal et K_1 à un gain trop mou.

Réglage de l'action dérivée

Si l'essai précédent conduit à une erreur statistique supérieure à 20% de l'amplitude de la consigne, il est nécessaire d'utiliser une action dérivée. La méthode à suivre pour effectuer le réglage de l'action dérivée est indiquée dans le tableau B.6. La figure B.4 présente les différents types de réponses possibles du procédé.

1	Mettre le régulateur en mode manuel et stabiliser le procédé à un régime d'équilibre
2	Conserver la valeur optimale du gain et afficher une valeur de T_d faible. $T_d = t_r/3$ t_r : temps de retard du procédé
3	Ramener ensuite la valeur de la consigne à la mesure pour obtenir un écart nul
4	Mettre le régulateur en mode automatique et provoquer un échelon sur la consigne Δc
5	Observer l'enregistrement de l'évolution de la mesure

Tableau B.6 : méthode de réglage de l'action dérivée

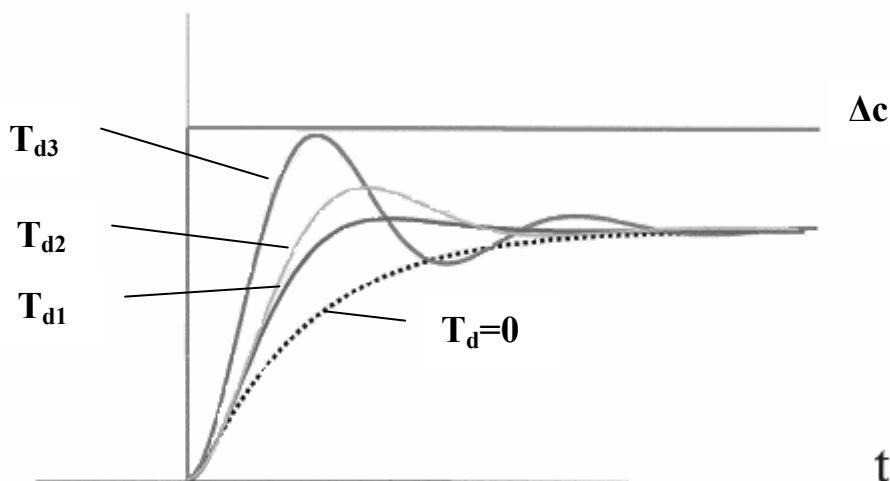


Figure B.4 : Possibilités de réponses du procédé pour le réglage de l'action dérivée

Les réponses à l'échelon de consigne Δc présentées par la figure B.4 transcrivent quelques cas possibles. La réponse oscillante T_{d3} correspond à un temps de dérivée trop élevé, T_{d2} correspond au cas optimal et T_{d1} à un temps de dérivée trop faible.

Réglage de l'action intégrale

La méthode à suivre pour effectuer le réglage de l'action intégrale est indiquée dans le tableau B.7. La figure B.5 présente les différents types de réponses possibles du procédé.

1	Mettre le régulateur en mode manuel et stabiliser le procédé à un régime d'équilibre
2	Conserver les valeurs optimales du gain et de T_d et afficher une valeur de T_i . $T_i = \tau$ τ : constante de temps du procédé
3	Ramener ensuite la valeur de la consigne à la mesure pour obtenir un écart nul
4	Mettre le régulateur en mode automatique et provoquer un échelon sur la consigne Δc
5	Observer l'enregistrement de l'évolution de la mesure

Tableau B.7 : méthode de réglage de l'action intégrale

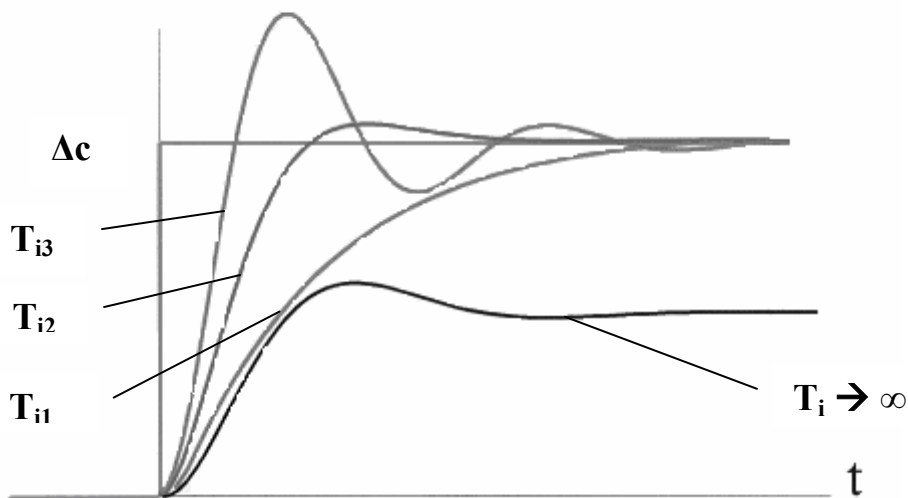


Figure B.5 : Possibilités de réponses du procédé pour le réglage de l'action intégrale

Les réponses à l'échelon de consigne Δc présentées par la figure B.5 transcrivent quelques cas possibles. La réponse oscillante T_{i3} correspond à un temps d'intégrale trop élevé, T_{i2} correspond au cas optimal et T_{i1} à un temps d'intégrale trop faible.

2 PARAMETRES PID DE L'INSTALLATION PILOTE

Les paramètres PID pour l'ensemble des régulateurs du pilote ont été déterminés soit par le système autorégulant des régulateurs soit par la méthode des essais successifs. Pour les paramètres déterminés par le système autorégulant, il y a deux possibilités : les paramètres régulateurs appropriés (très bons) et ceux incertains mais qui permettent une régulation correcte (pression).

2.1 Réacteur de polycondensation R1

Régulation chauffage

❖ Double Enveloppe (Vanne 2 - boucle secondaire fluide caloporteur)

- Régulation Fluide Caloporteur (paramètres régulateur appropriés)

P	0,52
I	44,10 s
D	11,02 s

- Régulation Masse (paramètres trouvés par essais successifs)

P	0,55
I	280 s
D	70 s

❖ Couvercle (cartouches chauffantes) (paramètres régulateur appropriés)

P	4,21
I	80,44 s
D	21,05 s

❖ Traçage (cordons chauffants) (paramètres régulateur appropriés)

P	0,81
I	63,63 s
D	15,91 s

Régulation pression

❖ Vanne de distillation (8) (paramètres régulateur incertains)

P	-78,671
I	0,6 s
D	0,15 s

2.2 Réacteur de dissolution R2

Régulation chauffage

❖ Double Enveloppe (Vanne 1 - boucle secondaire fluide caloporteur)

- Régulation Fluide Caloporteur (paramètres régulateur appropriés)

P	0,32
I	12 s
D	3 s

- Régulation Masse (paramètres trouvés par essais successifs)

P	0,21
I	440 s
D	110 s

❖ Couvercle (cartouches chauffantes + collier) (paramètres régulateur appropriés)

P	2,55
I	446,53 s
D	111,63 s

❖ Traçage (cordons chauffants) (paramètres régulateur appropriés)

P	0,66
I	45,26 s
D	11,32 s

❖ Traçage Tuyau connexion R2/R1 (paramètres régulateur appropriés)

P	1,98
I	24,81 s
D	6,20 s

Régulation pression

❖ Vanne de distillation (9) (paramètres régulateur incertains)

P	-68
I	0,6 s
D	0,15 s

ANNEXE C

Polycondensation à l'état fondu**1 VALIDATION DU FONCTIONNEMENT DU PILOTE**

Dans cette partie, sont rapportées les rampes utilisées comme références pour la transposition du procédé de synthèse du polyamide 6,6 standard sur l'installation pilote, ainsi que les rampes des procédés validés pour les réacteurs R1 et R2.

1.1 Essai standard 7,5 L CRTL (01JFL1174)

Il s'agit d'un procédé de synthèse de polyamide 6,6 standard avec une phase de finition de 45 minutes à 274,8 °C et à la pression atmosphérique. Le déclenchement de la décompression intervient à un temps fixé par la rampe de pression tandis que le passage en régulation masse se fait à une température matière de 250 °C.

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	0
120	180
124,6	120
142	2160
146,6	540
220	540
228	360
244	2100
264	420
279,2	360
279,2	1800
278,4	2700
278,4	10320

Rampes pour la régulation masse ($T_{\text{masse}} = 250$ °C)

Température (°C)	Temps (s)
250	15
258	480
267,2	300
270	120
273,3	180
274,4	180
274,8	120
274,8	4800

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
1	3000
17,5	15
17,5	3420
16,02	360
12,02	300
8,34	300
5,1	300
3	300
2,4	120
1,68	180
1,20	180
1,05	180
1,05	1800
17,5	15
17,5	720

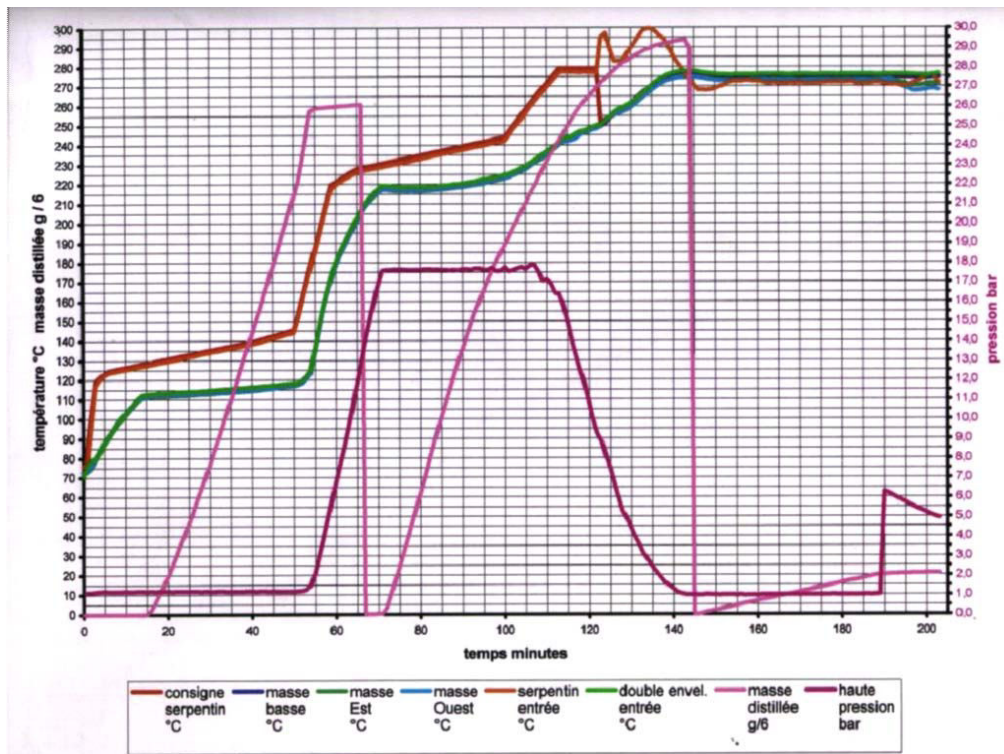


Figure C.1 : Représentation en fonction du temps des données du procédé de la synthèse de polyamide 6,6 (01JFL1174)

1.2 Essai standard pilote – réacteur R1

Le procédé de synthèse du polyamide standard mis au point pour le réacteur R1 de l'installation pilote a une phase de finition de 30 minutes à 271 °C et à la pression atmosphérique. Le déclenchement de la régulation masse et de la décompression ont lieu lorsque la température matière atteint respectivement 245 et 250 °C.

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	0
120	180
124,6	120
142	2160
146,6	540
225	540
228	360
244	2100
264	420
279,2	360
279,2	1800
278,4	2700
278,4	10320

Rampes pour la régulation masse ($T_{masse} = 245\text{ °C}$)

Température (°C)	Temps (s)
245	15
256	480
263,2	300
266	120
269,4	180
270,5	180
271	120
271	4800

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
1	3000
17,5	15
17,5	5000

Rampes pour la régulation de la décompression ($T_{masse} = 250\text{ °C}$) et de la finition

Pression (bars)	Temps (s)
16,02	360
12,02	300
8,34	300
5,1	300
3	300
2,4	120
1,68	180
1,20	180
1,05	180
1,05	1800
17,5	15
17,5	720

1.3 Essai standard pilote – réacteur R2

A part l'ajout d'une rampe pour la régulation du couvercle, le procédé de synthèse de polyamide 6,6 standard pour le réacteur R2 est identique à celui de R1.

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	720
120	180
124,6	120
142	2160
146,6	540
225	540
228	360
244	2100
264	420
279,2	360
279,2	1800
278,4	2700
278,4	10320

Rampes pour la régulation du couvercle

Température (°C)	Temps (s)
134,6	420
152,8	2280
233	600
251,4	2400
265	300
271	360
271	10320

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
1	3720
17,5	15
17,5	5000

Les rampes de décompression et de régulation masse sont identiques à celles utilisées pour le réacteur R1.

2 POLYCONDENSATION A L'ÉTAT FONDU

2.1 Polyamide 6,6

Dans le paragraphe 3.1.1 du chapitre 4, les synthèses de polyamide 6,6 présentées ont été réalisées en effectuant la concentration de la solution de sel N dans le réacteur R2 et les autres

phases de la polycondensation dans le réacteur R1. Pour l'une des deux synthèses, la solution de sel N a été concentrée à 85%. Les rampes utilisées pour cet essai ainsi que les courbes de l'évolution des données du procédé pour chacun des réacteurs sont données dans cette partie.

Rampes utilisées pour la synthèse avec une concentration de la solution de sel N à 85%

Réacteur R2 – phase de concentration de la solution de sel N sous 2,5 bars

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	900
155	300
160	120
179	2400
183,6	540
183,6	6000

Rampes pour la régulation du couvercle

Température (°C)	Temps (s)
160	600
185	3120
185	6000

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
2,5	4260
17,5	15
17,5	5000

Réacteur R1 – fin de la synthèse

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
225	600
228	360
244	2100
264	420
279,2	360
279,2	1800
278,4	2700
278,4	10320

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
17,5	15
17,5	5000

Les rampes de régulation masse et de décompression sont identiques à celles utilisées pour la synthèse d'un polyamide 6,6 standard dans le réacteur R1 (cf paragraphe 1.2).

Courbes obtenues lors de la synthèse avec une concentration de la solution de sel N à 85%

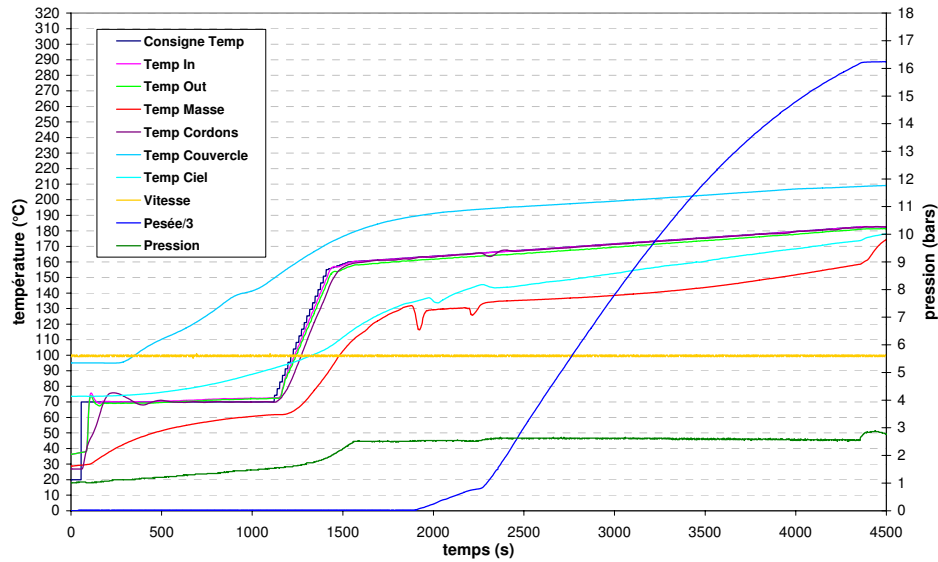


Figure C.2 : Représentation en fonction du temps des données du procédé de la phase de concentration à 85% sur le réacteur R2

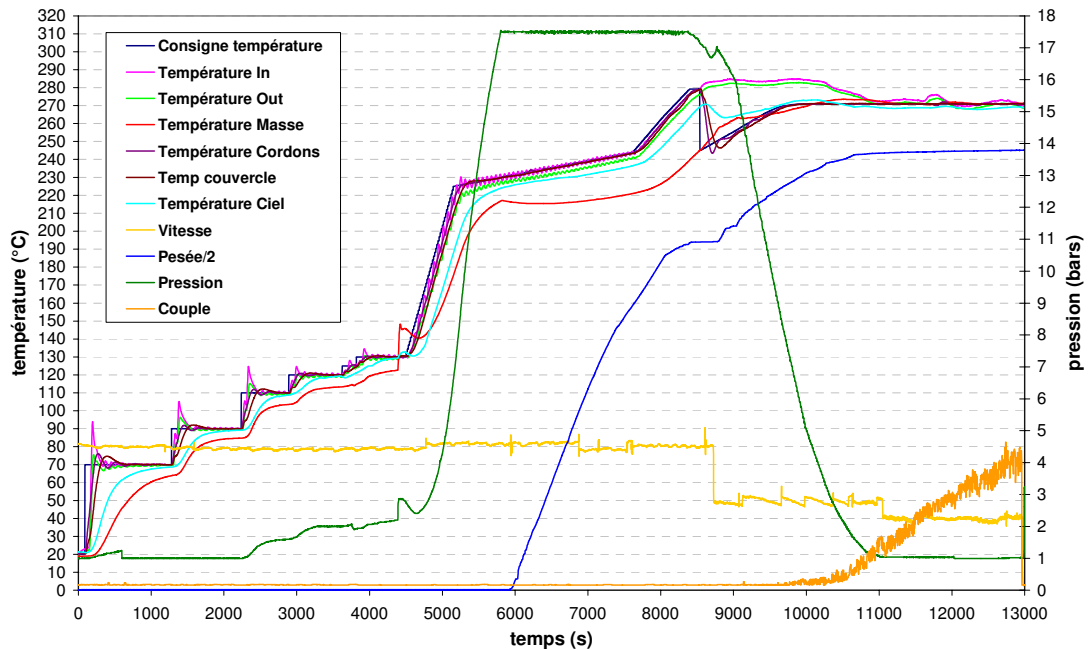


Figure C.3 : Représentation en fonction du temps des données du procédé de la polycondensation de la solution de sel N concentrée à 85% dans le réacteur R1

2.2 Polyamide 6 standard

2.2.1 Essai standard 7,5 L CRTL (01JFL1175)

Il s'agit de la synthèse d'un polyamide 6, procédé type polyamide 6,6 avec une phase de distillation sous 17,5 bars, une décompression de 72 minutes et une phase de finition de deux heures à pression atmosphérique et 264 °C, référencée 01JFL1175.

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	0
120	180
140	3240
232	1800
250	1800
250	10800

Rampes pour la régulation masse (T_{masse} = 242 °C)

Température (°C)	Temps (s)
242	15
249,5	480
262,9	3840
264	480
264	14400

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
1	3600
17.5	15
17.5	10800

Rampes pour la régulation de la décompression (T_{masse} = 252 °C) et de la finition

Pression (bars)	Temps (s)
16,02	720
12,02	600
8,34	600
5,1	600
3	600
2,4	240
1,68	360
1,20	360
1,05	360
1,05	7200
17,5	15
17,5	720

2.2.2 Essai standard pilote

Il s'agit d'un procédé type polyamide 6,6 avec une phase de distillation à 17,5 bars. Le passage en régulation masse se fait lorsque la température matière atteint 245 °C et la décompression débute à 255 °C. La phase de finition dure deux heures, à 264 °C et à la pression atmosphérique.

Rampes pour la régulation sur le fluide caloporteur

Température (°C)	Temps (s)
70	0
120	180
142	2160
250	840
255	1800
255	10800

Rampes pour la régulation masse ($T_{masse} = 245$ °C)

Température (°C)	Temps (s)
245	15
249,5	300
262,9	3840
264	480
264	14400

Rampes pour la régulation de la pression

Pression (bars)	Temps (s)
1	2460
17,5	15
17,5	10800

Rampes pour la régulation de la décompression ($T_{masse} = 252$ °C) et de la finition

Pression (bars)	Temps (s)
16,02	720
12,02	600
8,34	600
5,1	600
3	600
2,4	240
1,68	360
1,20	360
1,05	360
1,05	7200
17,5	15
17,5	720

ANNEXE D

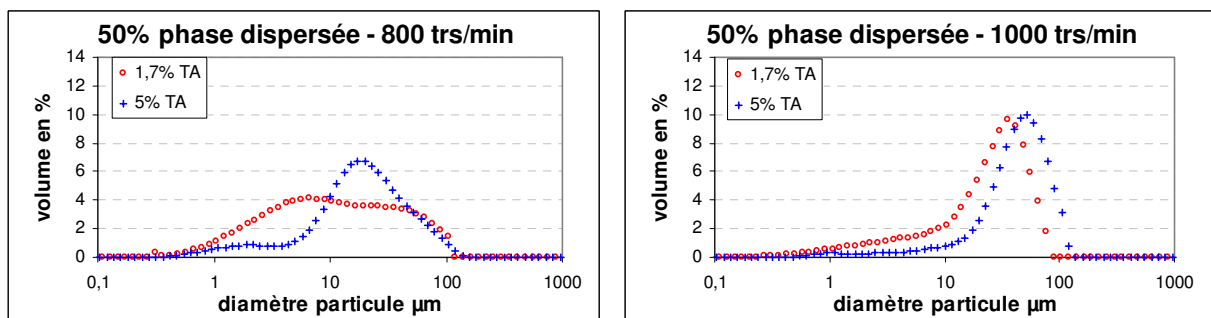
Étude préliminaire de la polycondensation en phase dispersée

1 ANALYSES DES POUDRES DE L'ETUDE PRELIMINAIRE

1.1 Granulométrie laser

Référence essai	% Phase Disp.	Vit. Agit.	[TA]	d _{4,3}	d _{3,2}	d _{0,1}	d _{0,5}	d _{0,9}	Span	Surface spécifique
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(-)	(m ² /g)
03VTB0016	50	800	1,7	20,36	4,46	1,7	9,7	55,7	5,5	1,3
03VTB0007	50	800	5,0	25,7	7,5	3,8	17,4	52,8	2,8	0,8
03VTB0017	50	1000	1,7	26,1	7,1	3,4	24,8	50,1	1,8	0,6
03VTB0012	50	1000	5,0	43,8	16,1	13,4	41,5	77,1	1,5	0,4
03VTB0020	50	1450	0,0	29,3	9,8	7,8	28,9	50,1	1,5	0,6
03VTB0018	50	1450	1,7							
03VTB0014	75	800	0,0	38,6	10,8	5,3	37,2	73,5	1,8	0,6
03VTB0013	75	800	1,7	35,8	11,1	7,5	32,4	70	1,9	0,6
03VTB0011	75	800	5,0	16,2	5,1	2,3	11,6	36,9	2,9	1,2
03VTB0015	75	1000	0,0	50,8	10,6	4,7	44,7	84,8	1,8	0,6
03VTB0010	75	1000	1,7	24	7,7	4,7	20,7	48,2	2,1	0,8
03VTB0009	75	1000	5,0	18,9	5,9	2,8	14,4	41,8	2,7	1
03VTB0021	75	1450	0,0	29,6	8,7	4,3	30,3	51,8	1,6	0,7
03VTB0019	75	1450	1,7	20,3	5,8	2,7	14	47,4	3,1	1

Tableau D.1: résultats détaillés des mesures des distributions de tailles de particules par granulométrie laser



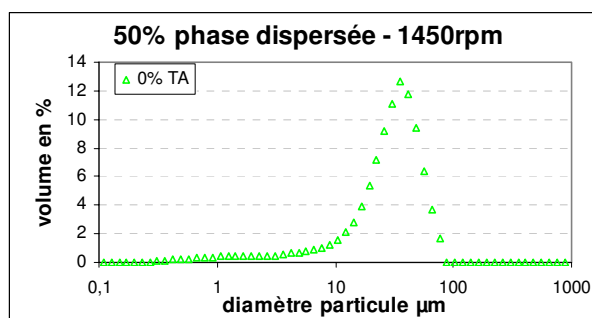


Figure D.1 : Courbes de distribution des tailles de particules en fonction de la concentration en tensioactif pour une vitesse d'agitation donnée - synthèses à 50% de phase dispersée

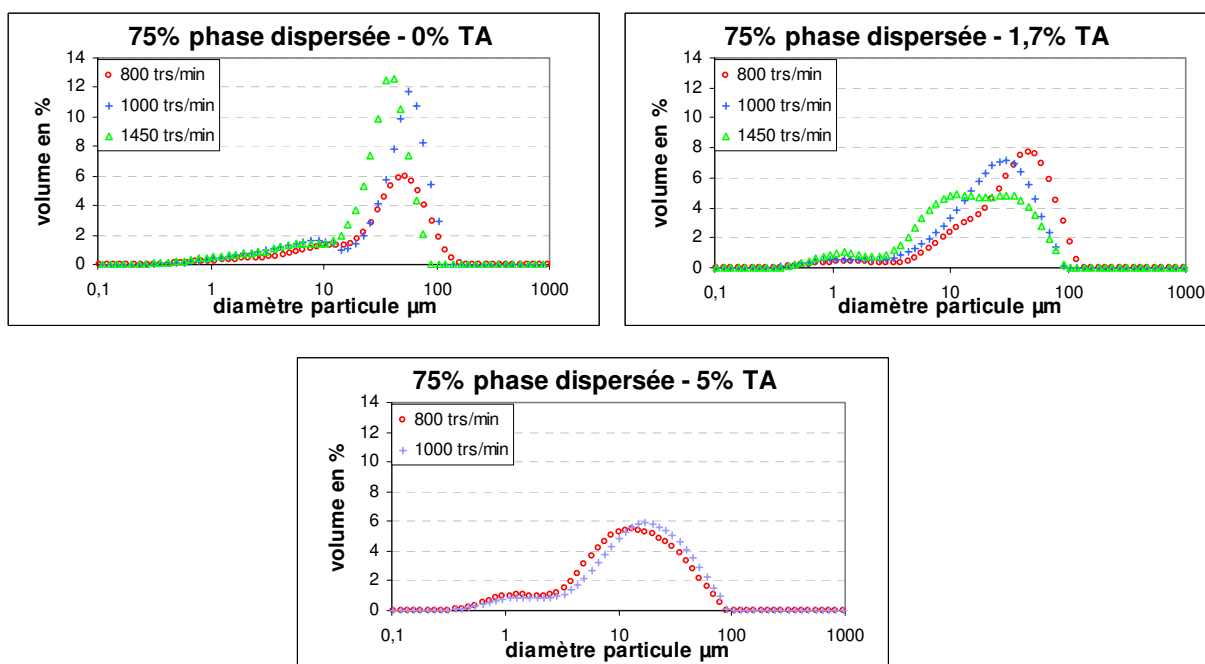


Figure D.2 : Courbes de distribution des tailles de particules en fonction de la vitesse d'agitation pour une concentration en tensioactif donnée - synthèses à 75% de phase dispersée

1.2 Microscopie électronique à balayage

Synthèses à 50% de phase dispersée

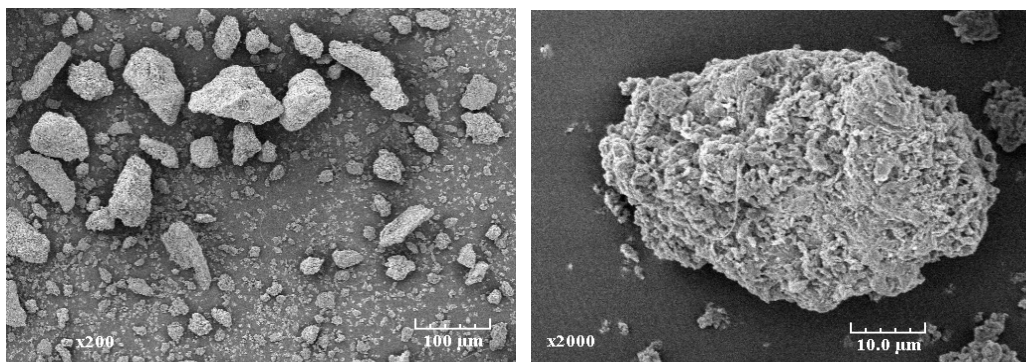
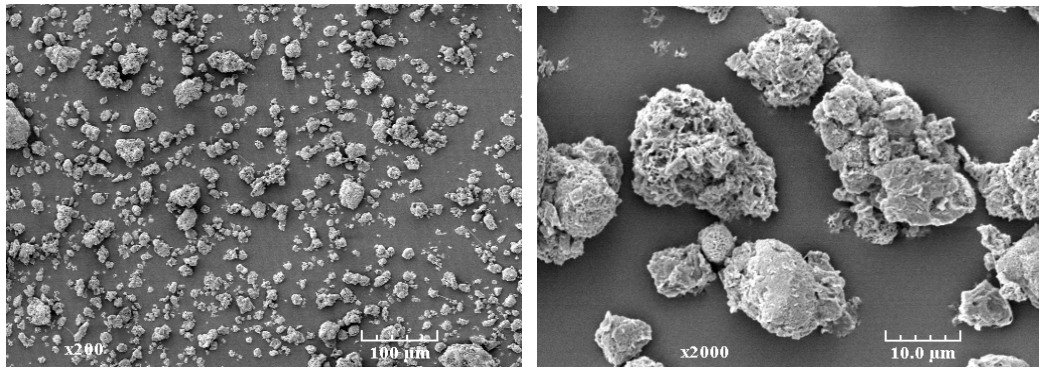


Figure D.3 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **800 trs/min** et une concentration en tensioactif de **1,7wt%**



D.4 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **800 trs/min** et une concentration en tensioactif de **5wt%**

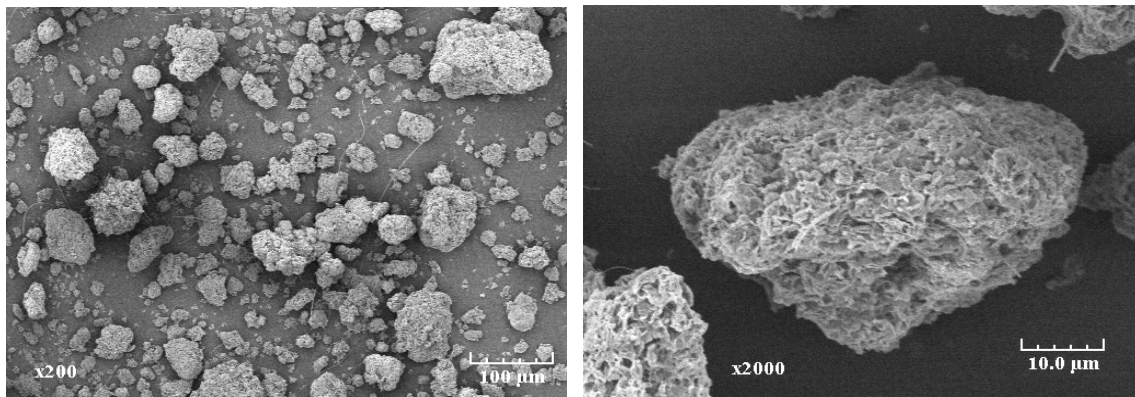


Figure D.5 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1000 trs/min** et une concentration en tensioactif de **1,7wt%**

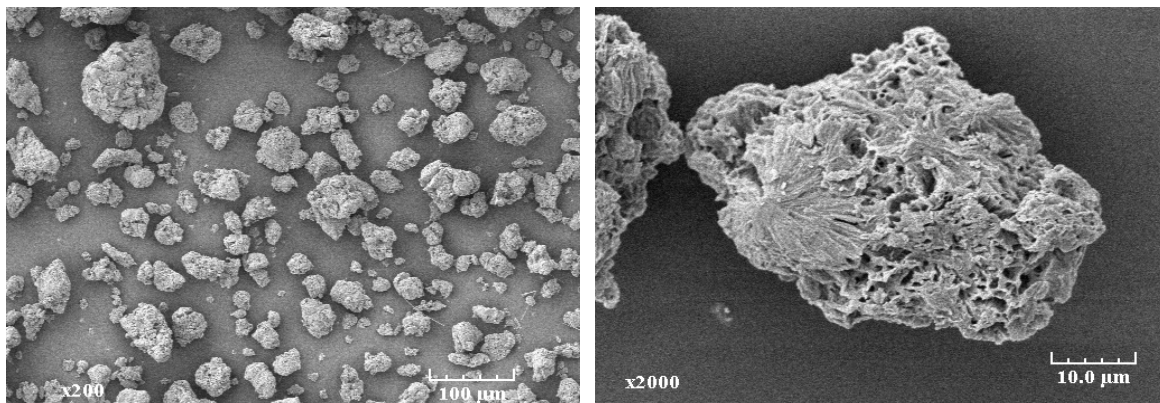


Figure D.6 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1000 trs/min** et une concentration en tensioactif de **5wt%**

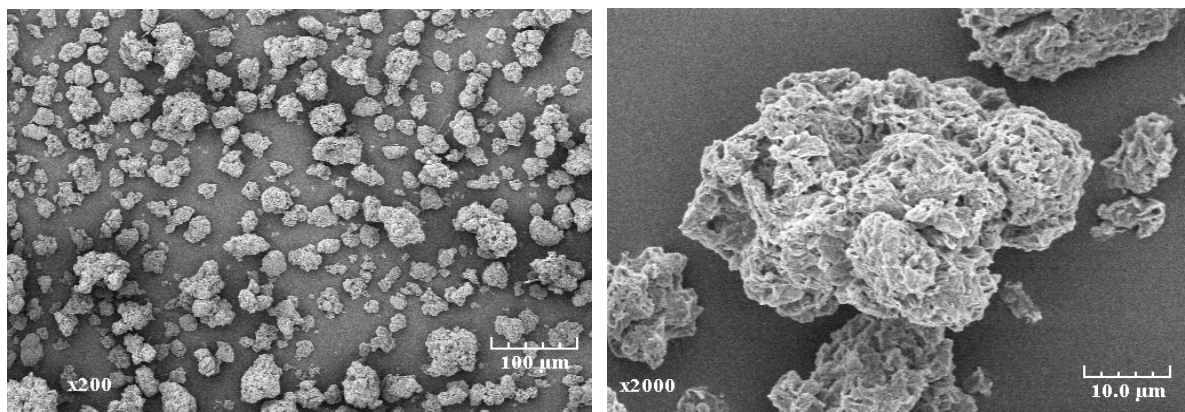


Figure D.7 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1450 trs/min** et une concentration en tensioactif de **0wt%**

Synthèses à 75% de phase dispersée

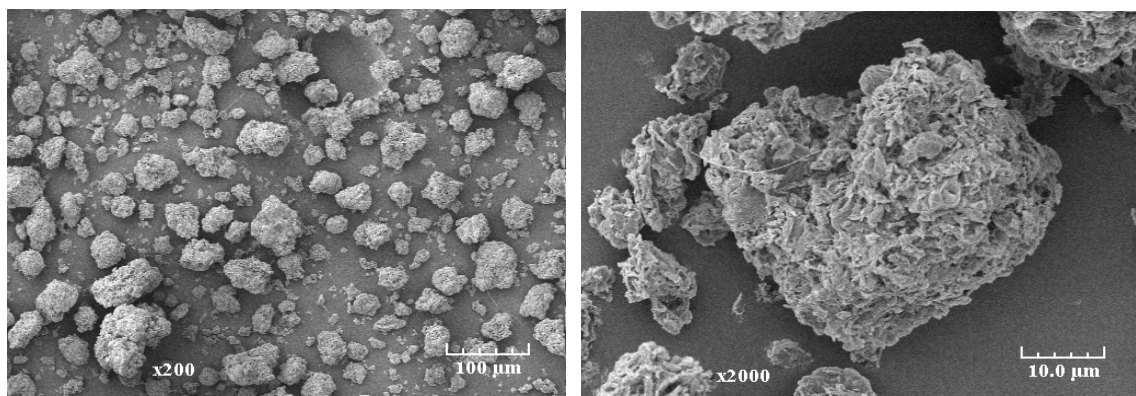


Figure D.8 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **800 trs/min** et une concentration en tensioactif de **0wt%**

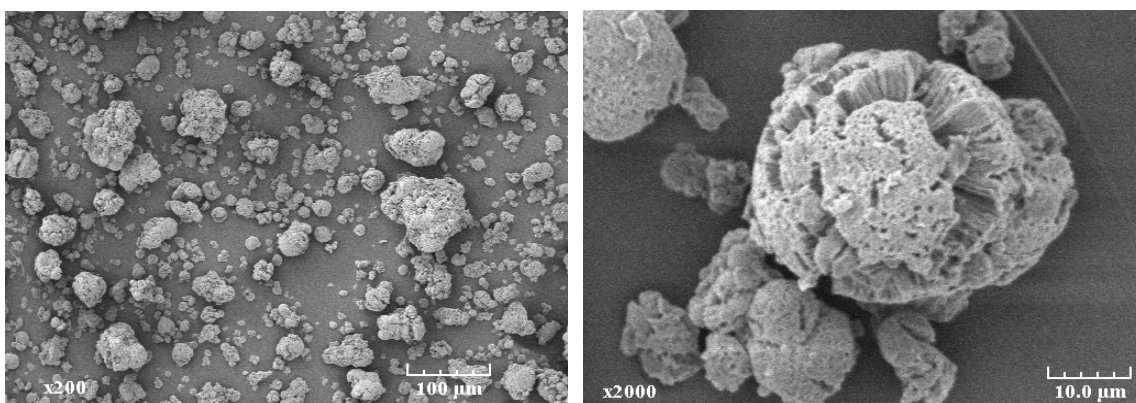


Figure D.9 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **800 trs/min** et une concentration en tensioactif de **1,7wt%**

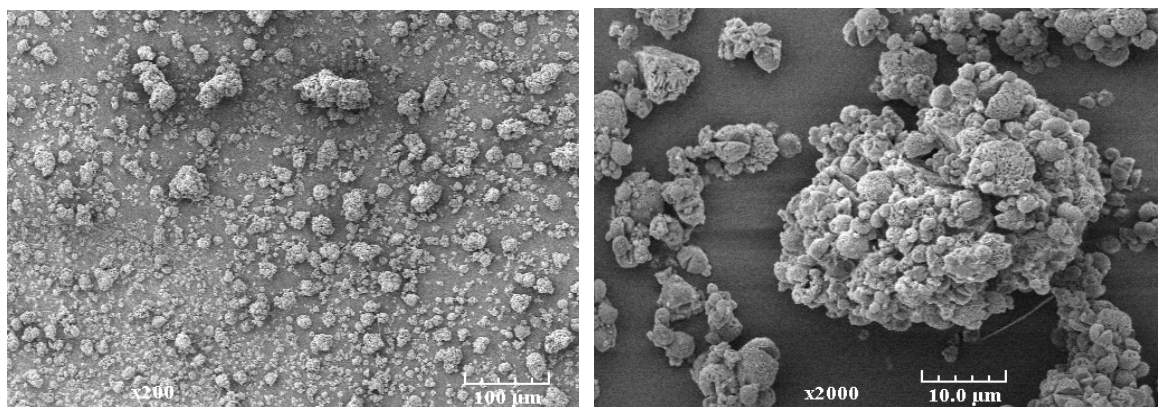


Figure D.10 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **800 trs/min** et une concentration en tensioactif de **5wt%**

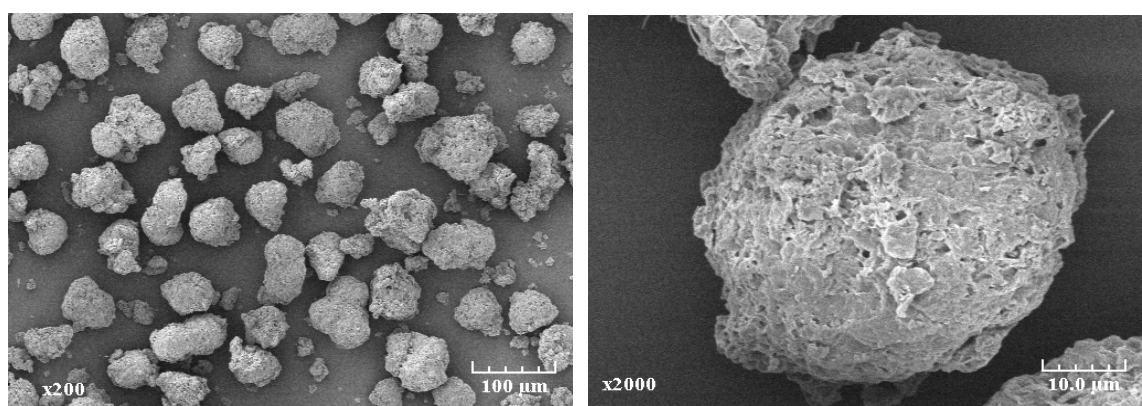


Figure D.11 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1000 trs/min** et une concentration en tensioactif de **0wt%**

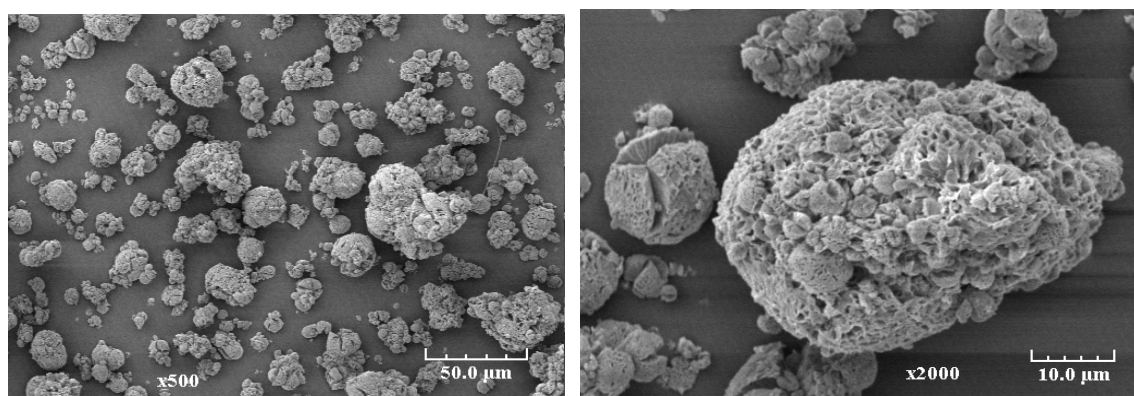


Figure D.12 clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1000 trs/min** et une concentration en tensioactif de **1,7wt%**

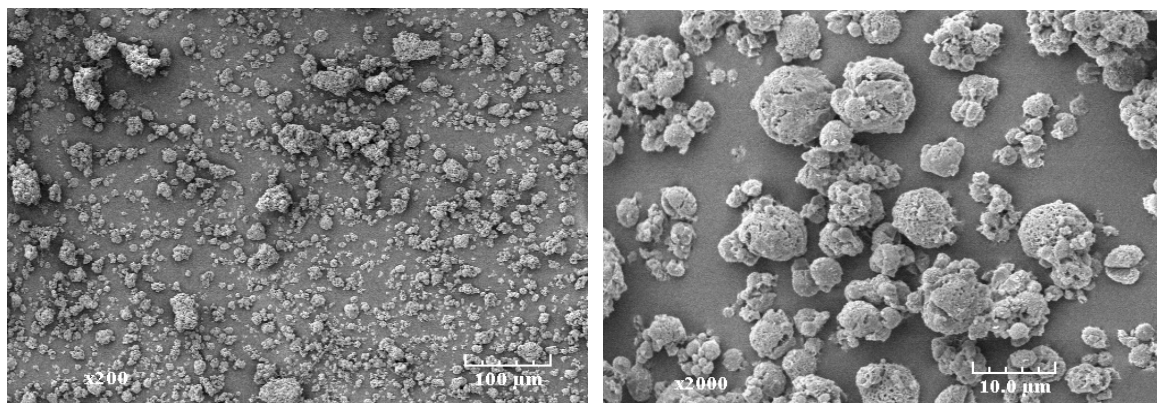


Figure D.13 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1000 trs/min** et une concentration en tensioactif de **5wt%**

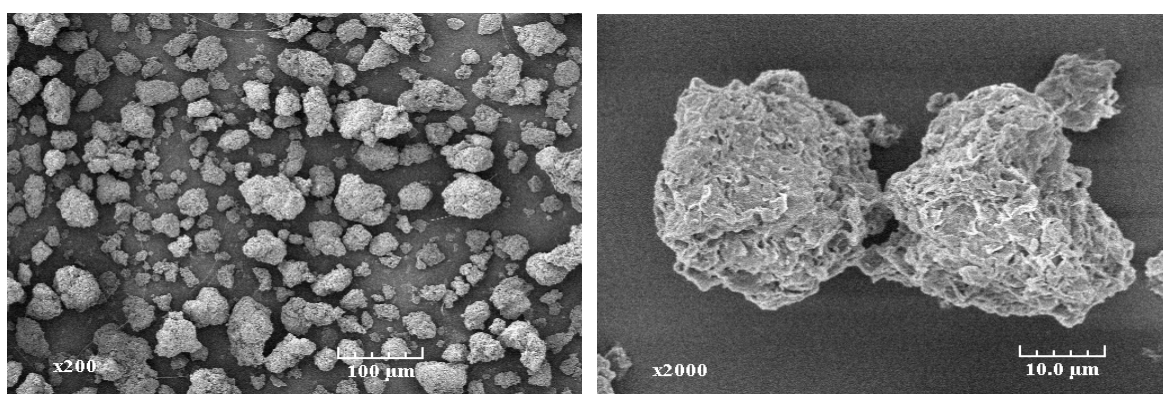


Figure D.14 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1450 trs/min** et une concentration en tensioactif de **0wt%**

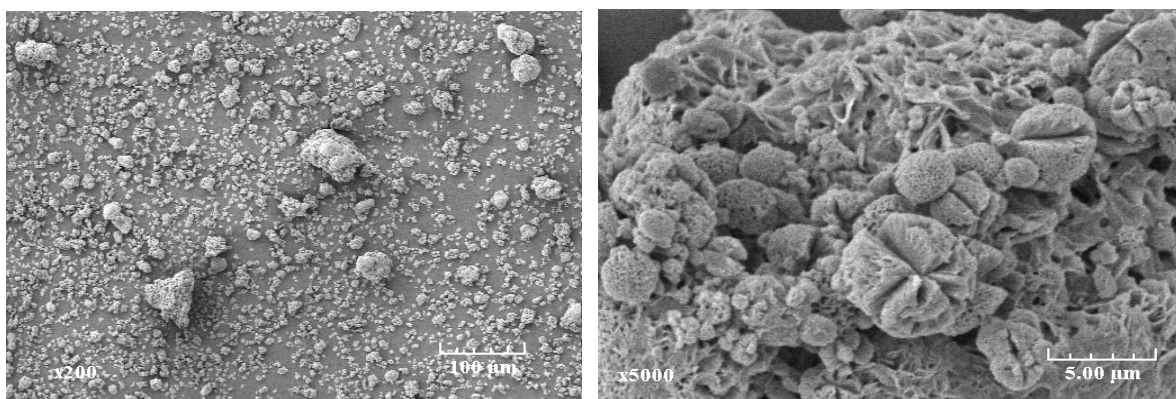


Figure D.15 : clichés de MEB des poudres synthétisées avec une vitesse d'agitation de **1450 trs/min** et une concentration en tensioactif de **1,7wt%**

1.3 Adsorption de gaz

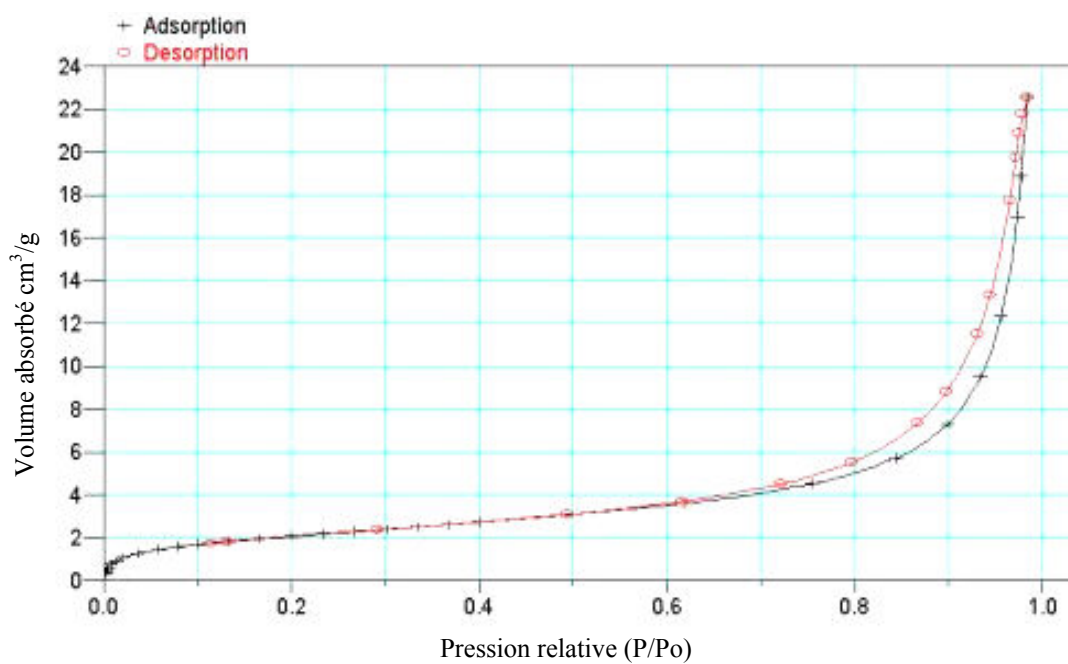


Figure D.16: exemple d'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote sur une poudre de polyamide

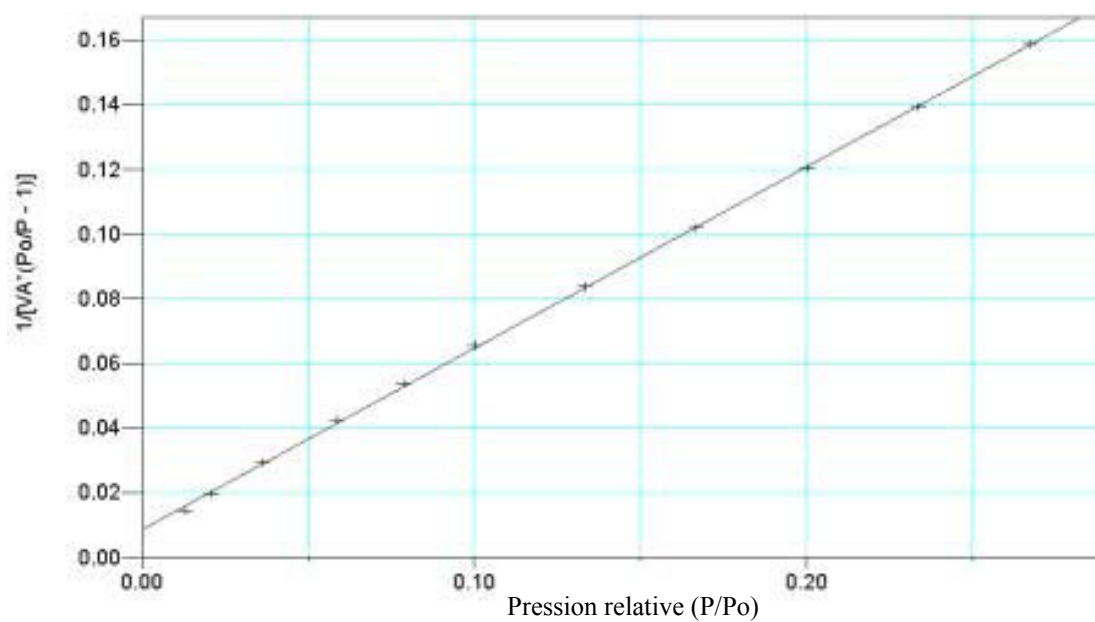


Figure D.17: exemple de mesure de la surface spécifique par la méthode BET sur une poudre de polyamide

1.4 Diffraction de rayons X

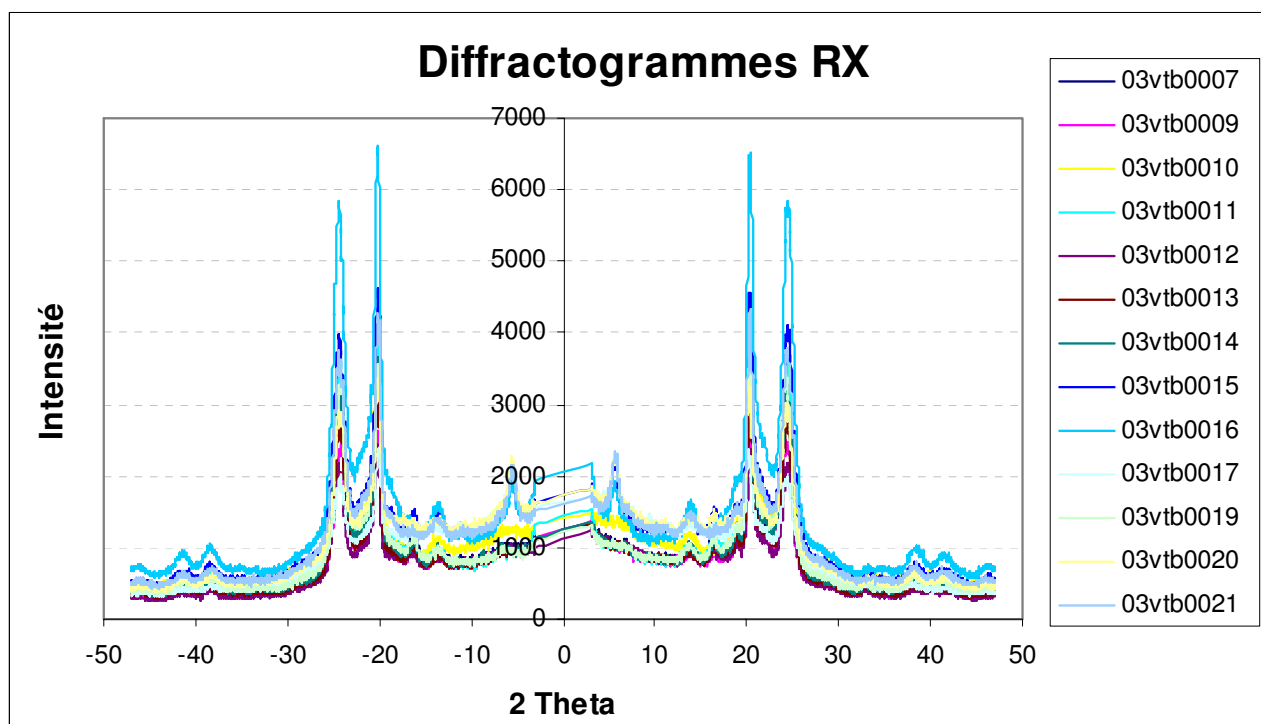


Figure D.18 : diffractogrammes de rayons X des poudres synthétisées lors de l'étude préliminaire

1.5 Calorimétrie différentielle à balayage

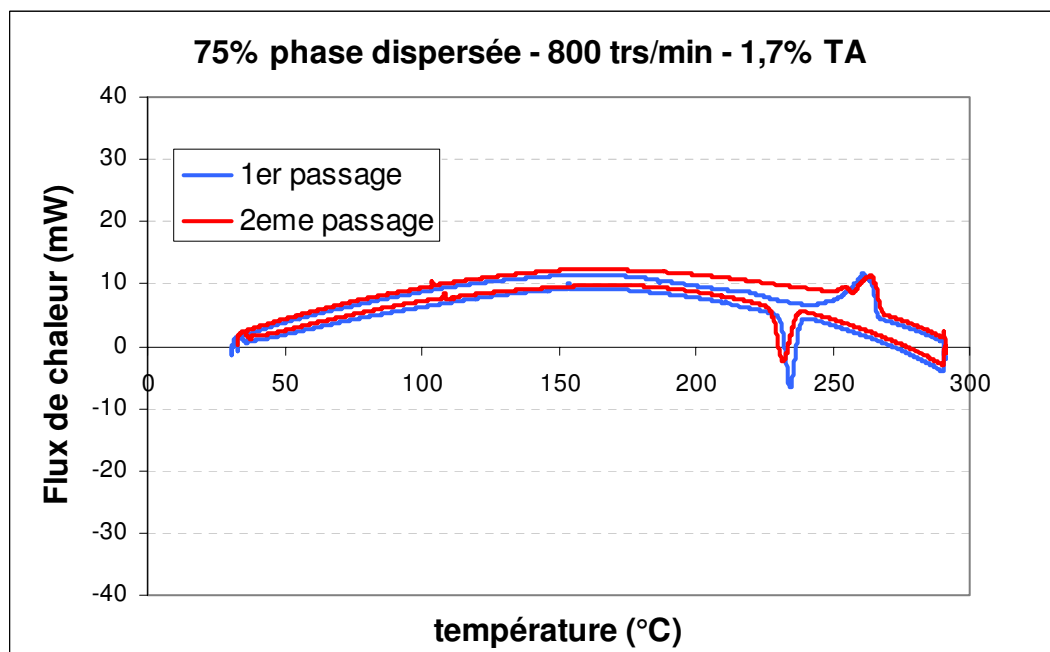


Figure D.19: exemple thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle sur une poudre de prépolyamide 6,6

Référence essai	% Phase Disp.	Vit. Agit.	[TA]	T _n prépic	T _n	T _{c1}	T _n prépic	T _n	T _{c2}
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	°C	°C	°C	°C	°C	°C
03VTB0016	50	800	1,7		260,2	236,1	253,6	262,4	232,4
03VTB0007	50	800	5,0	239,9	258,7	234,4	252,4	260,2	229,8
03VTB0017	50	1000	1,7	248,5	261,8	236,5	253,2	262,7	234,2
03VTB0012	50	1000	5,0	246,8	259,4	229,4	252,8	260,3	225,8
03VTB0020	50	1450	0,0	246,8	260,2	233,9	254,5	262,7	232,4
03VTB0018	50	1450	1,7	249,2	264,6	237,1	256,7	264,9	235,4
03VTB0014	75	800	0,0	249,9	261,8	234,8	252,4	262,8	231,6
03VTB0013	75	800	1,7		259,5	235,8	254,8	264,2	233,6
03VTB0011	75	800	5,0		261,1	234,3	254,3	263,5	231,4
03VTB0015	75	1000	0,0	249,5	261,1	238,6	255,1	262,7	236,8
03VTB0010	75	1000	1,7		260,4	234,3	254,9	264,2	232,5
03VTB0009	75	1000	5,0		259,2	235,7	252,6	263,3	233,1
03VTB0021	75	1450	0,0	249,5	262,9	238,8	254,9	264,2	237,2
03VTB0019	75	1450	1,7		263,4	236,9	254,9	266,5	234,1

Tableau D.2: résultats complets des mesures des températures de fusion et cristallisation par calorimétrie différentielle à balayage

2 MISE AU POINT DU PROCÉDÉ

2.1 Mise au point des rampes

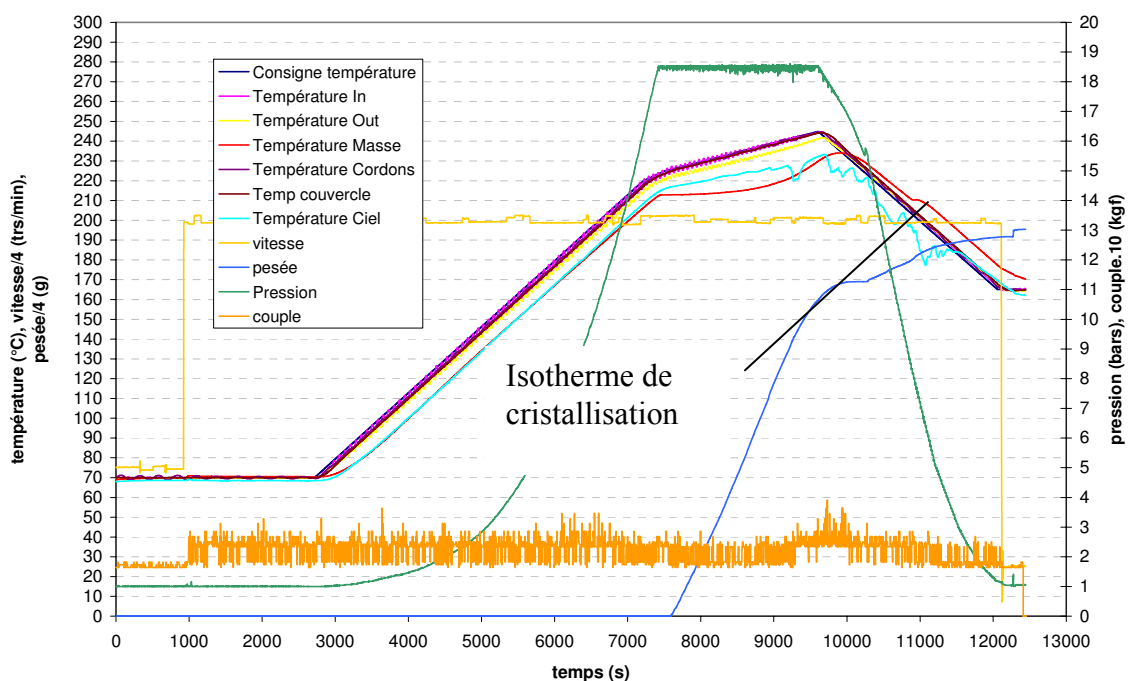


Figure D.20 : évolution des paramètres du procédé au cours d'une synthèse de polyamide 6,6 en milieu dispersée (phase préliminaire voie aqueuse)

2.2 Essais de cristallisation in situ

Agent nucléant $\text{CaPhH}_2\text{PO}_3$

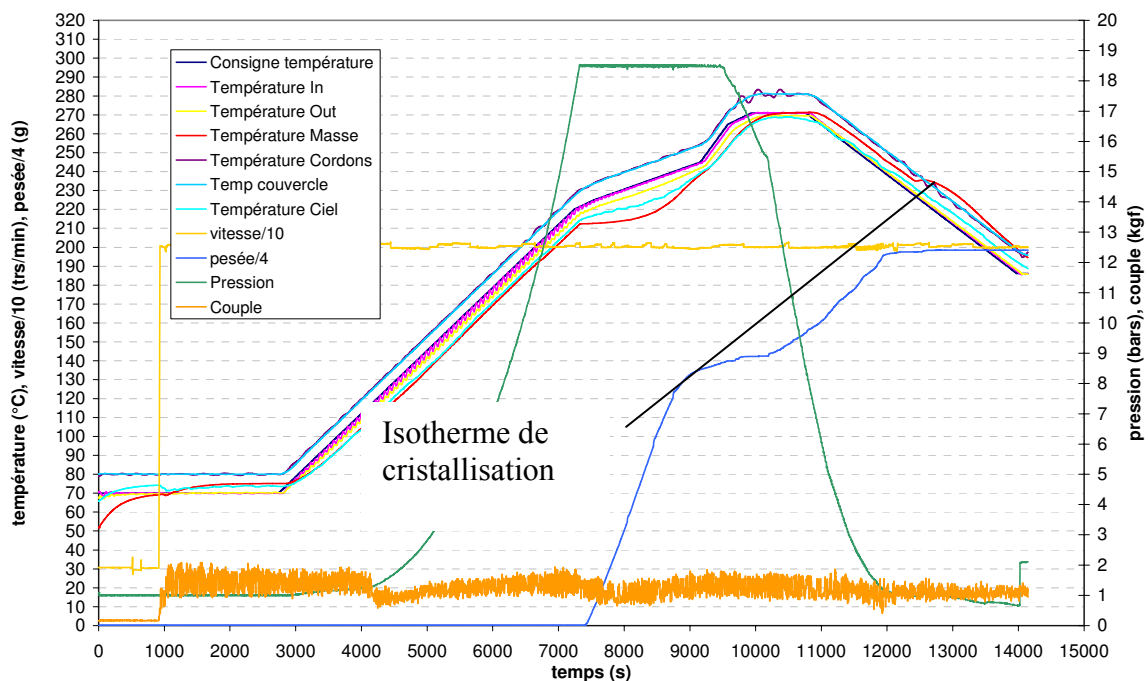


Figure D.21 : évolution des paramètres du procédé au cours d'une synthèse de polyamide 6,6 en milieu dispersée avec utilisation d'un agent nucléant

ANNEXE E

Résultats expérimentaux de la polycondensation en phase dispersée

1 DISTRIBUTION DES TAILLES DE PARTICULES

1.1 Résultats globaux

Référence essai	Ratio Φ_{disp}	Vit. Agit.	[TA]	d _{4,3}	d _{3,2}	d _{0,1}	d _{0,5}	d _{0,9}	Span
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/ Φ_D)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
05VTB0035	30	1000	1	168,3	78,6	42,1	141,5	340	2,1
05VTB0036	30	2000	1	228,7	129,2	59,6	188	461,1	2,1
05VTB0037	30	1000	3	202,6	91,8	38,5	167,7	422,8	2,3
05VTB0038	30	2000	3	208,3	84,4	38,2	169,3	439,4	2,4
05VTB0034	40	1000	2	297,7	143,6	73,2	248,7	588,7	2,1
05VTB0039	40	1500	2	264,5	101,3	49,3	207,4	561,9	2,5
05VTB0040	40	1500	3	258,4	90,3	37,9	200,4	565,5	2,6
05VTB0031	40	2000	2	272,3	148,6	66,6	232,4	534,3	2
05VTB0032	40	2000	2	264,7	124,8	63,1	214,6	496,8	2
05VTB0033	40	2000	2	288,2	148,7	69,8	236,9	568,2	2,1
05VTB0041	50	1000	1	261,6	97,2	45,9	209,6	556,4	2,4
05VTB0042	50	2000	1	239,9	94,1	44,6	204,9	485,2	2,2
05VTB0045	50	1500	2	270,2	106,6	46,7	229,4	554,4	2,2
05VTB0043	50	1000	3	249,1	97	43,1	204,4	523	2,3
05VTB0044	50	1000	3	242,7	118,4	55,4	220,1	466,5	1,7

Tableau E.2: Résultats complets des mesures des distributions de tailles de particules par granulométrie laser

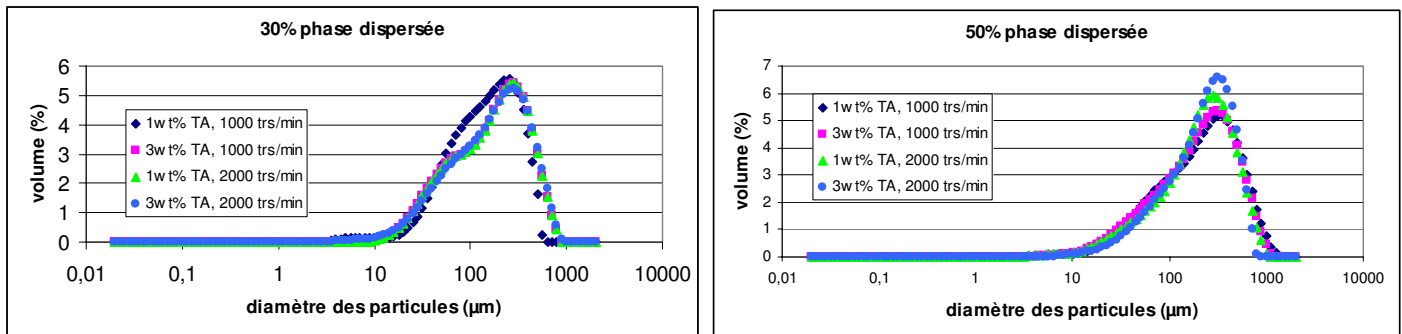


Figure E.2 : Courbes de distribution des tailles de particules en fonction de la concentration en tensioactif et de la vitesse d'agitation avec 30 et 50% de phase dispersée

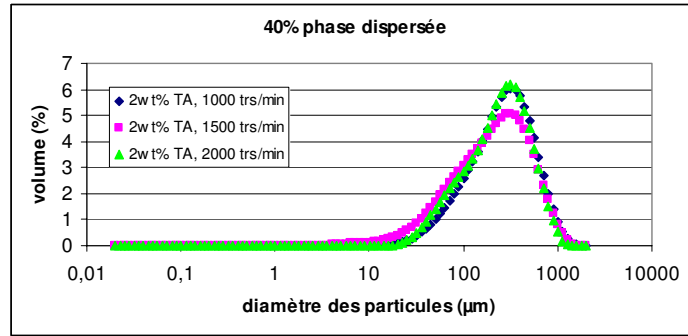
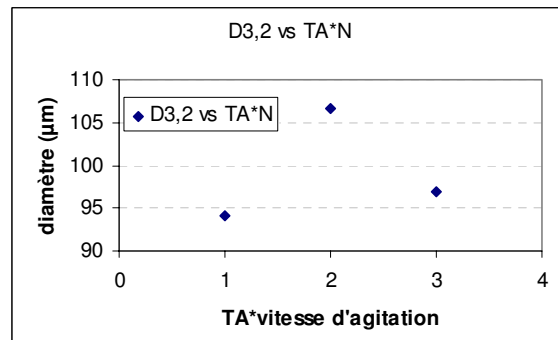
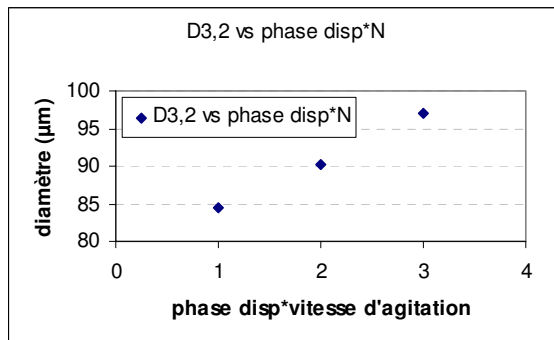


Figure E.3 : Courbes des distributions de tailles de particules en fonction de la vitesse d'agitation avec 40% de phase dispersée

1.2 Effets couplés des paramètres sur le diamètre de Sauter

Référence essai	% Phase Dispersée	Vit. Agit.	[TA]	D _{3,2}
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(μm)
<i>Variation de la proportion de phase dispersée et de la vitesse d'agitation</i>				
05VTB0038	30	2000	3	84,4
05VTB0040	40	1500	3	90,3
05VTB0043	50	1000	3	97
<i>Variation de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif</i>				
05VTB0042	50	2000	1	94,1
05VTB0045	50	1500	2	106,6
05VTB0043	50	1000	3	97
<i>Variation de la proportion de phase dispersée et de la concentration en tensioactif</i>				
05VTB0038	30	2000	3	84,4
05VTB0031	40	2000	2	148,6
05VTB0032	40	2000	2	124,8
05VTB0033	40	2000	2	148,7
05VTB0042	50	2000	1	94,1

Tableau E.3: Essais utilisés pour visualiser les effets couplés des paramètres sur le diamètre de Sauter



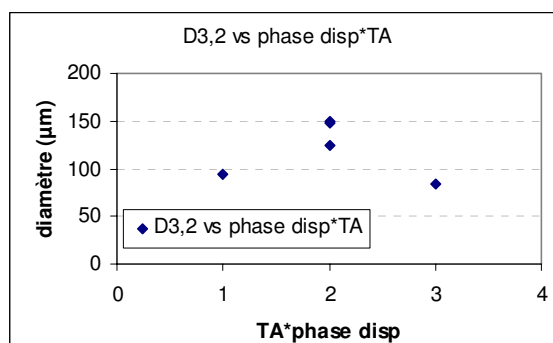


Figure E.4: Evolution du diamètre de Sauter en fonction des effets couplés des paramètres

Les effets couplés des paramètres sur le diamètre de Sauter sont globalement non linéaires à l'exception de l'effet couplé de la proportion de la phase dispersée et de la vitesse d'agitation. En effet, à concentration en tensioactif constante, le diamètre de Sauter augmente de manière attendue lorsque la proportion de phase dispersée augmente et que la vitesse d'agitation diminue. La non linéarité des deux autres effets couplés peut peut-être s'expliquer par le fait qu'à la fois l'élévation de la vitesse d'agitation et celle de la concentration en tensioactif peuvent provoquer une augmentation de la coalescence par l'augmentation respective de la probabilité de choc des particules et du nombre de particules.

2 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE

Référence essai	Ratio Φ_{disp}	Vit. Agit.	[TA]	Tf1	Tc1	pré-pic	Tf2	Tc2
	(v/v %)	(trs/min)	(wt%/φ _D)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
05VTB0035	30	1000	1	245,2	226,8	239,2	253,4	229,3
05VTB0036	30	2000	1	246,5	229,3	239,7	252,4	231,6
05VTB0037	30	1000	3	246,2	224,9	238,3	250	226
05VTB0038	30	2000	3	248,7	228,3	239,5	251,5	230,1
05VTB0034	40	1000	2	247,7	223,6	236,4	250	225,2
05VTB0039	40	1500	2	245,8	226,7	239,9	251	229,2
05VTB0040	40	1500	3	248,2	226,87	239,8	251,9	229,1
05VTB0031	40	2000	2	246,7	225,7	238,4	249,2	226,7
05VTB0032	40	2000	2	248,6	227,5	240,5	252,8	229,8
05VTB0033	40	2000	2	247,2	227,7	239,5	251,2	230,2
05VTB0041	50	1000	1	244,7	226,3	238,7	250,2	228,8
05VTB0042	50	2000	1	245,9	228,1	240,9	251,6	230,6
05VTB0045	50	1500	2	247,5	228,5	241,7	253,1	230,9
05VTB0043	50	1000	3	246,8	223,1	236	249,7	224,9
05VTB0044	50	2000	3	249,8	228,7	242,2	254,2	231,3

Tableau E.4 : Résultats complets des mesures de températures de fusion et de cristallisation des poudres synthétisées lors du plan d'expériences

