



HAL
open science

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

Céline Vicard, Olivier de Almeida, Arthur Cantarel, Gérard Bernhart

► **To cite this version:**

Céline Vicard, Olivier de Almeida, Arthur Cantarel, Gérard Bernhart. Diagramme TTT isotherme de la polymérisation anionique du PA6 à partir de l'épsilon-caprolactame. *Revue des composites et des matériaux avancés = Journal of Composite and Advanced Materials*, 2018, Mise en oeuvre des composites à matrice thermoplastique, 28 (1), p.89-110. <10.3166/rcma.28.89-110>. <hal-01841332>

HAL Id: hal-01841332

<https://imt-mines-albi.hal.science/hal-01841332v1>

Submitted on 23 Feb 2021

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

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



HAL Authorization

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

Céline Vicard, Olivier De Almeida, Arthur Cantarel,
Gérard Bernhart*

Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS,
Mines Albi, UPS, INSA, ISAE
Campus Jarlard, Route de Teillet, F-81013 Albi Cedex 09, France
{celine.vicard, olivier.dealmeida}@mines-albi.fr
arthur.cantarel@iut-tarbes.fr
gerard.bernhart@irt-saintexupery.com

RÉSUMÉ. L'adaptation des procédés voie liquide réactive pour composites thermoplastiques a été étudiée au travers de la matrice polyamide 6. Sa polymérisation par le monomère ϵ -caprolactame implique en simultané la cristallisation des chaînes en cours de croissance sur la gamme de températures considérée. Afin de comprendre et prévoir le comportement du couplage entre ces deux phénomènes, une étude expérimentale a été menée en réalisant des synthèses isothermes en DSC. Différentes formes de courbes ont été obtenues, dépendant du taux de couplage entre polymérisation et cristallisation. Le degré de conversion caractérisé par ATG a été mesuré entre 92 et 97 % en masse, ce qui dénote un rendement élevé de transformation. La phase cristalline obtenue a été caractérisée par DSC et WAXS. Les échantillons présentent une cristallinité élevée et de type α . Cette base de données a permis d'établir un modèle basé sur la description des phénomènes élémentaires constatés expérimentalement. Ce modèle reprend le modèle de Malkin-Camargo pour décrire la polymérisation et le modèle Nakamura pour la cristallisation. Le couplage d'Hillier a été adapté dans le cas de la polymérisation/cristallisation par l'ajout d'un facteur correctif permettant de prédire finement chacun des mécanismes. Grâce à ces travaux, le diagramme TTT isotherme de la synthèse du PA6 a été édité.

ABSTRACT. Adaptation of liquid reactive process for composite thermoplastic manufacturing has been studied through the polyamide 6 case. Its polymerisation from the ϵ -caprolactam monomer involves simultaneously the crystallisation of the growing chains over the temperature range. In order to understand and predict the coupling between both phenomena, an experimental study of PA6 synthesis has been achieved in isothermal conditions by means of DSC technique. Different shapes of curves have been obtained, depending of the level of

* Affiliation actuelle : IRT Saint-Exupéry, 118 route de Narbonne, CS 44248 31432 Toulouse cedex 4, France

coupling between polymerisation and crystallisation. The final degree of conversion, characterised by TGA, has been recorded between 92 and 97 wt.%, indicating a high reaction yield. The crystalline phase obtained has been characterised by DSC and WAXS. The samples showed a high crystallinity of α -type form. This database has been used as input for the development of a kinetic model of PA6 synthesis. Polymerisation was described by Malkin's model and crystallisation by Nakamura's model. The Hillier's coupling has been adapted to the polymerisation/crystallisation case by adding a correction factor, allowing a better prediction of each mechanism. Thanks to this model, the isothermal TTT diagrams of the PA6 synthesis has been established.

MOTS-CLÉS : voie liquide réactive, composite thermoplastique, cinétiques de synthèse, modélisation couplage, DSC.

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

Extended abstract

The use of reactive thermoplastic systems in liquid infusion processes (LRI, RTM) is a promising route to reduce the processing time of thermoplastic composites in comparison with conventional melting processes that require high temperature and pressure conditions. In case of polyamide 6 matrix, process optimization is however difficult as its polymerization from ϵ -caprolactam monomer coincides with the crystallisation of synthesized polymer chains.

In order to understand and predict the coupling behaviour between both phenomena, an experimental study of PA6 synthesis has been achieved by means of DSC technique. The reactive mixture used was cured under isothermal conditions between 130°C and 200°C. Further DSC, WAXS and TGA experiments were achieved on synthesized samples in order to characterize the degree of monomer conversion, the degree of crystallinity and crystal structure.

Different DSC curves have been obtained during isothermal syntheses, depending of the level of coupling between polymerization and crystallization. At high temperature (190-200°C), crystallization only occurs when polymerization is over while a strong coupling between phenomena is observed on heat flow curves recorded at low temperature (130-140°C).

TGA characterization showed that a monomer conversion ranging from 92 to 97% is obtained whatever the isothermal temperature. The samples also exhibited a high degree of crystallinity of α -type form with a maximum recorded for a curing temperature of 150°C, probably promoted by the strong coupling of polymerization and crystallization.

The understanding of synthesis reaction allowed proposing an empirical synthesis model that predicts the polymerization and crystallization kinetics. This model involves Malkin-Camargo's model for the polymerisation reaction while crystallisation is described by Nakamura's model. For modelling the

polymerization/crystallization coupling, Hillier's model which was initially developed for modelling primary and secondary crystallization of semi-crystalline polymers has been used. It reproduces the crystallization at low temperature contrary to Malkin's coupling model that is conventionally used in literature.

A correction factor is also proposed in order to properly predict the particular crystallization kinetic that was observed at low temperature. This factor accounts for a time-lag of the crystallization process, and for the following intense crystallization that occur at the beginning of crystallization.

Thanks to this model, the isothermal TTT diagram of PA6 synthesis has been established.

1. Introduction

Les composites thermoplastiques sont connus pour offrir certains avantages comparés aux composites thermodurcissables, comme une meilleure ténacité et recyclabilité, et la possibilité de reformage et de soudage. Leur développement reste à ce jour freiné par leur mise en œuvre qui est conditionnée par la haute température de fusion et la forte viscosité des matrices thermoplastiques. L'imprégnation du renfort fibreux est un processus long malgré le développement de semi-produit complexes (comêlés, poudrés) ou de procédés rapides (Roctool[®], Quickstep[®], QSP[®]) qui permettent de réduire le temps de consolidation des composites thermoplastiques. Une des possibilités pour pallier ces limitations est l'utilisation de matrices thermoplastiques haute fluidité (Orange *et al.*, 2014). Une autre consiste à utiliser des matrices thermoplastiques réactives avec des procédés de type voie liquide (RTM, infusion) pour l'élaboration de composites thermoplastiques (Van Rijswijk, 2007 ; Teuwen, 2011). La matrice est alors obtenue par polymérisation *in situ* de son monomère de faible viscosité dans un renfort fibreux après imprégnation.

Cette étude s'intéresse au cas du polyamide 6 (PA6) obtenu par polymérisation anionique par ouverture de cycle de son monomère l' ϵ -caprolactame grâce à deux catalyseurs. La particularité de cette synthèse réside dans l'apparition simultanée de la polymérisation des chaînes et de leur cristallisation dans l'intervalle de température de synthèse. La conséquence est un fort couplage entre les deux phénomènes : la cristallisation est conditionnée par l'évolution de la quantité disponible de chaînes de polymère, qui dépend elle-même de la cinétique de polymérisation. La maîtrise de la cinétique de synthèse est capitale pour le contrôle de la mise en œuvre puisque les deux phénomènes de polymérisation et de cristallisation engendrent une augmentation de la viscosité de la résine (Davé *et al.*, 1997b). La compréhension de leur interaction est critique car la thermodépendance de leurs cinétiques respectives est opposée. Une température de procédé élevée engendre un ralentissement de la cristallisation mais a pour effet d'accélérer la polymérisation. À l'inverse, une température basse permet d'obtenir une polymérisation lente mais correspond aussi à la gamme pour laquelle la cristallisation est la plus rapide.

La caractérisation expérimentale de ces deux phénomènes a principalement été réalisée à l'échelle macroscopique en mesurant l'élévation de la température du système réactionnel au cœur d'un réacteur adiabatique pendant la synthèse (Davé *et al.*, 1997a ; Teuwen, 2011). Cette méthode inverse a l'avantage de garantir l'homogénéité du mélange monomère/catalyseurs puisque plusieurs centaines de grammes de PA6 sont synthétisés lors de la mesure. Cependant, l'exothermie des deux phénomènes conduit nécessairement à une réaction anisotherme qui atténue la distinction des phénomènes de polymérisation et de cristallisation. Cela complexifie l'identification des cinétiques qui implique alors l'utilisation de méthodes inverses.

La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) a également été utilisée pour suivre la réaction *in situ* du PA6 à une plus petite échelle. Cette technique permet de mettre en évidence les effets spécifiques de la polymérisation et de la cristallisation. Dans la littérature, son utilisation s'est d'abord limitée à l'évaluation de l'influence des catalyseurs (nature et concentrations) sur les cinétiques de réaction du PA6 (Bolgov *et al.*, 1981 ; Wilfong *et al.*, 1992). Seulement quelques conditions représentatives de synthèse sont alors mentionnées. Ce n'est que récemment que Khodabakhshi *et al.* (2011) ont proposé une campagne exhaustive de caractérisation de la cinétique de synthèse en conditions isothermes et anisothermes. Leur système réactif était toutefois destiné à l'impression 3D et comportait des concentrations de catalyseurs élevées pour obtenir une réaction extrêmement rapide. Très peu de données DSC sont donc disponibles dans la littérature sur des systèmes PA6 dédiée à la fabrication de composites.

Plusieurs modèles de synthèse ont été formulés dans la littérature pour décrire la synthèse du PA6. Les premiers modèles mécanistiques (Reimschuessel, 1969) ont été développés dans les années 60, basés sur le schéma réactionnel de polymérisation (étapes d'initiation et de propagation, réactions secondaires de dégradation du catalyseur, ramification, etc). Ils ont progressivement fait place aux modèles globaux semi-empiriques couplant la polymérisation et la cristallisation. Les travaux de Malkin *et al.* (1984) ont été les premiers à décrire spécifiquement la polymérisation du PA6 anionique, sa cristallisation associée et le couplage des deux phénomènes. La version modifiée par Camargo *et al.* (1983) consiste à prendre en compte une dépendance d'ordre n de la polymérisation et reste à ce jour la référence. Elle a été reprise par de nombreux auteurs par la suite (Davé *et al.*, 1997a ; Kim *et al.*, 1995 ; Lee et Kim, 1988 ; Lin *et al.*, 1985 ; Teuwen, 2011) bien que plusieurs améliorations aient été proposées dans la littérature : modification du modèle de polymérisation par Lin *et al.* (1985), utilisation du modèle de Kamal-Sourour par Teuwen (2011) et Russo *et al.* (2013), modification du modèle de cristallisation (Kim *et al.*, 1995 ; Lee et Kim, 1988).

La présente étude propose une analyse détaillée de la synthèse du PA6 en conditions isothermes par calorimétrie différentielle pour un mélange destiné aux applications composites. Grâce à des essais complémentaires de DSC, WAXS et ATG, une interprétation des phénomènes cinétiques est proposée pour chaque température de palier. Une modélisation de la cinétique de synthèse couplant la polymérisation à la cristallisation est alors développée et confrontée à d'autres modèles de la littérature. Un diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

est établi sur la base du modèle proposé, faisant apparaître les cinétiques de polymérisation et de cristallisation.

2. Étude expérimentale de la synthèse

2.1. Matériaux de l'étude

Les produits utilisés ont été fournis par Brüggemann Chemical (Germany) : le monomère ϵ -caprolactame (ϵ -CL) AP-NYLON®, le catalyseur bromure de magnésium de caprolactame (MgBrCL) Nyrin C1® (1,4 mol/kg de ϵ -CL) et l'activateur bifonctionnel hexaméthylène-1,6-dicarbamoylecaprolactame (HDCL) Brüggolen C20P® (2,0 mol/kg de ϵ -CL). Tous les produits ont préalablement été séchés une nuit entière à 35°C sous vide avant d'être mélangés. Toutes les manipulations ultérieures ont ensuite été réalisées sous atmosphère inerte afin de les préserver de l'humidité.

Le mélange réactif utilisé contient un ratio MgBrCL/HDCL de 0,79/1,10 mol.% de ϵ -CL. Pour la préparation du mélange, les produits ont été chauffés sous agitation entre leur température de fusion et la température d'évaporation du monomère, jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le batch a ensuite été trempé à l'azote liquide afin d'inhiber le démarrage de la réaction.

2.2. Synthèses isothermes en DSC

Les synthèses isothermes ont été réalisées avec quelques milligrammes de mélange réactif à différentes températures d'isotherme T_{iso} situées entre 130 et 200°C (tous les 10 °C). Les cycles thermiques se composaient d'une phase de chauffage à une consigne de 300°C/min jusqu'à T_{iso} suivi d'une phase isotherme maintenue jusqu'à la fin de la réaction qui est identifiable grâce à la stabilisation du signal DSC aux temps longs. En utilisant cette fin de signal comme ligne de base, le flux thermique relatif à la synthèse a pu être déterminé. Le temps de stabilisation de la température et du signal DSC altère néanmoins le début de la courbe de synthèse, ce qui explique l'absence de flux de chaleur aux premiers instants de la réaction à haute température (figure 1).

La figure 1 présente l'ensemble des courbes de synthèse obtenues entre 130 et 200°C. L'allure des courbes change dans la gamme de températures testée. La synthèse à 200°C conduit à un seul pic exothermique, alors que celles à 180 et 190°C présentent deux pics distincts. Entre 150 et 170°C la réaction est caractérisée par un pic dissymétrique avec un épaulement. Enfin, les courbes à 130 et 140°C présentent un double pic dont le premier maximum apparaît tôt dans la réaction.

Ces pics exothermiques correspondent à la polymérisation et à la cristallisation du PA6. La polymérisation est nécessairement le premier mécanisme puisque le monomère ne peut pas cristalliser dans cette gamme de températures. Sur les courbes à 180 et 190°C, qui font apparaître deux phénomènes successifs, le premier maximum correspond à la polymérisation et le second à la cristallisation. La

séparation de ces deux phénomènes est due à la cinétique lente de cristallisation à haute température résultant du faible niveau de surfusion.

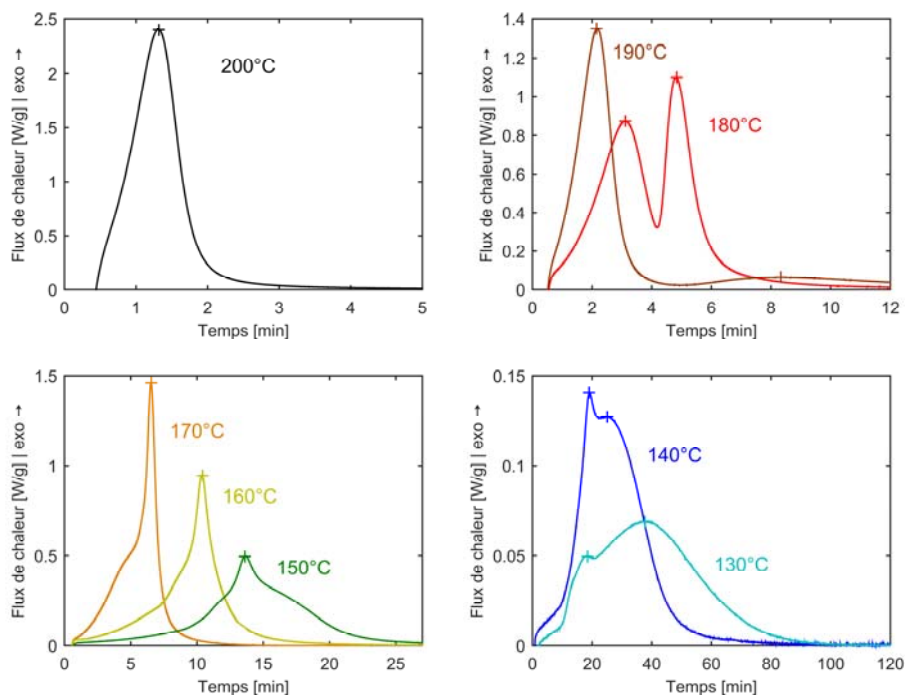


Figure 1. Thermogrammes DSC obtenus lors de la synthèse isotherme du PA6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame

À l'issue du palier isotherme, les échantillons ont été refroidis à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de T_{iso} à 0°C puis chauffés à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 270°C . Les résultats représentatifs de l'étape de refroidissement sont présentés figure 2a pour trois températures. La figure 2b montre la courbe de fusion du PA6 obtenue après une synthèse à $T_{iso} = 150^{\circ}\text{C}$. Cette dernière montre un pic endothermique net de fusion autour de $215\text{-}220^{\circ}\text{C}$ et est représentative de toutes les températures de synthèse à l'exception de $T_{iso} = 200^{\circ}\text{C}$.

Même si tous les échantillons présentent une fusion pendant la dernière rampe de chauffe, la figure 2a révèle que la structure cristalline n'a pas forcément été formée pendant le palier isotherme. En particulier à 200°C , un pic net de cristallisation avec une ligne de base distincte à haute température est observé et démontre que la cristallisation du PA6 a eu lieu durant le refroidissement. Le pic unique de synthèse obtenu lors du palier isotherme correspond donc à la polymérisation seule du système réactif.

Concernant la synthèse à 190°C, un petit pic de cristallisation apparaît dès le début du refroidissement. Cette cristallisation est toutefois partielle puisque lors du palier isotherme deux pics distincts sont observés, dont le 2^e correspond à la cristallisation en condition isotherme. La cristallisation obtenue au refroidissement complète donc la structure cristalline partiellement formée lors du palier.

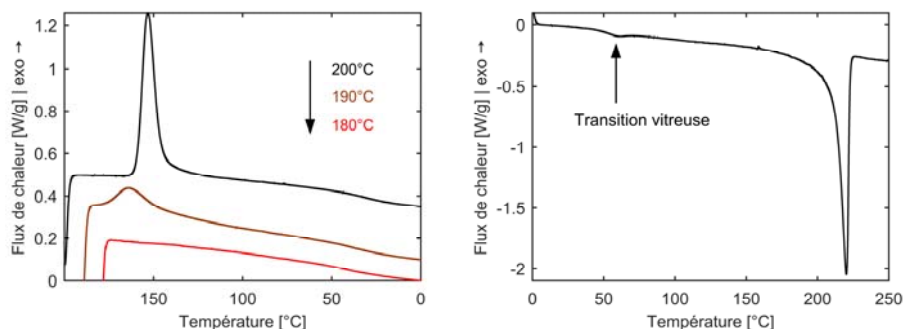


Figure 2. Thermogrammes DSC des étapes de refroidissement (a) et de chauffage (b) successives à la synthèse isotherme du PA6

Pour les températures entre 130 et 180°C, aucun pic exothermique n'est observé durant la phase de refroidissement, ce qui indique une cristallisation complète lors de la synthèse isotherme. Les courbes de synthèse obtenues entre 130 et 170°C correspondent donc à la formation en simultanée des cristaux de PA6 pendant la polymérisation des chaînes.

Dans la gamme de température de synthèse testée, la polymérisation et la cristallisation présentent des comportements thermodépendants inversés. En effet, la diminution de la température de synthèse ralentit la polymérisation tandis qu'elle accélère la cristallisation en raison de l'augmentation du degré de surfusion. Puisque la polymérisation est nécessaire à la cristallisation, la polymérisation contrôle la cinétique globale de synthèse et notamment le temps de synthèse lorsque les deux phénomènes sont couplés, *i.e.* entre 130 et 170°C.

Ainsi, la polymérisation correspond nécessairement au second pic sur les courbes à 130 et 140°C même si celui-ci n'est pas uniquement lié à la polymérisation puisque les chaînes en cours de croissance cristallisent simultanément. Les épaulements sur les courbes obtenues entre 150 et 170°C indiquent alors une inversion des temps de manifestation des deux phénomènes.

Le premier pic précoce observé à 130 et 140°C ne peut être induit que par la cristallisation en raison d'effets couplés des deux phénomènes. Il traduit une cinétique particulière au début de la réaction. Son origine est probablement liée à plusieurs facteurs, parmi lesquels la diffusion des chaînes dans le milieu réactionnel (séparation monomère-polymère) ou l'incapacité des oligomères de former des germes stables de taille supérieure à la taille critique.

Tableau 1. Enthalpie totale de réaction Q_{tot} et degrés de conversion obtenus en conditions isothermes

T_{iso} [°C]	Q_{tot} [J/g]	ΔH_m [J/g]	T_m [°C]	X_p^∞ [wt.%]
130	196,3 ± 11,1	95,7	217,9	91,8 ± 0,1
140	205,6 ± 14,5	100,0	218,9	93,8 ± 0,6
150	219,8 ± 3,3	100,6	220,2	94,3 ± 1,2
160	211,9 ± 1,8	93,0	218,5	94,8 ± 0,5
170	198,4 ± 8,3	81,0	215,2	94,9 ± 1,1
180	194,7 ± 6,3	72,8	215,6	96,7 ± 0,1
190	142,3 ± 10,1	-	214,7	95,8 ± 0,6
200	121,7 ± 4,5	-	202,2	94,6 ± 0,7

Les chaleurs totales de réaction Q_{tot} , qui incluent les contributions de polymérisation et de cristallisation, sont regroupées dans le tableau 1. La plus basse enthalpie est obtenue à $T_{iso} = 200^\circ\text{C}$ puisque seule la polymérisation se produit. Cette valeur est proche de l'enthalpie de polymérisation totale rapportée dans la littérature comprise entre 129,8 et 147,0 J/g (Bolgov *et al.*, 1981 ; Bukac *et al.*, 1964 ; Wichterle *et al.*, 1964). À plus basse température, la cristallisation augmente significativement les valeurs atteintes, avec un maximum à 150 °C. La plus grande variabilité obtenue sur les essais à 130 et 140°C permet toutefois de considérer que la réaction conduit à un niveau d'énergie dégagée du même ordre pour une température inférieure à 150°C.

2.3. Caractérisation du PA6 synthétisé

Afin de caractériser le polymère synthétisé en DSC, le degré de polymérisation X_p^∞ a été mesuré par ATG à partir de la masse de monomère ϵ -CL résiduel dans le mélange. Les résultats présentés dans le tableau 1 indiquent un degré de polymérisation massique compris entre 91,9 et 96,8 wt.%, ce qui démontre un très bon rendement de polymérisation quelle que soit la température appliquée.

Les enthalpies de fusion ΔH_m caractérisant le taux de cristallinité sont également regroupées dans le tableau 1. Seules les valeurs de ΔH_m des échantillons cristallisés durant le palier isotherme sont toutefois présentées, soit de 130 à 180°C, puisque la cristallisation se produit durant le refroidissement pour les températures de synthèse plus élevées. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la cristallinité lorsque la température de synthèse est abaissée de 180°C à 160°C. Le taux de cristallinité obtenu est alors relativement stable, avec un maximum à 150°C.

L'architecture des chaînes, les masses molaires et leurs distributions sont connus pour influencer la cristallinité d'un polymère. Néanmoins, à basse température la cristallisation s'effectue pendant la création des chaînes et cette variation est donc nécessairement due au couplage des phénomènes durant la synthèse et à la diminution du degré de surfusion avec l'augmentation de la température de synthèse. Par ailleurs, les échantillons ont également été analysés par diffraction RX (WAXS) afin de caractériser la structure cristalline formée. Deux pics principaux à $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 24^\circ$ sont observés et correspondent aux plans de diffraction de la structure cristalline stable de type α (Illers, 1978). Cette phase est généralement en lien avec la formation de sphérolites favorisant l'obtention de propriétés mécaniques élevées.

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

Afin de comparer le processus de cristallisation durant la synthèse à celui se produisant à partir de l'état fondu, la cinétique de cristallisation isotherme d'un échantillon synthétisé à T_{iso} 150°C a été caractérisée par DSC à partir de l'état fondu. Pour cela, l'échantillon a préalablement été chauffé au-dessus de la température d'équilibre thermodynamique T_m^0 du cristal de PA6, c'est-à-dire à $T_m^0 = 260^\circ\text{C}$ (Illers et Haberkorn, 1971), puis refroidit à $-150^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à différentes températures d'isotherme comprises entre 180 et 190°C (tous les 2°C). Le palier isotherme a été maintenu jusqu'à l'obtention d'une cristallisation complète, puis l'échantillon a été refroidit rapidement jusqu'à 0°C. La figure 3a montre les courbes de cristallisation obtenues pour chaque température. La cristallisation est caractérisée par des pics dissymétriques et ralentit lorsque le degré de surfusion diminue. Cette dissymétrie des pics résulte du ralentissement cinétique en fin de cristallisation qui est associé à un processus de cristallisation secondaire (Aharoni, 1997).

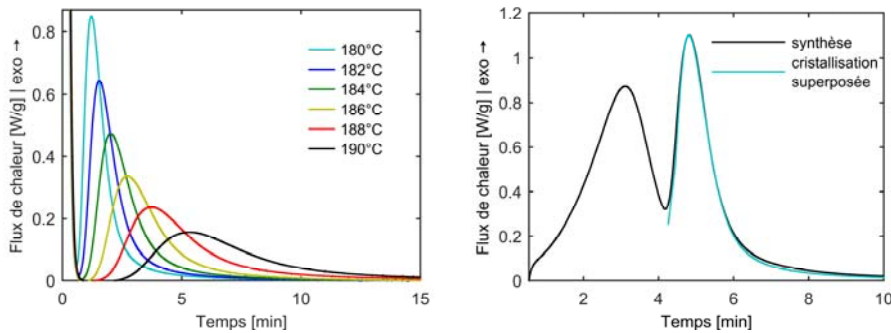


Figure 3. Cristallisation à partir de l'état fondu en DSC (a) paliers isothermes, (b) superposition avec la synthèse à 180°C

La figure 3b présente la superposition de la courbe de cristallisation depuis l'état fondu à 180°C avec le second pic de la courbe de synthèse à cette même température. La correspondance des deux courbes indique que lorsque durant la synthèse, la cristallisation se produit séparément de la polymérisation, sa cinétique est similaire à celle obtenue à partir de l'état fondu. Ce même constat a été réalisé pour la synthèse à 190°C.

L'analyse des courbes DSC a permis de constater que lorsque les phénomènes sont couplés, la cinétique de cristallisation est fortement dépendante de la disponibilité des chaînes dès que celles-ci ont atteint une longueur suffisante ou que la concentration dans le milieu est suffisamment élevée pour pouvoir former des germes stables. Plus la température de synthèse appliquée est élevée et plus la polymérisation est avancée lorsque la cristallisation se produit (découplage). La cinétique de cristallisation tend alors vers celle observée à l'état fondu.

3. Modélisation du couplage polymérisation/cristallisation

3.1. Définition de la cinétique de réaction

Modéliser la réaction de synthèse du PA6 revient à modéliser l'évolution de la chaleur dégagée par les deux processus exothermiques de polymérisation et de cristallisation à chaque instant de la réaction. Cette chaleur est exprimée par le produit de l'énergie totale de synthèse Q_{tot} et du degré de transformation γ . Ce dernier intègre les contributions de polymérisation et de cristallisation, et est déterminé expérimentalement à partir du flux de chaleur obtenu par DSC d'après l'équation 1. Sa dérivée $\dot{\gamma}$ correspond à la cinétique globale de synthèse.

$$\gamma(t) = \frac{q(t)}{Q_{tot}(T)} = \frac{\int_0^t \frac{d}{d\tau} H(\tau) d\tau}{\int_0^\infty \frac{d}{d\tau} H(\tau) d\tau} \quad (1)$$

L'énergie de réaction Q_{tot} correspond à la somme des enthalpies de polymérisation ΔH_p^∞ et de cristallisation ΔH_c^∞ [J.g⁻¹] générées durant la réaction. L'enthalpie de polymérisation ΔH_p^∞ peut être exprimée à partir du degré de conversion X_p^∞ mesuré par ATG et de l'enthalpie théorique de polymérisation totale $\Delta H_p^{100\%}$ (taux de conversion de 100 wt.%). Cette dernière a pu être déterminée grâce aux courbes de synthèse ne faisant apparaître que la polymérisation (T_{iso} 200°C) ou présentant une cristallisation complètement découplée (T_{iso} 190°C). Une valeur de $\Delta H_p^{100\%}$ de $123,5 \pm 4,1$ J.g⁻¹ a ainsi été obtenue. Le degré de conversion étant stable quelle que soit la température (cf. tableau 1), une valeur de ΔH_p^∞ constante a été utilisée dans l'équation 1. Elle a été fixée à 117 J.g⁻¹ en considérant un taux de conversion moyen X_p^∞ de $94,7 \pm 1,5$ wt.%.

L'enthalpie de cristallisation ΔH_c^∞ a quant à elle, été déterminée expérimentalement grâce au pic de fusion de la phase cristalline formée à l'issue de la réaction (ΔH_m dans le tableau 1). Son évolution avec la température de synthèse a été modélisée par une relation polynomiale d'ordre 2.

La polymérisation et la cristallisation prises individuellement peuvent être exprimées par leur cinétique propre sans interaction de l'autre phénomène. Modéliser la réaction de synthèse du PA6 revient alors à exprimer le degré de conversion α et le degré de cristallisation relatif β puis à identifier le couplage entre les deux phénomènes.

3.2. Modélisation de la polymérisation

Le modèle de polymérisation proposé par Malkin, modifié par Camargo *et al.* (1983) est le plus couramment utilisé pour décrire la polymérisation du PA6. La cinétique de polymérisation $\dot{\alpha}$ se présente sous la forme différentielle de l'équation 2 dans laquelle A_0 [s^{-1}] est une constante représentative du nombre de collisions entre molécules, B_0 [-] est un facteur autocatalytique, n_p [-] correspond à l'ordre de la réaction et E_a [$J.mol^{-1}$] désigne l'énergie d'activation de la réaction de polymérisation.

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

Entre 190 et 200°C, la polymérisation et la cristallisation sont découplées, ce qui permet de distinguer la polymérisation du reste de la réaction. L'évaluation des quatre paramètres du modèle de Malkin-Camargo peut donc se faire sur les courbes de synthèse obtenues à ces températures par optimisation. La figure 4 compare la cinétique de polymérisation $\dot{\alpha}$ déterminée expérimentalement à celle prédite par le modèle pour ces hautes températures. Le bon accord entre les courbes expérimentales et numériques démontre la pertinence de ce modèle pour la modélisation de la cinétique de polymérisation.

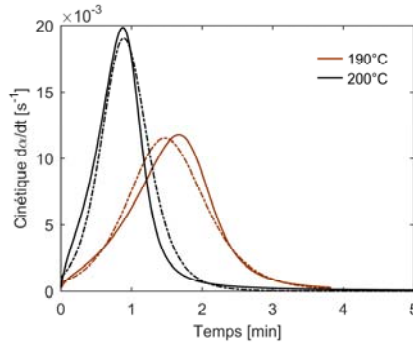


Figure 4. Comparaison de la simulation (pointillés) du modèle de polymérisation Malkin-Camargo (eq. 2) avec les données expérimentales (trait plein) à 190 et 200°C

3.3. Modélisation de la cristallisation depuis l'état fondu

Parmi les différents modèles de la littérature, le modèle de Nakamura et le modèle de Malkin ont été évalués. Le modèle de Nakamura (Nakamura *et al.*, 1972 ; Nakamura *et al.*, 1973) (eq. 3), qui est classiquement utilisé pour simuler la cristallisation des polymères fondus, permet de modéliser les cinétiques isothermes et anisothermes grâce à un modèle unique. Dans l'équation 3, K [s^{-n}] représente la constante de vitesse et n [-] correspond à la constante d'Avrami relative à la nature de la germination et à la géométrie des entités cristallines formées.

$$\beta(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K(T(\theta))d\theta\right)^n\right) \quad (3)$$

Bien que moins utilisé dans le cas des polymères fondus, le modèle de Malkin (1984) (eq. 4) a été régulièrement utilisé dans la littérature pour décrire la cristallisation pendant la synthèse du PA6. Dans l'équation 4, K [s^{-1}] représente la constante de vitesse et C_0 [-] est un facteur caractérisant l'autocatalyse de la cristallisation (analogue à B_0 du modèle de polymérisation eq. 2).

$$\frac{d\beta}{dt} = K(T)(1 - \beta)(1 + C_0\beta) \quad (4)$$

Dans chacun des modèles de Nakamura et de Malkin, la thermodépendance de K a été décrite grâce à la relation d'Hoffman-Lauritzen en supposant une germination instantanée (Hoffman, 1976) (eq. 5). Cette loi permet de rendre compte des effets de diffusion et de nucléation lorsque la température est proche respectivement de la température de transition vitreuse et de la température d'équilibre thermodynamique du cristal de PA6. Dans l'équation 5, U^* désigne l'énergie d'activation des mouvements macromoléculaires à l'état fondu qui est fixée à 6300 J/mol d'après la littérature (Hoffman, 1976), la température T_∞ ($T_g - 30$ K) et la température d'équilibre thermodynamique T_m^0 sont respectivement prises égales à 293 K, et 533 K, et le facteur correctif f proposé par Hoffman pour les cas de forte surfusion est donné par la relation $f = 2T/(T_m^0 + T)$.

$$K(T) = K_0 \times \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T \times f}\right) \quad (5)$$

Cette thermodépendance permet de rendre compte de l'effet de la température sur la plage complète de cristallisation possible. L'équation 5 est notamment conforme aux vitesses de croissances observées sur le PA6 par Magill () et à l'évolution du demi-temps de cristallisation obtenue par DSC flash (Kolesov *et al.*, 2011 ; Schick et Mathot, 2016), avec une cinétique maximale autour de 140°C.

Le temps d'initiation de la cristallisation $t_{c,0}$ [s] a quant à lui été modélisé par une loi d'Arrhénius avec une thermodépendance liée à la température d'équilibre thermodynamique du cristal PA6 (eq. 6). Ce temps d'initiation permet de rendre compte du temps nécessaire à la nucléation des germes initiant la cristallisation.

$$t_{c,0} = A_t \exp\left(\frac{E_t}{R(T_m^0 - T)}\right) \quad (6)$$

L'étude de la cristallisation depuis l'état fondu d'un PA6 synthétisé ayant montré que les cinétiques étaient similaires à celles obtenues en synthèse à 180 et 190°C, il a été supposé dans un premier temps que la cristallisation se produisait de façon identique durant la synthèse et depuis l'état fondu. Les paramètres du modèle de cristallisation (équations 3 à 6) ont ainsi été identifiés sur la base des résultats expérimentaux obtenus depuis l'état fondu entre 180 et 190°C.

La figure 5 compare l'évolution du degré de cristallinité β expérimental à celui issu de la modélisation de Nakamura (eq. 3) et de Malkin (eq. 4). La comparaison montre que le modèle de Nakamura représente mieux l'évolution de la cristallisation dans les premiers stades de la transformation que le modèle de Malkin. Ils divergent cependant des résultats expérimentaux sur la fin de la cristallisation. Ces écarts sont liés à l'existence d'une cristallisation secondaire qui n'est pas retranscrite par ces modèles.

L'identification des paramètres identifiés sur les courbes expérimentales entre 180°C et 190°C pour modéliser les réactions de synthèses entre 130°C et 200°C constitue une hypothèse forte. Il s'agit en effet d'une large extrapolation du modèle de cristallisation. Et dans la mesure où cette approximation représente une source d'incertitude supérieure à celle induite par la cristallisation secondaire, il a été décidé de limiter la complexité du modèle de cristallisation à la formulation de Nakamura.

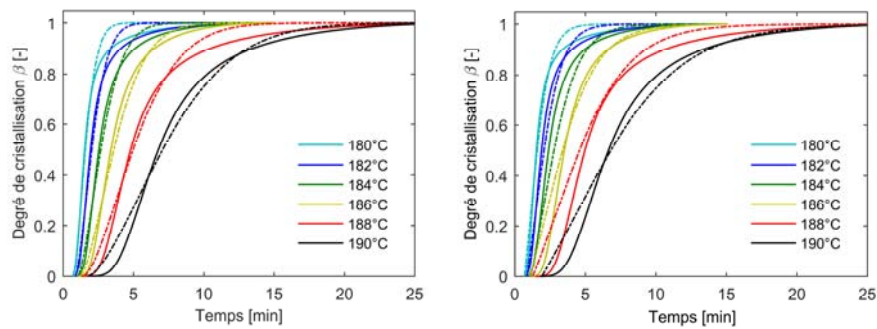


Figure 5. Cristallisation à partir de l'état fondu, données expérimentales (trait plein) ; simulation (pointillés) du modèle de (a) Nakamura et (b) Malkin

3.4. Couplage de la polymérisation et de la cristallisation

Dans la littérature, le seul couplage proposé et utilisé pour la synthèse du PA6 réactif est celui de Malkin (Bolgov *et al.*, 1981). Celui-ci s'écrit sous forme adimensionnelle selon l'équation 7 grâce à l'introduction d'un coefficient de pondération w_p [-]. Ce coefficient est défini par le ratio de l'enthalpie de polymérisation sur la chaleur totale dégagée (compris entre 0 et 1). L'intégration de ce modèle conduit à la formulation de l'équation 8.

$$\frac{d\gamma}{dt} = w_p(T) \frac{d\alpha}{dt} + (1 - w_p(T)) \frac{d\beta}{dt} \alpha(t) \quad (7)$$

$$\gamma(t) = w_p(T) \alpha(t) + (1 - w_p(T)) \underbrace{\int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(\theta) d\theta}_{B(t)} \quad (8)$$

Ce couplage suppose que la polymérisation et la cristallisation démarrent ensemble dès le début et se produisent en simultanée. Cette formulation considère en effet que la phase polymérisée à chaque instant de la réaction contribue à la cristallisation en cours. De plus, elle suppose que la cristallisation n'influence pas la polymérisation, bien que cette possibilité ait été évoquée dans la littérature (Wichterle *et al.* 1961).

La figure 6 présente les résultats obtenus avec le couplage de Malkin, le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo et le modèle de cristallisation de Nakamura-Hoffman-Lauritzen. Il apparaît que la formulation du couplage empêche l'apparition de la cristallisation, qui est totalement inhibée à basse température et presque inexistante à 170°C.

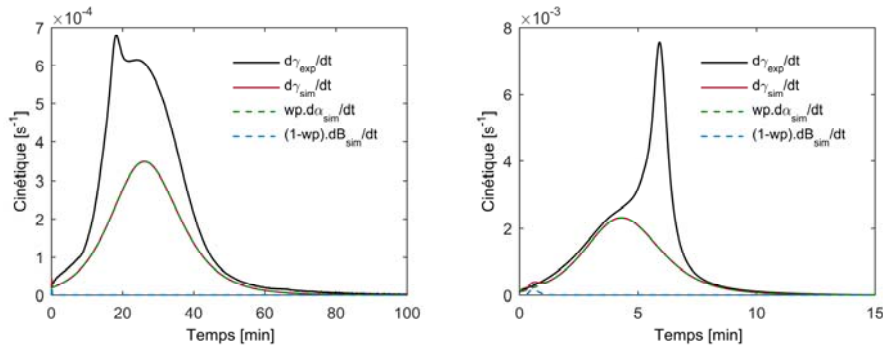


Figure 6. Simulation de la cinétique de synthèse avec le couplage (eq. 7), le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo (eq. 2) et le modèle de cristallisation Nakamura (eqs. 3, 5 et 6). (a) 140°C ; (b) 170°C

Cette absence de cristallisation découle directement de la formulation du terme B dans l'expression du couplage proposé par Malkin. En effet, ce terme B ne peut atteindre 1 que si les deux phénomènes sont parfaitement découplés, ce qui n'est le cas qu'au-delà de 190°C. À plus basse température, et plus particulièrement pour des températures de synthèse comprises entre 130 et 150°C, la cristallisation se produit en une dizaine de secondes alors que la polymérisation nécessite une à trois heures. Le résultat de la multiplication des deux composantes du terme B dans l'équation 8 est alors quasi nul et conduit à une réaction de synthèse uniquement décrite par la cinétique de polymérisation.

L'hypothèse d'une cristallisation initiée dès le début de la synthèse en même temps que la polymérisation est la raison de cette situation incohérente. A basse température, cela revient en effet à considérer que les chaînes polymérisées après la fin de la cristallisation ne peuvent plus cristalliser, alors que les conditions thermiques sont favorables à une organisation cristalline.

3.5. Proposition de couplage

Afin de lever l'incohérence induite par la formulation du couplage de Malkin, la forme proposée par Hillier pour la prise en compte du processus de cristallisation secondaire dans les polymères semi-cristallins a été adaptée à la réaction de synthèse du PA6 (Hillier, 1965) (eq. 9). Dans cette proposition de couplage, le terme B correspond au degré de cristallisation au temps t d'un élément qui a été polymérisé au temps θ . Ainsi, contrairement au modèle de Malkin (eq. 8), la formulation de ce couplage permet de considérer que la phase polymérisée à chaque incrément de temps suit sa propre cinétique de cristallisation avec son temps d'initiation et sa cinétique de croissance.

$$\gamma(t) = w_p(T)\alpha(t) - \overbrace{\left((1 - w_p(T)) \int_0^t \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}) d\theta \right)}^{B(t)}, \begin{cases} \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) > 0 \\ 0 \end{cases} \quad (9)$$

Les résultats obtenus avec le couplage proposé (eq. 9), le modèle de polymérisation Malkin-Camargo (eq. 2) et le modèle de cristallisation de Nakamura (eqs. 3, 5 et 6) sont présentés sur la figure 7 pour trois températures de synthèses (140, 170 et 190°C). La confrontation du modèle à la courbe expérimentale révèle que cette forme de couplage permet de prédire correctement la cinétique de cristallisation lorsque celle-ci est séparée de la polymérisation (au-dessus de 180°C). En revanche, les épaulements constatés entre 150 et 170°C et les pics précoces de cristallisation à 130 et 140°C ne sont pas retranscrits par cette équation. A basse température de synthèse, la cinétique de cristallisation à partir de l'état fondu (non couplée avec la polymérisation) est en effet plus rapide que celle de la polymérisation. Du fait de la formulation du couplage, la cinétique de cristallisation est donc gouvernée par l'avancement de la polymérisation ; les deux phénomènes ont alors des cinétiques similaires.

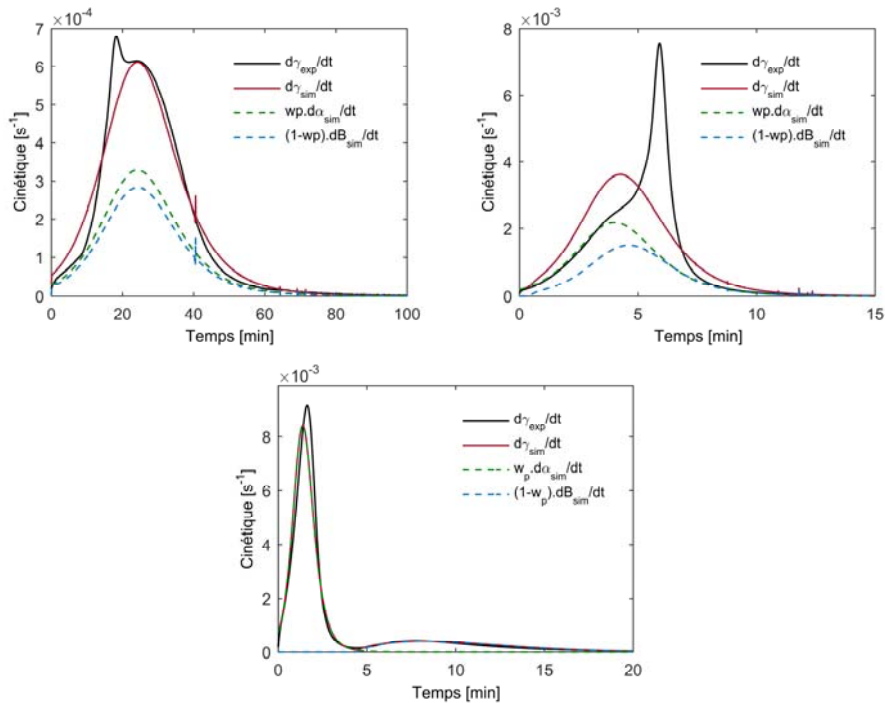


Figure 7. Simulation de la cinétique de synthèse avec le couplage (eq. 9), le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo (eq.2) et le modèle de cristallisation Nakamura (eqs. 3, 5 et 6). (a) 140°C ; (b) 170°C ; (c) 190°C

3.6. Facteur correctif

Le couplage de l'équation 9 avec le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo et le modèle de cristallisation de Nakamura retranscrit bien les courbes expérimentales à haute température, lorsque la polymérisation est plus rapide que la cristallisation et que les deux phénomènes sont globalement découplés. Cependant, cette formulation conduit à basse température à des cinétiques de cristallisation et de polymérisation comparables et ne prédit pas les pics de cristallisation qui apparaissent aux premiers stades de la réaction de synthèse à 130°C et 140°C et les épaulements entre 150 et 170°C. En effet, les pics et les épaulements observés semblent indiquer que la cristallisation démarre plus tard que ce que le couplage d'Hillier prédit mais qu'elle s'effectue alors de façon soudaine dans un premier temps avant de ralentir pour suivre la cinétique de polymérisation.

Pour expliquer cette divergence du modèle en début de la polymérisation, l'hypothèse d'une cristallisation identique à celle se produisant depuis l'état fondu peut être remise en cause, puisqu'ici les chaînes sont en cours de croissance. Des

études ont en effet montré que la longueur des chaînes affecte les différents mécanismes en jeu dans la cristallisation. La formation d'un germe de taille supérieur à la taille critique nécessiterait notamment une longueur minimale de chaîne (Okui *et al.*, 2007). De même, une longueur minimale conditionnerait la cristallisation par repliement (Hoffman 1964 ; Lindenmeyer, 1969). Cette longueur critique est d'autant plus grande que la température est proche de T_m^0 . De plus, lorsque la longueur de chaînes augmente, la vitesse de croissance diminue car la diffusion des chaînes est plus lente (Duplay *et al.*, 2000 ; Gahleitner *et al.*, 1995 ; Magill 1964 ; Umemoto et Okui, 2005 ; Van Antwerpen et Van Krevelen, 1972). En revanche, la combinaison de ces phénomènes sur la cinétique globale de cristallisation est encore mal comprise (Fatou *et al.*, 1990 ; Okui *et al.*, 2007), d'autant plus que dans le cas de la synthèse du PA6 à partir de l' ϵ -caprolactame, les chaînes en formation sont diluées dans un milieu réactionnel.

L'ensemble de ces phénomènes étant difficile à prendre en compte individuellement, un facteur correctif empirique de forme sigmoïdale (eq. 10) a été introduit dans le couplage pour corriger la cinétique de cristallisation (eq. 11). Il s'inspire de la formulation des facteurs de diffusion utilisée dans les modèles de réticulation des thermodurcissables (Fournier *et al.*, 1996) pour retranscrire la diffusion du monomère au sein d'un réseau densément réticulé (passage d'un régime de réticulation réactionnel à diffusionnel). Afin de retranscrire l'effet des masses molaires, ce facteur dépend du degré de conversion α et les paramètres C et D sont considérés thermodépendants.

$$f_d(\alpha, T) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(C(T)(\alpha - 1) + D(T))} \quad (10)$$

$$\gamma(t) = w_p(T)\alpha(t) - \begin{cases} (1 - w_p(T)) \int_0^t f_d(\alpha(\theta), T) \alpha(\theta) \frac{d}{d\theta} \beta(t - \theta - t_{c,0}) d\theta, & \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) > 0 \\ 0, & \text{si } (t - \theta - t_{c,0}) \leq 0 \end{cases} \quad (11)$$

La superposition de la cinétique prédite par le modèle avec les résultats expérimentaux à 140°C et 170°C sur la figure 8 démontre l'intérêt du facteur correctif. Il contribue à l'apparition d'un pic de cristallisation qui se superpose au pic plus étendu de cristallisation aux temps longs à 140°C. À 170°C, il permet de décaler le démarrage de la cristallisation, ce qui se traduit par un pic de cristallisation plus étroit. Au-delà de 180°C, le facteur correctif a peu d'effet puisque la formulation prédisait déjà correctement les phénomènes lorsqu'ils sont découplés. Il ne génère qu'un léger décalage temporel de la cristallisation sans réellement affecter la cinétique de ce phénomène.

Les paramètres C et D du facteur correctif ont été identifiés pour chaque température à partir des courbes de synthèse par optimisation. Ils conduisent aux courbes présentées sur la figure 9 pour les différentes températures d'isotherme. Le facteur correctif $f_d(\alpha, T)$ (figure 9a) atteint 1 dès les premiers stades de la réaction à basse température alors que cette transition nécessite un taux de polymérisation bien

plus important au-dessus de 160°C. Tracées en fonction du temps (figure 9b), les courbes de facteur correctif montrent toutefois que la transition de 0 à 1 se produit d'autant plus tôt au cours de la synthèse qu'une température élevée est appliquée.

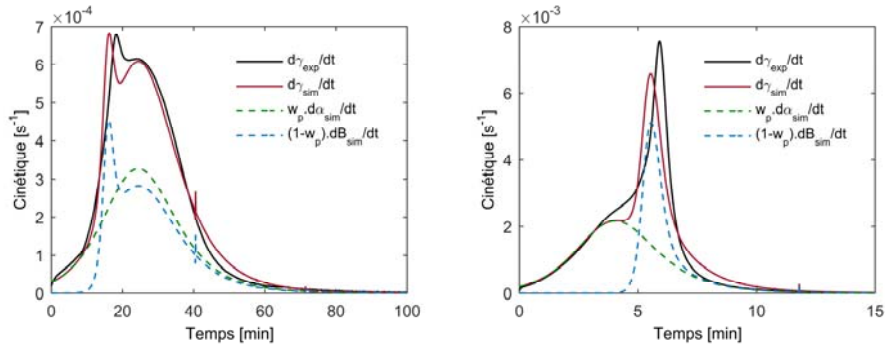


Figure 8. Simulation de la cinétique de synthèse avec le couplage (eq.11), le modèle de polymérisation de Malkin-Camargo (eq.2), le modèle de cristallisation Nakamura (eqs.3, 5 et 6) et le facteur correctif (eq. 10). (a) 140°C ; (b) 170°C

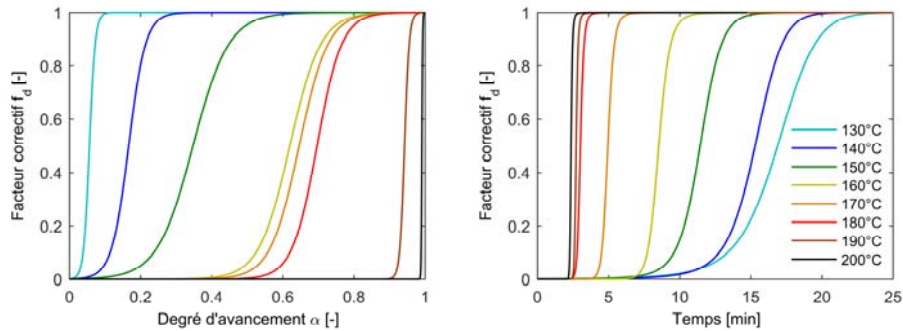


Figure 9. Forme du facteur correctif obtenu à chaque T_{iso} . (a) en fonction du degré d'avancement de la polymérisation, (b) en fonction du temps

3.7. Diagramme TTT

Grâce à la modélisation complète de la synthèse isotherme du PA6 réactif, le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) isotherme a été édité (figure 10). Ce diagramme représente les courbes d'iso-polymérisation et d'iso-cristallinité. Le très fort couplage existant pour les plus faibles températures de synthèse (130-150°C) entre les deux phénomènes apparaît distinctement, puisque la

cristallisation est bridée par l'avancement de la polymérisation. À plus haute température, les deux phénomènes se séparent progressivement (accélération de la polymérisation, ralentissement de la cristallisation), jusqu'à atteindre une température limite de 195°C au-delà de laquelle les chaînes nouvellement formées ne cristallisent pas.

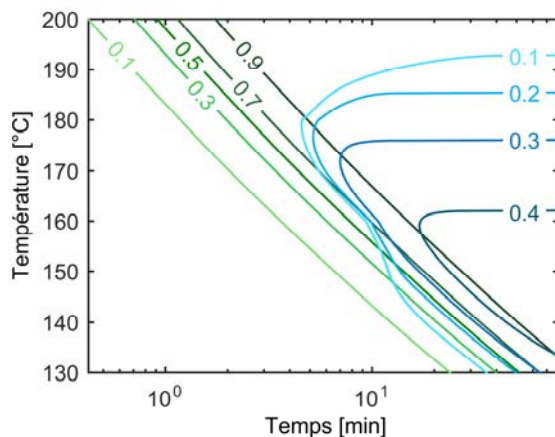


Figure 10. Diagramme TTT isotherme de la synthèse de PA6 à partir d' ϵ -caprolactame (degré de conversion X_p en vert, taux de cristallinité X_c en bleu)

4. Conclusion

L'analyse expérimentale de la synthèse du PA6 à partir de son monomère l' ϵ -caprolactame a été menée dans cette étude par DSC sur un mélange réactif compatible avec les applications composites. Cette technique a permis de caractériser la cinétique de réaction et notamment sa thermodépendance grâce à des essais isothermes. La DSC a également mis en évidence des phénomènes calorimétriques (pics, épaulement) relatifs à la polymérisation et à la cristallisation qui n'apparaissent pas lorsque cette réaction est caractérisée à l'aide d'un pot adiabatique. Les effets spécifiques à chacun des deux phénomènes ont ainsi pu être identifiés, ce qui a permis de mieux comprendre les mécanismes de couplage entre les deux processus cinétiques et de proposer un modèle cohérent avec la physico-chimie des phénomènes.

Contrairement aux modèles proposés dans la littérature qui considèrent que la cristallisation se produit en parallèle de la polymérisation, le modèle proposé considère que la phase polymérisée à chaque instant suit sa propre cinétique de cristallisation. Dans ce couplage, le modèle de cristallisation conventionnel de Nakamura est utilisé et un facteur correctif dépendant du degré de conversion et de la température permet de retranscrire le retard de la cristallisation aux premiers temps de la synthèse et les pics ou épaulements observés en dessous de 170°C.

De par sa formulation et les hypothèses de travail, ce modèle permet une identification par étape réduisant de ce fait l'incertitude générée par une optimisation globale de tous les paramètres. Les paramètres de polymérisation peuvent ainsi être identifiés grâce aux courbes de synthèse à haute température, car les phénomènes se produisent de façon découplés. La cristallisation est identifiée sur la base de courbes de cristallisation depuis l'état fondu d'un matériau polymérisé. Seuls les paramètres du facteur correctif nécessitent une identification par optimisation sur l'ensemble des courbes de synthèse.

En perspective, l'application de ce modèle aux cas anisothermes permettra d'affiner la formulation du facteur correctif et de clarifier les influences du degré de conversion, de la température et du temps sur la cinétique de cristallisation des chaînes dans le milieu réactionnel.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Brüggemann Chemical, Germany pour avoir gracieusement fourni les produits de cette réaction.

Bibliographie

- Aharoni S. M. (1997). *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. John Wiley & Sons, Inc.
- Bolgov S. A., Begishev V. P., Malkin A. Y. & Frolov V. G. (1981). Role of the functionality of activators during isothermal crystallization accompanying the activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 23, n°6, p. 1485–1492.
- Bukac Z., Cefelin P., Doslaková D. & Šebenda J. (1964). Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XVIII. Equilibrium between monomer and polymer. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 29, n°11, p. 2615-2625.
- Camargo R. E., Gonzalez V. M., Macosko C. W. & Tirrell M. (1983). Bulk polymerization kinetics by the adiabatic reactor method. *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 56, n°4, p. 774–783.
- Davé R. S., Udipi K., Kruse R. L. & Stebbins L. R. (1997). Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics. *Polymer*, vol. 38, n°4, p. 939–947.
- Davé R. S., Kruse R. L., Udipi K. & Williams D. E. (1997). Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer*, vol. 38, n°4, p. 949-954.
- Duplay C., Monasse B., Haudin J.-M. & Costa J.-L. (2000). Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight. *Journal of Materials Science*, vol. 35, n°24, p. 6093–6103.
- Fatou J. G., Marco C. & Mandelkern L. (1990). The crystallization kinetics of low-molecular-weight polyethylene fractions. *Polymer*, vol. 31, n°5, p.890–898.
- Fournier J., Williams G., Duch C. & Aldridge G. (1996). Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide-amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, vol. 29, n°22, p. 7097–7107.

- Gahleitner M., Bernreitner K., Neissl W., Paulik C. & Ratajski E. (1995). Influence of molecular structure on crystallization behaviour and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Testing*, vol. 14, n°2, p. 173–187.
- Hillier I. H. (1965). Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 3, n°9, p. 3067–3078.
- Hoffman J. D. (1964). Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: Bulk polymers. *Polymer Engineering & Science*, vol. 4, n°4, p. 315–362.
- Hoffman J. D. (1976). *Treatise on Solid State Chemistry*. Springer.
- Illers K.-H. & Haberkorn H. (1971). Schmelzverhalten, Struktur und Kristallinität von 6-Polyamid. *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 142, p. 31–67.
- Illers K.-H. (1978). Polymorphie, Kristallinität und Schmelzwärme von Poly(ϵ -caprolactam). *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 179, p. 497–507.
- Khodabakhshi K. (2011). *Anionic Polymerisation of caprolactam: an approach to optimising the polymerisation conditions to be used in a jetting process*, Thèse, Loughborough University.
- Kim K. J., Kim Y. Y., Yoon B. S. & Yoon K. J. (1995). Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 57, n°11, p. 1347–1358.
- Kolesov I., Mileva D., Androsch R. & Schick C. (2011). Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. *Polymer*, vol. 52, n°22, p. 5156–5165.
- Lee K. H. & Kim S. C. (1988). Reaction-induced crystallization kinetics during the anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, n°1, p. 13–19.
- Lin D. J., Ottino J. M. & Thomas E. L. (1985). A kinetic study of the activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, vol. 25, n°18, p. 1155–1163.
- Lindenmeyer P. H. (1969). Imperfections in polymer crystals. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 231, n°1, p. 593–605.
- Magill J. H. (1962). Crystallization kinetics study of nylon 6. *Polymer*, vol. 3, p. 655–664.
- Magill J. H. (1964). Crystallization of poly-(tetramethyl-p-silphenylene)-siloxane polymers. *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n°11, p. 3249–3259.
- Malkin A. Y., Beghishev V. P., Keapin I. A. & Andrianova Z. S. (1984). General treatment of polymer crystallization kinetics - Part 2. The kinetics of nonisothermal crystallization. *Polymer Engineering & Science*, vol. 24, n°18, p. 1402–1408.
- Nakamura K., Watanabe T., Katayama K. & Amano T. (1972). Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, n°5, p. 1077–1091.
- Nakamura K., Katayama K. & Amano T. (1973). Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 17, n°4, p. 1031–1041.

- Okui N., Umemoto S., Kawano R. & Mamun A. (2007). *Temperature and Molecular Weight Dependencies of Polymer Crystallization*. Springer Berlin Heidelberg, p. 391–425.
- Orange G., Bessard E., Bréard J., Bizet L., Bailleul J.-L., Binetruy C., Boisse P. & Gomina M. (2014). Development of composite parts with RTM process based on new high fluidity thermoplastic polymers. *Proceedings of FPCM-12*.
- Reimschuessel H. K. (1969). Kinetics of Hydrolytic Polymerization. *Ring-Opening Polymerization*. Marcel Dekker, p. 303–326.
- Russo S., Maniscalco S., Moretti P. & Ricco L. (2013). Fast-activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions: Comparison of different kinetic models. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 51, n°20, p. 4474–4480.
- Schick C. & Mathot V. (2016). *Fast Scanning Calorimetry*. Springer International Publishing.
- Teuwen J. J. E. (2011). *Thermoplastic composite wind turbine blades - Kinetics and processability*. Thèse, Technische Universiteit Delft.
- Umemoto S. & Okui N. (2005). Power law and scaling for molecular weight dependence of crystal growth rate in polymeric materials. *Polymer*, vol. 46, n°20, p. 8790–8795.
- Van Antwerpen F. & Van Krevelen D. W. (1972). Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 10, n°12, p. 2423–2435.
- Van Rijswijk K. (2007). *Thermoplastic composite wind turbine blades - Vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composites*. Thèse, Technische Universiteit Delft.
- Wichterle O., Sebenda J. & Kralicek J. (1961). The anionic polymerization of caprolactam. *Advances in Polymer Science*, vol. 2, n°4, p.578–595.
- Wichterle O., Tomka J. & Sebenda J. (1964). Alkalische Polymerisation des 6-Caprolactams XII. Über die Polymerisation von 6-Caprolactam und die Kristallisation des gebildeten Polymeren unter adiabatischen Bedingungen. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 29, n°3, p. 610–624.
- Wilfong D. L., Pommerening C. A. & Gardlund Z. G. (1992). Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6. *Polymer*, vol. 33, n°18, p. 3884–3888.