

Université du 8 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique



Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : **Construction mécanique**

Présenté par : **GASMI Bouthayna**

***Influence du vieillissement naturel et
artificiel sur les propriétés mécaniques
du polyamide PA 6-6***

Sous la Direction de :

Dr. BELBAH Ahmed

Année universitaire 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents

A mes frères et ma sœur

A tous

*Ma famille,
Mes amis et mes collègues*

Remerciements

*Premièrement je remercie **ALLAH** mon créateur.*

*Je remercie mon encadreur le docteur **BELBAH Ahmed** pour m'avoir encadré et fait confiance durant la réalisation de ce travail et pour son aide précieuse, sa patience et ses encouragements.*

*Je remercie le professeur **BEZZAZI Abderrezak** pour son aide dans la réalisation des essais.*

*Je remercie monsieur **GUENDOZ Abdallah** responsable du laboratoire sciences des matériaux de département de mécanique pour l'aide qu'il m'a apporté.*

Je remercie tous les enseignants, le personnel technique et administratif du département de Génie Mécanique de l'université de Guelma.

Je remercie tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Résumé

Le vieillissement est un phénomène lent et irréversible qui cause la dégradation du matériau. Les propriétés de polymère peuvent évoluer dans le temps en fonction des conditions d'utilisation en service, cette évolution est conséquence de la dégradation.

Une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et son influence sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du polymère conduit à prédire sa durée de vie.

Le vieillissement naturel du polymère est compliqué, il peut être causé par l'influence du rayonnement solaire ; des intempéries ; des milieux agressifs ou d'une combinaison de ces paramètres. Le vieillissement accéléré au laboratoire peut aider à étudier un seul ou plusieurs paramètres selon nos besoins.

Dans le présent travail, nous avons réalisé deux types de vieillissement du polyamide PA6-6. Le premier est naturel sous l'effet climatique, le second est artificiel où nous avons opté pour trois modes de vieillissement à savoir une radiation sous une lampe UV, sous gel à -18°C et à l'eau chaude à 90°C .

L'étude comparative de la résistance au choc menée sur le PA 6-6 vieilli et non vieilli montre un changement des propriétés mécaniques et morphologiques expliqué par la dégradation.

L'évolution des caractéristiques physicochimiques et mécaniques du PA 6-6 a été mise en évidence par DSC, TGA et FTIR.

Les mesures par spectroscopie infrarouge (FTIR), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), TGA et microscopie optique (MO) mettent en évidence des modifications de la structure physicochimique causées par le vieillissement peuvent entraîner la défaillance mécanique des polyamides PA 6-6.

Mots clés : PA 6-6, vieillissement, naturel, accéléré, dégradation, UV, DSC, TGA, FTIR.

Abstract

Aging is a slow and irreversible phenomenon which causes the degradation of the material. Polymer properties may change over time depending on the conditions of use in service.

A better knowledge of the phenomena involved in aging and its influence on the physicochemical and mechanical properties of Polymer leads to predicting its lifespan.

The natural aging of the polymer is complicated, it can be caused by the influence of solar radiation ; inclement water ; aggressive environments or a combination of these. Accelerated aging in the laboratory can help to study one or more parameters depending on our needs.

In the present work, we have performed two types of aging of PA 6.6. The first is natural under the climatic effect, the second is artificial when we have opted for three modes of aging, namely radiation under a UV lamp, under gel at -18°C and in hot water at 90°C .

The comparative impact resistance study was conducted on aged and unaged PA 6-6 showing a change in mechanical and morphological properties explained by degradation. The evolution of the physicochemical and mechanical characteristics of PA 6-6 has been demonstrated by DSC, TGA and FTIR.

Measurements by infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), TGA and optical microscopy (OM) show changes in the physicochemical structure caused by aging can lead to the mechanical failure of PA-66 polyamides.

Key words: PA 6-6, aging, natural, accelerated, degradation, UV, DSC, TGA, FTIR

ملخص

الشيخوخة هي ظاهرة بطيئة غير رجعية تؤدي إلى تدهور المواد. قد تتغير خصائص البوليمر بمرور الوقت حسب ظروف الاستخدام في الخدمة.

تؤدي المعرفة الأفضل بالظواهر المرتبطة بالشيخوخة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية لبوليمر إلى التنبؤ بعمرها.

الشيخوخة الطبيعية لبوليمر معقدة، ويمكن أن تكون ناجمة عن تأثير الإشعاع الشمسي؛ سوء الأحوال الجوية؛ بيئات عدوانية أو مزيج من كل هذا. يمكن أن تساعد الشيخوخة المتسارعة في المختبر في دراسة معلمة واحدة أو أكثر حسب احتياجاتنا. في العمل الحالي، أجرينا نوعين من الشيخوخة على البوليمر. الأول طبيعي تحت تأثير المناخ، والثاني اصطناعي أين اخترنا ثلاثة أنماط من الشيخوخة، وهي الإشعاع تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية، وتحت الهلام عند -18 درجة مئوية وفي الماء الساخن عند 90 درجة مئوية.

أجريت دراسة المقارنة لمقاومة التأثير على PA 6-6 المتعرض للشيخوخة و الغير المتعرض لها والتي أظهرت تغيرًا في الخواص الميكانيكية والمورفولوجية التي يفسرها التدهور. تم توضيح تطور الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية لـ PA 6-6 بواسطة DSC و TGA و FTIR.

تُظهر القياسات بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR، والمسعر التفاضلي DSC، و TGA والفحص المجهرى البصري MO تغيرات في البنية الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن الشيخوخة يمكن أن تؤدي إلى فشل ميكانيكي لمتعدد الأميدات PA 6-6.

الكلمات المفتاحية: PA 6-6، الشيخوخة، طبيعية، متسارعة، تدهور، UV، DSC، TGA، FTIR

Nomenclature

PA : Polyamide

PA 6-6 : Polyamide 66 ou Nylon 66.

UV : Rayonnement Ultraviolet.

K : Résilience (j/cm^2).

T : Température.

°C : Degré celcius.

PVC : polychlorure de vinyle.

DSC : calorimétrie différentielle à balayage. (Differential Scanning Calorimetry)

FTIR : infra rouge à transformée de Fourier. (Fourier Transform Infra Red spectroscopy)

Xc : Taux de cristallinité (%).

Tg : Température de transition vitreuse.

Tf : Température de fusion.

TGA : Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis)

MO : Microscope optique

ΔH_f : Enthalpie de fusion.

ΔH_f^* : Enthalpie de fusion de polymère 100% cristallin.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1 Introduction.....	02
-----------------------	----

I.2 Définitions.....	02
----------------------	----

I.3 La polymérisation.....	03
----------------------------	----

I.4 Types des polymères.....	03
------------------------------	----

a) Les homopolymères.....	03
---------------------------	----

b) Les copolymères.....	04
-------------------------	----

I.5 Structure des polymères (macromolécules)	04
--	----

a. Polymères linéaire.....	04
----------------------------	----

b. Polymères ramifiés.....	04
----------------------------	----

c. Polymères réticulés (tridimensionnels).....	05
--	----

I.6 Classification des polymères.....	05
---------------------------------------	----

I.6.1 Point de vue d'origine.....	05
-----------------------------------	----

a) Polymères naturels (Bio polymères)	05
---	----

b) Polymères artificiels.....	05
-------------------------------	----

c) Polymères de synthèse.....	05
-------------------------------	----

I.6.2 Point de vue de la structure physique.....	06
--	----

a) Les amorphes.....	06
----------------------	----

b) Les semi-cristallins.....	06
------------------------------	----

I.6.3 Point de vue thermomécanique	07
--	----

1) Les thermoplastiques.....	07
------------------------------	----

2) Les thermodurcissables.....	08
3) Les élastomères.....	08
I.7 Les propriétés des polymères.....	09
I.7.1 Propriétés physiques.....	09
I.7.2 Propriétés thermiques.....	09
I.7.3 Propriétés mécaniques.....	09
I.8 Procédés de mise en forme des polymères.....	10
1) Extrusion.....	10
2) Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage)	11
3) Injection.....	11
4) Soufflage de corps creux.....	12
I.9 Les charges.....	13
a) Les plastifiants.....	13
b) Les stabilisants.....	13
d) Les lubrifiants.....	13
e) Les colorants et pigments.....	13
f) Les retardateurs de flamme ou ignifugeants.....	13
g) Les agents antistatiques.....	14
I.10 Les polyamides.....	14
I.10.1 Définition	14
I.10.2 Les principales caractéristiques des polyamides.....	15
I.10.3. Les principales applications des polyamides.....	15

Chapitre II : le vieillissement des polymères

II.1 Introduction.....	17
II.2 Définitions	17
II.3 Les types de vieillissements	18
1) Vieillissement physique.....	18

2) Le vieillissement chimique	19
3) Vieillissement hydrique	20
4) Vieillissement thermique des polymères	20
II.4 Tests de vieillissement.....	20
1) Vieillissement naturel.....	20
2) Vieillissement artificiel.....	21
II.5 État de l'art.....	22

Chapitre III : Matériau et Techniques expérimentales

III.1 Introduction.....	28
III.2 Matériels utilisés.....	28
III.2.1 Matériaux utilisé.....	28
III.3 Protocole de vieillissement	31
III.3.1 Appareillage pour vieillissement.....	31
1) Lampe UV.....	31
2) Caractéristique des lampes UV.....	31
III.4 Caractérisations mécaniques.....	32
III.4.1 La résilience.....	32
III.4.1.1. Essai de résilience.....	32
1) Machine d'essai de résilience	32
2) Principe de l'essai de résilience.....	32
III.5 Caractérisations physiques.....	33
III.5.1 Calorimétrie à balayage différentielle (DSC).....	33
III.5.1.1 Les différentes applications de technique de l'analyse DSC.....	34
III.5.2 Analyse thermique gravimétrique (ATG)	34
III.5.2.1 Définition.....	34
III.5.2.2 Applications de la TGA dans le domaine des plastiques.....	35
III.5.3 La spectroscopie infrarouge FTIR.....	36

III.5.3.1 Définition.....	36
III.5.3.2 Application.....	36
III.5.3.3 Principe de fonctionnement.....	36

Chapitre IV : Essais et résultats.

IV.1 Norme des éprouvettes de polyamide (PA 66)	38
IV.2 Introduction.....	38
IV.3 Conditions de vieillissement.....	39
IV.3.1 vieillissement naturel	40
IV.3.2 Vieillissement accéléré	40
IV.3.2.1. Irradiation ultraviolet UV	40
IV.3.2.2 Vieillissement à l'eau chaude	41
IV.3.2.3 Cycle gel-dégel	41
IV.4 Analyse visuelle	41
IV.5 L'évolution de la masse au cours du vieillissement du PA 66	42
a) Vieillissement naturel :.....	42
b) Vieillissement gel-dégel.....	43
c) Vieillissement à l'eau chaude.....	44
IV.6. Caractérisation mécanique par résilience du PA 66.....	46
IV.6.1 Essai de résilience	47
IV.7 Technique de caractérisation	50
IV.7.1 Microscope Optique	50
IV.7.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	53
1) DSC du polyamide 6-6 de vieillissement naturel.....	56
2) DSC du polyamide 6-6 au vieillissement accéléré.....	56
IV.7.3 Analyse thermogravimétrique TGA.....	57
IV.7.4 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	59
IV.7.4.1Interprétation des spectres FTIR.....	59
a) FTIR du polyamide 6-6suite au vieillissement naturel.....	60
b) FTIR du polyamide 6-6suite au vieillissement gel-dégel.....	60

c) FTIR du polyamide 6-6suite au vieillissement à l'eau chaude.....	61
d) FTIR du polyamide 6-6suite au vieillissement accéléré(UV)	62
Conclusion générale.....	65

Liste de figures

Chapitre I : Généralités sur les Polymères.

Figure I.1: modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

Figure I.2 : Structure chimique d'un polymère.

Figure I.3 : Analogie entre un collier de perles et un polymère.

Figure I.4 : Schématisation d'une chaîne linéaire

Figure I.5: Schématisation d'un polymère ramifié.

Figure I.6 : Schématisation d'un polymère réticulé.

Figure I.7: Structure Amorphe d'un polymère.

Figure I.8 : Structure semi cristallin d'un polymère.

Figure I.9 : les différents types des polymères.

Figure I.10 : Macromolécule d'un thermodurcissable.

Figure I.11 : Schéma générale de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques.

Figure I.12: schéma Extrudeuse mono-vis.

Figure I.13 : Dispositif de soufflage de gaine.

Figure I.14 : Les différentes phases du cycle d'injection.

Figure I.15 : Schéma de soufflage du corps creux.

Figure I.16: Structure chimique type d'un polyamide.

Chapitre II : Vieillessement des Polymères.

Figure II.1 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

Figure II.2: Gonflement du polymère.

Figure II.3: Les types d'endommagement.

Figure II.4 : Formation de radicaux peroxy et de radicaux primaires lors de l'oxydation d'un polymère.

Figure II.5 : Jaunissement de films 100µm LDPE.

Chapitre III : Matériau et Techniques expérimentales.

Figure III.1 : La chaîne moléculaire du PA 6-6 se compose en deux modules de base.

Figure III.2 : Formule chimique de PA 6-6.

Figure III.4 : Représentant la lampe d’ultraviolet.

Figure III.5 : Machine d’essai de choc Charpy

Figure III.6 : Principe de choc Charpy.

Figure III.7 : Appareil vertical ATG.

Figure III.8: Appareil FTIR ATR SPECAC IS10.

Figure III.9 : Schéma de principe de l’analyse par spectroscopie d’absorption infrarouge.

Chapitre IV : Essais et Résultats.

Figure IV.1 : Eprouvette standardisée ISO179-.

Figure IV.2: Les éprouvettes de PA 6-6 utilisées.

Figure IV.3: Les éprouvettes au cours de vieillissement par UV.

Figure IV.4 : Courbe représentant l’évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement naturel.

Figure IV.5: Courbe représentant l’évolution de la masse en fonction du temps de gel-dégel.

Figure IV.6 : Courbe représentant l’évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement de l’eau chaude.

Figure IV.7: Variation du taux d’absorption en fonction du temps de vieillissement de gel-dégel.

Figure IV.8: Variation du taux d’absorption en fonction du temps de vieillissement à l’eau chaude.

Figure IV.9: Comparaison du taux d’absorption en fonction du temps de vieillissement de l’eau chaude et gel-dégel.

Figure IV.10: Eprouvette sur la machine de résilience.

Figure IV. 11 : Histogramme représente l’énergie (U) obtenues pour les éprouvettes de PA66.

Figure IV.12 : Histogramme représente les valeurs de résilience K obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

Figure IV.13 : Eprouvette PA 6-6 non vieillée.

Figure IV.14 : Eprouvette PA 6-6 vieillée naturellement.

Figure IV.15 : Eprouvette PA 6-6 vieillée par cycle de gel dégel.

Figure IV.16 : Eprouvette PA 6-6 vieillée à l’eau chaude.

Figure IV.17 : Appareille de DSC METTLER TOLEDO.

Figure IV.18: Les deux creusets placés dans l'appareille de DSC.

Figure IV.19: Courbe DSC de PA 6-6 non vieilli.

Figure IV.20 : Histogramme de Taux de Cristallinité pour les échantillons de PA 6-6.

Figure IV.21: Courbe DSC de vieillissement naturel de PA 6-6.

Figure IV.22: Courbe DSC de l'échantillons de vieillissement gel-dégel.

Figure IV.23 : Courbe DSC des deux échantillons de vieillissement naturel et gel-dégel.

Figure IV.24: Courbes ATG des échantillons de PA 6-6.

Figure IV. 25 : représente le spectre FTIR lors du PA 6-6 non vieilli.

Figure IV.26 : Représente le spectre FTIR lors du vieillissement naturel.

Figure IV.27 : Représente le spectre FTIR lors du vieillissement gel-dégel pendant 45 jours.

Figure IV.28: Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PA 6-6.

Figure IV.29: Représente le spectre FTIR lors du vieillissement d'eau chaude pendant 45 heures.

Figure IV.30: Représente le spectre FTIR lors du vieillissement UV pendant 30 heure.

Figure IV.31 : Représente les spectres FTIR superposés

Liste de tableaux

Chapitre III : Matériau et Techniques Expérimentales

Tableau n°III.1 : Caractéristiques de PA 6-6.

Chapitre IV : Essais et Résultats.

Tableau IV.1 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement naturel.

Tableau IV. 2 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement gel-dégel.

Tableau IV.3 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement d'eau chaude.

Tableau IV.4 : Représente les valeurs d'énergie (U) obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

Tableau IV.5 : Représente les valeurs de résilience K obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

Tableau IV.6 : Les résultats des essais DSC.

Tableau IV.7 : Résultats de taux de cristallisation.

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'utilisation croissante des polymères dans l'industrie a donné lieu à un important volume d'études scientifiques sur la durabilité de ces matériaux.

Grâce à leurs performances physiques et chimiques, les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Les phénomènes de vieillissement des plastiques sont mal expliqués et difficiles à prévoir, ils se traduisent par une dégradation dans le temps du matériau et une altération de ses caractéristiques physiques, mécaniques et esthétiques qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

La nécessité d'assurer des performances pendant des durées de vie conduisent à connaître les phénomènes impliqués dans le vieillissement du PA 6-6 et à prédire leur durée de vie.

Ce mémoire comprend quatre chapitres : La première partie du chapitre un est consacrée à un rappel bibliographique sur les polymères, leurs propriétés et leur domaine d'applications. La seconde partie est réservé à notre matériau d'étude le polyamide PA 6-6.

Le deuxième chapitre traite le vieillissement, et les travaux antérieurs sur le polyamide.

Dans le chapitre trois, nous présentons le matériau d'étude le PA 6-6 et le matériel utilisé pour la réalisation des expériences.

Le chapitre quatre est consacré à la réalisation des essais et les résultats après vieillissement.

Et nous terminerons le mémoire par une conclusion générale .

Chapitre I
Généralités sur les
Polymères.

I.1 Introduction :

A l'heure actuelle, les matières polymères sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci. Ces matériaux polymères sont utilisés dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une revue bibliographique sur les matériaux des polymères où on a décrit : la définition des polymères, leurs types, leur classification, leurs propriétés, et leurs processus de fabrication etc...

La deuxième partie on présente une description générale du matériau à étudier : le polyamide et ses applications.

I.2 définition

Le terme polymère (mot grec : polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; Tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelé monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes).

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules. [1]

Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères, un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Il est composé principalement de carbone et d'hydrogène.

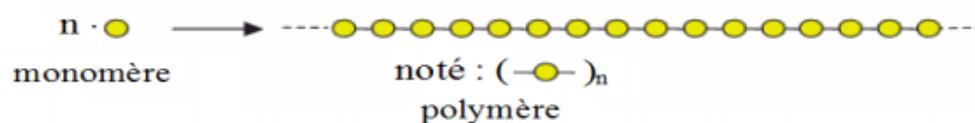


Figure I.1: modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides...

Les polymères, substances organiques macromoléculaires, sont obtenus par l'assemblage des monomères de base. Cette opération s'appelle la réaction de polymérisation [2].

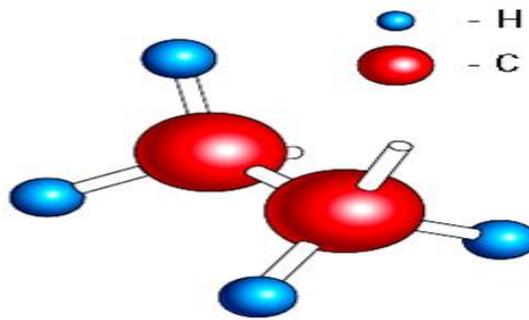


Figure I.2 : Structure chimique d'un polymère.

I.3 La polymérisation :

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

La perle symbolisant le monomère et le collier fini symbolisant le polymère.

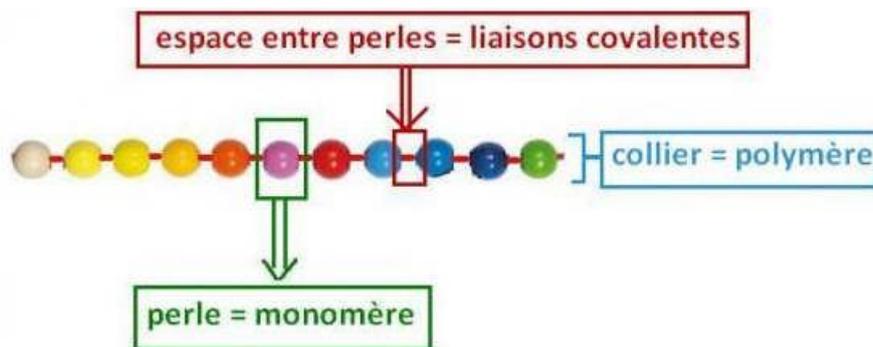


Figure I.3 : Analogie entre un collier de perles et un polymère [3].

I.4 Types des polymères :

Il existe deux familles de polymères :

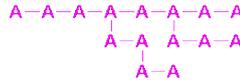
a) Les homopolymères :

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène. Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

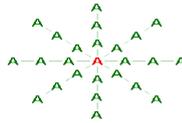
- Les homopolymères linéaires.



- Les homopolymères branchés.



- Les homopolymères étoilés.



b) Les copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

I.5 Structure des polymères (macromolécules) :

a. Polymères linéaires :

Les polymères les plus simples sont formés d'un alignement de monomères. Les liaisons entre ces monomères se réalisent dans une seule direction. Il s'agit donc de macromolécules filiformes, que l'on qualifie de linéaires (figure I.5)

Exemple : le Téflon.



Figure I.4 : Schématisation d'une chaîne linéaire

b. Polymères ramifiés :

Un polymère linéaire qui, dans certains cas, présente des « accidents » de polymérisation conduisant à des branchements, est qualifié de ramifié (figure I.6)

Exemple : le polyéthylène (PE).

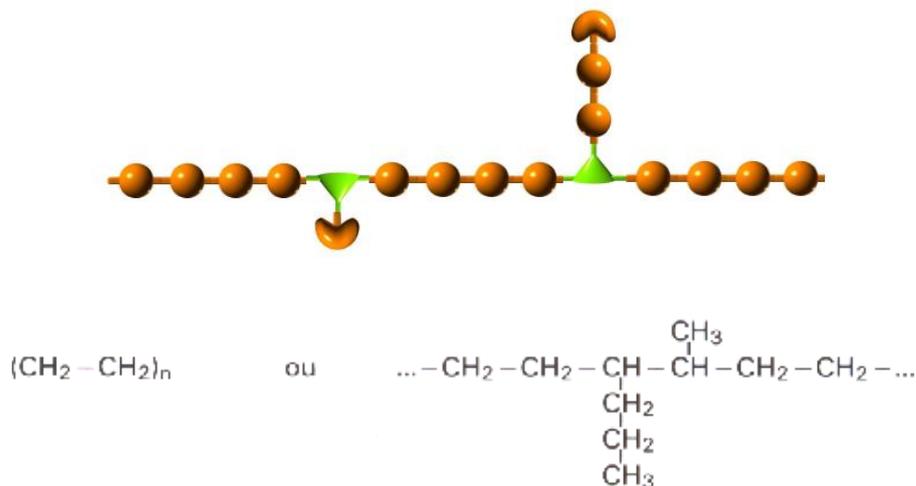


Figure I.5: Schématisation d'un polymère ramifié.

c. Polymères réticulés (tridimensionnels) :

Certaines molécules peuvent se lier entre elles, elles se nomment alors réticulées, il s'agit d'un pontage entre les chaînes.

Le plus souvent, ces liaisons sont tridimensionnelles (figure I.7) c'est-à-dire qu'elles se développent dans les trois directions de l'espace, donnant une structure en volume (parfois bidimensionnelles, ne se développant que dans un plan).

Exemple : le caoutchouc.

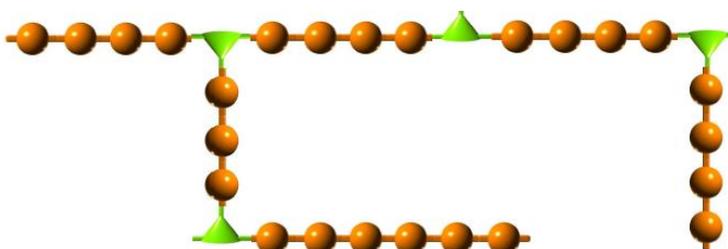


Figure I.6 : Schématisation d'un polymère réticulé. [3]

I.6 Classification des polymères :

I.6.1 Point de vue d'origine :

a) Polymères naturels (Bio polymères) :

Les polymères naturels d'origine végétale sont fabriqués par les organismes vivants : la photosynthèse chlorophyllienne des plantes prélève de l'eau et du gaz carbonique de l'air pour fabriquer les polymères, en particulier l'amidon et la cellulose (bois, tiges) ;

b) Polymères artificiels :

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique des polymères naturels (dérivés des polymères naturels).

c) Polymères de synthèse :

Les polymères synthétiques sont issus de la chimie du pétrole. Les molécules du naphta sont cassées par de la vapeur d'eau dans un vapocraqueur, ce qui donne des monomères, puis on effectue des réactions chimiques afin d'assembler les molécules entre elles, c'est la polymérisation. [4]

I.6.2 Point de vue de la structure physique :

On distingue deux types de polymères :

a) Les amorphes :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constitue ainsi une phase amorphe. [5]

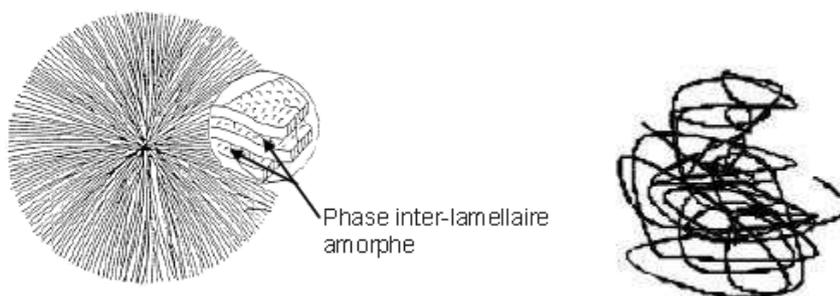


Figure I.7: Structure Amorphe d'un polymère.

b) Les semi-cristallins :

Les polymères semi-cristallins sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère.

Cette structure est dite semi-cristalline car l'organisation ne s'étend pas à tout le solide.

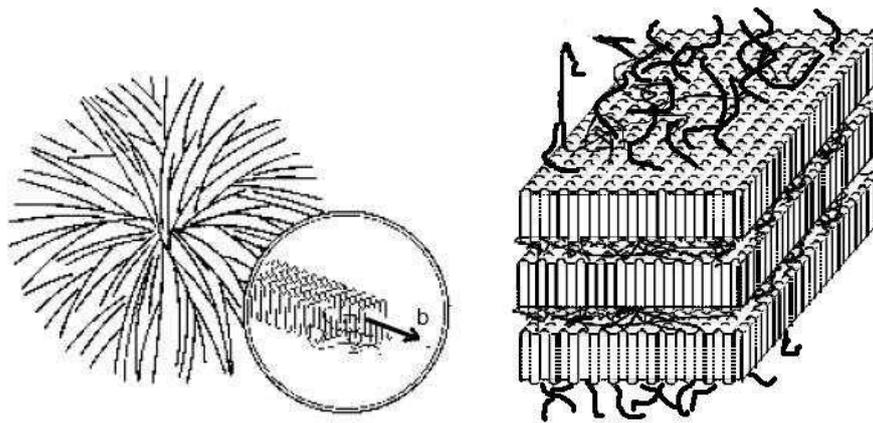


Figure I.8 : Structure semi cristallin d'un polymère.

I.6.3 Point de vue thermomécanique :

Selon leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les Polymères peuvent être classés en trois catégories principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.



Figure I.9 : les différents types des polymères.

1) Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaire ou ramifiée qui se ramollissent à la chaleur et peuvent être mis en forme de façon réversible, le recyclage est possible (polystyrènes, polyéthylène).

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Le polycarbonate : PC (verre organique).
- Les polyamides : PA (Nylon),
- Les styréniques : PS, PSE,

- Les polyoléfines : PE, PP,
- Les vinyliques : PVC.

Avantages : Ils peuvent, en théorie, être refondus et remodelés un grand nombre de fois tout en conservant leurs propriétés. Insensibles à l'humidité, aux parasites, aux moisissures (sauf polyamides) ils peuvent être fabriqués dans une gamme de couleurs très étendue.

Inconvénients : fluage élevé ; coefficient de dilatation linéaire élevé, entraînant un retrait important au moment du moulage ; combustible ; sensibles aux ultraviolets ; électrostatiques, qui "attirent les poussières".

2) Les thermodurcissables :

Sous l'effet de la chaleur, ils deviennent durs et ne peuvent plus fondre, une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Ils sont amorphes et composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes.

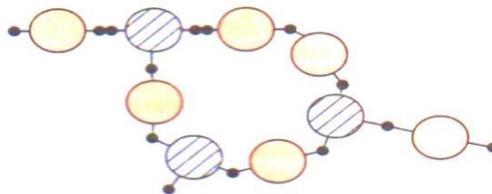


Figure I.10 : Macromolécule d'un thermodurcissable.

Ces polymères ne peuvent pas être recyclés, car ils ne peuvent revenir à leur état initial même par traitement thermique : leur transformation est irréversible.

A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre.

a) Les familles de thermodurcissables :

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants

- Les phénoplastes (PF) noirs ou bruns (« bakélite »).
- Les époxydes (EP), les polyesters (UP)
- Pour les hautes performances, plus coûteux, on trouve les polyamides PF (phénoplastes), qui conservent leurs propriétés mécaniques et électriques au-delà de 300 °C, et les silicones SI, qui résistent à la chaleur et ont des propriétés mécaniques élevées.

3) Les élastomères :

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse, (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles [6].

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Le polyisoprène : NR (caoutchouc naturel).
- Le polyisoprène de synthèse : IR,
- Le polychloroprène (Néoprène),
- Les polysiloxanes (silicones).

I.7 Les propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

I.7.1 Propriétés physiques :

La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

I.7.2 Propriétés thermiques :

La température de transition vitreuse et la température de fusion sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

I.7.3 Propriétés mécaniques :

Le comportement mécanique des polymères est différent de celui des métaux. Il dépend de la structure, du mode de fabrication, de la forme de la pièce, de la température et de la composition :

a) Les thermodurcissables :

- Le pourcentage d'allongement est le plus faible.
- Ils se déforment peu avant rupture.
- Ils sont plus fragiles et plus sensibles aux chocs
- Leur rigidité est importante et est conservé jusqu'à la dégradation.
- Leur résistance en compression est souvent plus élevée que la résistance en traction. [6]

b) Les thermoplastiques :

- Sous charge, les thermoplastiques se déforment instantanément dans un premier temps, puis contenu à se déformer progressivement au cours du temps (des formations retardées ou fluage.
- Plus la température est élevée, plus le phénomène est accentué.
- La destruction des liaisons, le glissement entre les macromolécules, le frottement interne sont les principales causes du fluage.

I.8 Procédés de mise en forme des polymères :

Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchouteuse (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).

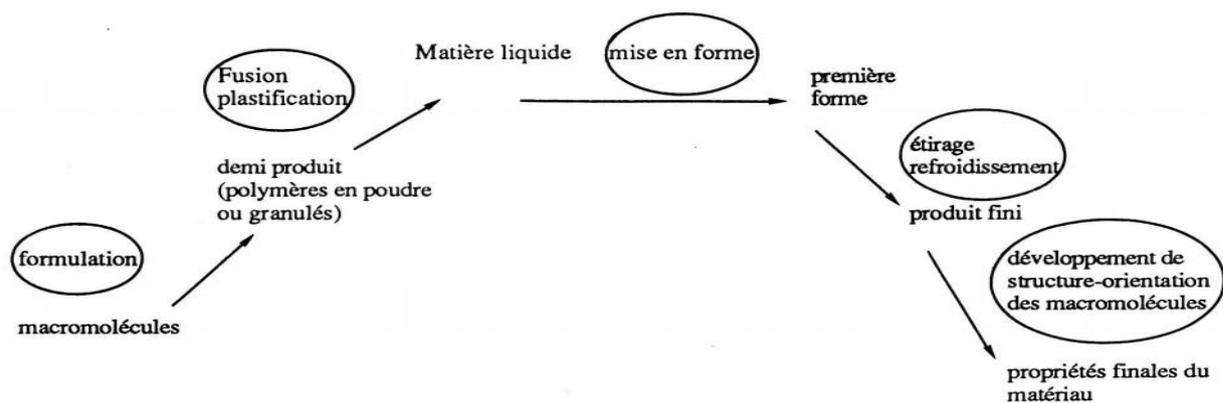


Figure I .11 : Schéma générale de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques.

1) Extrusion

L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse. Une extrudeuse est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc.

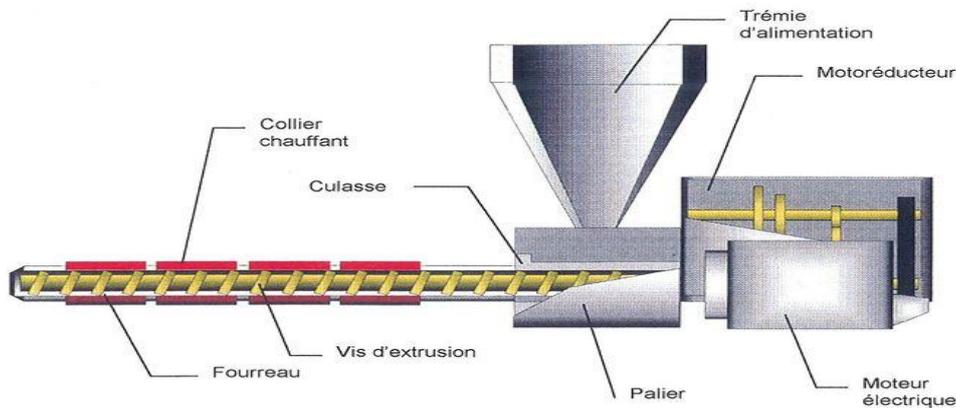


Figure I.12: schéma Extrudeuse mono-vis.

2) Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage) :

Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs. Une certaine quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement. A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus.

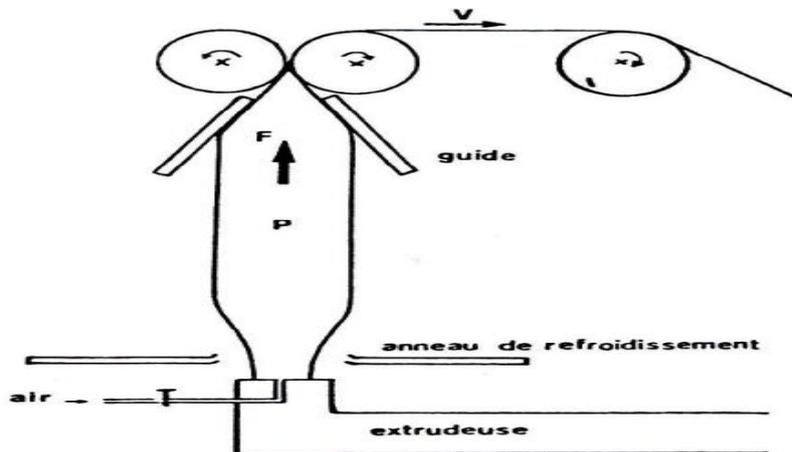


Figure I.13 : Dispositif de soufflage de gaine.

3) **Injection** : ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme - simple ou complexe - du moule dans lequel elle ont été injectées.

Exemples palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...

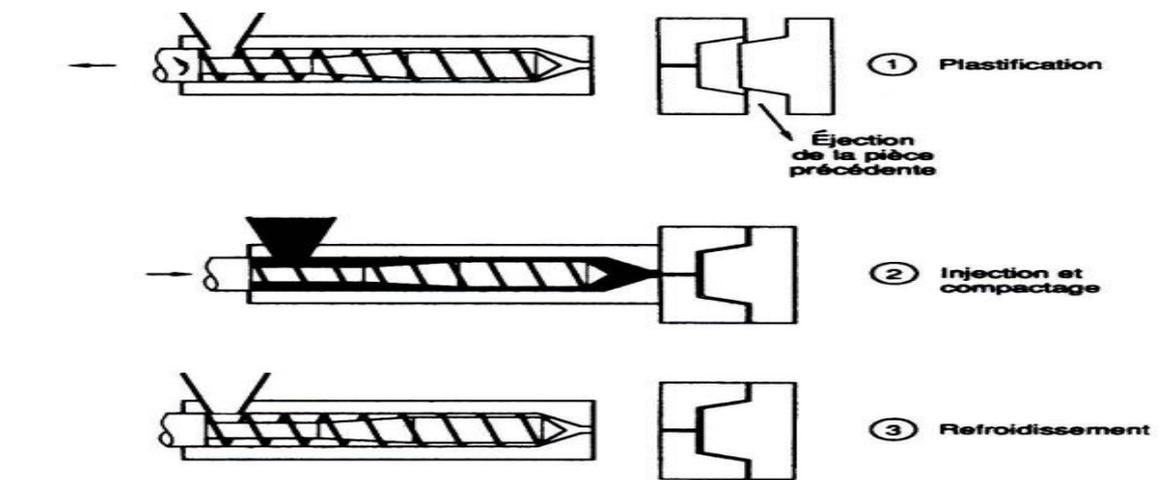


Figure I.14 : Les différentes phases du cycle d'injection.

4) Soufflage de corps creux :

Deux grands types de procédés sont actuellement utilisés :

a) **Extrusion-soufflage** : Elle permet de fabriquer des bouteilles de lait, des flacons de détergents, des réservoirs d'essence. Un tube de polymère est extrudé, pincé mécaniquement à sa partie basse, découpé dans sa partie haute, puis transféré dans un moule et soufflé

b) **Injection-soufflage (ou biétirage-soufflage)** : Elle permet de fabriquer des bouteilles pourvues de bouchons et résistant à la pression : eau et boissons gazeuses, produits d'entretien, etc. Une préforme de polymère, généralement du PET, est injectée, réchauffée grâce à un chauffage infrarouge, puis transférée dans un moule et soumise simultanément à un étirage à l'aide d'une canne et à un soufflage.

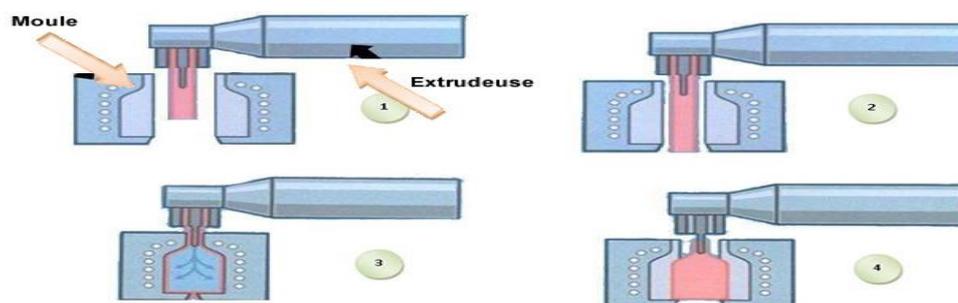


Figure I.15 : Schéma de soufflage du corps creux.

c) **Calandrage** : C'est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre

la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée.

I.9 Les charges :

Les polymères ne sont jamais utilisés seuls, on rajoute les charges et les adjuvants.

Les charges améliorent les propriétés mécaniques du polymère qui sert de matrice. On désigne par renfort tout produit ni soluble ni miscible qui, mélangé à un polymère, permet d'améliorer une ou plusieurs propriétés ou caractéristiques (propriétés électriques, mécaniques, chimiques, coûts de production) du mélange final.

Ces charges sont classées suivant leur nature chimique (organique, minérale) et leur géométrie au travers de leur rapport de forme (quotient de la plus grande et des plus petites dimensions d'une particule). On les classer comme suit :

a) Les plastifiants :

Contrairement aux charges, les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils en facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés).

b) Les stabilisants :

Différents stabilisateurs chimiques, les antioxydants par exemple, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV. Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0,1 à 1 %.

c) Les lubrifiants :

Les lubrifiants tels que les cires et paraffines facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation. Des lubrifiants solides peuvent également être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques [7].

d) Les colorants et pigments :

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. Ils se comportent alors comme des charges.

e) Les retardateurs de flamme ou ignifugeants :

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux pour la construction et l'aménagement intérieur.

f) Les agents antistatiques :

Introduits dans les matières plastiques, ces additifs permettent de réduire le dépôt de poussière sur les produits finis [7].

I.10 Les polyamides :

I.10.1 Définition :

Les polyamides sont des polymères à longue chaîne qui contiennent des motifs amides (N-H-C=O). Ces polymères s'obtiennent par polymérisation d'un acide avec un amide, par exemple, le polyamide 6-6 (PA 6-6) s'obtient par réaction entre l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine.

Les polyamides sont une des familles de polymères les plus couramment utilisées au sein des polymères techniques, en raison de l'excellent équilibre qu'ils présentent entre performance et coût.

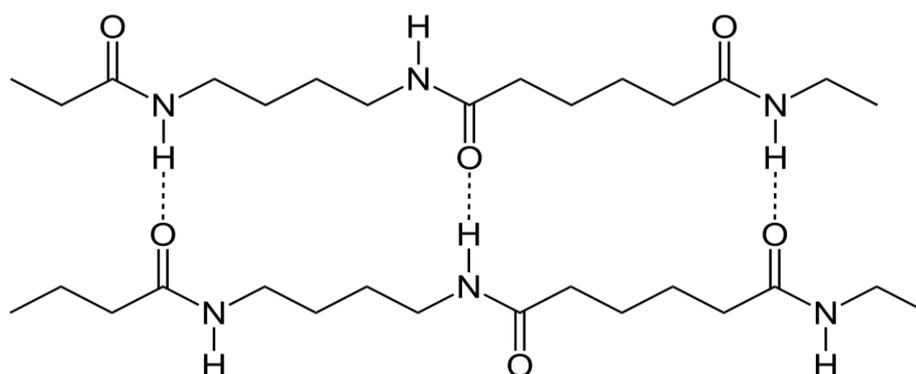


Figure I.16: Structure chimique type d'un polyamide.

Les deux principaux types de polyamides sont les suivants :

- Polyamides 6 (PA 6)
- Polyamides 6.6 (PA 6-6)

Toutefois, la modification des structures chimiques (longueur des chaînes et organisation chimique) permet d'obtenir plusieurs autres familles de polyamides, notamment :

- Le polyamide 11 (PA 11) et le polyamide 12 (PA 12)
- Le polyamide 4.6
- Le polyamides 6.10, 6.12, 10.10

Le polyamide 11 (PA 11) est le seul polyamide haute performance produit à partir d'une source renouvelable- l'huile de ricin. Il s'utilise dans des applications extrêmement diverses, grâce à

ses propriétés exceptionnelles, similaires à celles du polyamide 12 (PA 12) : excellente résistance chimique et thermique, haute stabilité dimensionnelle et faible masse volumique.

Les polyamides (PA 6, PA 6-6 et autres) s'utilisent couramment dans de nombreuses applications du fait qu'ils présentent une durabilité et une résistance extrêmement élevées.

- Le polyamide étant un matériau semi-cristallin.
- Le taux de cristallinité est voisin de 30% pour le matériau.

I.10.2 Les principales caractéristiques des polyamides :

- Résistance au vieillissement à haute température et sur de longues périodes.
- Haute résistance mécanique et haute rigidité.
- Ténacité fonctionnelle même à basse température.
- Haute fluidité pour faciliter le remplissage des moules.
- Résistance intrinsèque au feu.
- Excellentes propriétés diélectriques.
- Bonne résistance à l'abrasion.
- Résistance chimique exceptionnelle.
- Barrière ou résistance élevée aux produits chimiques, à l'essence, aux matières grasses ou aux produits aromatiques.
- Haute barrière anti-oxygène.
- Absorption d'eau.
- Excellent équilibre coût/performance. [8].

I.10.3. Les principales applications des polyamides :

❖ Automobile

- Système de transformation de mouvement, sans bruit et sans lubrification (électroménager, drones, jouets, robot ...),
- Carburant pour l'aviation : collecteurs d'admission d'air,
- Transmission : vitesses, embrayages, tendeurs de chaîne,
- Carters : carters moteurs,
- Gaines d'air moulées par soufflage,
- Intérieur : boîtiers d'airbag,
- Extérieur : grilles, poignées de portières, jantes, rétroviseur.

❖ **Equipements électriques et électroniques :**

- Distribution électrique : dispositifs de commutation basse tension,
- Connecteurs : connecteurs CEE industriels, borniers,
- Composants électriques : commutateurs.

❖ **Secteurs industriels généraux :**

- Outillage électrique : boîtiers et pièces internes,
- Sports : fixations de skis, patins à roues alignées,
- Ferroviaire : semelles de rail,
- Roues pivotantes,
- Mobilier : applications diverses,
- Films d'emballage,
- Tubes offshore.

Chapitre II
Vieillissement des
polymères

II.1 Introduction :

La conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières.

Le vieillissement est un phénomène lent et irréversible qui cause la dégradation du matériau.

Il n'y a pas un vieillissement des polymères mais des vieillissements, ceux-ci peuvent avoir une origine physique, chimique et les différents mécanismes sont souvent liés ou induits les uns par les autres.

Dans ce chapitre, nous aborderons ce phénomène du vieillissement des polymères et découvrirons ses définitions, ses différents types

II.2 Définitions :

Le vieillissement d'un matériau polymère est un processus qui modifie les propriétés physicochimiques au cours du temps. Généralement, cette modification affecte de façon négative le comportement du matériau, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation et engendrer des risques professionnels.

Le vieillissement est un phénomène complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci.

Les principaux paramètres environnementaux influençant le vieillissement et la dégradation du matériau sont :

- La température ;
- L'humidité ;
- L'air (oxygène) ;
- Le rayonnement solaire (ultraviolet)

La température influence principalement la cinétique des mécanismes gouvernant le vieillissement alors que les autres paramètres déterminent la nature même du mécanisme.

L'humidité, le rayonnement UV et l'oxygène favorisent des réactions d'hydrolyse, de photolyse, de photo et de thermo-oxydation qui dégradent essentiellement la structure chimique des polymères. Ce sont les principaux mécanismes évoqués dans la littérature pour le vieillissement environnemental des matériaux polymères.

Le vieillissement naturel du polymère est compliqué, il peut être causé par l'influence du rayonnement solaire ; des intempéries; des milieux agressifs ou d'une combinaison de ces paramètres.

Le vieillissement accéléré au laboratoire peut aider à étudier un seul ou plusieurs paramètres selon nos besoins.

II.3 Les types de vieillissements :

Le vieillissement peut être classé en quatre catégories :

1) Vieillissement physique :

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface. [9]

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

➤ La plastification :

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas.

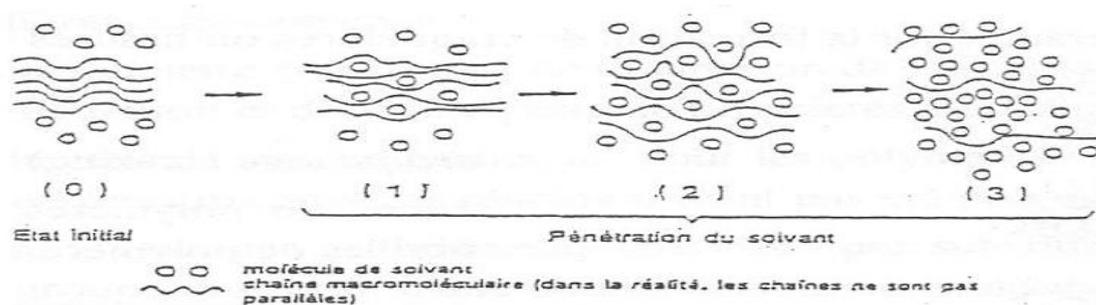


Figure II.1 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

➤ Le gonflement :

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent

des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables).

Enfin, il existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement.

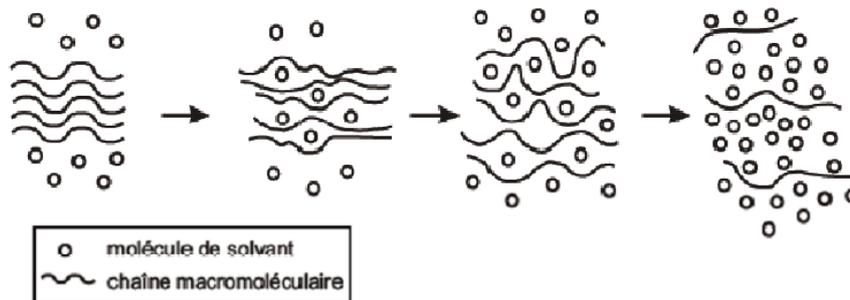


Figure II.2: Gonflement du polymère.

➤ **L'endommagement :**

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. [10]

Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (Figure I.19a).

La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure.

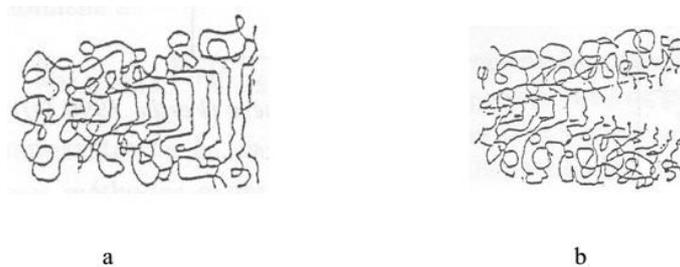


Figure II.3: Les types d'endommagement.

2) Le vieillissement chimique :

Le vieillissement chimique concerne tout phénomène impliquant une modification chimique de manière irréversible du matériau des liaisons covalentes rompues, d'autres nouvelles liaisons formées, etc...

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse.

Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts :

Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.

Ces réactions peuvent intervenir simultanément au cours du vieillissement. [10]

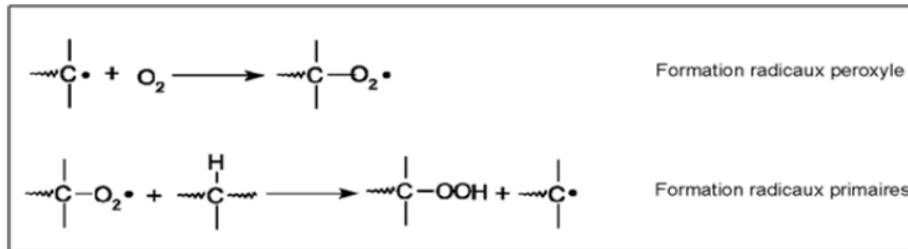


Figure II.4 : Formation de radicaux peroxy et de radicaux primaires lors de l'oxydation d'un polymère.

3) Vieillessement hydrique :

Le vieillissement hydrique correspond à la modification de propriétés en présence d'humidité.

La présence d'eau dans les polymères se traduit par des modifications macroscopiques et une diminution des propriétés mécaniques est généralement constatée.

La pénétration de l'eau dans les polymères et les modifications physiques peuvent être décrites de manière phénoménologique.

➤ Modifications macroscopiques :

En présence d'eau ou d'humidité, on observe dans les polymères un phénomène de gonflement qui se traduit par des modifications dimensionnelles.

4) Vieillessement thermique des polymères :

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires.

La dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique.

II.4 Tests de vieillissement :

1) Vieillessement naturel :

Comme pour la plupart des matériaux les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps.

Ce vieillissement naturel se manifeste par un chargement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports, par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration, réduction en poussière dans le cas des isolants des machines électriques, certains PCV qui stockés dans l'obscurité et dégagent des odeurs désagréables.

[11]

Les contraintes climatiques (radiations solaires, humidité, chaleur) vont altérer les propriétés mécaniques des polymères et leur aspect de surface :

- Diminution de la contrainte à la rupture,
- Changement du comportement mécanique,
- Évolution de la rigidité,
- Coloration ou décoloration de la matière,
- Craquelures en surface, farinage. [12]



Figure II.5 : Jaunissement de films 100µm LDPE.

2) Vieillessement artificiel :

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés.

Cependant, le spectre lumineux des lampes utilisées diffère du spectre solaire, par conséquent, la corrélation entre les essais en conditions artificielle et naturelle n'est pas toujours facile à déterminer.

Pour comprendre le vieillissement des polymères, il faut étudier le polymère tout au long de sa durée de vie. Cette durée de vie pouvant atteindre plusieurs dizaines d'années, il est de ce fait indispensable d'accélérer l'évolution afin de rendre compatible avec une échelle d'analyse au niveau du laboratoire [13].

II.5 État de l'art :

Article 1 : Effects of heat on new and aged polyamide 6,6 textiles during pest eradication

E.Richardson, G.Martin, P.Wyeth.

Les fibres de polyamide PA 6.6 non vieillissent et vieillissent artificiellement ont été soumis au fluage, les expériences de récupération utilisent l'analyse de la mécanique dynamique, à des températures allant de 30 °C à 58°C.

Pour les deux échantillons vieillis et non vieillis à des températures élevées ils ont subi une déformation permanente. Les échantillons traités à des températures sous-ambiante récupèrent leur longueur initiale au cours de la section de récupération de l'essais de fluage, bien que certaines modifications structurelles étaient évidentes au cours de l'analyse ultérieure.

Les résultats indiquent que les traitements à basse température d'objet de polyamide, en particulier en présence de stress, sont préférables..

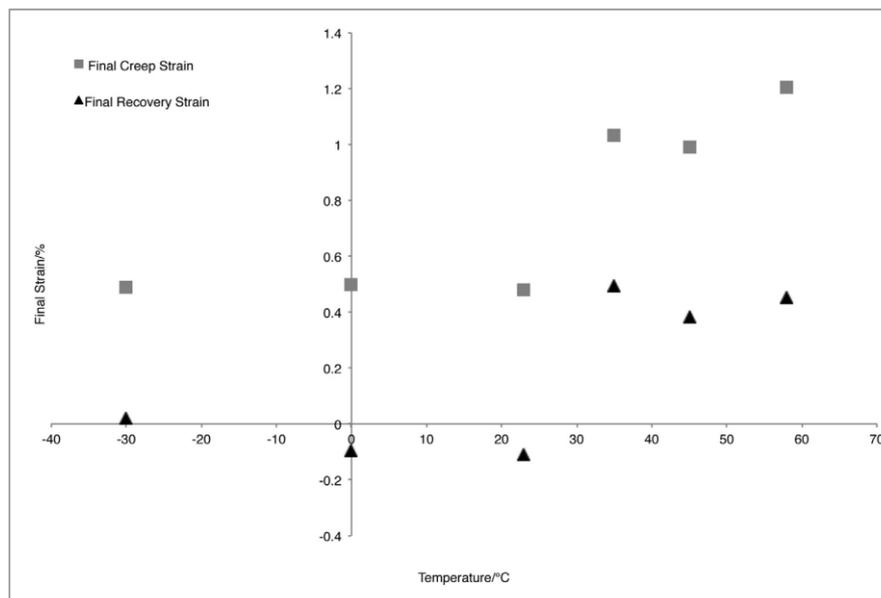


Figure : Déformation de fluage finale (gris) et déformation de récupération finale (noir) en fonction de la température pour tous les échantillons non vieillis (A) à six températures différentes et soumis à une contrainte de 0,3 MPa.

Article 2: study of polyamide composite reverse osmosis membrane degradation in water under gammarays

Nicolas Combernoux, Luc Schrive, Véronique Labeled, Yvan Wyart, Emilie Carretier, Adeline Benony-Rhodier, PhilippeMoulin.

Cette étude vise à étudier l'impact de l'irradiation sur le comportement de polyamide (PA) composite osmose inverse (OI) membranes, L'irradiation a été effectuée pour deux doses (0,1 et 1 MGY) dans conditions humides sous une atmosphère d'oxygène.

Les résultats obtenus montrent que NaCl rejet de membranes d'osmose inverse irradiées à 1 MGY a diminué jusqu'à 64% et perméabilité augmentée d'un facteur de trois. Néanmoins, les membranes irradiées à 0,1 MGY n'ont pas présenté tout changement dans les propriétés de perméabilité sélective les leurs. Les techniques d'analyse avancées ont confirmé que : résultats soulignent que les rayons gamma des effets sur les membranes d'osmose inverse la liaisons amide et ester à 1 MGY.

Les ruptures ont abouti à la perte de liaisons hydrogène entre les chaînes de polyamide, et par conséquent à une relaxation du réseau de polyamide.

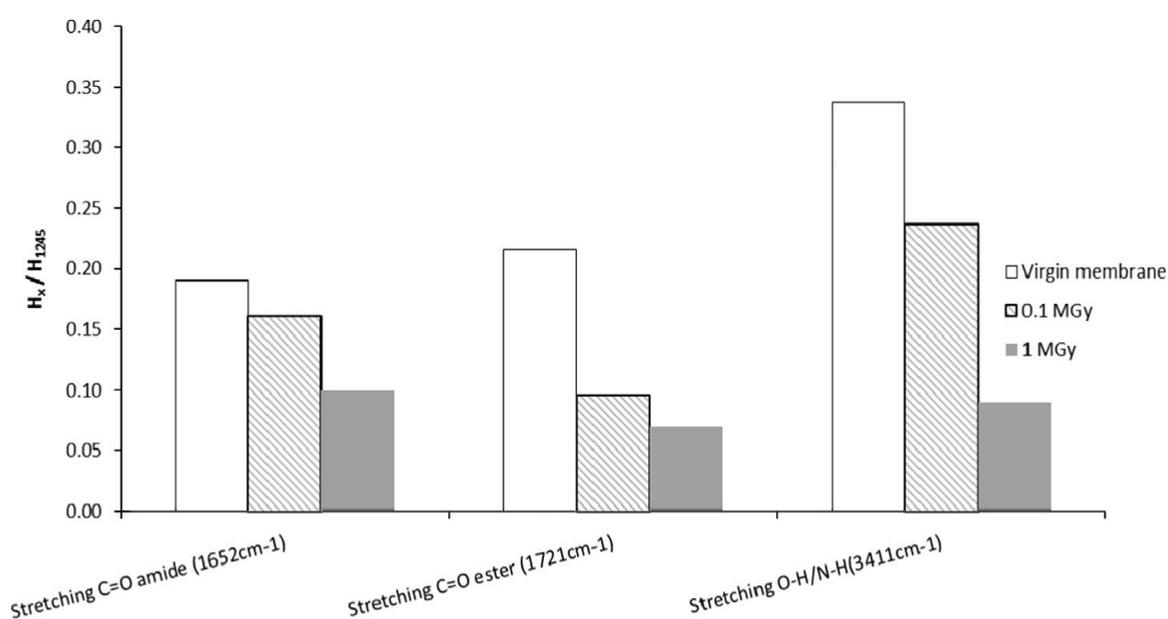


Figure : Absorption ATR-FTIR relative de trois points pour la virginie, 0,1MGyet1MGyirradiationSEmembranes.

Article 3: investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation :

Octive Okmba-Diogo, Emmanuel Richaud, Jacques Verdu, Francois Fenagut, Jean Guilment, Bruno Fayolle

Les processus de fragilisation qui se produisent lors de l'oxydation thermique du polyamide 11 sont étudiés sur échantillons différents stabilisés et non stabilisés par leurs épaisseurs et masses molaires initiales. Les essais de traction ont effectué dans la plage de température comprise entre la

température ambiante et 110°C afin d'enquêter sur l'influence de la température d'essais mécaniques sur les coordonnées de fragilisation.

Les résultats expérimentaux soulignent l'existence d'une masse molaire critique pour transition ductile-fragile MOC 10 kg mol⁻¹. Ils sont montrés que la dégradation oxydative est responsable de la déformation à la chute de la rupture. et tendissent que les propriétés de rendement restent pratiquement inchangées.

Et ce qui concerne l'influence de la température d'essais, l'augmentation de la température entraîne des retards du processus de fragilisation. Tous les échantillons de polyamide 11 deviennent fragiles.

Cependant, même si les coupures des chaînes d'oxydation sont présentes, sont clairement responsable de la perte de propriétés mécaniques à la rupture.

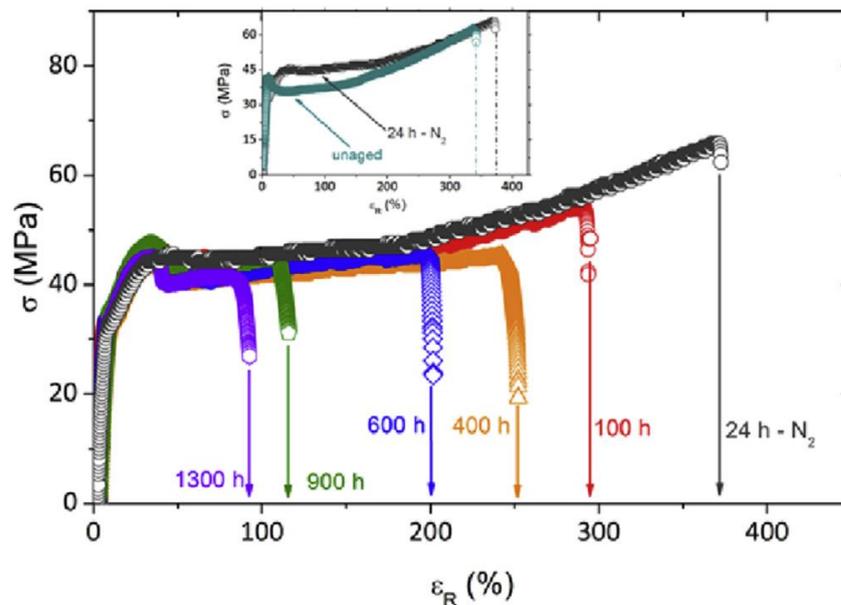


Figure : Courbes de contrainte pour PA11 V lors du vieillissement à l'air à 110 ° C (essais mécaniques réalisés à température ambiante).

Article 4 : nylon 6.6 accelerated aging studies : thermaleoxidative degradation and its interaction with hydrolysis

Robert Bernstien, Dora K. Derzon, Kenneth T. Gillen.

Les fibres de nylon 6.6 utilisées dans parachute a été menée par la suite de la perte de résistance à la traction dans les deux oxydations thermiques et 100% d'humidité relative. Les études

à l'oxydation thermique (air circule au fours) ont été effectuées pour période de semaine à plusieurs années à des température 37°C à 138°C.

L'expériences d'humidité ont été réalisées à la fois sous atmosphère d'argon à examiner la vois d'hydrolyse pure et sous une atmosphère d'oxygène.

Les résultats indiquent que la dégradation causée par l'humidité est plus important que la dégradation de thermaleoxidative.

Le taux de perte de résistance à la traction de nylon est augmenté considérablement dans 100% des environnement RH.

Les études montrent également un effet significatif interactif entre l'oxydation et l'hydrolyse.

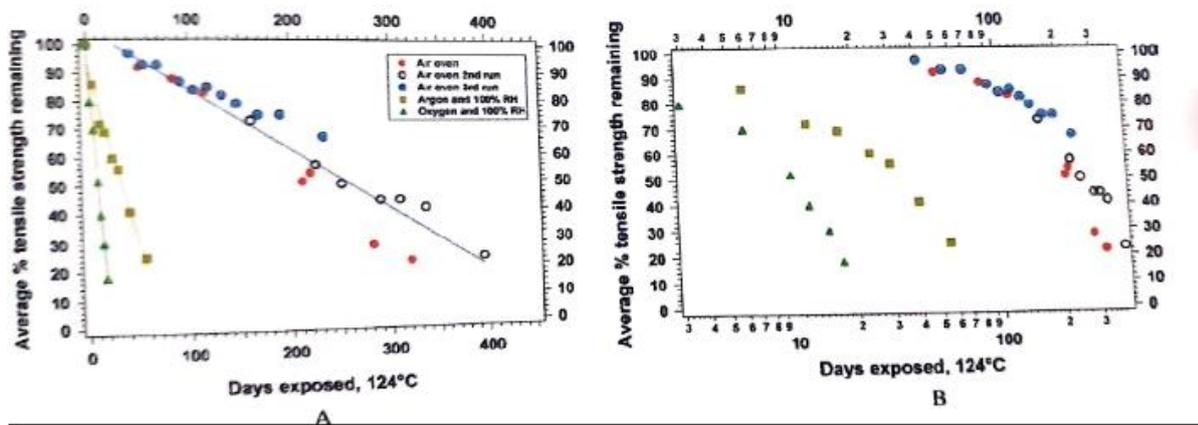


Figure : la résistance à la traction résiduelle en fonction des jours exposé à 124°C.

Article 5: Ageing properties of polyamide 12(pa12) pipes exposed to fuels with and without ethanol.

KJ. Kallio, M.S. Hledenqvist

Le polyamide 12 (A121 carburant tubes) est vieilli 2400 h à 110°C. Les tuyaux contenant du carburant avec ou sans éthanol, étaient soit d'un seul PA12 couche ou de deux couches PA12 entourant un poly (Parure de vinylidène) couche formant barrière. La masse molaire de zone de surface intérieure obtenue par chromatographie d'exclusion de taille a été réduite au cours du vieillissement.

La microscopie optique révèle une surface qui a été partiellement dissoute en présence d'éthanol.

Les essais d'immersion à 60°C montrent que le gonflement de la conduite et la quantité de matière dissous était plus grande pour des carburants dont la teneur en éthanol intermédiaire. Les échantillons (50 val%) vieillis ont connu une augmentation du point de fusion sans doute dans une

large mesure en raison de la perte de plastifiant et / ou de composants connexes PA42. En outre, pour plusieurs échantillons la cristallinité augmentait semblait avec le vieillissement.

La spectroscopie infrarouge fournit des niveaux de perte rapide des plastiques, basés sur des tests d'immersion à 60 cents. Démontre que le gonflement du tube et la quantité de matière dissoute étaient plus importants pour les carburants à teneur modérée en éthanol (50 valeurs) lorsque les échantillons plus anciens étaient augmentés, et peut-être une indication de fusion, dans une large mesure, en raison de la perte de plastifiant et / ou de composants PA42 associés. De plus, pour de nombreux spécimens, la régularité des pleurs augmentait avec l'âge. Le x est devenu plus rigide avec la lumière, principalement en raison de la perte du plastifiant, (sans doute le plus préféré) était plus cassant que les échantillons plus récents et ceux qui étaient plus exposés à de faibles niveaux d'éthanol.

Les tuyaux sont devenus plus rigides avec l'âge, principalement en raison de la perte de plastifiant, (sans doute la plus grave cas) était significatif plus fragile que les échantillons plus récents et ceux qui sont exposés à plus faibles teneurs en éthanol de carburant.

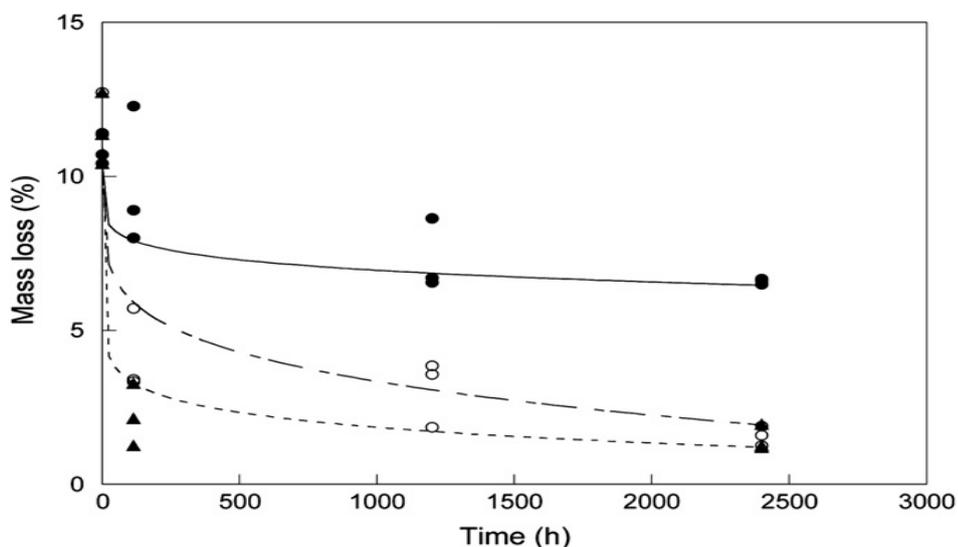


Figure. Perte de masse des mono pipes après extraction (C, ligne) E0, (B, ligne-tiret) E10, (tirt-tirt) E30. Les lignes illustrent seulement les tendances.

Article 6 : dégradation de polyamide 11 in rotational moulding

Maria Jovita Oliveira, Gabriela Botelho

La dégradation du polyamide 11 (pa11) a été étudiée dans des échantillons moulés par rotation en utilisant une gamme de températures de traitement. Les résultats montrent que la dégradation est complexe et dépend de l'emplacement du matériau de moulage.

La dégradation de PA11 dans le moulage par rotation était étudiée par 1H spectroscopie RMN, microscopie, chromatographie en phase gazeuse, rhéométrie, spectroscopie FTIR et la spectroscopie UV.

Les résultats obtenus montrent que le procédé est complexe et dépend de la température et de la concentration de l'oxygène.

La surface de la couche intérieure de polymère (où la concentration d'oxygène est élevée) commence à se dégrader au-dessus de 230°C selon un mécanisme d'oxydation thermique qui est proposée.

Dans toutes les zones des moulures, l'étendue de dégradation augmente avec la température de traitement.

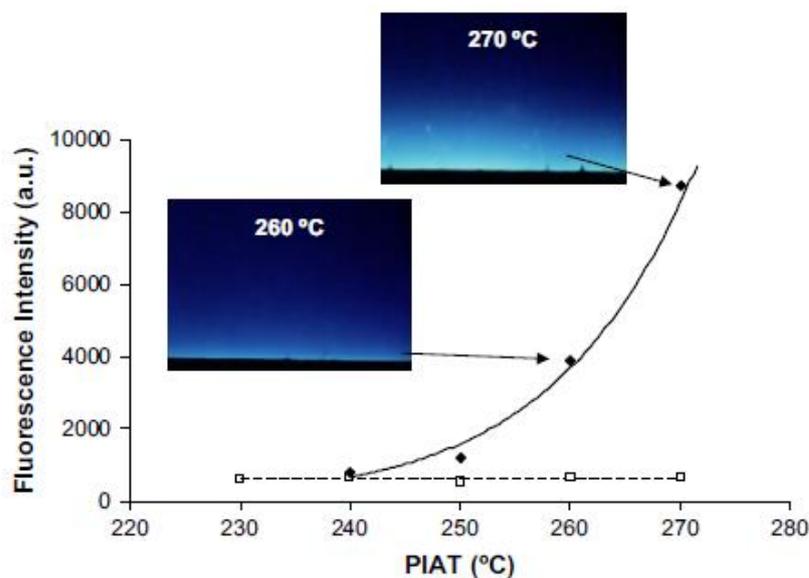


Figure : Tracés de l'intensité de fluorescence d'échantillons moulés avec différents PIAT mesurés sur les surfaces intérieure et extérieure.

Chapitre III
Matériau et
Techniques
Expérimentales

III.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter notre matériau d'étude ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles ce dernier a été soumis et de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du PA 6-6.

III.2 Matériau utilisé :

Le PA 6-6 c'est un thermoplastique blanchâtre semi-cristallin. C'est le nylon aliphatique renforcé le plus solide et le plus résistant à l'abrasion et aux faibles températures.

Synonymes : nylon 6-6, nylon, Polyhexaméthylène adipamide.

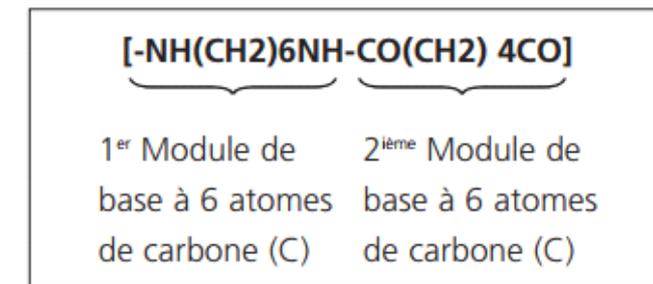


Figure III.1 : La chaîne moléculaire du PA 6-6 se compose en deux modules de base.

Chaque module de base contient 6 atomes de carbone (C), ce qui explique la dénomination PA 6-6.

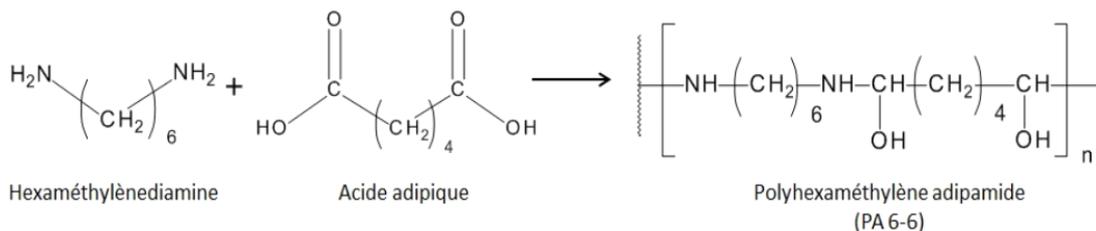


Figure III.2 : Formule chimique de PA 6-6.

1) Caractéristiques de PA 6-6 :

a) Caractéristiques mécaniques :

- Résistance à la rupture par traction : 80 n/mm²(sec) 60 n/mm² (humide)
- Allongement à l'étirage : 30%(sec) 200% (humide)
- Dureté à la pénétration de la bille 170 n/mm²(sec) 120 n/mm² (humide)
- Coefficient de friction contre un acier 0,38 μ (sec) 0,42 μ(humide)
- Résistance au choc : sans rupture
- Absorption d'humidité : 2,5 - 4,0%

b) Caractéristiques thermiques :

- Température d'utilisation en continue : - 40°C / + 100°C
- Température d'utilisation temporaire : 160°C
- Température de fusion : 220°C
- Conductivité thermique (23°C) : 0,23 w/k.m
- Température de transition vitreuse (°C) : 57
- Injection – Moulage (°C) : 270-290
- Extrusion (°C) : 255-265

Tableau n°III.1 : caractéristiques de PA 6-6 [10].

<i>Propriétés Mécanique</i>		<i>Propriétés thermiques</i>		<i>Inflammabilité</i>
Densité g/cm ³	Module E N/mm ²	Température. min. d'utilisation	Température. max. d'utilisation	inflammable
PA 6-6	3300	-30°C	[+95°C, +170°C]	

2) Applications :

Engrenages et pièces soumises aux chocs, construction mécanique ; Pignons, plaques de choc, paliers porteurs, plaques d'usure, coussinets et pièces. [14]

• Points forts :

- Très bonne usinabilité.
- Résistance et dureté exceptionnellement élevées sur un vaste domaine de températures.
- Haute température permanente d'utilisation.
- Bonnes propriétés mécaniques.
- Bonnes caractéristiques à l'abrasion.
- Grand pouvoir d'amortissement.
- Très bonne résistance aux hydrocarbures, substances alcalines, graisses, huiles, carburants, éthers, esters, cétones.
- Bonnes caractéristiques de collage.

• Points faibles :

- Haute absorption d'humidité.
- Aucune résistance aux halogènes, acides minéraux et certain acide organiques.

3) Risques chimiques :

Les polyamides, une fois polymérisés, ne présentent pas de risque particulier à température ambiante à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsque les résines sont manipulées à l'état pulvérulent.

D'une manière générale, les diamines aliphatiques ou aromatiques sont des produits toxiques.

III.3 Protocole de vieillissement :

III.3.1 Appareillage pour vieillissement :

1) Lampe UV :

De nombreux facteurs mettant en cause l'exposition aux UV sont décrits l'influence de l'exposition ultraviolette sur plusieurs propriétés physico-chimiques a déterminée en fonction du

temps d'exposition. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations Ultraviolettes ont notamment été étudiés.



Figure III.3 : Représentant la lampe d'ultraviolet.

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et de visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés. [17]

2) Caractéristique des lampes UV :

Solution économique pour vos analyses par fluorescence. Elle peut recevoir 1 ou 2 lampes manuelles UV type VL-6(6 w) et dans les trios longueurs d'onde suivantes : 254-312-365nm ou mixte.

III.4 Caractérisation mécanique :

III.4.1 La résilience :

La résistance mécanique du matériau est un critère essentiel pour étudier l'état du vieillissement du matériau et notamment l'évaluation de la résistance au choc.

1) Machine d'essai de résilience :

Les essais de résilience ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Matériaux (GM). L'essai de choc est utilisé pour déterminer le comportement des matériaux à vitesses de déformation élevées. Les moutons pendules classiques déterminent le travail de choc absorbé d'une éprouvette normalisée jusqu'à la rupture en mesurant la remontée du marteau après l'impact. [18]



Figure III.4: Machine d'essai de choc Charpy.

La méthode Charpy selon ISO 179-1 est la méthode préférée.

2) Principe de l'essai de résilience :

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette non entaillée et reposant sur deux appuis. On détermine l'énergie U absorbée dont on déduit la résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette, exprimée en Joule/cm^2 .

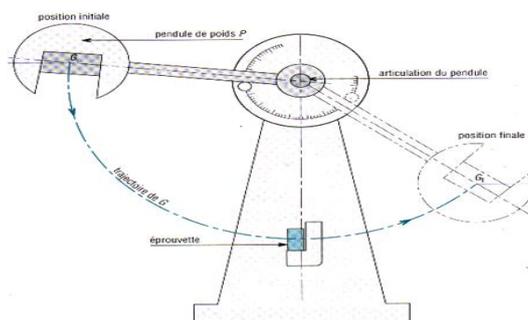


Figure III.5 : Principe de choc Charpy.

III.5 Caractérisations physiques :

Nous allons maintenant exposer trois techniques expérimentales avec lesquelles nous avons réalisé nos expériences : la DSC, l'ATG et L'FTIR.

Ces techniques sont largement utilisés pour l'étude des polymères. Elles n'exigent pas que les échantillons soient de qualité clinique (sans aucun additif).

II.5.1 Calorimétrie à balayage différentielle (DSC) :

La calorimétrie à balayage différentielle DSC en anglais abrévié (Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier le comportement thermique d'un matériau. Elle permet de déterminer des transitions de phase comme :

- La température de transition vitreuse (T_g en anglais pour *Glass transition*) ;
- La température de fusion et de cristallisation ;
- L'enthalpie de réaction.

Le principe est simple, l'appareil renferme 2 creusets, l'un comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser. Ces 2 creusets sont dans un four que l'on chauffe jusqu'à la température choisie, habituellement à $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. Ces creusets sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Au fur et à mesure que l'on chauffe, la température du creuset contenant l'échantillon et celle du creuset de référence sera différente. L'ordinateur convertira ces 2 températures en flux de chaleur.

Ainsi, ce que nous mesurons en DSC est la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au creuset de référence, pour atteindre la même que le creuset contenant l'échantillon. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air. [19]

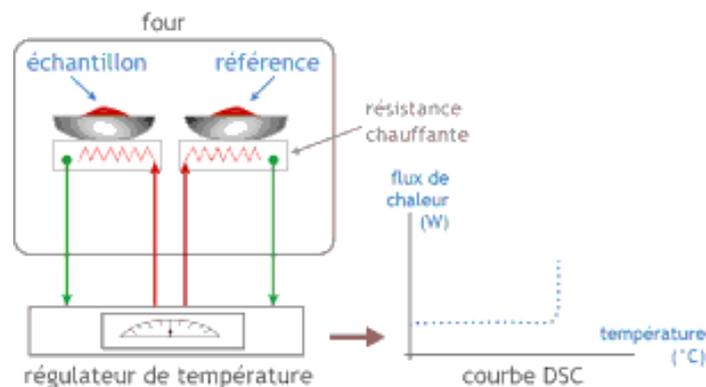


Figure III.6 : Principe de fonctionnement de la DSC.

❖ Avantages

- Principe simple, analyse rapide et peu coûteuse.
- Techniques complémentaires.
- Analyse thermogravimétrique (ATG).
- Application typiques.
- Polymères, poudres, plastiques, échantillons liquides, applications variées.

III.5.1.1 Les différentes applications de technique de l'analyse DSC :

Les différentes applications de cette technique d'analyse sont :

- 1) Identification de matériau.
- 2) Mesure des températures caractéristiques T_f (fusion), T_c (cristallisation) et T_g (transition vitreuse).
- 3) Mesure de capacité calorifique C_p (pente thermo gramme).
- 4) Mesure de la chaleur de changement d'état ΔH (aire de la déflexion).
- 5) Fusion et cristallisation (% cristallinité).
- 6) Réactions chimiques (cinétique, stabilité thermique et stabilité oxydative).

III.5.2 Analyse thermique gravimétrique (ATG) :

III.5.2.1 Définition :

Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté des décompositions. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermo-balance. Chaque accident dans le thermo-gramme correspond à une réaction donnée et peut être attribuée à la formation d'une substance donnée.

Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs, oxydation) ou un gain de masse (fixation de gaz)

La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs :

- ✓ L'échantillon
- ✓ La masse
- ✓ Le temps
- ✓ L'environnement

L'objectif est caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz.

L'échantillon présente généralement une masse comprise entre 10 mg et 1g suivant l'appareil utilisé et le matériau analysé.

La plage de température d'essai : 100°C à 950°C.

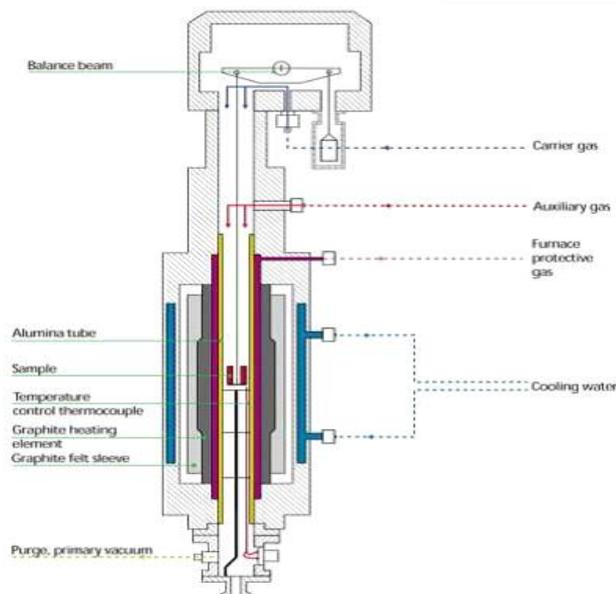


Figure III.7 : Appareil vertical ATG.

III.5.2.2 Applications de la TGA dans le domaine des plastiques :

- Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage massique.
- Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage massique.
- Caractériser la perte de masse d'un matériau sur une certaine gamme de température.
- Caractériser la perte de masse d'un matériau vs temps à une température donnée.
- Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant ou d'additif sur une certaine gamme de température.
- Examiner les propriétés de retardateurs de flamme (ignifugeants) d'un matériau.
- Examiner les propriétés de combustion d'un matériau.

III.5.3 La spectroscopie infrarouge FTIR :

III.5.3.1 Définition :

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

III.5.3.2 Application :

- ✓ Identification de produits, de matériaux, de contaminations (problématiques d'adhésion ; de corrosion...).
- ✓ Analyse de couches minces sur substrats opaques ou transparents.
- ✓ Analyse de poudres.
- ✓ Analyse en mode réflexion ou en mode transmission (ATR).
- ✓ Analyse localisée (100 μm x 100 μm) en mode microscopie.
- ✓ Domaines d'application : électronique, aéronautique, automobile.



Figure III.8: Appareille FTIR ATR SPECAC IS10.

Cette analyse repose essentiellement sur la spectroscopie infrarouge qui fournit des informations très précieuses sur la structure moléculaire du polymère étudié et son évolution

III.5.3.3 Principe de fonctionnement :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation.

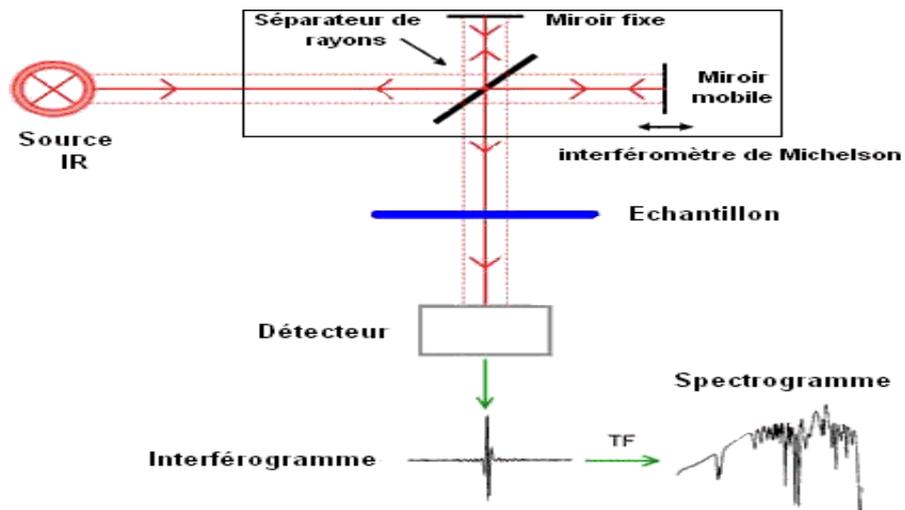


Figure III.9 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Chapitre IV

Essais et

Résultats

IV.1 Norme des éprouvettes de polyamide (PA 6-6) :

Le polyamide PA 6-6 est le polyamide le plus produit en volume [2]. Il s'agit d'un matériau fortement cristallin qui présente une excellente résistance chimique, à la fatigue mécanique et au frottement.

Les éprouvettes les plus fréquemment utilisées aujourd'hui sont les types ISO 179-1, l'éprouvette standardisée est de dimensions (80x10x4) mm (figure IV.1).

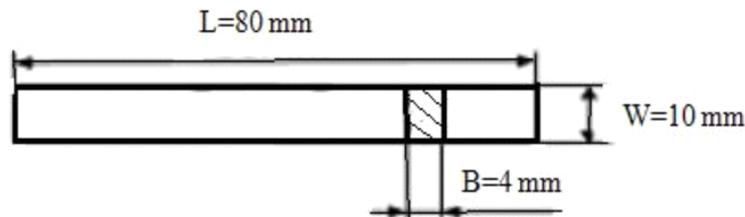


Figure IV.1 : Epreuve standardisée ISO179-1.

IV.2 Introduction :

L'exposition du PA 6-6 aux intempéries et dans des milieux agressifs ou d'une combinaison de ces paramètres peut entraîner une fragilisation et un changement de couleur.

Pour ces raisons il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la durabilité des PA 6-6. Cette prédiction doit reposer sur une connaissance et la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'œuvre lors du vieillissement réel.

Ce travail de master a pour objectif d' :

- 1) Étudier l'effet d'une exposition prolongée aux intempéries sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques.
- 2) Établir une relation entre les durées de vieillissement naturel et en laboratoire

Cette étude permet de compléter la connaissance de ces étapes, en identifiant et quantifiant les mécanismes impliqués dans le vieillissement.

La première étape de notre travail est la réalisation des essais de vieillissement sous différents modes à savoir l'exposition aux UV, vieillissement naturel, à basse température (-18°C) et enfin à l'eau chaude.

La seconde étape consiste à étudier le comportement mécanique et la caractérisation de PA 6-6 après vieillissement.

IV.3 Conditions de vieillissement :

Notre étude de vieillissement a été menée sur des éprouvettes PA 6-6 normalisées. Plusieurs essais ont été effectués dont le but d'observer la différence de comportement de PA 6-6 sous différents modes de vieillissement. Nous sommes intéressés à la dégradation du PA 6-6 vieilli et non vieilli comme suit :

- Vieillissement à l'eau chaude à température 90°C pendant 30,45 et 60 heures discontinues.
- Vieillissement sous la lampe ultraviolette de longueur d'onde 365 nm pendant 10,20 et 30 heures.
- Vieillissement gel-dégel (-18°C) pendant 30,45 et 60 jours à raison de 8 heures par jour.
- Vieillissement naturel (conditions climatiques) pendant 60, 90 et 120 jours.



Figure IV.2: Les éprouvettes de PA 6-6 utilisées.

IV.3.1 vieillissement naturel :

Le vieillissement naturel de polyamide PA 6-6 a été réalisé sur le toit de la maison. Le vieillissement a commencé le 12 Mars 2020.

- Le premier prélèvement a été effectué le 12 Mai 2020 pour une durée d'exposition de 2 mois.
- Le second prélèvement a été effectué le 12 juin 2020 pour le vieillissement naturel de 3 mois.
- Le dernier prélèvement a été effectué le 12 juillet 2020 pour un vieillissement de 4 mois.

IV.3.2 Vieillissement accéléré :

IV.3.2.1. Irradiation ultraviolet UV :

On utilise la source lumineuse à l'arc au Xénon pour simuler la lumière solaire. L'avantage de l'arc au Xénon est qu'il peut reproduire les spectres entiers de la lumière solaire. Les échantillons sont exposés à une lumière qui coïncide avec le spectre de la lumière solaire. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre.

Vieillissement sous la lampe ultraviolette a été réalisé pendant 10,20 et 30 heures avec une longueur d'onde 365 nm à une température de 60 °C.

Le polyamide PA 6-6 est sensible à la dégradation induite par le rayonnement lumineux. Le mécanisme au moyen duquel cette dégradation a lieu est toutefois un sujet de débat.

Carlsson et Wiles soutiennent que le motif structural du PA 6-6 n'est pas censé absorber de rayonnement au-dessus d'une longueur d'onde de 290 nm (la longueur d'onde du rayonnement solaire est de 340 nm). [30].



Figure IV.3: Les éprouvettes au cours de vieillissement par UV.

IV.3.2.2 Vieillissement à l'eau chaude :

La température est l'un des facteurs les plus influents sur le vieillissement. Elle est facilement contrôlable, elle permet de comparer des évolutions de comportement en fonction du temps, lorsqu'il est choisi loin des points de fusion et de transition vitreuse.

L'essai à l'eau chaude a été réalisé à une température 90 °C pendant 30,45 et 60 jours à raison d'une heure par jour.

IV.3.2.3 Cycle gel-dégel :

L'essai de gel-dégel a été réalisé dans un congélateur de (-18 C°). Chaque étape de gel dure huit (8) heures, et après ces 8 heures les échantillons sont retirés et maintenus à température ambiante de la maison. Puis recommence le cycle ceci pour une durée de 30,45 et 60 jours.

IV.4 Analyse visuelle :

Dans le but de rendre compte des changements physiques et surfaciques ayant eu lieu sur les éprouvettes de polyamide, une analyse visuelle après le vieillissement a été faite.

Un changement de couleur clair a été observé sur les échantillons d'eau chaude et de gel-dégel. On peut également voir un dépôt de calcaire sur des échantillons d'eau chaude ceci peut être attribuable à une réaction entre le polyamide et les minéraux contenus dans l'eau. [21]

Concernant le vieillissement naturel il y a un léger changement de couleur et de surface des échantillons, aucun changement visible sur les échantillons UV.

IV.5 L'évolution de la masse au cours du vieillissement du PA 6-6 :

Les éprouvettes étaient référencées et pesées à l'aide de la balance KERN de précision 0,01 g, puis soumises à différents tests de vieillissement pendant des durées bien déterminées.

Une fois les tests terminés, les éprouvettes étaient essuyées puis à nouveau pesées avant d'être soumises à de nouveaux vieillissements.

a) Vieillissement naturel :

Le suivi de l'évolution en poids masses du PA 6-6 au cours du vieillissement naturel a été réalisé par pesée à des temps réguliers et montre une diminution de celles-ci à partir d'une certaine durée d'exposition.

Tableau IV.1 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement naturel.

La période	Le poids (g)	
	Avant	Après
2 mois	4.7	4.5
3 mois	4.65	4.1
4 mois	4.68	4.02

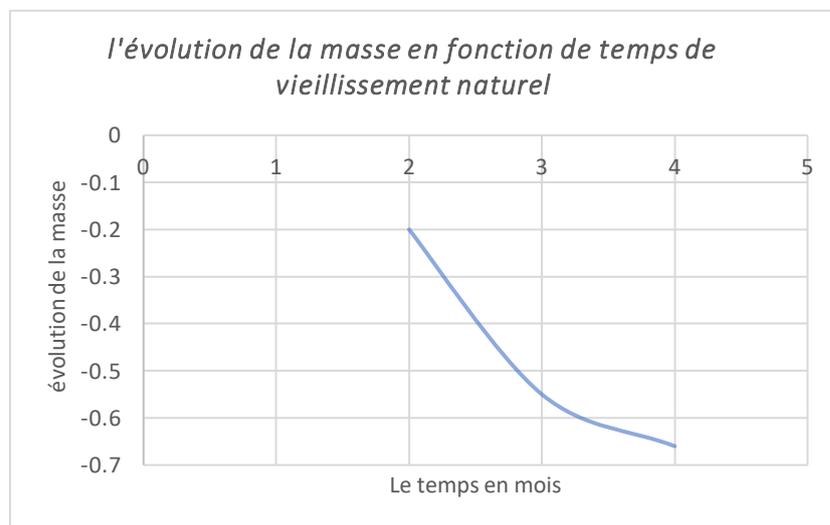


Figure IV.4 : Courbe représentant l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement naturel.

b) Vieillissement gel-dégel :

Le suivi l'évolution en poids masses du PA 6-6 au cours de cycle gel-dégel (-18°C) a été réalisé par pesée à des temps réguliers et montre une augmentation de celles-ci à partir d'une certaine durée d'exposition.

L'augmentation de la masse du PA 6-6 vieilli à -18°C a été constatée par tous les durées du vieillissement.

Tableau IV. 2 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement gel-dégel.

La période	Le poids (g)	
	Avant	Après
30 jours	4.10	4.17
45 jours	5.30	5.40
60 jours	5.20	5.37

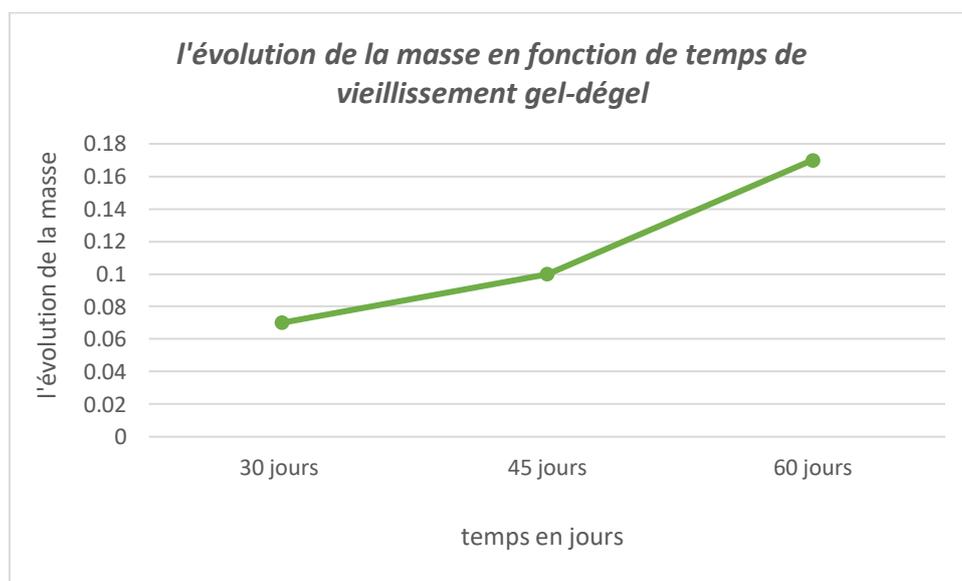


Figure IV.5: Courbe représentant l'évolution de la masse en fonction du temps de gel-dégel.

c) Vieillissement à l'eau chaude :

Le suivi l'évolution en poids masses du PA 6-6 au cours de l'immersion dans l'eau à 90°C a été réalisé par pesée à des temps réguliers et montre une augmentation rapide de celles-ci à partir d'une certaine durée d'exposition.

L'augmentation de la masse du PA 6-6 a été constatée par tous les durées du vieillissement. Augmentation de 11% après 60 heures de vieillissement.

Tableau IV.3 : Représente le changement de masse pour le mode de vieillissement d'eau chaude.

La période	Le poids (g)	
	avant	Après
30 heures	4.05	4.20
45 heures	4.80	5.13
60 heures	4.50	5.04

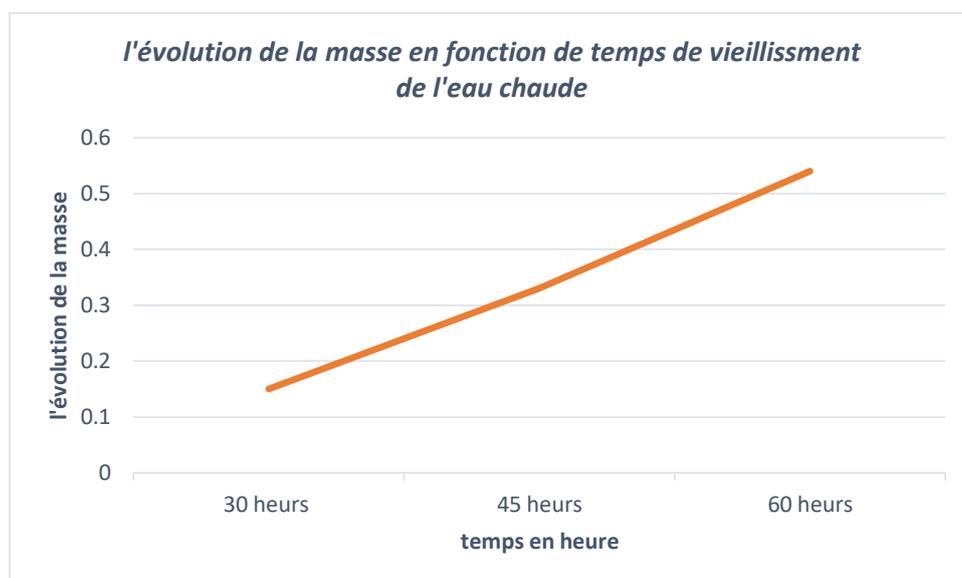


Figure IV.6 : Courbe représentant l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement de l'eau chaude.

Concernant le vieillissement UV aucun changement de la masse n'a été enregistré.

Afin de corrélérer ces résultats avec le vieillissement des polymères, chacun des modes nous donnant accès à des résultats de différentes origines (chimique, physique ou mécanique).

Les résultats obtenus de la perte en poids nous ont donc apporté que très peu d'informations pouvant aider à l'interprétation des résultats.

Le premier fait saillant observable au bout de quatre mois d'exposition en plein air a été la diminution visible de la longueur de PA 6-6, soit une réduction d'environ 2 mm (2,5 % de la longueur initiale). Le premier souci de la caractérisation physico- chimique de polyamide a donc été de trouver une explication à cette diminution inattendue de la longueur des éprouvettes.

Contrairement aux autres modes de vieillissement, les matériaux soumis à une irradiation UV sont restés intacts après vieillissement.

La température a une forte influence sur la cinétique d'absorption. En effet, plus la température est élevée, plus l'absorption initiale est rapide.

L'absorption d'eau est déterminée suivant la formule suivante :

$$\text{Taux absorption (\%)} = (W_t - W_0) / W_0$$

Où

W_0 : le poids de l'échantillon sec (avant le vieillissement)

W_t : le poids de l'échantillon vieilli au temps t.

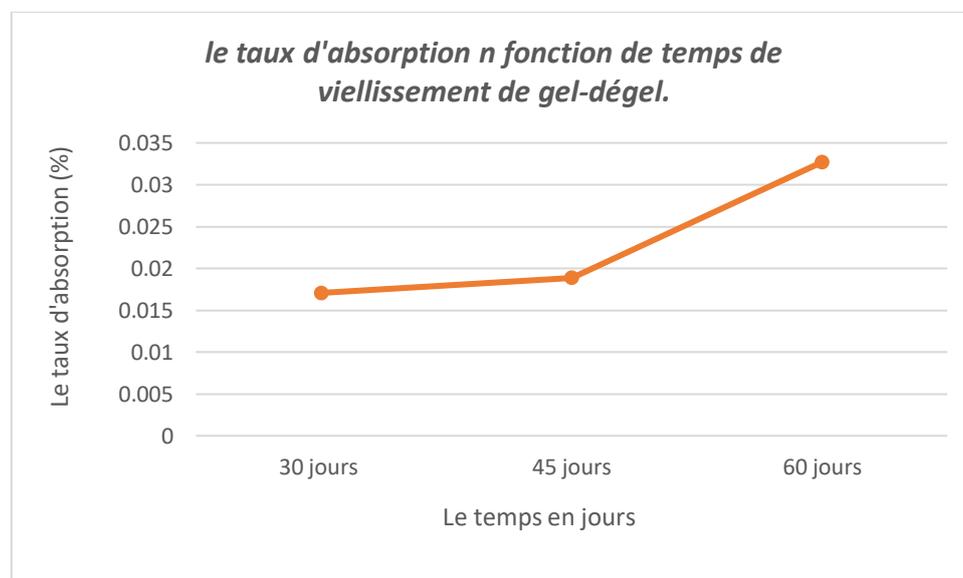


Figure IV.7: Variation du taux d'absorption en fonction du temps de vieillissement de gel-dégel.

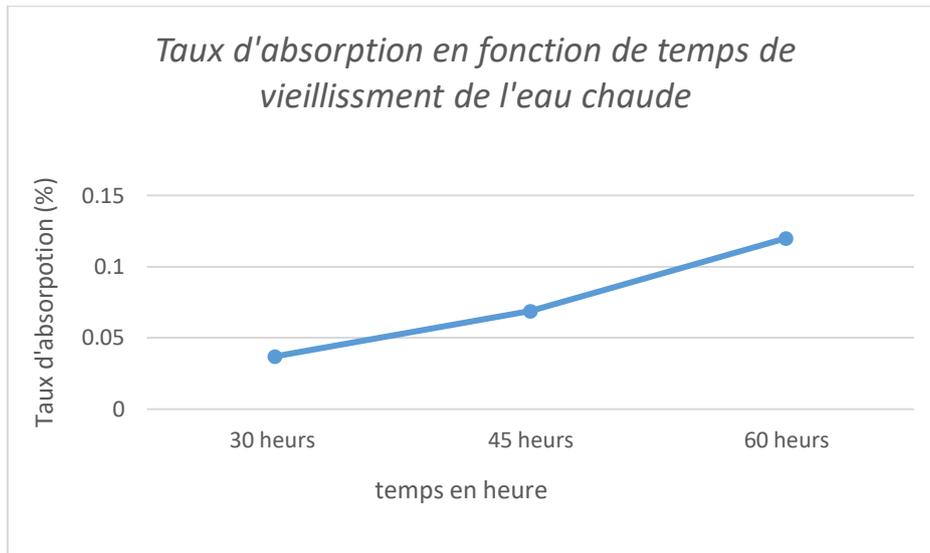


Figure IV.8: Variation du taux d'absorption en fonction du temps de vieillissement à l'eau chaude.

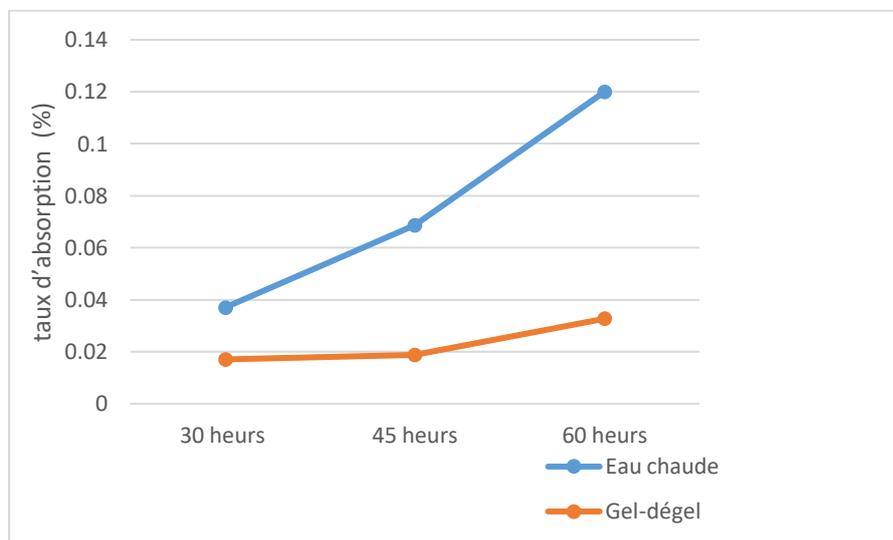


Figure IV.9: Comparaison du taux d'absorption en fonction du temps de vieillissement de l'eau chaude et gel-dégel.

Le PA 6-6, est notamment sensible à l'hydrolyse, qui peut être catalysée par des acides ou des bases. Outre la réaction d'hydrolyse, le polyamide est susceptible de subir un vieillissement hygrothermique (c'est-à-dire, un vieillissement entraîné par l'absorption d'eau) [31].

IV.6. Caractérisation mécanique par résilience du PA 6-6 :

Dans le but de contribuer à la compréhension du phénomène du vieillissement des polymères et son influence sur la résistance aux chocs, une étude à court terme a été menée sur le polyamide

PA 6-6. Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de quatre modes de vieillissement du PA 6-6.

IV.6.1 Essai de résilience :

La connaissance des caractéristiques mécaniques déduites de l'essai de traction peut être insuffisante, puisque des ruptures peuvent être obtenues en dessous de la limite élastique dans des conditions particulières qui rendent le matériau fragile. Le but de cet essai est la détermination de la résistance au choc et la résilience du PA 6-6 vieilli sous différents modes.

Les essais résilience du polyamide 6-6 vieilli sont menés dans le but d'évaluer l'effet des différents modes de vieillissement. Ces essais s'ajoutent aux tests menés sur les éprouvettes non vieilles et nous fournissent une vue élargie du phénomène de vieillissement.

L'essai mécanique appelé la résilience a été réalisé au labo SDM.

Avant les essais de caractérisation des propriétés mécaniques, une inspection visuelle des éprouvettes est faite afin de repérer de possibles changements de la longueur et du teint entraînés par les essais de vieillissement.

- **Position de l'éprouvette pendant l'essai :**

L'éprouvette repose sur un support et se trouve au point le plus bas sur la trajectoire du marteau.



Figure IV.10: Eprouvette sur la machine de résilience.

La résilience est déterminée par l'équation suivante :

$$K = \frac{U}{Se}$$

Où

K : Résilience en (j/cm²)

U : Énergie perdue par le marteau au moment de l'impact (j)

Se : Section en (mm²)

Se= B.W

Où :

W : Largeur de l'éprouvette (mm) = 10 mm = 1 cm

B : l'épaisseur de l'éprouvette (mm) = 4mm = 0 ,4 cm

Donc :

Se= 0 ,4cm²

À partir des valeurs mesurées on calcule l'énergie absorbée et on en déduit la résilience de PA 66.

La valeur maximale de l'énergie se situe au niveau de **25 N.m.**

U=H max-H min.

- **Résultats d'énergie (U) :**

Tableau IV.4 : Représente les valeurs d'énergie (U) obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

<i>Eprouvettes</i>	<i>Non vieilli</i>	<i>V. naturel</i>	<i>Gel-dégel</i>	<i>Eau chaude</i>	<i>UV</i>
Energie U (J)	21,5	23	22.5	23,5	21,3

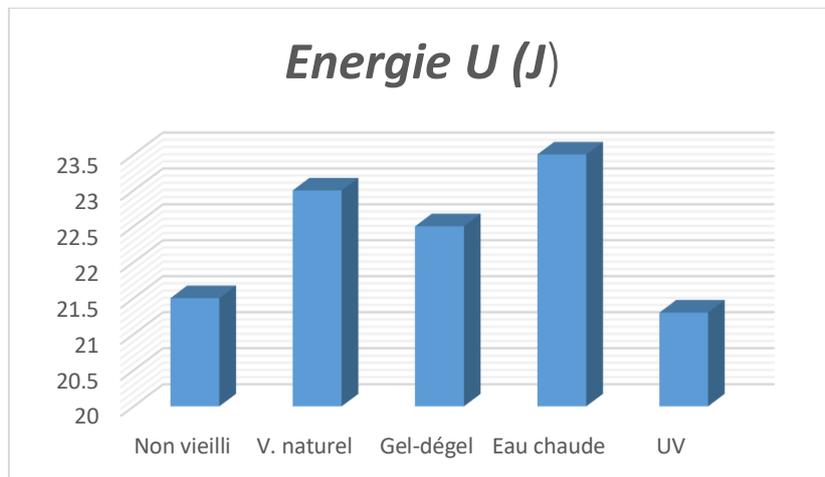


Figure IV. 11 : Histogramme représente l'énergie (U) obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

- **Résultats de résilience :**

$$K \text{ (J/cm}^2\text{)} = U/B.W.$$

Tableau IV.5 : représente les valeurs de résilience K obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

<i>Echantillons</i>	<i>Non vieilli</i>	<i>V. naturel</i>	<i>Gel-dégel</i>	<i>Eau chaude</i>	<i>UV</i>
Résilience K (J/cm ²)	53.75	57.5	56.25	58,75	53.25

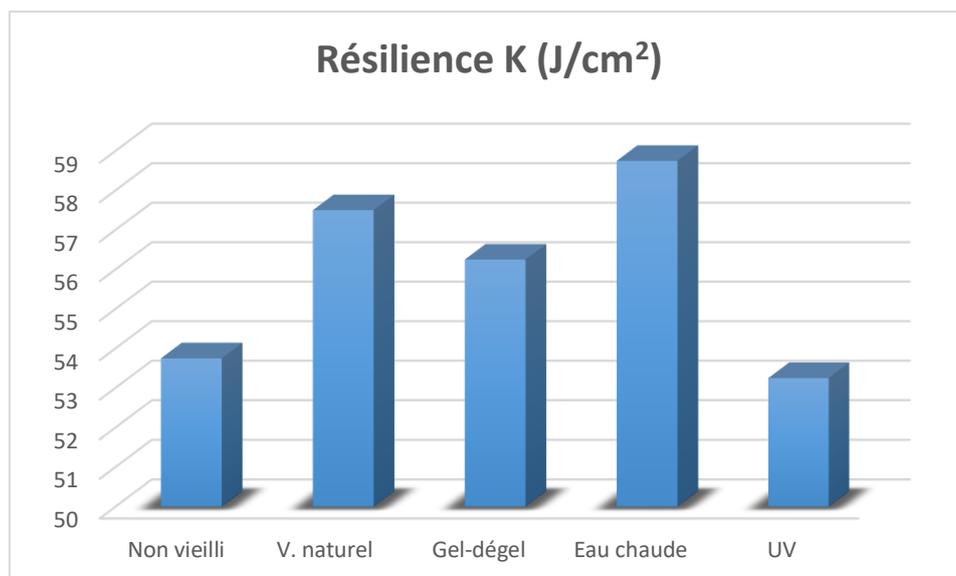


Figure IV.12 : Histogramme représente les valeurs de résilience K obtenues pour les éprouvettes de PA 6-6.

L'histogramme (figure IV.12) représente la résilience en fonction des différents modes de vieillissement. La valeur de la résilience $K = 53,75 \text{ j/cm}^2$ pour une éprouvette non vieillie considérée comme témoin. Selon l'histogramme on a conclu :

- ✓ La résilience enregistrée dans les essais des échantillons vieillis naturellement, est la deuxième valeur la plus élevée après l'eau chaude, cela résulte que la présence de l'humidité dans l'atmosphère peut également influencer le vieillissement.
- ✓ Les essais effectués à basse température (-18°C) sur le PA 6-6 montrent que la résilience augmente légèrement lorsque la température diminue.
- ✓ Les valeurs de la résilience, en corrélation négative avec la durée d'exposition du PA 6-6 aux rayons ultraviolets, passe de la valeur $53,00 \text{ j/cm}^2$ à partir des 30 heures d'irradiation ultraviolette.
- ✓ Une nette augmentation de cette résilience a été enregistrée dans le cas de l'eau chaude, ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les différents modes de vieillissement ne sont pas les mêmes.

Le vieillissement en immersion dans l'eau chaude, gel de gel et vieillissement naturel a conduit à une augmentation importante de la résilience. À l'inverse, le UV a montré une diminution de leur propriété mécanique après de vieillissement.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel doivent être interprétés avec prudence car les phénomènes observés lors du vieillissement naturel et ceux se produisant dans des conditions artificielles ne sont pas toujours concordants.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

Ces résultats montrent le rôle clé de la représentativité du milieu dans la dégradation du matériau. Nous pouvons donc en conclure que les effets du vieillissement sur notre matériau influent sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

IV.7 Technique de caractérisation :

IV.7.1 Microscope Optique :

Le MO a été utilisé afin de suivre les changements surfaciques après le vieillissement.

a) Observation du PA 6-6 non vieilli :

L'observation de l'échantillon non vieilli sur le MO apparaît une surface régulière mais pas trop lisse à cause de l'usinage.

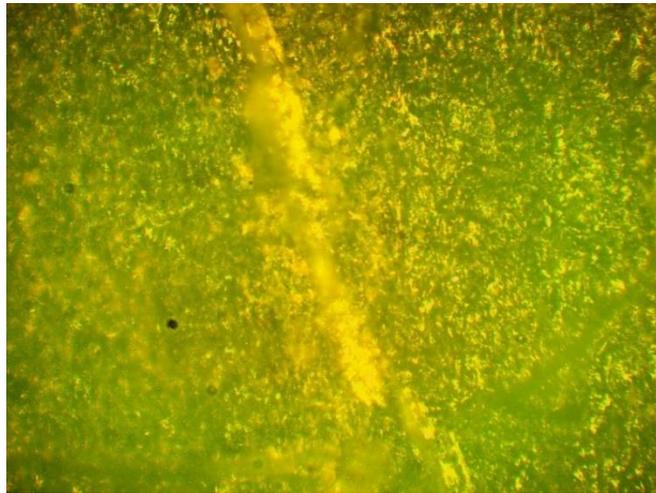


Figure IV.13 : Epreuve PA 6-6 non vieillie.

b) Observation du PA 6-6 suite au vieillissement naturel :

On voit les modifications de la surface de l'éprouvette après le vieillissement naturel la surface vieillie devient plus rugueuse avec la présence de tâches. Ces tâches peuvent être dues à la présence d'impuretés (de la poussière) capturées durant le vieillissement, on voit aussi des endommagements et des pelures, ces endommagements par l'usinage des échantillons.

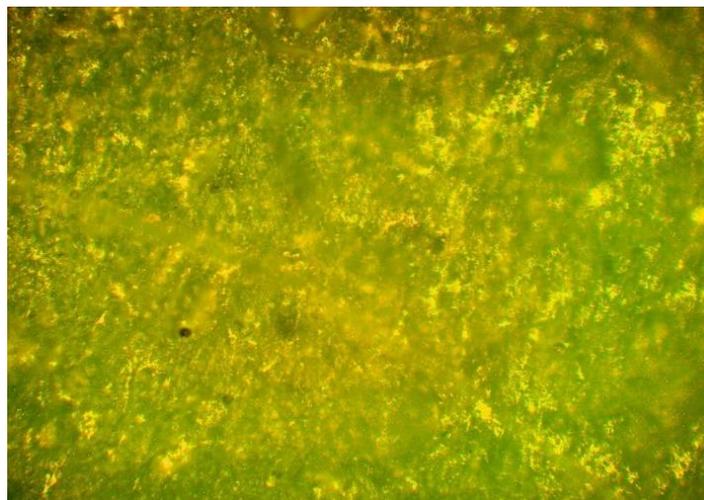


Figure IV.14 : Epreuve PA 6-6 vieillie naturellement.

c) Observation du PA 6-6 suite au vieillissement gel-dégel :

La Figure IV.15 présente une image de MO du polyamide 6-6 suite au vieillissement accéléré gel-dégel.

Après le vieillissement, on voit une légère dégradation surfacique. Cependant, après 60 jours de vieillissement, les endommagements sur les surfaces deviennent vraiment évidents. Cela peut être provoqué par le phénomène d'hydrolyse en présence de l'eau.

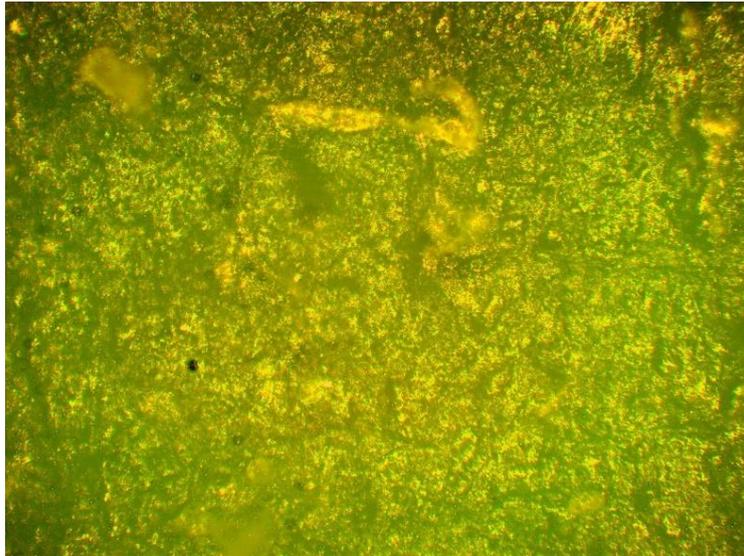


Figure IV.15 : Eprouvette PA 6-6 vieillie par cycle de gel dégel.

d) Observation du PA 6-6 suite au vieillissement d'eau chaude :

L'observation de l'échantillons vieilli à l'eau chaude sur le MO apparait une forte décoloration de celles-ci est indication visuelle de la dégradation qui peut être repérée même à l'œil nu (figure IV.16).

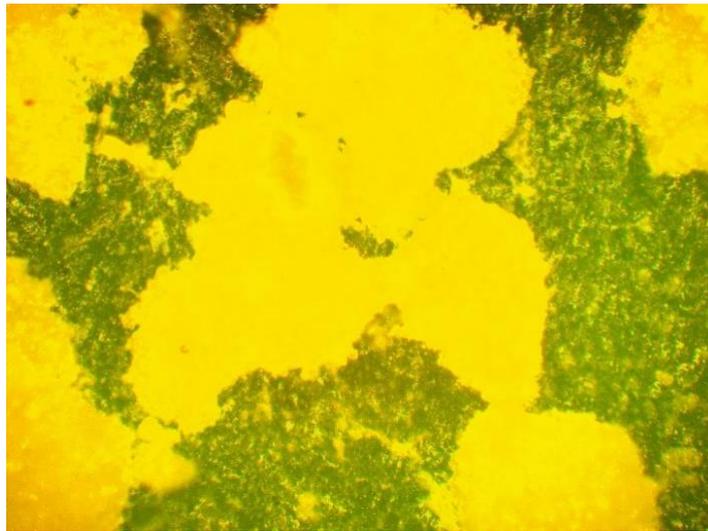


Figure IV.16 : Eprouvette PA 6-6 vieillie à l'eau chaude.

IV.7.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

La mesure par DSC sert à étudier le comportement des éprouvettes lorsqu'ils sont soumis à des différents types de vieillissement. On fera les tests de DSC pour savoir s'il y a eu des changements du comportement thermique du matériau après vieillissement.



Figure IV.17 : Appareille de DSC METTLER TOLEDO.

- **Mode opératoire :**

On utilise deux creusets en aluminium avec des couvercles percés. L'un des deux est référence (Polyamide PA 6-6 non vieilli), l'autre rempli par la matière à analyser (Polyamide PA6-6 vieilli) dans cette étude, les essais sont réalisés sur les échantillons de la couche de finition seule sous forme de petits morceaux obtenus en grattant au moyen d'un scalpel (7 à 8 mg de matière récupérée).

La méthode consiste à chauffer de 25 à 400°C, entraînant ainsi une première fusion du matériau. Il s'en suit une stabilisation de 5 minutes à 400°C, puis un refroidissement à 200°C, entraînant ainsi la recristallisation du matériau. Une seconde montée en température jusqu'à 400°C est ensuite appliquée.

Le tout étant réalisé sous débit d'azote de qualité 5.0 à 90 ml/min.

La Tg est déterminée lors de la rampe de montée en température.



Figure IV.18: Les deux creusets placés dans l'appareille de DSC.

Tableau IV.6 : Les résultats des essais DSC.

	<i>Non vieilli</i>	<i>V. naturel</i>	<i>V. gel-dégel</i>
T °max (°C)	220.61	227.63	227.95
Aire (mJ)	488.34	199.77	268.08
Flux (J/g)	47.93	24.15	33.93

- **Calcul Taux de cristallisation : Xc**

Tableau IV.7 : Résultats de taux de cristallinité.

	<i>Non vieilli</i>	<i>V. naturel</i>	<i>Gel-dégel</i>
Taux de cristallisation (%)	24.92	10.19	13.86

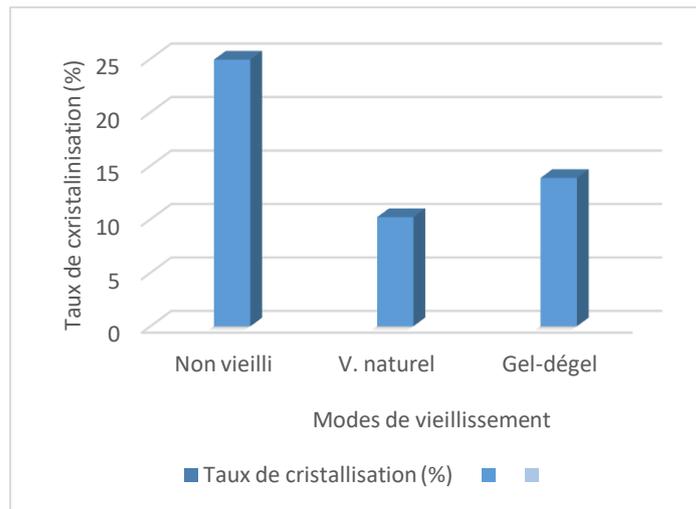


Figure IV.20 : Histogramme de Taux de Cristallinité pour les échantillons de PA 6-6.

1) DSC du polyamide 6-6 de vieillissement naturel:

La courbe de la DSC de PA 6-6 vieilli naturellement pendant 4 mois est présentée dans la figure IV.21. Après le vieillissement naturel, on a observé une diminution de l'enthalpie de fusion du PA 6-6. Le taux de cristallinité après vieillissement naturel diminue progressivement. IL prend une valeur de 10,19 % pour une exposition de 4 mois.

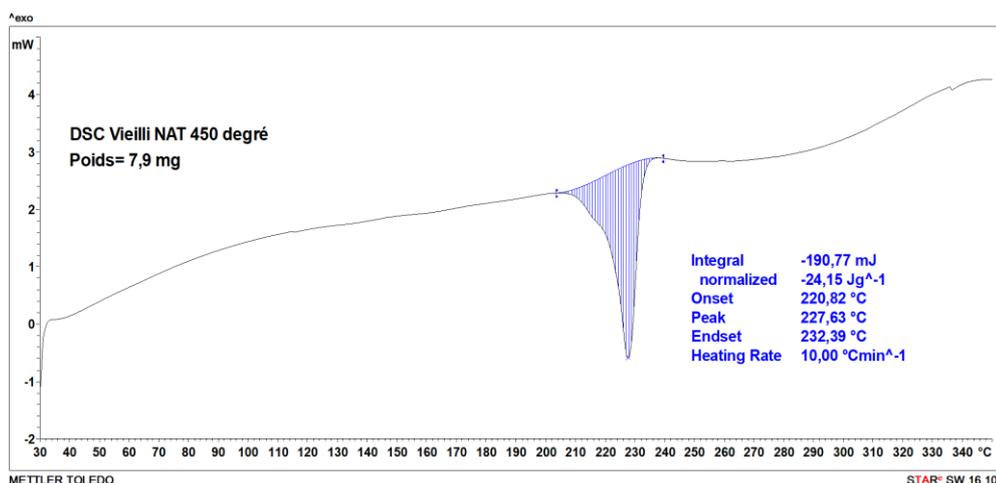


Figure IV.21: Courbe DSC de vieillissement naturel de PA 6-6.

2) DSC du polyamide 6-6 au vieillissement accéléré :

Tout comme dans le cas du polyamide 6-6 vieilli naturellement, la diminution de l'enthalpie de fusion a été observée également au cours du vieillissement accéléré, ce qui indique la diminution du taux de cristallinité des matériaux après le vieillissement. Après 60 jours d'exposition, le taux de cristallinité a diminué à 13,86% par rapport à 24,92% du polyamide vierge.

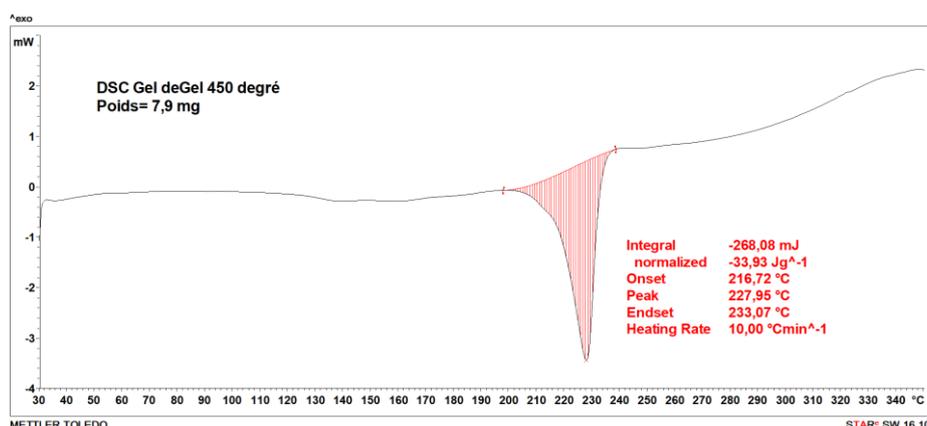


Figure IV.22: Courbe DSC de l'échantillons de vieillissement gel-dégel.

Une comparaison des thermogramme de polyamide avant et après vieillissement est montrée par la figure 23. On peut y voir que l'enthalpie de fusion du PA 6-6 non vieilli ($\Delta H=47,93\text{J/g}$) est environ deux fois plus importante que celle du matériau vieilli naturellement pendant 4 mois ($\Delta H=24,15\text{J/g}$).

Ainsi, la cristallinité de PA 6-6 avant le vieillissement est plus que le double de celle du matériau vieilli.

Les vieillissements naturel et accéléré ont un effet sur la morphologie du PA 6-6. On constate une diminution du taux de cristallinité après ces deux traitements. Cette diminution résulte d'une augmentation de la phase amorphe.

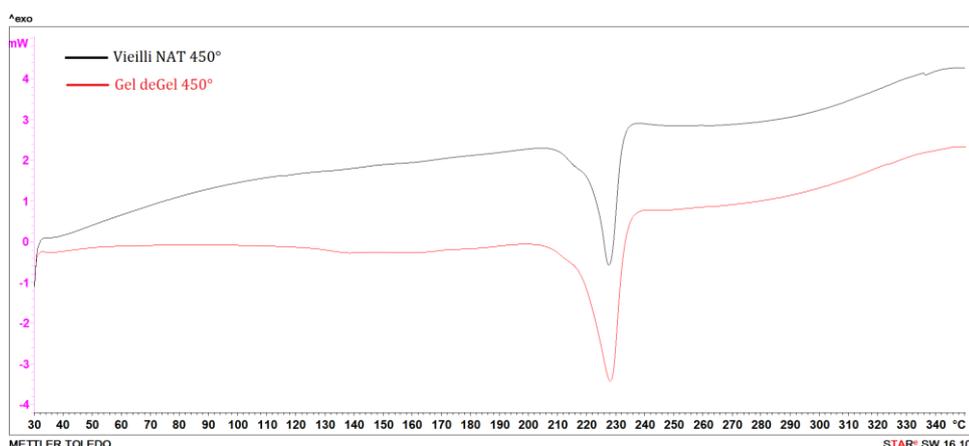


Figure IV.23 : Courbe DSC des deux échantillons de vieillissement naturel et gel-dégel.

IV.7.3 Analyse thermogravimétrique TGA

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées avec un appareil mettler-toledo effectuées sous flux d'azote. La masse d'échantillon prélevée varie entre 21 à 23 mg et elle est placée dans une nacelle en céramique pour l'analyse. Chaque mesure a été réalisée à une vitesse de chauffe de 10°/min.

- **Suivi gravimétrique :**

Les courbes ATG des échantillons de PA 6-6 vieillis de manière différentes sont représentés sur la figure IV.27 (a) et (b). Sur ces courbes, on peut voir que pour l'échantillon PA 6-6 vieilli naturellement pendant 3 mois et vieilli à gel-dégel pendant 45 jours se comporte différemment.

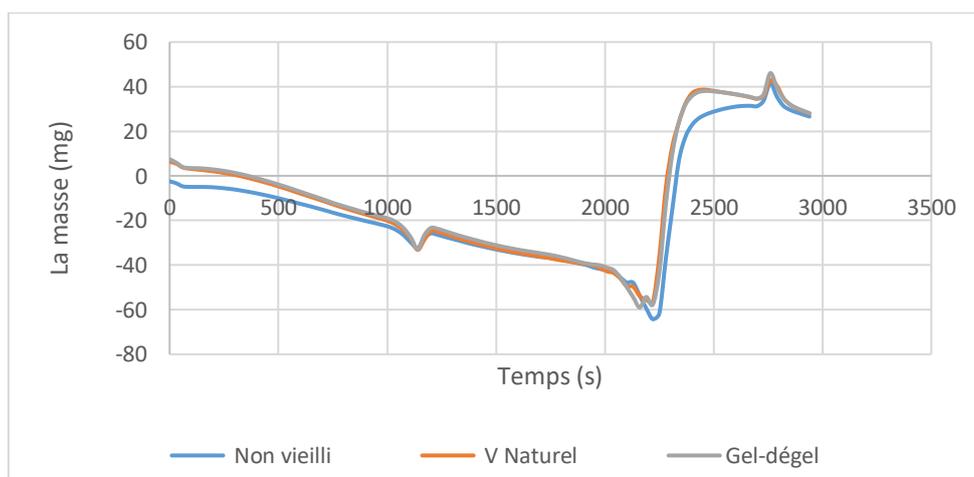


Figure IV.24 (a) : Courbes ATG des échantillons de PA 6-6.

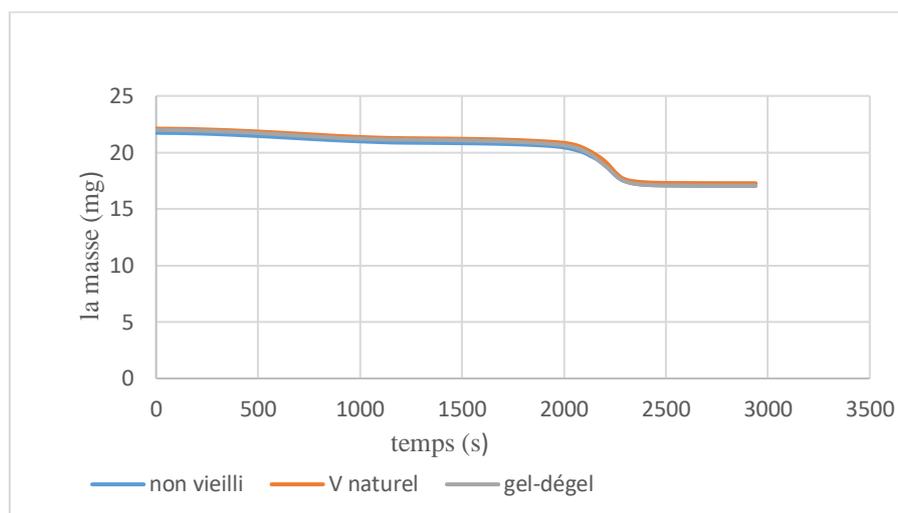


Figure IV.24: Courbes ATG des échantillons de PA 6-6.

La masse d'eau absorbée à saturation en %, augmente considérablement après vieillissement.

Ainsi, plus cette température est élevée, plus l'eau pénètre rapidement dans le matériau, et plus la dégradation est importante.

Lors de l'essai gravimétrique il se traduit souvent par une diminution donc une perte de la masse molaire et une fragilisation du polymère. Lors de l'analyse par ATG, la thermo-oxydation et l'hydrolyse ont la même conséquence sur les propriétés du PA 6-6.

IV.7.4 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transforminfraredspectroscopy) est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Cette technique s'appuie sur le principe selon lequel lorsqu'un polymère est illuminé par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères.

Dans notre cas, la méthode d'échantillonnage de choix lors des analyses des éprouvettes PA 6-6 en FTIR est l'ATR (RéflectionAtténuéetotale). Cette technique est la plus simple pour déterminer la structure moléculaire du matériau et les groupements qui apparaissent au cours du vieillissement. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des caractérisations en ATR (Attenuated Total

Reflectance) et en transmission. Le mode ATR est très simple du point de vue de la mise en œuvre et ne nécessite pas de préparation d'échantillon préalable.

On utilisera aussi la FTIR en transmission pour faire la mesure des groupements chimiques des éprouvettes non-vieilles et vieilles.

IV.7.4.1 Interprétation des spectres FTIR

L'irradiation des polymères organiques entraîne une évolution irréversible de leurs propriétés physico-chimiques, qui résulte de la modification de la structure chimique des macromolécules, induites par l'absorption de l'énergie lumineuse.

Le vieillissement chimique provoque des réactions qui permettent de créer de nouveaux groupements fonctionnels.

À une courte longueur d'onde du rayonnement solaire ($\lambda \approx 254\text{nm}$), la photo-dégradation de polyamide est caractérisée par l'attaque le groupement $-\text{N}-\text{C}-$. Il forme de l'amine et des groupements aldéhyde. À une longueur d'onde supérieure à 300nm, avec la présence d' O_2 , la photo-dégradation provoque la formation des groupements carbonyle et hydroxyle [27].

Bien que le phénomène prédominant lors de la dégradation photochimique du polymère soit la coupure de chaîne (qui se traduit souvent par une diminution de la masse molaire et une fragilisation du polymère), ainsi la thermoxydation est l'hydrolyse ont la même conséquence sur les propriétés du PA 6-6.

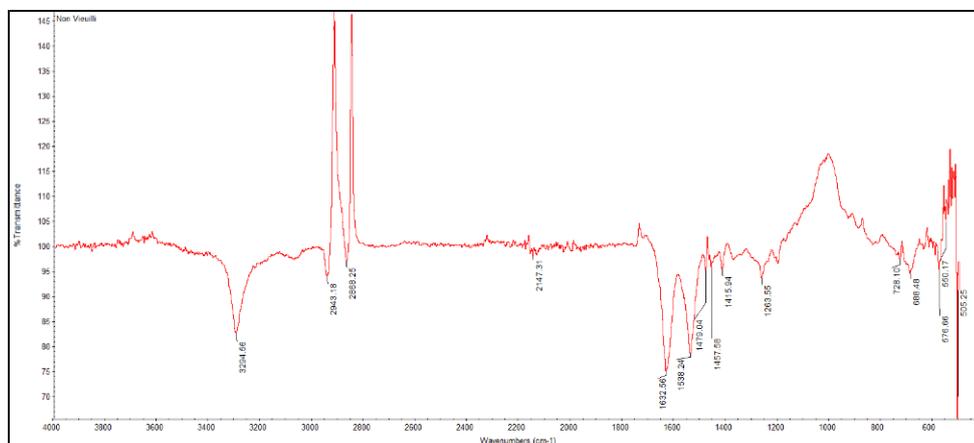


Figure IV. 25 : représente le spectre FTIR lors du PA 6-6 non vieilli.

a) FTIR du polyamide 6-6 suite au vieillissement naturel :

La diminution des propriétés mécaniques et le changement de la morphologie de surfaces peuvent être expliqués par la dégradation de la structure chimique du matériau. Pour tester cette

hypothèse la FTIR (ATR) permet de suivre l'évolution de la structure chimique au cours du photo-
vieillessement.

Cette analyse repose essentiellement sur la spectroscopie infrarouge qui fournit des informations très précieuses sur la structure moléculaire du polymère étudié et son évolution. Les spectres infrarouges du polyamide 6-6 vieilli naturellement et non vieilli sont illustrés dans la (Figure IV.26) De cette figure on remarque l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 2206 cm^{-1} , 2338 cm^{-1} , 3734 cm^{-1} et 3797 cm^{-1} qui n'existe pas dans le spectre de l'échantillon non vieilli. Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O des groupements acides carboxylique (-COOH). on remarque disparition de nouvelles bandes d'absorption à 1203 et 1479 cm^{-1} existant de l'échantillons non vieilli.

Comme le vieillissement climatique est une combinaison de plusieurs facteurs (la température, l'humidité, le rayonnement solaire, etc...), il faut tenir compte de ces paramètres lors de l'analyse des résultats.

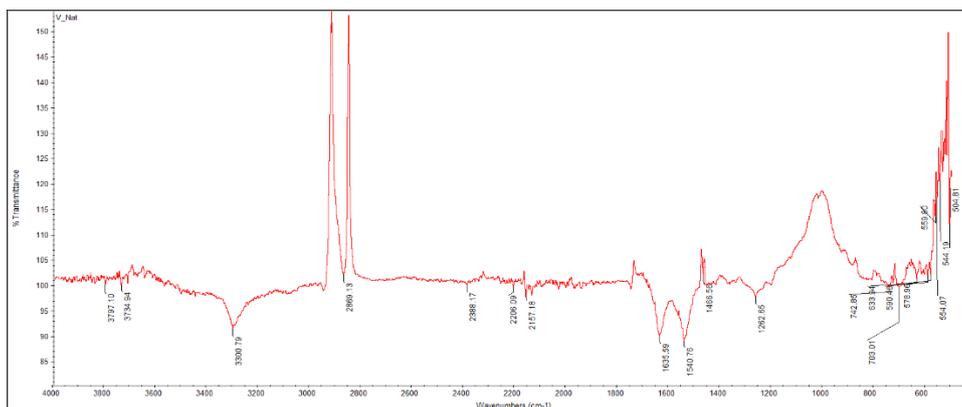


Figure IV.26 : Représente le spectre FTIR lors du vieillissement naturel.

b) FTIR du PA 6-6 suite au vieillissement gel et dégel :

Les spectres FTIR du vieillissement à basse température (-18°) pendant 45 jours sont représentés par la (Figure IV.27) Lors de la comparaison de chaque type de vieillissement par rapport au non vieilli, on constate l'apparition de nouvelles bandes d'absorption centrées à 2194 cm^{-1} , 3646 cm^{-1} , 3734 cm^{-1} et 3039 cm^{-1} qui sont attribuées aux groupements fonctionnels carbonyles C=O de l'acide carboxylique résultant de la thermoxydation.

Étant donné que la synthèse de PA 6-6 est faite par polycondensation, la présence d'eau peut entraîner des réactions de dégradation chimique. Les produits du vieillissement hydrolytique du PA 6-6 sont l'amine et l'acide [28].

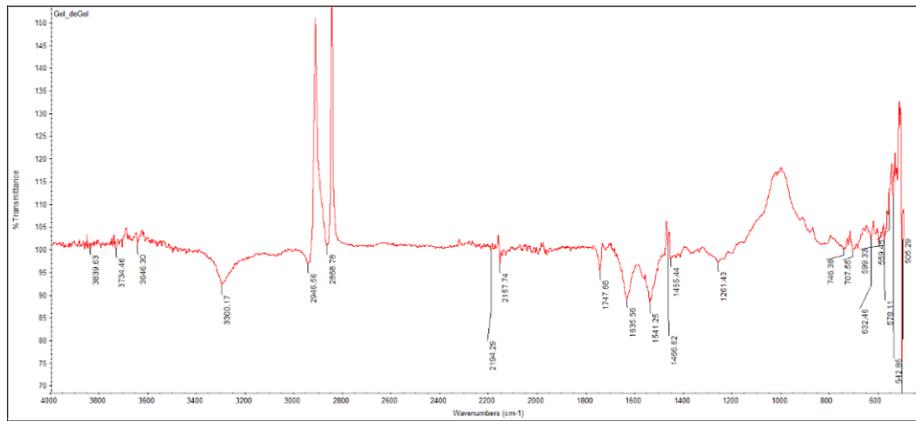


Figure IV.27 : Représente le spectre FTIR lors du vieillissement gel-dégel pendant 45 jours.

c) FTIR du PA 6-6 suite au vieillissement d'eau chaude :

Les résultats obtenus à partir des échantillons ayant subi un vieillissement à haute température de l'eau chaude (90°C).

Plus la température augmente plus l'eau pénètre rapidement dans le matériau, et plus la dégradation est importante. L'eau pénètre de chaque côté de la bande et provoque des disparitions de bandes à 1538 cm⁻¹, 1632 cm⁻¹ et des apparitions de nouvelles bandes à 3735 cm⁻¹ et 3839 cm⁻¹.

Ce vieillissement dans l'eau à 90°C nous a permis de voir que les phénomènes de vieillissement sont totalement différents à ceux observés à -18°C.

La prise de poids des échantillons est régulièrement croissante tout au long du vieillissement à 90°C. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature. [28]

Ceci provoque la formation de groupements carbonyles et les coupures des chaînes du polymère.

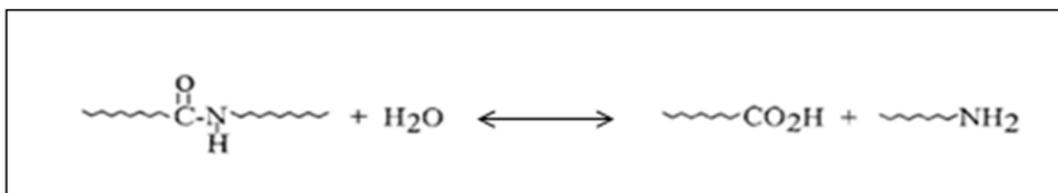


Figure IV.28: Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PA 6-6.

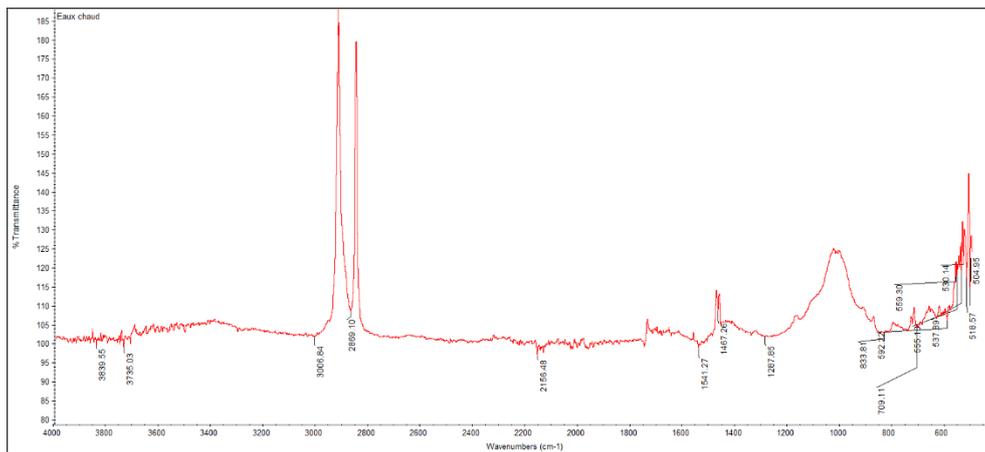


Figure IV.29: Représente le spectre FTIR lors du vieillissement d'eau chaude pendant 45 heures.

d) FTIR du polyamide 6-6 suite au vieillissement accéléré(UV) :

La (Figure IV.30) représente le spectre FTIR lors du vieillissement UV irradié pendant 30 heures.

Dans ce type de vieillissement (UV) le spectre infrarouge du polyamide 6-6 présente des changements remarquables par rapport à celui non vieilli. Ici, on peut voir à nouveaux l'apparitions des pics à 1749 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3735 cm^{-1} et 3797 cm^{-1} attribués aux vibrations de la liaison carbonyle -C=O d'un acide carboxylique mais en revanche on peut voir aussi les disparitions de certaines bandes d'absorptions notamment celles qui sont centrées à 3300 cm^{-1} et qui peuvent être attribuées à la rupture des liaisons N-H qui absorbent dans la zone ($2934\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

La liaison amide mène à la formation de groupements d'imides qui, à leur tour, absorbent du rayonnement UV pour amorcer des réactions de dégradation ultérieures dont les produits sont des groupements d'aldéhydes et des acides.

Thominette et coll. affirment, par contre, que la photo-dégradation du PA 6-6 est la conséquence directe de la rupture de la liaison amide par voie photolytique. [29]

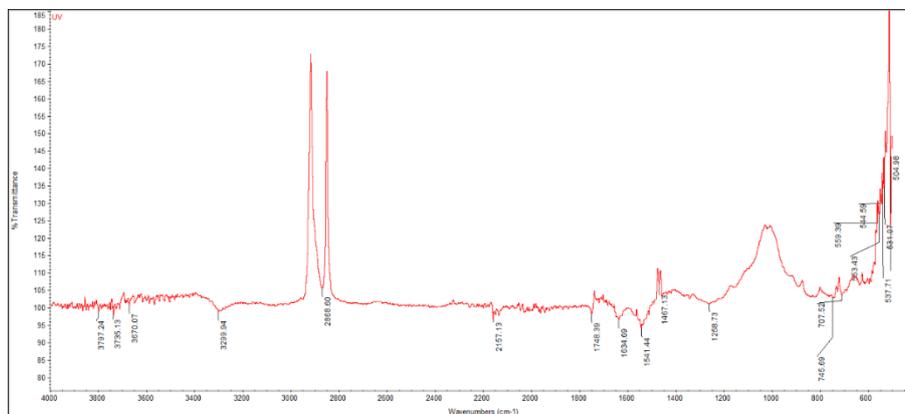


Figure IV.30: Représente le spectre FTIR lors du vieillissement UV pendant 30 heure.

Si nous comparons maintenant les résultats obtenus à -18°C avec ceux obtenus pour des vieillissements à 90°C , nous apercevons qu'il existe de nombreuses similitudes.

Ces résultats montrent que les deux processus ne sont pas thermiquement activés de la même manière.

En conclusion on peut dire que La coupure des chaînes qui est le résultat de la photolyse ou l'hydrolyse et qui est mise en évidence par la formation de groupements acide carboxylique peut servir à amorcer la défaillance mécanique des polyamides PA 6-6.

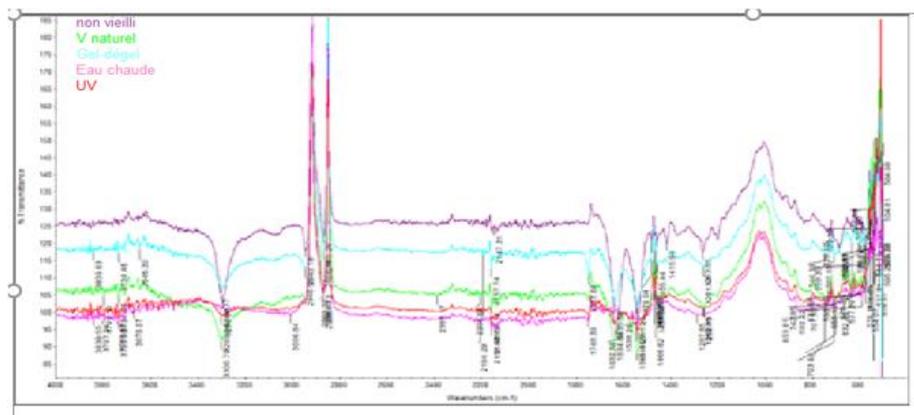


Figure IV.31 : Représente les spectres FTIR superposés.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est de connaître l'effet du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PA 6-6 utilisé comme engrenage. Pour cela, nous avons étudié le comportement du PA 6-6 à l'état non vieilli et vieilli par exposition sous irradiation naturel (conditions climatiques), accélérée sous lampe UV, à basse température (gel-dégel) et à l'eau chaude.

Les essais de caractérisation physico-chimique nous ont permis d'identifier les mécanismes de dégradation qui mènent à la perte de propriétés mécaniques.

L'étude comparative de la résistance au choc a été menée sur le PA 6-6 vieilli et non vieilli montre un changement des propriétés mécaniques et morphologiques expliqués par la dégradation. Une augmentation de la résilience est nettement remarquée dans les cas de vieillissement naturel de **6,97 %**, de **9,30 %** à l'eau chaude et une légère augmentation sous gel-dégel de **4,6 %**. Par contre la résilience a diminué dans le cas de UV de **1 %**.

L'évolution des caractéristiques physicochimiques et mécaniques du PA 6-6 a été mise en évidence par DSC, TGA et FTIR.

Les analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), TGA et microscopie optique (MO) mettent en évidence des modifications de la structure physicochimique causées par le vieillissement peuvent entraîner la défaillance mécanique des polyamides PA 6-6.

La DSC révèle une diminution du taux de cristallinité du PA 6-6 vieilli. L'essai gravimétrique se traduit par une diminution de la masse molaire et une fragilisation du polymère. L'analyse FTIR a montré que Les coupures des chaînes est le résultat de la photolyse ou l'hydrolyse et qui est mise en évidence par la formation de groupements acide carboxylique peut servir à amorcer la défaillance mécanique des polyamides PA 6-6

L'évolution dans le cas du vieillissement accéléré révèle une dégradation plus importante due à la dépendance du vieillissement aux conditions d'expositions. Les résultats obtenus ont montré la très grande sensibilité du vieillissement capable dès les premières heures de mise en évidence des modifications de propriété du PA 6-6.

Les résultats des tests de vieillissement naturel doivent être interprétés avec prudence car les phénomènes observés lors du vieillissement naturel et ceux se produisant dans des conditions artificielles ne sont pas toujours concordants.

Par contre, les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

Références bibliographiques

- [1]. **BOUZID Latifa** : Modélisation moléculaire des copolymères, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 2012.
- [2]. **R. Deterre, G.Froyer** : Introduction aux matériaux et polymères, Technique et documentations, Paris, 1997
- [3]. **RUYTER I.E** : Monomer systems and polymerization, dans : Vanherle G., Smith D. C., Ed. Posterior Composite Resin Dental. Netherland: Peter Szulc Publishing Co, 109-135, 1985.
- [4]. **MAMADOU COULIBALY** : Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élastoviscoplastiques Application à la valorisation des polymères recyclés, Université Paul Verlaine de Metz 2008 .
- [5]. **BOUREGHDA Hichem** : Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation & les propriétés physiques des polymères. Mémoire de magister. Université hadj lakhdar – batna année 2006
- [6]. **Carrega.M** : Matériaux polymères. L'usine nouvelle 2, Paris, 2007.
- [7]. **J.P.Trotignon, J.Verdu, M. Piperaud, A. Obraczynski** : Structures-propriétés, mise en œuvre et normalisation, précis de matière plastique, 2ème Edition, NATHAN.Paris, 1996.
- [8]. **Vermogen A.** : Gènes des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse de doctorat. Institut National des Science Appliquées de Lyon, 2006.
- [9]. **Hermann m.:** Laboratory methods versus outdoor weathering to determine the hot-light ageing (HLA) of pes dyeing. melliand English. 2001.
- [10] **Favre Audrey.** : Caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère. Mémoire de magister. Université de montréal école polytechnique de montréal. Avril 2013.
- [11]. **B.Bossu, P.Dubots et M.Lecordter** : Contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques.

- [12]. **A.Dahoum ; C.G.Sell ; A.Moulinari et G.Cavova** : Plastic behavior and deformation texture of poly (ether ketere) under uniaxial tension and simple shear. Edition ASME New York 1993.
- [13]. **Dominique Appert** : longévité des polymères. 9 Octobre 2007 p 03.
- [14]. **Carma** : Le vieillissement de polymères laboratoire d'essais et d'évaluation en environnement régional en matériaux avancés. Décembre 2003.
- [15]. **Dahoun. A** : Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement, Thèse de Doctorat, Institute National Polytechnique de Lorraine, Science et génie des matériaux, 1992
- [17]. **Mamadou coulibaly** : Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élastoviscoplastiques , application à la valorisation des polymères recyclés, Université Paul Verlaine de Metz 2008.
- [18]. **Boulas** : mémoire de master université de 8 Mai 1945 Guelma 2011
- [19]. **Yingying DONG** : Vieillissement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur (2013).
- [20]. www.stms-bse.discipline.ac-lille.fr/histoire.des.parchocs
- [21] **Verdu J** : Vieillissement physique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, pp. 1-17, 1990.
- [22] **CORMIER Laurent**: Effets du froid, de l'humidité et des cycles de gel et dégel sur les Propriétés mécaniques des composites verre/époxy utilisés pour La fabrication de pales d'éoliennes. 2009.
- [23] **AA Basfar et KM. Idriss Ali**: Natural weathering test for films of various Formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (HDPE). Polymer Degradation and Stability, 91 (3) : 437 443. 2006.
- [24] **JR MaeCallum**: kinetics and Mechanisms of Photo - Oxidation Processes Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Developments in Polymer Degradation, B 191-205. 1985
- [25] **VL. Vakula, E B. Orlov NA Konstantinova, N.V. Kanatchikova et V.V. Lavruntev** : The effect of the actual contact surface on the auto and adhesion bond formation during the welding of photo - aged polyethylene films. Polymer Science USSR, 8, 1986-1991, 1971.

- [26] **REINERT G, FUSO E** : Stabilization of textile fibers against aging, Review of Progress in Coloration, 27, B 32-41, 1997.
- [27]. **Carlsson, D. J ; Wiles. D. M.** : Degradation. Encyclopedia of Polymers Science and Engineering 4 630-697. (1985).
- [28]. **Yingying DONG** : Vieillessement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur (2013).
- [29]. **Thominette, F., I. Merdas et J. Verdu.** : Ageing of PA 11 pipes in CO2 medium : A tool to predict their lifetime. Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE, vol. 3, 2002, p 15-21.
- [30]. **Mod Ishak, Z.A. et J.P. Berry** : Hygrothermal aging studies of short carbon fiber reinforced nylon 66. J. Appl. Polym. Sci., vol. 51, 1994, p. 2145-2155.
- [31] **CORMIER Laurent.**: Effets du froid, de l'humidité et des cycles de gel et dégel sur les Propriétés mécaniques des composites verre/époxy utilisés pour La fabrication de pales d'éoliennes.2009.
- [32] **Xin Li Jakub Babol ; Wender L ; P. Bredie ; Belinda Nielsen ; Jana Tománková , Kerstin Lundströma** : A comparative study of beef quality after ageing longissimus muscle using a dry ageing bag, traditional dry ageing or vacuum package ageing 2014
- [33] **Elodie Hablot, Albin Tisserand, Michel Bouquey, Luc Avérous** : Accelerated artificial ageing of new dimer fatty acid-based polyamides 2011.
- [34] **E. Richardson ; G. Martin ; P. Wyeth** : Effects of heat on new and aged polyamide 6,6 textiles during pesteradication 2014.