

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES
POLYAMIDES 66 CHARGÉS PAR DES PARTICULES ULTRA-
FINES DE CARBONATE DE CALCIUM CaCO_3**

Chimie Industrielle
Option : Physicochimie des Matériaux et Interfaces
Année 2006

Par

M^{elle} BOUFAS. Samira

Directeur de mémoire:

Pr. Hamid. SATHA

Devant le Jury :

A. M. AFFOUNE	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	Président
H. SATHA	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	Rapporteur
M. H. BENHAMZA	M. C. Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examineur
Y. DEBILI	Professeur Univ. Badji Mokhtar-Annaba	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail

A:

Mes parents

Mes frères et soeurs

Ma grande famille

Tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université 8 mai 1945 Guelma sous la direction du professeur **H. SATHA**.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur le professeur **H. SATHA** responsable de ce mémoire pour m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir donné confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais sur les polymères composites, puis pour m'avoir guidé, encouragé conseillé.

J'associe à ces remerciements monsieur **D. FRIHI**, maître assistant de département mécanique à l'université de Guelma pour son aide très précieuse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce mémoire : monsieur le président de jury **A. M. AFFOUNE** Professeur à l'université de Guelma et les examinateurs monsieur **M. H. BENHAMZA**, maître de conférence à l'université de Guelma et monsieur **Y. DEBILI**, professeur à l'université d'Annaba.

Je remercie aussi très vivement mes enseignants: **M^r MERDES** le chef du département, **M^r OUMEDDOUR** le directeur du labo LAIGM, **M^r BENHAMZA**, **M^r AFFOUNE**, **M^r LEMZADMI**, **Mr LEGHSEIR**, **M^r DELIMI** et **M^r BOUMAHRA** pour leurs influences positives durant l'année théorique.

Mes remerciements s'adressent enfin à tous les collègues de ma promotion pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Table des matières

<i>Liste des figures</i>	<i>i</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des symboles</i>	<i>v</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>

Chapitre 1

Généralités sur les polymères

<i>1.1. Introduction</i>	<i>3</i>
<i>1.2. Principaux types de Polymères</i>	<i>5</i>
1.2.1. Les thermoplastiques	6
1.2.2. Les thermodurcissables	6
1.2.3. Les élastomères	6
<i>1.3. Cohésion des Polymères</i>	<i>7</i>
1.3.1. Interactions moléculaires.....	7
1.3.1.1. Interactions de Van der Waals.....	7
1.3.1.2. Liaisons hydrogène.....	9
1.3.1.3. Liaisons ioniques	11
<i>1.4. Fabrication et transformation</i>	<i>11</i>
1.4.1. Les réactions de polymérisation	11
1.4.1.1. La polycondensation.....	12
1.4.1.2. La polymérisation en chaîne.....	14
1.4.2. Masse macromoléculaire	19
1.4.2.1. Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n	20
1.4.2.2. Masse molaire moyenne en masse	20
1.4.2.3. Masse molaire moyenne d'ordre Z	21

1.4.2.4. Masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie \overline{M}_v	21
1.4.3. Les adjuvants	22
1.4.3.1. Les charges	22
1.4.3.2. Les plastifiants.....	22
1.4.3.3. Les stabilisants.....	23
1.4.3.4. Les lubrifiants.....	23
1.4.3.5. Les colorants et pigments	23
1.4.3.6. Les retardateurs de flamme ou ignifugeants.....	23
1.4.3.7. Les agents antistatiques	23
1.4.4. Les transformations ou mises en forme.....	24
1.4.4.1. Injection.....	24
1.4.4.2. Extrusion.....	24
1.4.4.3. Extrusion Soufflage	24
1.4.4.4. Rotomoulage.....	24
1.4.4.5. Expansion	24
1.4.4.6. Compression.....	25
1.4.4.7. Calandrage.....	25
1.4.4.8. Enduction.....	25
1.4.4.9. Thermoformage	25
1.5. Conclusion.....	25

Chapitre 2

Les polyamides et les charges

2.1. Les polyamides	26
2.1.1. Généralités.....	26
2.1.2. Informations générales sur les 'Nylons'	26
2.1.3. Synthèse.....	26
2.1.3.1. Les polyamides avec un seul groupe	27
2.1.3.2 Les polyamides à deux groupes.....	28
2.1.4. Structure	30

2.1.4.1. Polymère semi cristallin	30
2.1.4.2. Paramètres influençant la cristallinité	30
2.1.4.3. Taux de cristallinité	31
2.1.5. Propriétés	32
2.1.5.1. Propriétés physiques	32
2.1.5.2. Propriétés mécaniques	33
2.1.5.3. Propriétés chimiques	34
2.1.5.4. Propriétés électriques	35
2.1.5.5. Propriétés thermiques	35
2.1.6. Dégradation des polymères	35
2.1.6.1. Dégradation des polyamides (Nylons)	36
2.1.6.2. Dégradation thermique	36
2.1.6.3. Dégradation oxydante	37
2.1.6.4. Photodégradation	37
2.1.6.5. Résistance des polymères à la corrosion et aux agents chimiques	38
2.2. Les Charges	39
2.2.1 Introduction	39
2.2.2. Nature et caractéristiques des charges	39
2.2.2.1. Charges organiques naturelles	39
2.2.2.2. Charges organiques synthétiques	40
2.2.2.3. Charges Minérales	40
2.2.2.4. Oxydes et hydrates métalliques	42
2.2.2.5. Verre	43
2.2.2.6. Carbone	44
2.2.2.7. Charges métalliques	45
2.2.3. Etude du renforcement des polymères par le carbonate de calcium	45
2.2.3.1. Importance de l'agent de couplage	46
2.2.3.2. Taille des particules de renfort	47
2.2.3.3. Influence sur la microstructure du composite	47
2.3. Conclusion	48

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1. <i>Introduction</i>	49
3.2. <i>Spectrométrie mécanique (Essai de torsion)</i>	49
3.2.1. Rappels théoriques.....	49
3.2.2. Principe de la technique.....	50
3.3. <i>Spectroscopie infrarouge</i>	51
3.4. <i>Analyse thermique</i>	52
3.4.1. Analyse thermique différentielle (ATD)	52
3.4.2. Analyse thermogravimétrique ATG	53
3.4.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC	54
3.4.3.1. Présentation de l'échantillon	54
3.4.3.2. Principe de l'appareil.....	54
3.4.3.3. Domaine d'application de la DSC	55
3.4.4. Analyse dilatométrique.....	55
3.4.4.1. Coefficient de dilatation moyen et vrai	56
3.5. <i>Conclusion</i>	56

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et discussions

<i>Introduction</i>	57
4.1. <i>Matériau étudié</i>	57
4.2. <i>Techniques expérimentales</i>	58
4.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage	58
4.2.1.1. Résultats et discussions DSC.....	60
4.2.2. La dilatométrie.....	62
4.2.2.1. Principe de l'appareil.....	65
4.2.2.2. Discussions des résultats DI 22.....	67

4.2.3. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée ATD – ATG	67
4.2.3.1. Préparation des échantillons	67
4.2.3.2. Principe ATD – ATG	68
4.2.3.3. Discussions des résultats ATD - ATG.....	74
4.2.4. Spectrométrie mécanique.....	76
4.2.4.1. Résultats et discussions.....	77
4.3. Conclusion.....	84
<i>Conclusion générale</i>	85
<i>Références bibliographiques</i>	86
<i>Annexe 1: Classification par familles des principaux additifs des plastiques</i>	92
<i>Annexe 2: Les formules des polyamides</i>	93
<i>Annexe 3: Tableaux récapitulatifs de l'emploi des charges</i>	94
<i>Annexe 4: Matières premières</i>	96
<i>Résumé</i>	

Liste des figures

Figure 1.1: Représentation de divers polyéthylènes linéaires (a), ramifiés (b), et réticulé(c).(a) et (b) sont solubles et fusibles; le polyéthylène réticulé (c) est insoluble et infusible	5
Figure 1.2: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire	8
Figure 1.3: Interaction de Debye dans un polyester insaturé	8
Figure 1.4: Liaisons hydrogène (A et B sont des éléments fortement électronégatifs).....	9
Figure 1.5: Liaisons hydrogène dans le nylon 66 (polyamide de l'acide et de l'hexaméthylène diamine).....	10
Figure 1.6: Liaisons ioniques dans un copolymère méthacrylique portant des groupements carboxylates de Zinc.....	11
Figure 2.1: Temps de plongée dans l'eau d'un PA66 pour le conditionner à 50% d'humidité relative.	32
Figure 2.2: Diagramme de contraintes de traction-allongement d'un PA 6.6 à 23° C, pour différentes teneurs en humidité (doc. Dupont de Nemours).....	33
Figure. 2.3: Teneur en humidité (à l'équilibre) de polyamides en fonction de l'humidité relative ambiante.	34
Figure3.1: Représentation typique du module de conservation des polymères en fonction de la température.....	50
Figure 3.2: Thermogramme d'un polymère	53
Figure 3.3: Schéma d'un dispositif d'analyse calorimétrique différentielle	54
Figure 4.1: DSC7 de Perkin-Elmer	59
Figure 4.2: Thermogramme obtenu pour un échantillon de PA66-AST5	60
Figure 4.3a: Température de fusion.....	61
Figure. 4.3b: Température de cristallisation.....	61
Figure 4.3c: Taux de cristallinité.....	62
Figure 4.3: Températures a) de fusion, b) de cristallisation et c) taux de cristallinité déterminés à partir des thermogrammes.	62
Figure 4.4: L'appareil DI.22.....	65
Figure 4.5: Schéma d'un dilatomètre	65
Figure 4.6: Courbes dilatation – température du PA66 pur, chargé aux différents % en masse de CaCO ₃ et traité à l'acide stéarique AST.	66

Figure 4.7: Courbes dilatation – température du PA66 pur, chargé aux différents % en masse de CaCO ₃ et traité à l'acide aminé AA6.	66
Figure 4.8a: Schéma du four DTG-60	68
Figure 4.8b: Appareil de type Shimadzu DTG-60	68
Figure 4.9: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 pur	69
Figure 4.10: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 5% de CaCO ₃ en masse et traité à l'acide stéarique	69
Figure 4.11: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 10% de CaCO ₃ en masse et traité à l'acide stéarique (AST).....	70
Figure 4.12: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 20% de CaCO ₃ en masse et traité l'acide stéarique (AST)	70
Figure 4.13: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 5% de CaCO ₃ en masse et traité à l'acide aminé (AA6)	71
Figure 4.14: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 10 % de CaCO ₃ en masse et traité à l'acide aminé (AA6)	71
Figure 4.15: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 20 % de CaCO ₃ en masse et traité à l'acide aminé (AA6)	72
Figure 4.16: Thermogramme d'analyse thermique différentielle ATD du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO ₃ traitées à l'acide stéarique AST.....	72
Figure 4.17: Thermogramme d'analyse thermique différentielle ATD du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO ₃ traitées à l'acide aminé AA 6.	73
Figure 4.18: Thermogramme d'analyse thermogravimétrique TG du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO ₃ traitées à l'acide stéarique AST.....	73
Figure 4.19: Thermogramme d'analyse thermogravimétrique TG du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO ₃ traitées à l'acide aminé AA 6.	74
Figure 4.20: Schéma du pendule de torsion.....	76
Figure 4.21: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO ₃ et traités à l'acide stéarique.....	79
Figure 4.22: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par les charges de CaCO ₃ et traités à l'acide stéarique.....	80
Figure 4.23: Coefficient de perte tan(Φ) en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO ₃ et traités à l'acide stéarique.....	81

Figure 4.24: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé.....	82
Figure 4.25: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé.....	82
Figure 4.26: Coefficient de perte $\tan(\Phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé.....	83
Figure A.4. Arbre de la chimie du sel Nylon 66	96

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Désignations de quelques polymères de base.....	4
Tableau 2.1: Indice d'oxygène limite IOL (%).....	38
Tableau 2.2: Caractéristiques mécaniques des fibres naturelles	40
Tableau 2.3: Propriétés physico-chimiques de carbonate de calcium des deux formes cristallines	41
Tableau 4.1: Caractéristiques des échantillons élaborés	58
Tableau 4.2: Caractéristiques de 3 appareils DI.21 DI.22 et DI.24.....	64
Tableau 4.3: L'ensemble des coefficients de dilatation moyenne et vraie des différents polyamides 66.....	67
Tableau A.1: Classification par familles des principaux additifs des plastiques	92
Tableau A.2: Principaux polyamides	93
Tableau A.3.1: Propriétés physico-chimiques des principales charges minérales	94
Tableau A.3.2: Propriétés et utilisations des principales charges dans les plastiques.....	95

Liste des symboles

ε_K	: Energie de l'interaction de Keesom (KJ/mole)
μ	: Moment dipolaire du groupement moléculaire polarisé
r	: Distance interdipolaire
α	: Polarisabilité du groupement moléculaire polarisable
ε_D	: Energie de l'interaction de Debye (KJ/mole)
ε_L	: Energie de l'interaction de London (KJ/mole)
α_1 et α_2	: Les polarisabilités des groupements interactifs
\overline{M}_n	: Masse molaire moyenne en nombre (g/mole)
\overline{M}_w	: Masse molaire moyenne en masse (g/mole)
\overline{M}_z	: Masse molaire moyenne d'ordre (g/mole)
I_1 et I_2	: Les énergies d'ionisations
T_g	: Température de transition vitreuse ($^{\circ}C$)
T_u	: Température d'utilisation ($^{\circ}C$)
T_f	: Température de fusion ($^{\circ}C$)
X_v	: Fraction en volume
X_p	: Fraction en poids
M	: Masse (g).
M_c	: Masse cristalline (g)
M_a	: Masse amorphe (g)
ρ	: Masse volumique (g/l)
ρ_c	: Masse volumique cristalline (g/l)
ρ_a	: Masse volumique amorphe (g/l)
σ_0	: Contrainte maximale
ε_0	: Déformation maximale
L_0	: Longueur initiale (mm)
t	: Temps (s)
α_m	: Coefficient de dilatation ($^{\circ}C^{-1}$)
α_v	: Coefficient de dilatation vrai ($^{\circ}C^{-1}$)

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont une classe de matériaux qui sont dans l'ensemble jeunes. Ils n'ont connu de développement qu'à partir de la deuxième moitié du vingtième siècle. Le terme polymère a été introduit par Berzelius en 1833 pour désigner toute molécule multiple d'un autre composé de même composition chimique. Dans la famille des polymères, on trouve trois grands types : Les élastomères, les thermodurcissables et les thermoplastiques ce sont des nominations d'origines historiques- ces derniers sont recyclables et faciles à mettre en œuvre.

La plupart des polymères utilisés par l'homme sont synthétiques et possèdent de larges domaines d'applications, parmi les polymères synthétiques, on distingue: les thermoplastiques. Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés sous l'action de la chaleur, le matériau thermoplastique se ramollit et les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres; le matériau se solidifie par refroidissement en prenant une nouvelle forme. Les principales familles de thermoplastiques trouvées dans le commerce sont les polyéthylènes, les polypropylènes, les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les polystyrènes, les acryliques et les nylons.

Le nylon est formé de polyamide, répondant à la formule générale de (CONH-). Le premier chiffre concerne le nombre de carbone entre les azotes (C_n), le deuxième chiffre, le nombre de carbone entre les oxygènes (C_n+2). Par exemple le nylon 6 est formé de groupes azotes qui n'entourent qu'un groupe acide et dont la chaîne qui les relie est composée de 6 carbones (C_n). Le nylon 66 est formé de 6 carbones entre les deux azotes et de 6 carbones entre les deux oxygènes. Les années 1920 ont connu un véritable engouement pour les matières plastiques, le Cellophane envahissait le monde entier. Un des leaders industriels, DuPont, fut le plus innovant en matières plastiques. Wallace Hume Carothers, un jeune chimiste de Harvard, dirigeait les laboratoires de Dupont. La société cherchait à protéger le Cellophane contre les moisissures. Ils développèrent le Nylon qui fut d'abord connu à l'époque sous le nom de Fibre 66. Les fibres remplaçaient les cheveux d'animaux dans les brosses à dents et permettaient la fabrication des chaussettes comme de la soie. La fabrication des chaussettes a commencé en 1939 avec une large diffusion dans le public. H. Staudinger en Allemagne fut le premier à identifier la nature structurale des plastiques, mais Carothers en fit la théorie. Il démontra que les nouvelles matières plastiques se construisaient par remplacement ou par substitution des éléments de la chaîne chimique. Dans les années 1940, le monde connut l'usage de ces nouvelles matières sous le nom de nylon, acrylique, néoprène, le caoutchouc styrène – butadiène (SBR), polyéthylène et tant d'autres qui vinrent remplacer les plastiques naturels.

Parmi les propriétés essentielles des polyamides: bonnes propriétés mécaniques et thermiques, résistance sélectives aux UV, forte absorption d'eau. Afin d'améliorer ces propriétés on ajoute actuellement aux résines de base des charges.

L'objet de ce travail est d'étudier les polyamides 66 chargés des particules ultrafines de carbonate de calcium CaCO_3 . Pour cette étude différents types d'échantillons ont été choisis: PA66 pur, PA66 + 5 % en masse de CaCO_3 , PA66 + 10 % en masse de CaCO_3 , PA66 + 20 % en masse de CaCO_3 .

Ce travail englobe quatre chapitres répartis comme suit:

Le premier chapitre sera consacré à une généralité sur les polymères: définition, synthèse et transformation.

Le deuxième chapitre prendra en considération les propriétés et la dégradation des différents types de polyamides ainsi que les charges, des adjuvants spécifiques qui diminuent le prix de revient et participent aussi à l'amélioration de certaines propriétés (dureté, absence de retrait, résistance au poinçonnement) [1]. Les charges les plus couramment employées sont: le noir de carbone, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la terre à diatomées, la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, l'oxyde de fer, la sciure de bois et les poudres métalliques.

Le troisième chapitre sera consacré aux différentes méthodes d'analyse, DMA, IR, ATD, ATG, DSC.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et discussions.

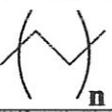
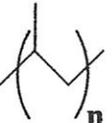
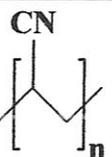
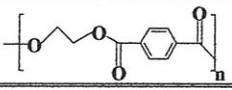
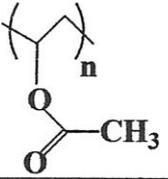
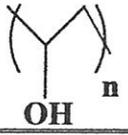
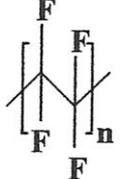
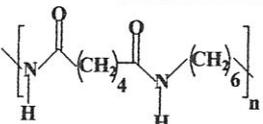
Enfin on termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Chapitre 1

Généralités sur les polymères

Dans les cas simples, pour nommer les polymères, on utilise le préfixe « poly » devant le nom des monomères qui ont servi à les constituer (tableau 1.1). En général, pour les polymères les plus communs, on n'utilise ni tiret, ni parenthèses (ex: polyéthylène, polyuréthane, etc.). Ce type d'orthographe est très courant pour les familles de polymères: polyoléfines, polyesters, polyamides, polyvinyliques, etc [5].

Tableau 1.1. Désignations de quelques polymères de base

Structure de l'unité monomère	Désignation IUPAC (*)	Désignation courante	Sigle
	Poly (méthylène)	Polyéthylène	PE
	Poly (1-méthyléthylène)	Polypropène	PP
	Poly (1-cyanoéthylène)	Polyacrylonitrile	PAN
	Poly (oxyéthylène oxytéréphtaloyle)	Poly (téréphtalate d'éthylène)	PET
$-(O-CH_2)_n-$	Poly (oxyméthylène)	Polyformaldéhyde	POM
	Poly (1-acétoxyéthylène)	Poly (acétate de vinyle)	PVAc
	Poly (1-hydroxyéthylène)	Poly(alcool vinylique)	PVAI
	Poly(difluorométhylène)	Polytétrafluoroéthylène	PTFE
	Poly[imino(1,6dioxohexaméthylène) iminohexame]	Polyhexaméthylène adipamide	PA-6,6

*IUPA: Union internationale de chimie pur et appliquée.

1.2. Principaux types de Polymères

Les polymères peuvent être classés différemment selon que l'on considère leurs structures, le type de réaction qui a servi à les préparer, leurs propriétés physiques ou leurs usages technologiques. Toutefois, ces différentes classifications ne sont nullement exclusives les unes des autres. Au point de vue des propriétés physiques, il est assez facile de distinguer trois grandes familles de polymères solides: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [2].

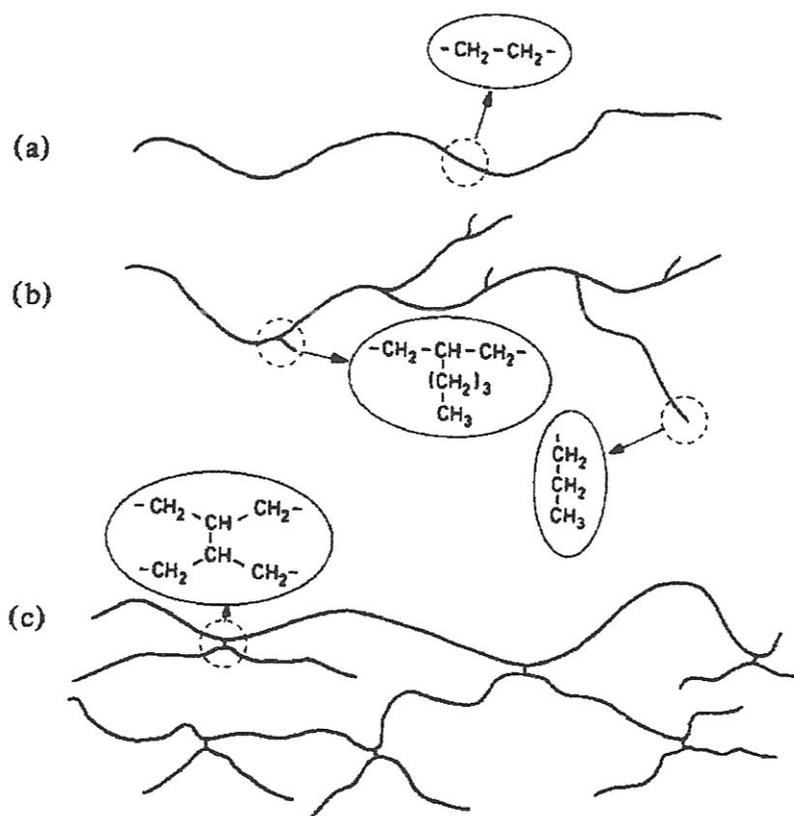


Figure 1.1: Représentation de divers polyéthylènes linéaires (a), ramifiés (b), et réticulé(c). (a) et (b) sont solubles et fusibles; le polyéthylène réticulé (c) est insoluble et infusible

1.2.1. Les thermoplastiques

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramifications sont désignés sous le terme thermoplastique [6]. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Cette opération peut être répétée : à nouveau chauffé, le polymère redevient malléable et peut être remis en forme. Exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques, cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières.

Cette catégorie englobe les polymères suivants :

- *le polycarbonate : PC (verre organique)*
- *les polyamides : PA (Nylon)*
- *les styréniques : PS, PSE*
- *les polyoléfines : PE, PP*
- *les vinyliques : PVC*

1.2.2. Les thermodurcissables

Les polymères réticulés (contenant des nœuds entre les chaînes macromoléculaires) ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée, plus les chaînes tridimensionnelles se figent; les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter.

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants:

- *les phénoplastes (Bakélite®)*
- *les polyépoxydes (Araldite®)*
- *les polyuréthanes : PU*

1.2.3. Les élastomères

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale). Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles. Ces polymères sont donc des liquides très visqueux.

Pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales (nœuds de réticulation) doivent être introduites entre les chaînes, conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique. Les nœuds de réticulation sont introduits par une réaction chimique appelée vulcanisation après la mise en forme du matériau.

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants:

- le polyisoprène : NR (*caoutchouc naturel*)
- le polyisoprène de synthèse : IR
- le polychloroprène (*Néoprène*)
- les polysiloxanes (*silicones*)

1.3. Cohésion des Polymères

La plupart des propriétés des polymères, qui sont exploitées dans une très grande variété d'applications, sont étroitement liées à leur cohésion. Celle-ci dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires [7].

1.3.1. Interactions moléculaires

Trois types d'interactions peuvent servir pour donner de la cohésion aux polymères.

1.3.1.1. Interactions de Van der Waals

Ce sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différentes origines.

- Les *forces de Keesom* correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents.

L'énergie de l'interaction (ε_K) est donnée par la relation

$$\varepsilon_K = - \frac{2 \mu^4}{3 r^{-6}} \cdot \frac{1}{KT} \quad (1.1)$$

Dans laquelle μ : moment dipolaire du groupement moléculaire polarisé et r : distance interdipolaire K : constante de Boltzmann T : température en degré Kelvin, le signe négatif indique l'attraction; quand la température augmente, l'énergie d'orientation diminue [8].

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels les poly (acrylate d'alkyle)s, les esters cellulosiques, etc. L'énergie de cohésion correspondante varie de ~ 8 à 12 kJ.mol^{-1} . La Figure 1.2 montre comment s'établit une telle interaction.

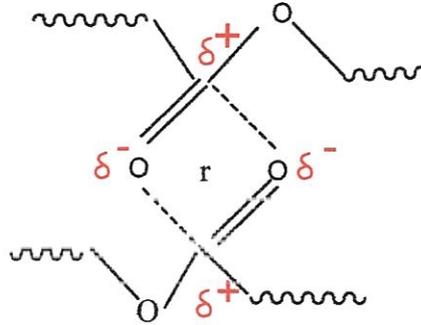


Figure 1.2: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire

- Les *forces de Debye* (ou *forces d'induction*) correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin :

$$\varepsilon_D = -2\alpha\mu^4 r^{-6} \quad (1.2)$$

Avec α : polarisabilité du groupement moléculaire polarisable. L'énergie de cohésion correspondante varie de 4 à 6 KJ mol^{-1} . La Figure 1.3 donne un exemple d'une telle interaction [7].

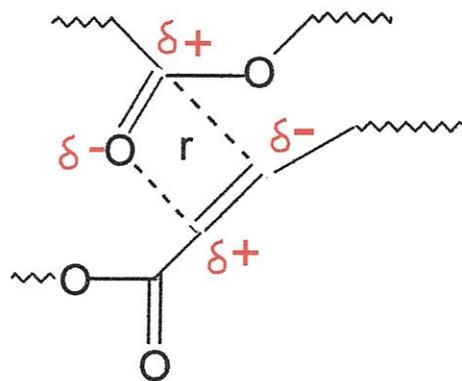


Figure 1.3: Interaction de Debye dans un polyester insaturé

- Les forces de London {ou forces de dispersion} résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. L'énergie développée entre deux dipôles instantanés est donnée par la relation :

$$\varepsilon_L = -\frac{3}{2} \left[\frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \right] \cdot r^{-6} \quad (1.3)$$

Dans laquelle α_1 et α_2 représentent les polarisabilités des groupements interactifs, I_1 et I_2 , les énergies d'ionisation correspondantes. Ces forces sont de faible énergie (1 à 2 kJ.mol⁻¹) et n'interviennent de manière significative que pour les composés qui ne possèdent pas de groupements polaires (polyéthylène, polybutadiène...) [7].

Quel qu'en soit le type, on remarque que l'énergie des interactions de Van der Waals est toujours proportionnelle à r^{-6} , ce qui permet d'expliquer l'influence majeure des arrangements intra- et intermacromoléculaires, sur la cohésion des systèmes polymères.

1.3.1.2. Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène se différencient des interactions de Van der Waals par leur intensité. On peut leur attribuer une origine électrostatique ou ionique et même, dans certains cas, covalente. Elles se développent entre un atome d'hydrogène porté par un atome d'un élément fortement électronégatif (F, O ou N) et un autre groupement moléculaire contenant un atome fortement électronégatif (O, N, F... et parfois Cl).

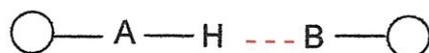


Figure 1.4: Liaisons hydrogène (A et B sont des éléments fortement électronégatifs)

Quelle qu'en soit l'origine, ces liaisons H représentent une énergie qui peut atteindre 40 kJ.mol⁻¹, valeur élevée trouvant sa cause dans la forte polarité des liaisons mises en jeu et la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet son rapprochement des groupes interactifs. Les liaisons H induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères qui les contiennent [7].

Des forces intermoléculaires plus grandes peuvent apparaître dans d'autres sortes de polymères notamment par formation de liaison hydrogène. Ce phénomène prend une grande importance dans les polyamides, tels les nylons, dont le plus utilisé est le nylon 66 (polyamide de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique) [2].

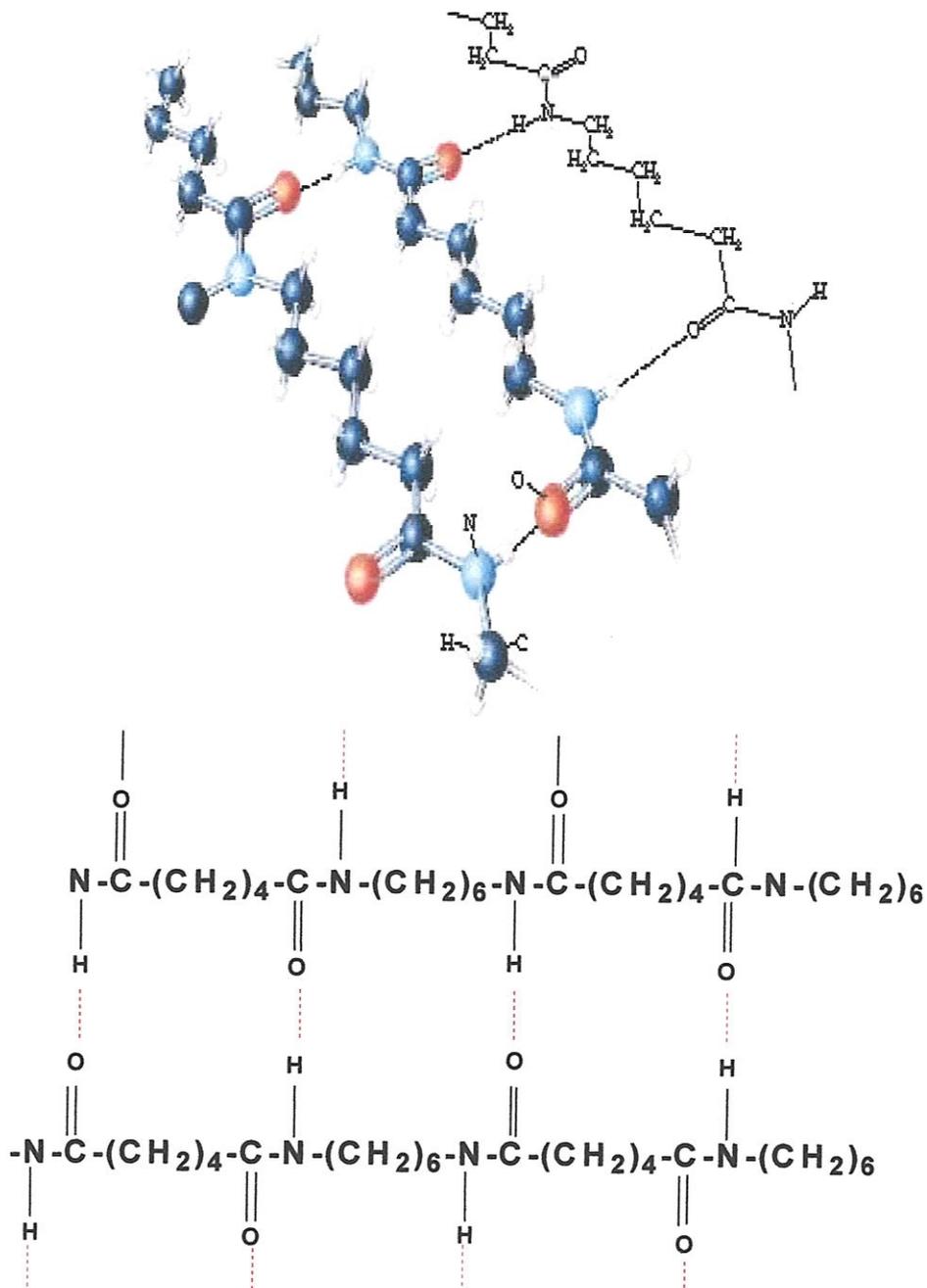


Figure 1.5: Liaisons hydrogène dans le nylon 66 (polyamide de l'acide et de l'hexaméthylène diamine)

1.3.1.3. Liaisons ioniques

Les liaisons de ce type sont parfois créées pour accroître la cohésion des polymères. Ceux-ci sont alors appelés **ionomères**. Lorsque les anions (carboxylates, sulfonates...) sont associés à des cations monovalents, ils génèrent des paires d'ions qui s'assemblent en agrégats, conduisant ainsi à une réticulation physique des systèmes macromoléculaires. Lorsque ces anions sont associés à des cations bivalents (Ca^{++} , Zn^{++} ...), ces derniers forment, en plus des agrégats, des ponts entre les chaînes. Par exemple l'acide acrylique peut être copolymérisé avec un ester méthacrylique pour donner, après traitement par un sel de Zinc, un pontage ionique entre les chaînes.

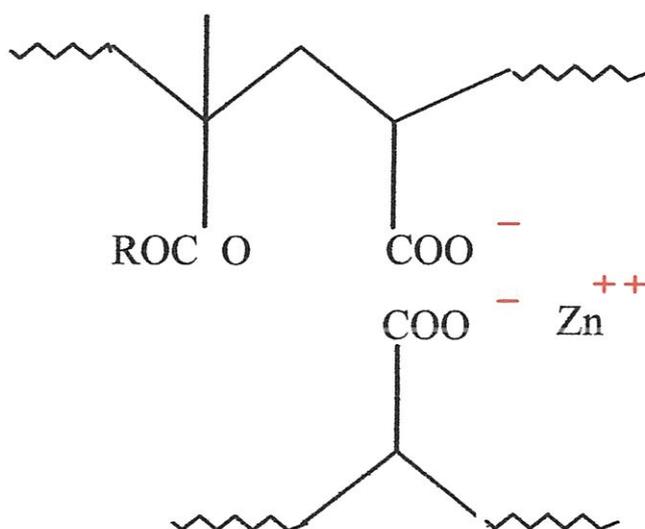


Figure 1.6: Liaisons ioniques dans un copolymère méthacrylique portant des groupements carboxylates de Zinc

1.4. Fabrication et transformation

1.4.1. Les réactions de polymérisation

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types:

- Les réactions de polycondensation.
- Les réactions de polymérisation en chaîne

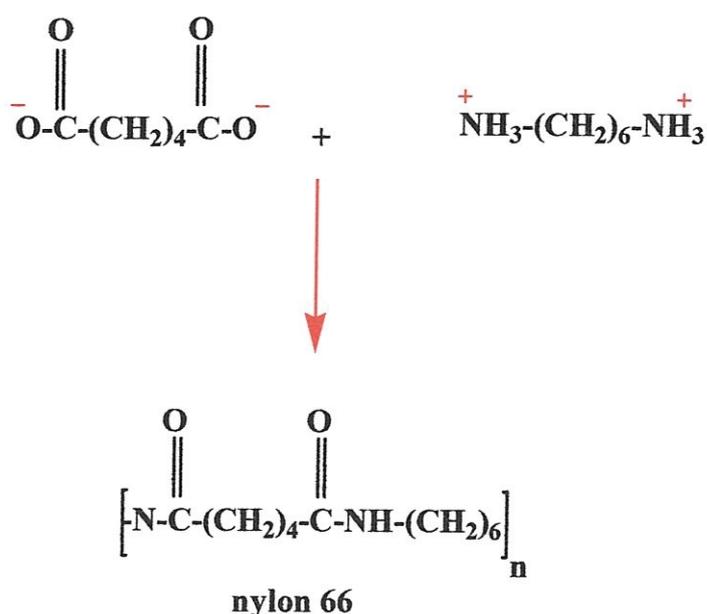
Dans les deux cas, la même réaction chimique se reproduira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées «monomères» [9].

1.4.1.1. La polycondensation

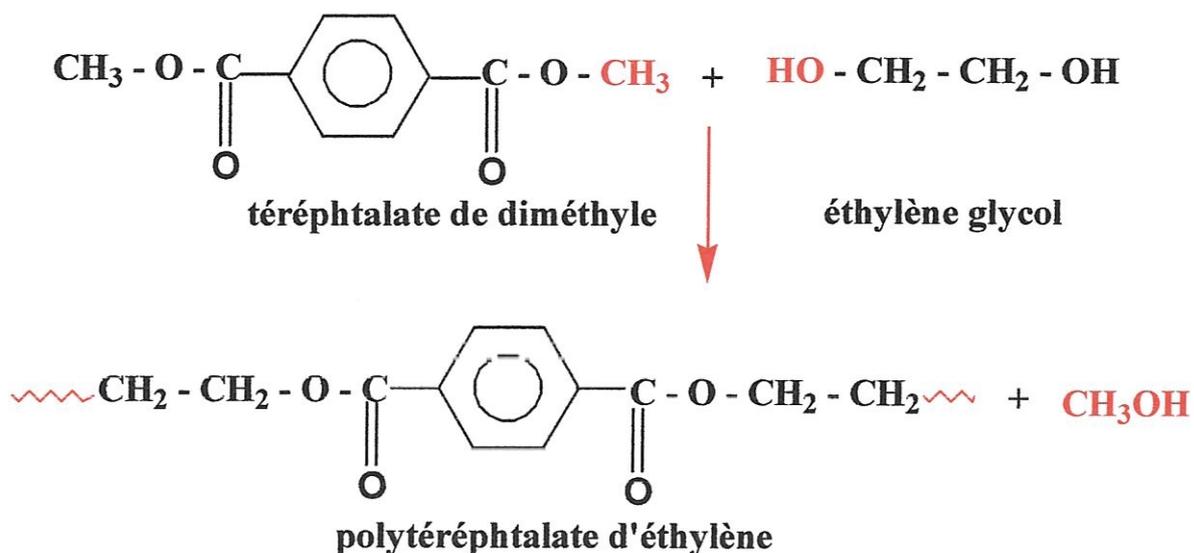
La polycondensation est une opération de synthèse macromoléculaire au cours de laquelle l'addition de chaque nouveau motif est accompagnée d'une élimination. Le composé obtenu est désigné en principe sous le nom de polycondensat, cependant le terme polymère a de plus en plus tendance à couvrir l'ensemble des composés macromoléculaires, quelque soit leur origine. Il est évident que la composition chimique d'un polycondensat est différente de celle du (ou des) monomère(s) de départ. Le composé le plus souvent éliminé est l'eau. Cependant, ça peut être un NH_3 , un hydracide, etc [10].

- Exemples de polycondensation avec élimination d'eau

Parmi les polymères de ce type, les polyamides tels que le Nylon sont probablement les plus connus. La réaction conduisant à la polymérisation est dans ce cas l'élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'acide et une molécule d'amine, avec formation d'un groupement amide. En vue de la préparation du nylon 66 un mélange équimoléculaire d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine est d'abord chauffé à une température de 270 °C sous une pression d'environ 10 atmosphères. Le produit obtenu est ensuite chauffé sous pression réduite pour éliminer les dernières traces d'eau et le polymère fondu est extrudé sous forme de ruban qui est ultérieurement découpé en pastilles. La fibre textile est obtenue par filage du nylon fondu, lequel est également susceptible d'être moulé [11].



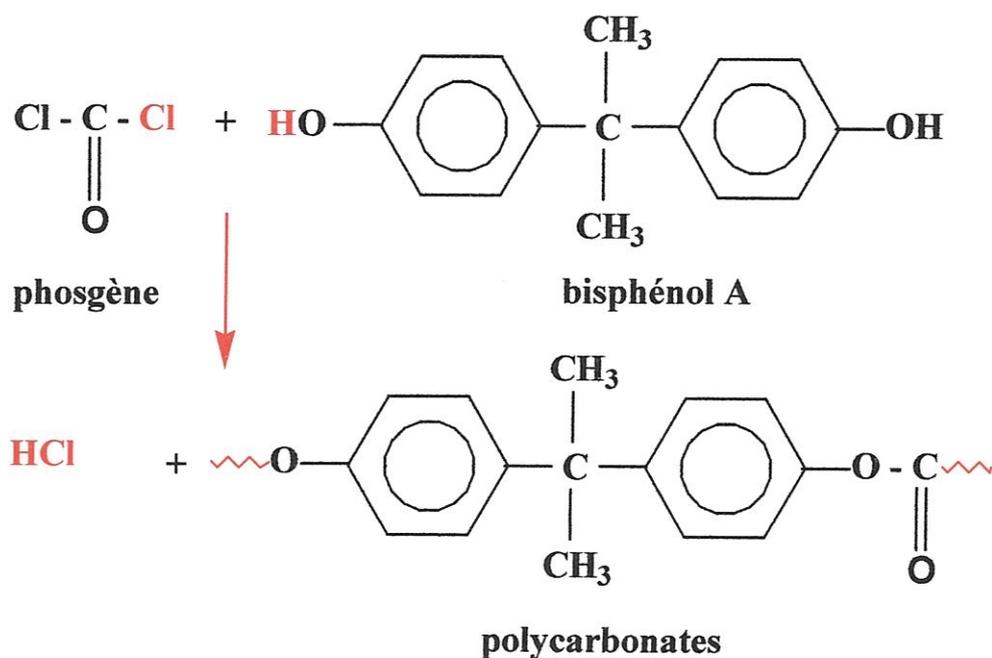
- Exemples de polycondensation avec élimination d'alcool



On prépare le poly (téréphtalate d'éthylène) «PETP» par transestérification entre le téréphtalate de diméthyle et l'éthylène glycol.

- Exemples de polycondensation avec élimination de chlorure d'hydrogène

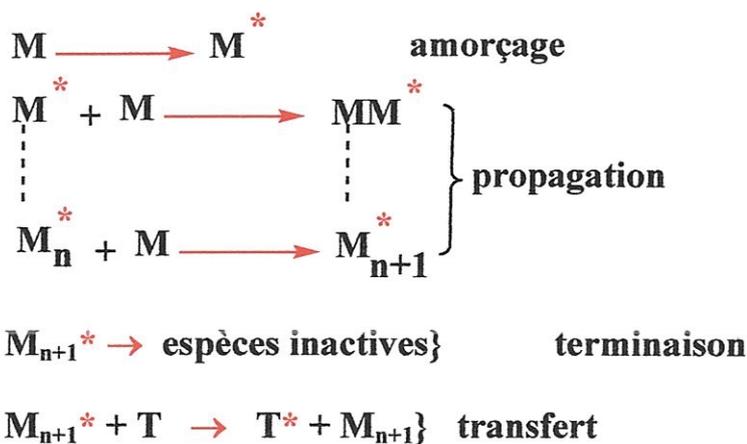
Il existe plusieurs modes de synthèse des polycarbonates, l'un des plus importants utilise le phosgène et le bisphénol A



1.4.1.2. La polymérisation en chaîne

Dans la synthèse des macromolécules par polymérisation en chaîne, on utilise un amorceur qui génère des centres actifs. Ceux-ci sont généralement produits par rupture de l'amorceur en deux fragments. Cette rupture est homolytique en polymérisation radicalaire et hétérolytique en polymérisation ionique [12].

Dans une polymérisation en chaîne, chaque macromolécule (ou chaîne moléculaire) se forme par additions successives de molécules de monomère M. Cette addition se fait par l'intermédiaire d'une espèce active (ou centre actif) notée * portée par l'extrémité de la chaîne. Les étapes d'une polymérisation en chaîne sont rappelées ci dessous:



T est appelé agent de transfert

Le centre actif peut être un radical libre (polymérisation radicalaire), un carbocation (polymérisation cationique), un carbanion (polymérisation anionique) [10].

1.4.1.2.1. Polymérisation radicalaire

Les principaux monomères sont l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), des composés de type vinylique ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) ou acryliques ($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) et des diènes (butadiène)

Phase 1: Amorçage

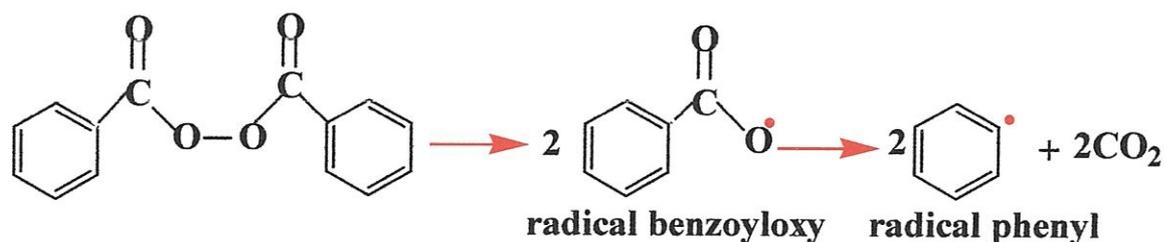
Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de molécules de monomère. Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.

Il existe plusieurs types d'amorceur.

1) Amorceur thermique

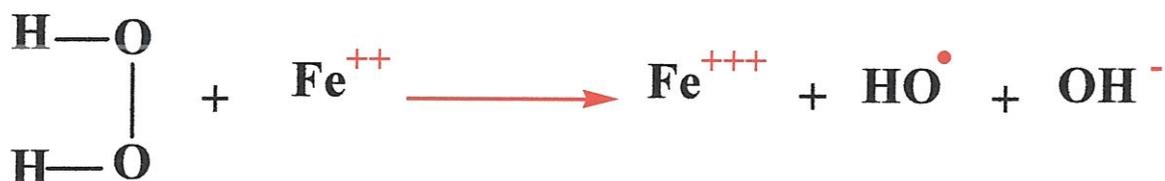
C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec le peroxyde de benzoyle:

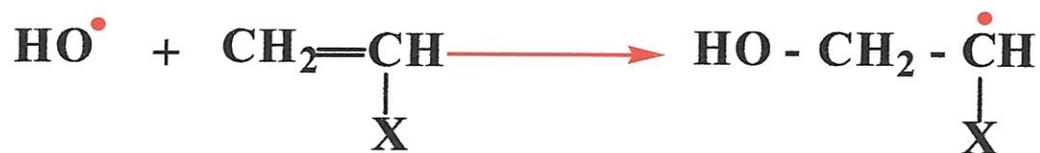


2) Amorceur redox

Pour accélérer la décomposition des peroxydes, on peut utiliser la décomposition induite des réducteurs comme certains ions métalliques:



réactions compétitives



Ce mécanisme permet d'amorcer la polymérisation à des températures nettement plus basses [13].

Ces catalyseurs sont utilisés dans le cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.

3) Amorceurs de type radiations ionisantes

Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X, γ etc. Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage. L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

Phase 2: Propagation

Elle se fait par additions successives des molécules de monomère sur la partie active de la chaîne croissante [14]. L'addition peut être tête à queue (T à Q):



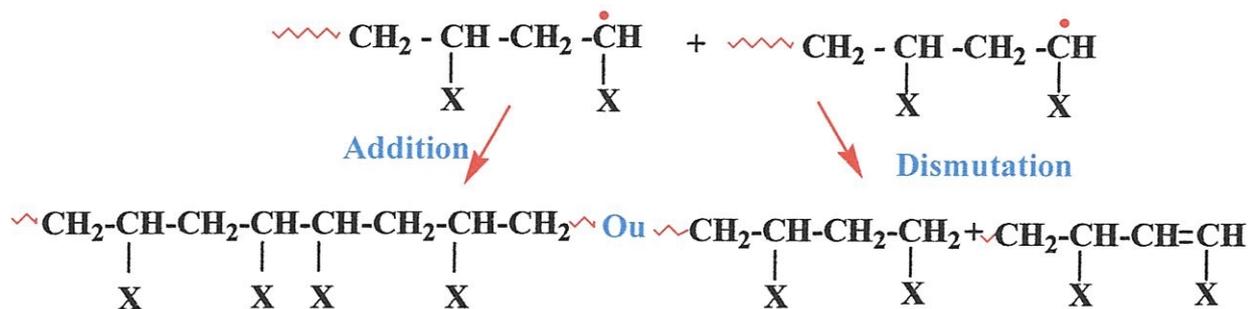
Ou tête à tête (T à T)



Le mode T à Q est de loin le plus général; le pourcentage de mode T à T pour divers monomères est le suivant: styrène...0 ; chlorure de vinyle...15; chlorure de vinylidène ...10; fluorure de vinyle...30; fluorure de vinylidène...10.

Phase 3: Terminaison

La polymérisation radicalaire se termine par rencontre et désactivation deux à deux des radicaux propagateurs. Cette terminaison se produit soit par addition soit par dismutation. Lors de la réaction d'addition, il y a formation d'une liaison σ par collision entre deux radicaux propagateurs. Il se forme ainsi une seule chaîne avec un placement tête tête au milieu [12]. Dans la réaction de dismutation, il y a capture par un radical polymère en croissance d'un atome d'hydrogène fixé sur le carbone pénultième d'un autre radical polymère en croissance; il se forme alors deux macromolécules dont une possède une unité terminale insaturée [12].



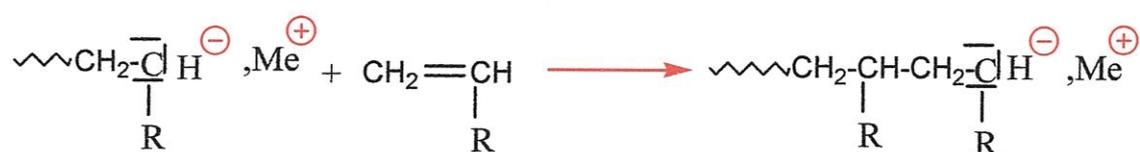
1.4.1.2.2. Polymérisation ionique

Les polymérisations ioniques sont celles qui se produisent en présence d'initiateurs ioniques [15]. Deux cas peuvent être distingués suivant la charge de l'intermédiaire: les polymérisations anioniques et les polymérisations cationiques.

1. Polymérisation anionique

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre ion Me^+ chargé positivement et souvent métallique. La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, divers diènes, acrylonitrile) ou d'un cycle (oxirane).

- Ouverture d'une double liaison

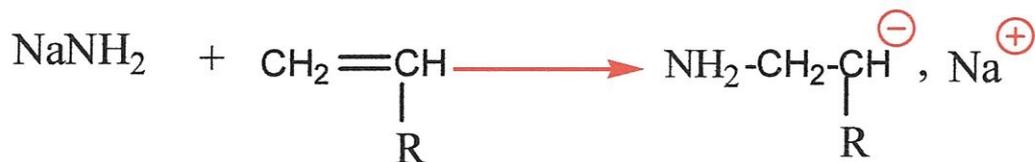


- Ouverture d'un cycle



On utilise des «bases» comme amorceur pour les polymérisations anioniques.

- Les meilleures bases sont les métaux de potassium et de sodium.



-On utilise les organométalliques tels que le Butyl lithium Bu Li



- Systèmes générateurs d'ions radicaux, utilisés pour préparer des oligomères téléchéliques

Exemple: polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène par un alcoolate de potassium ROK.

i. Amorçage

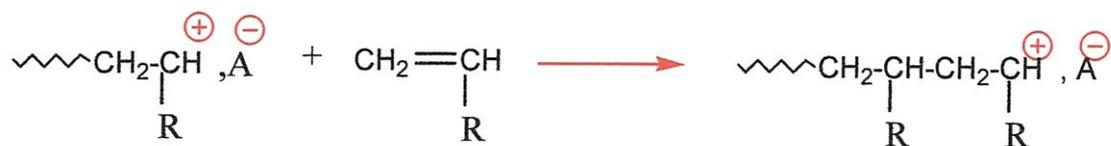


ii. Propagation



2. Polymérisation cationique

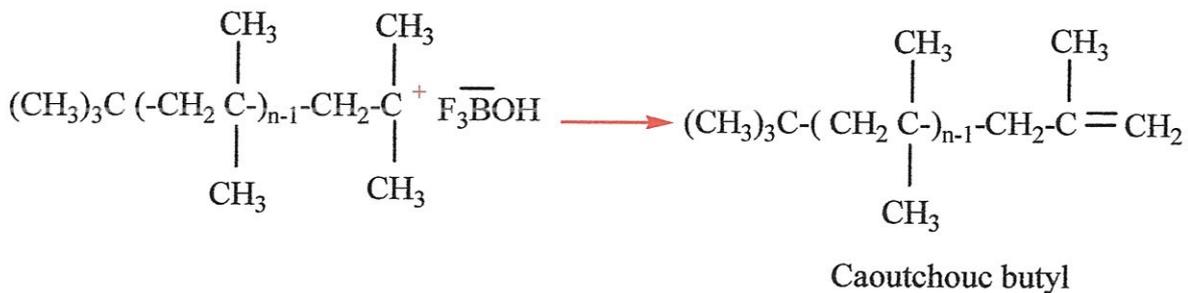
Le centre actif est un cation. Le schéma de principe de cette polymérisation peut s'écrire:



Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène). On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique.

Les acides forts provoquent la polymérisation d'un certain nombre de monomères vinyliques. Dans ces réactions de polymérisation, les extrémités des chaînes croissantes sont des carbocations. Les acides de Lewis, tels que le fluorure de bore et le chlorure d'aluminium, avec l'aide d'une petite quantité d'un promoteur, comme l'eau, sont les catalyseurs les plus employés [15].

La polymérisation de l'isobutène pour donner un produit connu sous le nom de caoutchouc butyle est un exemple typique de polymérisation cationique



1.4.2. Masse macromoléculaire

La plupart des méthodes de préparation des polymères impliquent que la croissance des chaînes est stoppée de manière aléatoire, soit par l'absence de monomère résiduel (polycondensation), soit par des réactions de terminaison (polyaddition). Il en résulte que les échantillons macromoléculaires ne sont généralement pas isomoléculaires (toutes les macromolécules ont la même masse). Cette hétérogénéité dans les masses moléculaires est appelée la polydispersité (ou polymolécularité).

Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper suivant leur longueur. On a donc toujours affaire à un mélange de plusieurs masses moléculaires. Il convient donc de définir des masses moléculaires moyennes, dont la comparaison permet de mesurer le degré d'hétérogénéité [5].

Il existe essentiellement quatre méthodes de calcul de la masse moyenne.

1.4.2.1. Masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n

La masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n est définie comme la somme \sum_i de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre, soit $\frac{N_i}{\sum N_i}$

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.4)$$

Comme $N_i M_i$ représente la masse de chacune des familles d'espèces, leur somme $\sum_i N_i M_i$ désigne la masse totale de l'échantillon [7].

1.4.2.2. Masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w

Est définie comme la somme \sum_i de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en masse soit

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.5)$$

1.4.2.3. Masse molaire moyenne d'ordre Z

La masse molaire moyenne en Z, rarement utilisée pour caractériser les polymères synthétiques, peut être définie selon une logique analogue [7].

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (1.6)$$

1.4.2.4. Masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie \overline{M}_V

De toutes les méthodes d'évaluation de la masse moyenne d'un polymère, la viscosimétrie est la plus répandue et la plus ancienne; elle fut proposée par Staudinger et Heuer en 1930 [5].

La masse molaire moyenne viscosimétrique (\overline{M}_V) ne peut pas être définie avec autant de rigueur car elle est issue d'une relation empirique, à savoir la relation de Mark-Houwink, qui lie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (ou indice limite de viscosité), à la masse molaire M d'une fraction isomoléculaire d'un échantillon polymère [7].

$$\text{L'établissement de cette relation, } [\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1.7)$$

Où K et α représentent les constantes caractéristiques du couple polymère solvant à une température donnée; leur valeurs sont données dans la littérature [5].

Dans le cas d'un système polymoléculaire, chaque famille i possède sa propre viscosité intrinsèque

$$[\eta_i] = K \cdot M_i^\alpha \quad (1.8)$$

Et, pour l'ensemble des macromolécules d'un échantillon, $[\eta]$ est égale à la somme des $[\eta_i]$, chacune affectée de son poids statistique massique.

$$[\eta] = \sum_i [\eta_i] \cdot \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.9)$$

Si on pose

$$[\eta] = K \cdot \overline{M_V}^\alpha = K \frac{\sum_i N_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.10)$$

On en déduit la définition de $\overline{M_V}$, à savoir:

$$\overline{M_V} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (1.11)$$

$\overline{M_V}$ ne peut pas être exprimée en g.mol^{-1} , c'est une masse molaire moyenne relative.

1.4.3. Les adjuvants

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée.

1.4.3.1. Les charges

Les charges sont de types minérales (verre, carbone, talc,...), métalliques (aluminium,...) ou organiques (farine de bois), elles améliorent la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques mais agissent également sur leur résistance chimique, leur isolation électrique et thermique. Leur proportion par rapport à la résine peut aller de 1 à 300 % selon l'effet voulu. Un avantage important d'un grand nombre de charges, surtout minérales, est d'ordre économique: elles sont moins chères que les polymères.

1.4.3.2. Les plastifiants

Contrairement aux charges, les plastifiants permettent d'améliorer la souplesse d'un polymère dont la rigidité initiale est inadéquate [16]. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils facilitent la mise en oeuvre et sont ensuite éliminés).

1.4.3.3. 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 %.

1.4.3.4. 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.

1.4.3.5. 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.

1.4.3.6. Les retardateurs de flamme ou ignifugeants

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

1.4.3.7. Les agents antistatiques

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

1.4.4. Les transformations ou mises en forme

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulées, prêtes à être transformées en demi-produits ou en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée.

1.4.4.1. Injection

Ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme simple ou complexe du moule dans lequel elles ont été injectées palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, etc.

1.4.4.2. Extrusion

L'extrusion est de loin le plus important des procédés de mise en forme des polymères [17]. Cette méthode permet de fabriquer des produits en continu: profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques, etc.

1.4.4.3. Extrusion Soufflage

Les matières plastiques extrudées cette fois en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme: bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs, etc.

1.4.4.4. Rotomoulage

La matière plastique en poudre est introduite dans un moule clos puis est centrifugée sur les parois chaudes. On obtient par cette méthode des corps creux de gros volume: cuves, réservoirs, conteneurs, etc.

1.4.4.5. Expansion

Le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthanes permet de fabriquer des produits alvéolaires: calage, sièges automobiles, ameublement, caissettes, etc.

1.4.4.6. Compression

Cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables: pièces plates (vaisselle, accessoires électriques, etc).

1.4.4.7. Calandrage

Ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux: feuilles, plaques, films, sols plastiques, etc.

1.4.4.8. Enduction

Couplée au calandrage, cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection: revêtement de sols, de murs, mobilier, etc.

1.4.4.9. Thermoformage

Après avoir été ramollis sous la chaleur, les demi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme: gobelets, pots de yaourts, cuves, etc.

1.5. Conclusion

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules). Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. La polymérisation est la première phase de fabrication du polymère.

Les deux procédés de base de la polymérisation sont les réactions par condensation et par addition. La condensation produit des polymères à longueur de chaîne variable, et de petites molécules comme l'eau, l'ammoniac, etc. La réaction par addition ne génère que des polymères de longueurs spécifiques, sans aucun sous-produit.

Des adjuvants sont souvent utilisés pour donner aux matières plastiques la caractéristique souhaitée.

Les techniques utilisées pour le façonnage et la finition des matières plastiques sont nombreuses et les plus couramment employées sont: l'extrusion, injection et soufflage.

Pour notre travail, nous allons nous intéresser aux thermoplastiques, particulièrement, les polyamides 66 chargés par les carbonate de calcium (CaCO_3).

Chapitre 2

Les polyamides et Les charges

2.1. Les polyamides

2.1.1. Généralités

Les polyamides (PA), qui sont communément appelés *nylons* dans les pays anglo-saxons, ont été découverts suite aux recherches fondamentales effectuées par le Dr Carothers durant les années 1930.

Dans un premier temps est apparu (aux États-Unis) le polyamide 6-6 ou PA66. Parallèlement, les chercheurs de l'I.G.Farben (Allemagne) étudiaient le PA 6 tandis qu'en France, les recherches entreprises par le Professeur Gênas et son équipe conduisaient à la découverte du PA 11 [18].

2.1.2. Informations générales sur les 'Nylons'

Les nylons sont aussi appelés polyamides, à cause du groupement amide – (CO-NH)- caractéristique sur la chaîne principale.

Dans les macromolécules linéaires les groupes amides alternent avec des chaînes – (CH₂)_n d'une certaine longueur. Les extrémités de chaînes sont constituées par des groupes carboxyliques ou amines [19].

Les nylons famille de thermoplastiques industriels semi cristallins similaires généralement synthétisés à partir d'aminés et d'acides aliphatiques en chaîne linéaire. Chaque nylon est décrit par un ou deux numéros, comme nylon 6 ou 6,6 sachant que le numéro correspond au nombre d'atomes de carbone dans les monomères d'acide et d'amine. Si un seul numéro est mentionné, cela signifie que le monomère est un aminoacide Alpha (ou son lactame) et que les chaînons amides dans le polymère sont tous "tête à queue". Si deux numéros apparaissent, les monomères sont diamines et diacides et les chaînons amides s'alternent "tête à queue"/"queue à tête". Le premier chiffre se reporte au diamine, le second au diacide. Certains nylons utilisent des monomères aromatiques désignés par des lettres, telles que T pour les composants téréphtaliques et I pour les composants isophtaliques.

2.1.3. Synthèse

Deux voies de synthèses sont le plus souvent utilisées selon que les groupements R sont d'un seul type ou de deux types [20].

2.1.3.1. Les polyamides avec un seul groupe

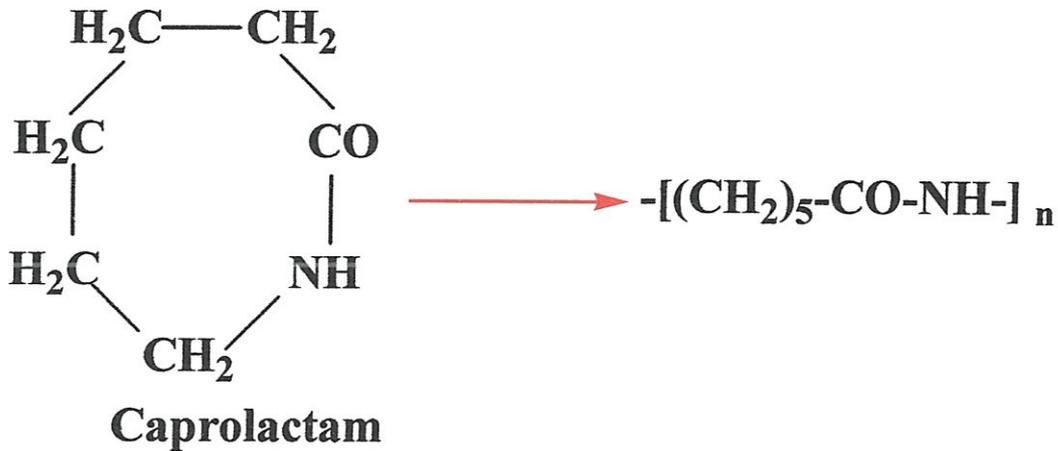
Pour les PA avec le seul groupe R_1 on part d'un:

- Polyaddition d'un lactame tel est le cas des PA6 et 12 réalisés l'un à partir du caprolactame, l'autre du laurylactame [18].

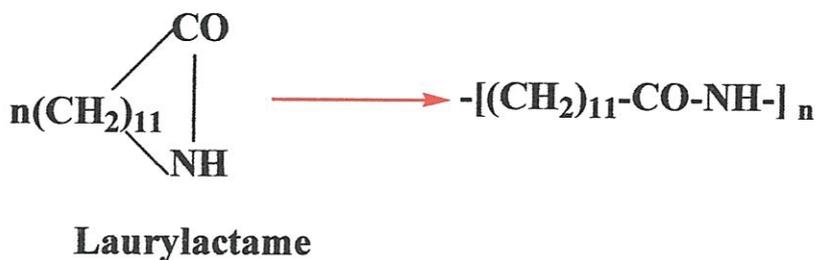
Dans le cas des caprolactames, il faut intermédiairement les hydrater pour ouvrir leur cycle avant de procéder à leur polycondensation [1].



Nylon 6



Nylon 12



- Polycondensation d'un acide aminé tel est le cas des PA11

Nylon 11

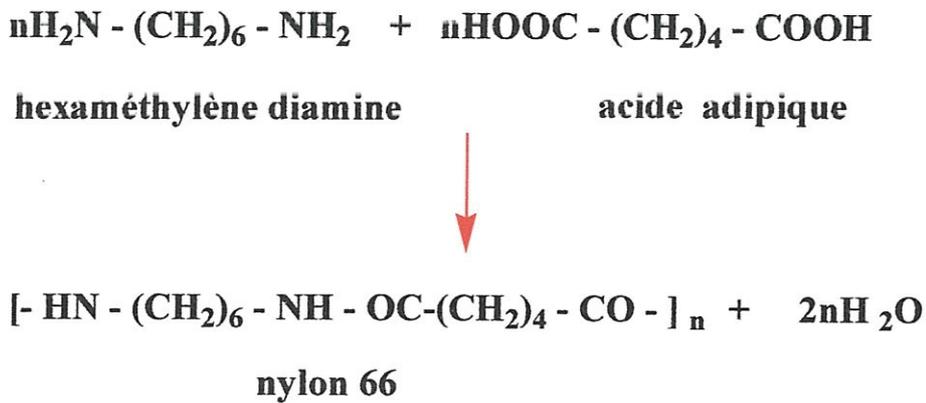


2.1.3.2. Les polyamides à deux groupes

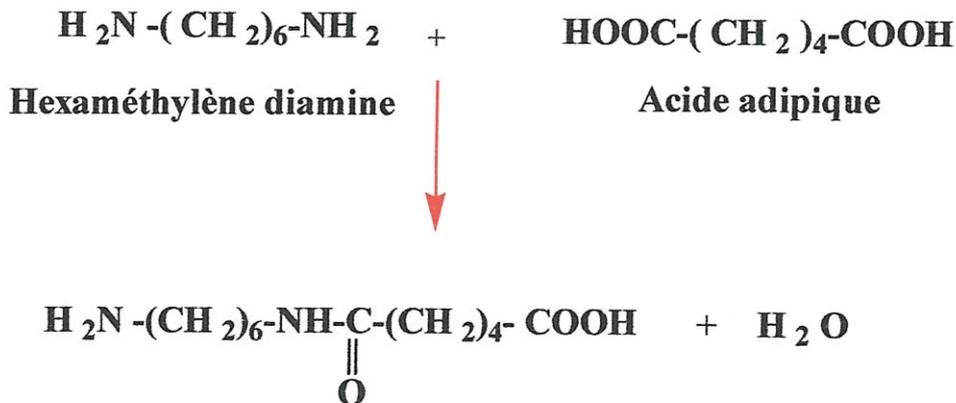
Pour les PA à deux groupes R différents on condense un diacide et une diamine.

1. PA66

Cette molécule est appelée **PA66**, car elle est obtenue par la réaction d'une diamine à 6 atomes C avec un diacide à 6 atomes C [21].

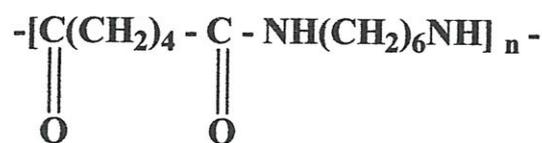


La première étape de la réaction conduit à l'amide [22].



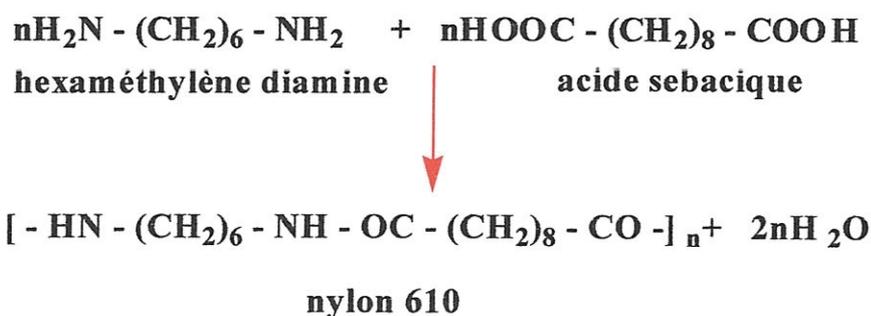
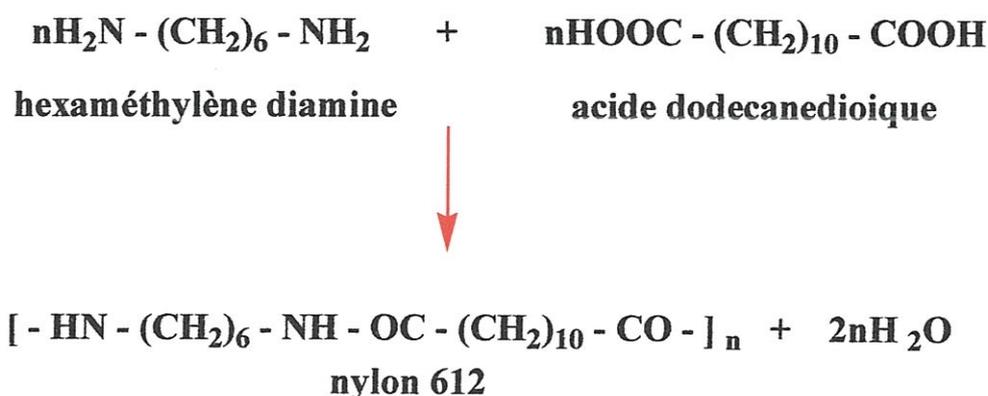
et le deux extrémités de la chaîne, contenant encore les groupes réactifs acide et amine peuvent continuer à réagir avec d'autres molécules [23].

La molécule complète a ainsi la structure:



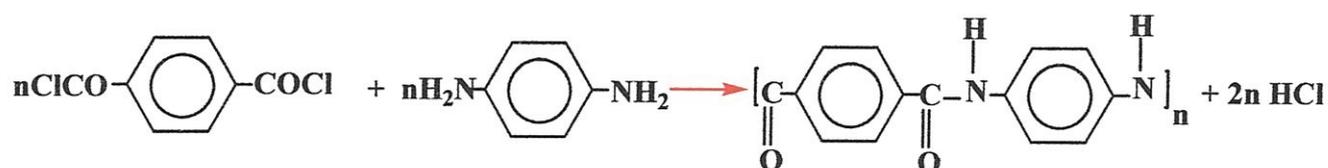
2. PA 610 et PA 612

On utilise également les nylons 6-10 et 6-12 utilisant donc des diacides possédant respectivement 10 et 12 atomes de carbone.

Nylon 610Nylon 612

3. PA aromatique

Pour la synthèse des fibres d'armide, les matières de base sont la paraphénylène diamine et le chlorure de téréphtalyle qui sont polycondensés selon la réaction [24,25]



Quel que soit le mode de fabrication, la polycondensation de ces matériaux s'effectue en autoclave chauffé à une température d'environ 250° C et sous une pression pouvant atteindre 1,5MPa (15 bar) [18].

2.1.4. Structure

2.1.4.1. Polymère semi cristallin

Les polyamides sont des polymères thermoplastiques ont une structure semi cristallin. Les thermoplastiques constituent la classe de polymères la plus importante. Ils ont des molécules linéaires sans pont de l'une à l'autre, et pour cette raison ils ramollissent au chauffage, ce qui facilite leur mise en forme [6].

Malgré la grande longueur des chaînes macromoléculaires et la complexité de leur architecture, il arrive que celles ci forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin. Cependant, l'ordre sera très différent dans le sens des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles ci [5]. Une macromolécule ne pouvant jamais être entièrement régulière, à cause des extrémités de chaîne qui sont obligatoirement différentes du reste du polymère, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin. Il est donc plus correct de parler de polymères semi cristallins.

2.1.4.2. Paramètres influençant la cristallinité

La cristallinité des polymères est un phénomène relativement complexe, et nombreux sont les paramètres qui vont l'influencer. Nous contenterons d'un bref aperçu des influences les plus marquantes.

- *Structure moléculaire*: en général la capacité de cristalliser est réservée aux polymères formés de chaînes linéaires ayant des groupes latéraux de petite taille.

La présence de ramifications gêne un arrangement ordonné et elle diminue donc la cristallinité.

- *Poids moléculaire*: dans le cas de polymères de bas poids moléculaire on peut noter que ceux-ci cristallisent avec une plus grande facilité. Ceci est probablement dû au fait que de plus petites molécules ont plus facilité de mouvement et elles peuvent donc s'aligner plus aisément.
- *Éléments extérieurs*: les **plastifiants** sont des molécules de faible poids moléculaire. Rajoutés dans un polymère, ils ont la propriété de séparer les chaînes les unes des autres. Ils diminuent ainsi la cristallinité [5].
- *Stéréo-régularité*: selon la méthode de synthèse certains polymères ont des tacticités différentes. Il est facile de comprendre que seules les macromolécules iso et syndiotactiques auront une chance de s'aligner régulièrement les unes par rapport aux autres et de former ainsi des réseaux cristallins.

2.1.4.3. Taux de cristallinité

La mise en évidence du caractère partiellement cristallin des polymères conduit à définir un taux de cristallinité. Du fait de la grande différence de densité entre les zones cristallines et les zones amorphes, il convient de définir deux taux de cristallinité suivant que l'on considère la fraction en volume X_v ou la fraction en poids X_p . Ces fractions sont définies de la manière suivante:

$$X_v = \frac{\text{Volume des domaines cristallines}}{\text{Volume total}} \quad (2.1)$$

$$X_p = \frac{\text{Poids des domaines cristallines}}{\text{Poids total}} \quad (2.2)$$

Il est raisonnable de considérer que la masse totale M est égale à la somme de la masse cristalline M_c et de la masse amorphe M_a soit:

$$M = M_c + M_a \quad (2.3)$$

Ce qui est identique à:

$$\rho \cdot V = \rho_c \cdot V_c + \rho_a \cdot V_a \quad (2.4)$$

Avec: ρ, ρ_c, ρ_a qui représentent respectivement la masse volumique totale, cristalline et amorphe et, V, V_c, V_a qui représentent respectivement le volume total, cristallin et amorphe.

De la même manière, il est raisonnable de considérer que le volume total V est égal à la somme du volume cristallin V_c et du volume amorphe V_a , soit:

$$V = V_c + V_a \quad (2.5)$$

D'où en combinant (2.4) et (2.5) on obtient:

$$\rho \cdot V = \rho_c \cdot V_c + \rho_a (V - V_c) \quad (2.6)$$

Et on en déduit la fraction cristalline en volume:

$$X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.7)$$

Nous avons vu que la fraction en poids était définie par:

$$X_p = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c \cdot V_c}{\rho \cdot V} \quad (2.8)$$

D'où en combinant (2.7) et (2.8) on obtient la fraction cristalline en poids

$$X_p = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \quad (2.9)$$

2.1.5. Propriétés

2.1.5.1. Propriétés physiques

Etant donné que les polymères ont des fonctions très variées, leurs propriétés physiques sont d'une très grande importance. Elles sont déterminées largement par la nature des molécules des polymères ainsi que par celle des interactions entre les chaînes des polymères et par le degré des liaisons transversales entre ces chaînes [15].

Elles sont liées à la présence de groupes -NH- (donnant des liaisons hydrogène avec -CO-) et à la plupart des polyamides [1].

Les PA ont une densité allant de 1,04 à 1,15. Sous certaines conditions de fabrication et en faible épaisseur, les PA peuvent être transparents mais en général ils sont translucides à opaque (forte épaisseur) [22].

Les PA reprennent 2,5 % d'eau dans des conditions normales à 50 % d'humidité relative (HR) et jusqu'à 8,5 % dans une ambiance saturée (100 % HR) (Figure. 2 1).

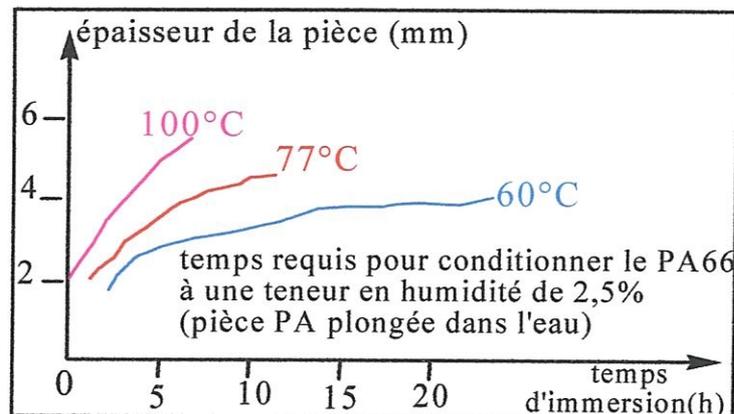


Figure 2.1: Temps de plongée dans l'eau d'un PA66 pour le conditionner à 50% d'humidité relative.

Le point de fusion des homopolymères aliphatiques est plus élevé pour le PA46 (295° C) que pour le PA66 (260° C), mais il est plus difficile à mettre en œuvre car sa stabilité thermique n'est pas intrinsèquement plus élevée [20].

Le point de fusion décroît avec la longueur des enchaînements R, le PA12 fond à 178° C. Le point de fusion des semi aromatiques peut dépasser 300° C avec une stabilité thermique suffisante, ce qui leur permet des usages techniques à plus haute valeur ajoutée.

La température de transition vitreuse se situe autour de 40° C pour du PA66 sec, mais elle chute de plusieurs dizaines de degrés avec la reprise d'humidité, ce qui est important pour la fragilité autour de la température ambiante [20].

Les masses volumiques vont de 1,01 g/cm³ pour le PA12 à 1,18 g/cm³ pour le polyamide 46 et le semi aromatiques [20].

2.1.5.2. Propriétés mécaniques

Les polyamides sont parmi les thermoplastiques les plus résistants et sont de plus en plus utilisés pour des applications techniques. Mais les PA sont très sensibles à l'humidité environnante pour une bonne utilisation, les PA doivent conserver une humidité normale de 2,5 %. Une atmosphère trop sèche les rend cassants et trop humide les plastifie exagérément (baisse de résistance.) (Figure.2 2)

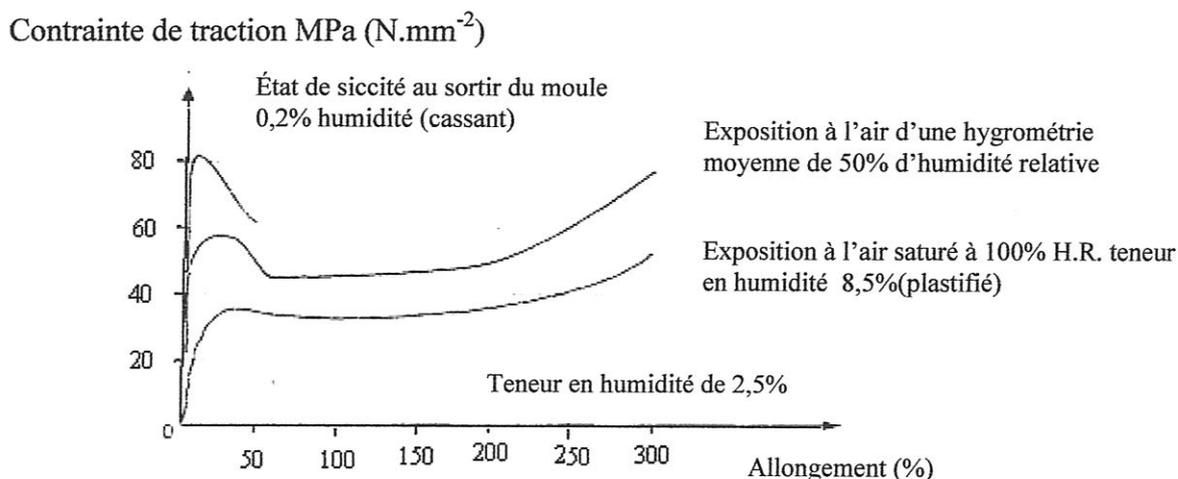


Figure 2.2: Diagramme de contraintes de traction-allongement d'un PA 6.6 à 23° C, pour différentes teneurs en humidité (doc. Dupont de Nemours).

Le PA sec (0,3 % d'eau) doit pouvoir reprendre son humidité normale (Figure. 2.3). Les variations saisonnières d'humidité (de 20 à 70 % d'humidité relative de l'air) n'affectent pas les PA car la vitesse d'absorption et de désorption est faible [22].

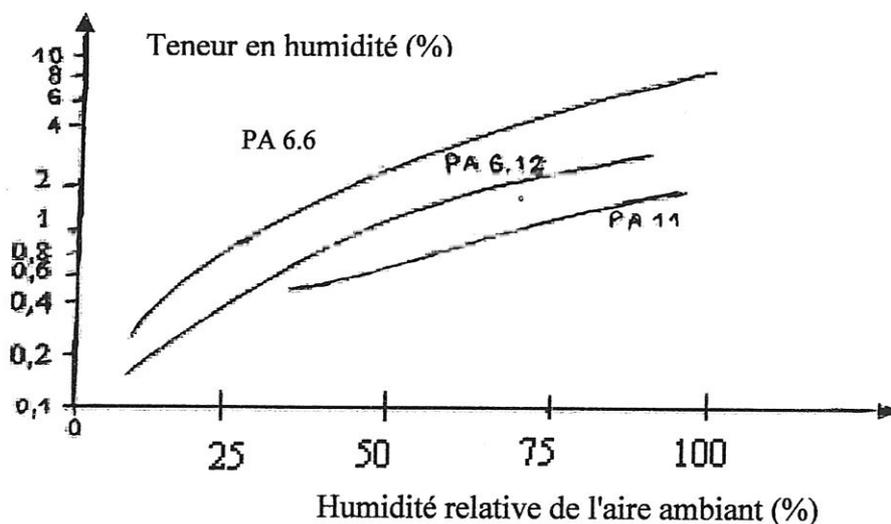


Figure. 2.3: Teneur en humidité (à l'équilibre) de polyamides en fonction de l'humidité relative ambiante.

Les polyamides offrent en général:

- Une grande résistance à la traction;
- Un bon comportement aux chocs à températures ambiantes et à chaud ;
- Une excellente résistance à l'abrasion ;
- un très faible coefficient de frottement.

2.1.5.3. Propriétés chimiques

D'une manière générale, les PA présentent, à température ambiante une bonne résistance à la plupart des produits chimiques courants [18].

Les PA ont une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de produits chimiques. Ils sont insensibles aux huiles de lubrification, graisses fluides hydrauliques et de transmission, hydrocarbures, aldéhydes, cétones, ester. Ils sont sévèrement attaqués par des sels métalliques [22].

Par contre, les PA résistent assez mal aux acides minéraux concentrés, aux phénols et aux solvants chlorés [18].

2.1.5.4. Propriétés électriques

Les propriétés électriques sont également affectées par l'humidité ambiante. Les caractéristiques diélectriques sont bonnes en atmosphère sèche, mais elles diminuent au fur et à mesure que l'humidité augmente [1].

2.1.5.5. Propriétés thermiques

2.1.5.5.1. Point de fusion

Tous les PA ont un point de fusion relativement franc: lorsqu'on les chauffe, ils restent à l'état solide jusqu'à une température voisine (de 4 à 5° C) de leur température de fusion; leur solidification après fusion est aussi rapide [18].

2.1.5.5.2. Inflammabilité

Les PA sont classés autos extinguisibles et sont largement utilisés dans l'industrie automobile malgré des tests sévères [22]. Les produits sont classés en fonction de la teneur en oxygène du milieu ambiant nécessaire pour obtenir leur combustion (on se souviendra que l'air ambiant contient 20 % d'oxygène). L'indice d'oxygène des polyamides varie entre 20 et 30.

2.1.6. Dégradation des polymères

Les composés macromoléculaires peuvent subir, sous l'action de divers agents, des réactions de dégradation, se traduisant par une diminution de leur masse moléculaire et une altération de leurs propriétés physiques. Pour cette raison, ces réactions ont une importance considérable dans l'utilisation industrielle des polymères. Parmi les agents dégradants, les plus importants sont: la chaleur, l'UV, les radiations ionisantes, l'ozone, les réactifs hydrolysants.

Les réactions de dégradation se classent en deux groupes:

- Les dégradations par coupures au hasard, elles conduisent à des fragments de masse moléculaire notablement supérieur à celle des motifs monomères
- Les réactions de dépolymérisation en chaîne Il est à remarquer d'ailleurs, que ce mécanisme de ces réactions est sensiblement l'inverse de celui des polymérisations.

2.1.6.1. Dégradation des polyamides (Nylons)

La dégradation des nylons est un sujet qui n'est pas toujours entièrement illucide. Il y a plusieurs raisons de cette difficulté. D'abord, les résultats des études sont souvent recouverts par d'autres réactions, telles que l'oxydation et l'hydrolyse, dues au manque d'exclure rigoureusement l'air ou l'humidité.

En second lieu, la dégradation est influencée considérablement par des impuretés et des produits de dégradation formés pendant la fabrication. Le troisième est la difficulté d'isoler les produits de base de dégradation et les complications de la présence des réactions secondaires des produits de base de dégradation. Quatrièmement il y a la connaissance inachevée des interactions de tous ces facteurs [26].

Dans la théorie, la dégradation en nylon peut être classifiée dans quatre types: hydrolytique, thermique, photolytique et oxydante.

2.1.6.2. Dégradation thermique

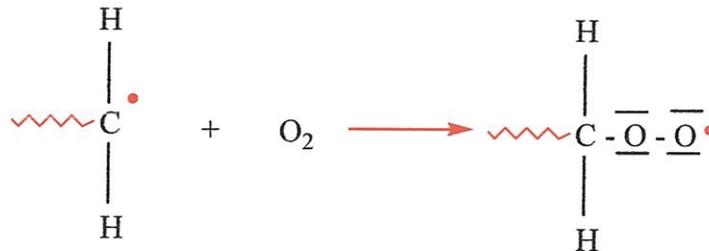
Trois facteurs contrôlent la stabilité thermique des polymères:

- l'énergie de dissociation des liaisons,
- l'aptitude à participer ou non à un processus en chaînes,
- et les irrégularités structurales.

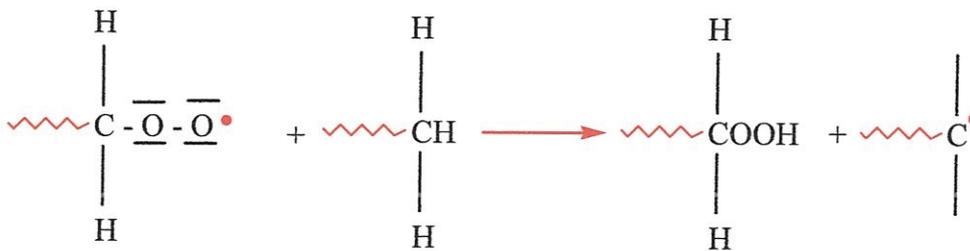
Le processus global est gouverné par la rupture des liaisons les plus faibles, avec formation de radicaux libres. Ce processus conduit à la formation de produits de dégradation de masses moléculaires inférieures.

2.1.6.3. Dégradation oxydante

L'influence de l'oxygène joue un rôle primordial dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif des matériaux plastiques. Les plastiques étant particulièrement sensibles à l'oxydation, le mécanisme de dégradation se présente le plus souvent comme un processus d'oxydation.



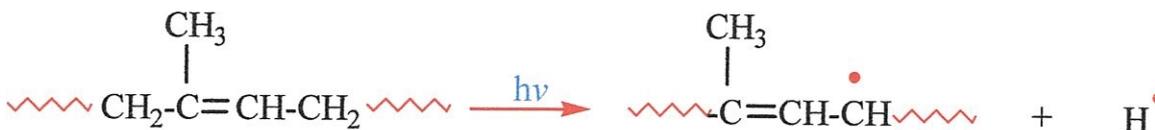
Suivie de;



La première espèce chimique thermiquement ou photochimiquement formée dans la plupart des dégradations oxydantes de polymère est le groupe hydroperoxyde qui est très labile car l'énergie de la liaison O-O est très faible [12].

2.1.6.4. Photodégradation

La Photodégradation est l'aspect le plus important du vieillissement climatique des polymères. Ceux-ci contiennent en générale des groupements susceptibles d'absorber les radiations ultra-violettes de la lumière solaire. C'est le cas du cis 1-4 poly (isoprène), c'est-à-dire du *caoutchouc naturel*:



Par réaction avec l'oxygène de l'air, le macroradical formé peut conduire à une réticulation et entraîner le durcissement, la fragilisation et la perte d'élasticité du caoutchouc.

Tableau 2.1. Indice d'oxygène limite IOL (%)

Polymère	IOL (%)
Poly (éthylène) (PE)	17
Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)	17
Polystyrène (PS)	18
Poly (carbonate de bisphénol – A) (PC)	27
Poly (chlorure de vinyle) (PVC)	49
Poly (tétrafluoroéthylène) (PTFE)	95

Dans un grand nombre de cas, la photodégradation, qui est souvent couplée à l'oxydation, entraîne la diminution de la masse moléculaire et la perte des propriétés mécaniques. Comme les polymères sont en général peu perméables aux UV, la dégradation photochimique est souvent limitée à la surface [27].

2.1.6.5. Résistance des polymères à la corrosion et aux agents chimiques

La résistance d'un polymère à la corrosion et aux agents chimiques est fonction de sa structure moléculaire. Un certain nombre de polymères (polyoléfines-polyfluorés) ont une excellente résistance aux agents chimiques et aux solvants, et ils peuvent être utilisés pour stocker des liquides très corrosifs (acides – bases - solvants organiques).

Il faut souligner que les mécanismes de corrosion des polymères sont très complexes et ne sont jamais de nature électrochimique comme dans les métaux car, en règle générale, les polymères ne sont pas des conducteurs électriques [27].

2.2. Les Charges

2.2.1. Introduction

L'appellation charges et additifs recouvre une classe de produits extrêmement divers dont la fonction essentielle est de permettre l'élaboration d'un produit fini [28].

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci après.

- Compatibilité avec la résine de base: non toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- Mouillabilité: bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- Uniformité de qualité et de granulométrie.
- Faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre.
- Bas prix de revient.

2.2.2. Nature et caractéristiques des charges

Les charges sont généralement utilisées dans le but d'abaisser le prix de revient d'un matériau.

2.2.2.1. Charges organiques naturelles

2.2.2.1.1. Charges cellulosiques

Les poudres cellulosiques sont utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité (≈ 1) [29].

2.2.2.1.2. Farines de bois

Elles sont obtenues par broyage de bois tendre. La farine, broyée et séchée, est passée à travers différents tamis pour séparer les particules suivant leurs dimensions (comprises entre 50 et 200 μ m de longueur pour quelques dizaines de micromètres de diamètre). Elles sont utilisées avec les résines phénoliques et aminoplastes, pour augmenter la résistance aux chocs, abaisser le retrait au moulage et conférer une meilleure stabilité dimensionnelle aux pièces moulées

2.2.2.1.3. Fibres végétales

Leurs caractéristiques mécaniques sont peu élevées (tableau 2.2); en revanche, elles ont une bonne résistance à l'usure et confèrent l'isolation thermique et électrique [29].

Tableau 2.2. Caractéristiques mécaniques des fibres naturelles

Fibres naturelles	Résistance en traction MPa	Module d'élasticité GPa
Fibres de coton	400 à 700	Supérieur à 15
Fibres de bois	500 à 1000	6 à 11

2.2.2.2. Charges organiques synthétiques

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères. par exemple: les caractéristiques de surface des résines polyesters renforcées sont améliorées par addition de matières thermoplastiques finement divisées, telles que du polyéthylène à un taux compris entre 1 et 2%.

2.2.2.3. Charges Minérales

2.2.2.3.1. Le carbonate de calcium (CaCO₃)

Le carbonate de calcium (craie) est le plus utilisé (en tonnage) des minéraux dans l'industrie plastique. Il permet de réduire les coûts en réduisant le contenu en polymère par pièce. De forme granulaire il permet aussi de réduire le retrait et le vieillissement UV [22].

Les carbonates de calcium CaCO₃ existent sous deux formes cristallines : calcite et aragonite (tableau 2.3) [29].

Tableau 2.3. Propriétés physico-chimiques de carbonate de calcium des deux formes cristallines

Propriétés	Calcite	Aragonite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique
Densité	2,71	2,93
Dureté	3,0	3,5
Forme	Stable	transformée en calcite par chauffage

Le carbonate de calcium précipité est un mélange pratiquement pur à 99% de calcite et d'aragonite, obtenus sous forme de particules très fines (0,05 à 16 μ m). Il est préparé par voie chimique suivant les différentes réactions ci après:



Il est souvent traité par des acides gras, pour ses applications dans les plastiques.

2.2.2.3.2. Silice

La silice, ou dioxyde de silicium est un composé chimique, sa formule chimique est SiO₂, à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules. Son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, par exemple ceux en polyméthacrylate de méthyle. On constate également l'augmentation de la température de transition vitreuse, du module d'Young et de la résistance en compression, ainsi que la réduction du gonflement dans les solvants. La silice est la charge principale des silicones. Elle se trouve soit à l'état naturel: sables (ou farines) de silice, quartz, soit sous forme synthétisée.

2.2.2.3.3. Talc

Les talcs ou stéatites sont généralement des silicates hydratés de magnésium:

$\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et quelquefois d'aluminium: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le talc représente un renfort très populaire dans les plastiques. Il permet de réduire les anisotropies de retraits d'augmenter la résistance thermique, la rigidité et d'obtenir une coloration en blanc. Sa faible dureté, sur l'échelle des minéraux, n'entraîne pas d'usure des outillages.

Exemple: Un polypropylène chargé de 40% de talc voit son module apparent de rigidité tripler par rapport à un polypropylène non chargé.

2.2.2.3.4. Wollastonite

C'est un métasilicate de calcium (CaSiO_3), obtenu par granulation et raffinage de la Wollastonite naturelle. Elle peut aussi être synthétisée suivant la réaction:



Cette charge se présente sous différentes formes: aiguilles, granulés, fibres [29]. La Wollastonite permet d'accroître la résistance thermique et mécanique comme une fibre mais sans altérer l'homogénéité générale des propriétés des pièces (retraits, résistance) [22].

2.2.2.3.5. Argiles et alumino-silicates

Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la silice (42 à 70%) et de l'alumine (14 à 45%) [29].

2.2.2.4. Oxydes et hydrates métalliques

2.2.2.4.1. Poudres et microsphères

L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous forme de poudres fines comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés. Tous permettent de diminuer le prix de revient et d'augmenter la densité de la plastique.

L'oxyde de béryllium est utilisé sous forme de microsphères, qui sont des microsphères de densité voisine de 0,003 et d'un diamètre de l'ordre de 40 μm .

2.2.2.4.2. L'hydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

Est une charge ignifugeante qui, du point de vue du prix, est concurrentielle; elle réduit l'inflammabilité ainsi que l'émission des fumées de combustion car elle se décompose de façon endothermique (effet de refroidissement) en alumine et en eau aux températures supérieures à 220° C. L'addition de trop grandes quantités de $\text{Al}(\text{OH})_3$ peut cependant conduire à des viscosités élevées qui ne peuvent plus être maîtrisées lors de la transformation, voire à des propriétés physiques défavorables en raison du départ d'eau au-dessus de 170° C.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ améliore la résistance au choc du PVC ainsi que la tenue au vieillissement.

2.2.2.4.3. Dioxyde de titane

Il est obtenu par traitement chimique de l'ilménite FeTiO_3 ou par purification de la rutilite TiO_2 . Sa densité est de 4,2; sa dureté Mohs est comprise entre 6 et 7. C'est un pigment blanc, barrière anti-UV qui améliore la résistance au vieillissement; il confère également une bonne résistance à l'eau et à la chaleur, il est surtout utilisé dans les thermoplastiques (polypropylène) et dans les polyesters insaturés.

2.2.2.5. Verre

2.2.2.5.1. Poudre de verre

Une nouvelle variété de poudre de verre de granulométrie 13 μm est apparue sur le marché et son incorporation confère aux thermodurcissables de meilleures résistances à l'abrasion et à la compression; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées [29].

2.2.2.5.2. Billes de verre creuses

Les billes de verre creuses, de densité comprise entre 0,1 et 0,5, sont obtenues par chauffage de billes de verre contenant un agent gonflant. Elles améliorent les résistances à l'eau et au vieillissement du PMMA; et diminuent la friabilité des pièces phénoliques. Les densités de ces microsphères creuses du type borosilicate de sodium et de calcium sont comprises entre 0,45 et 0,38; parallèlement, leur résistance à la compression varie de 1,7 à 31 MPa.

2.2.2.5.3. Microsphères de verre

L'utilisation de microsphères de verre permet de réduire de 25 à 35% la masse des pièces obtenues destinées en particulier à l'industrie automobile, soit également à partir de résines phénoliques pour l'industrie aéronautique. On utilise par ailleurs ce type de charge, dans le cas du PPO modifié, pour la réalisation des capotages de machines de bureau. Elle permet la réduction du temps de cycle de moulage de 20 à 30%. Il en est de même dans le cas du moulage des mousses structurales en polyuréthanes. On l'emploie également dans les plastisols [29].

2.2.2.6. Carbone

Le carbone est utilisé dans les polymères sous trois formes très différentes:

- Les fibres de carbone,
- Le noir de carbone,
- Le graphite.

2.2.2.6.1. Les fibres de carbone

Les fibres sont obtenues par pyrolyse en atmosphère non oxydante de matière organique (orientée et réticulée):

-fibres cellulosiques qui ont constitué la matière pour la première génération de fibres de carbone,

-fibres polyacrylonitrile réticulé.

Les remarquables propriétés de ces fibres font qu'elles trouvent des applications dans des pièces qui seront hautement sollicitées. La densité est de 1,75 à 1,95. Le module d'élasticité et la résistance en traction sont voisins de ceux de l'acier pour une densité 4 fois inférieure, c'est à dire l'intérêt de ce renfort. Le fluage est réduit et les propriétés en fatigue excellentes [22].

2.2.2.6.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant.

2.2.2.6.3. Le graphite

Le graphite est, avec le diamant, l'une des deux formes cristallisées naturelles du carbone son apparence est celle d'un solide noir de faible dureté et très friable. Le graphite est la forme stable du carbone à température et à pression ordinaire. Le réseau cristallin du graphite est hexagonal simple avec quatre atomes par maille Il a de nombreuses applications industrielles, sous diverses formes naturelles ou synthétiques :

- Construction mécanique : pièces de frottement, joints d'étanchéité.
- Détrillés : matériaux utilisables pour le frottement et lubrifiant solide.
- Construction électrique: balais de moteurs.

2.2.2.7. Charges métalliques

L'addition de poudres ou de paillettes métalliques (aluminium, cuivre, nickel, fer, etc.) est effectuée pour rendre conducteurs de l'électricité ou de la chaleur les matériaux plastiques employés en aérospatiale, en électronique (capotage), en particulier pour la protection électromagnétique de divers dispositifs

- **L'aluminium** : améliore l'usinabilité, la résistance au choc, les conductivités thermiques et électrique. Il est utilisé dans les pièces d'outillage, les peintures, le papier synthétique expérimental, les soudures de plastiques à froid [29].

- **Le plomb** : de densité élevée, assure la protection contre les radiations et l'absorption du son dans les matériaux de densité élevée.

- **Le zinc** : améliore la résistance à la corrosion ; il est utilisé dans les revêtements protecteurs.

- **Le fer** : améliore la résistance à l'abrasion

2.2.3. Etude du renforcement des polymères par le carbonate de calcium

Le renforcement des polymères avec des particules de carbonate de calcium est fréquemment étudié dans la littérature [30-48]. Une des principales difficultés rencontrées pendant la mise en œuvre est l'obtention d'une dispersion homogène des particules au sein de la matrice : la formation d'agrégats pouvant jouer le rôle de défauts critiques est préjudiciable. Le meilleur moyen actuel de disperser de façon homogène les charges est d'utiliser un tensio actif qui joue aussi le rôle d'agent de couplage. La taille des particules utilisées comme renfort joue un rôle non négligeable, comme nous le verrons ultérieurement. L'influence du carbonate de calcium sur la cristallisation et les propriétés mécaniques sera également présentée.

2.2.3.1. Importance de l'agent de couplage

L'agent de couplage est un pont moléculaire à l'interface charge/matrice [34]. Les agents de couplage favorisent la dispersion des charges et sont susceptibles de modifier les interactions entre les charges et la matrice avec l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques des composites par rapport au matériau pur. L'efficacité du traitement de surface des charges dépend de la nature chimique des surfaces, de la méthode et des conditions de traitement et du taux de recouvrement de l'agent de couplage [35, 36,37]. La littérature mentionne de nombreux agents de couplage possibles pour le carbonate de calcium. Ils peuvent être classés en deux catégories [35, 36,37]:

- les agents de couplage réactifs : ils améliorent certaines propriétés mécaniques en créant des liaisons covalentes entre la matrice et les charges. Leur utilisation nécessite cependant l'existence de sites réactifs sur les deux surfaces en contact. Il s'agit des silanes, des titanates [38, 39,40], de l'acide polyacrylique [35], des phosphates [41] (ces deux derniers agents modifient la structure du composite en créant une peau à la surface de la charge),

- les agents de couplage non réactifs : les liaisons sont d'ordre secondaire. Ces traitements de surface facilitent la dispersion des charges en diminuant significativement les interactions entre charge et matrice, les propriétés mécaniques varient. L'exemple le plus fréquent est l'acide stéarique [42-48].

La concentration en agent de couplage, point clé de la mise en œuvre des composites, dépend de la nature de l'agent et des matériaux considérés. Elle varie entre 0.005 et 3 % en poids. L'insuffisance ou l'excès d'agent de couplage entraîne une détérioration des propriétés mécaniques des composites [35,38] en facilitant la formation d'agrégats.

Thio et co auteurs [37] montrent que pour le polypropylène, le module d'Young augmente en présence d'une adhésion charge/matrice forte alors que la résistance au choc diminue.

2.2.3.2. Taille des particules de renfort

La taille des particules de carbonate de calcium principalement étudiées est comprise entre 100 nm et quelques micromètres [35-40,44-46]. Cependant, ces dernières années, l'étude des nano particules de carbonate de calcium, de taille variant entre 20 et 50 nm s'intensifie [42, 43,49]. L'utilisation de ces nano charges est susceptible d'ouvrir de nouvelles perspectives en raison de l'augmentation de la surface interfaciale entre les charges et la matrice [40,42], d'une meilleure dispersion pour les particules non traitées de petite taille [40]. Après étude de l'influence de la taille de charges et de la largeur de sa distribution, Liu et co auteurs [39,50] soulignent la dépendance de la tenue au choc du composite avec ces paramètres.

2.2.3.3. Influence sur la microstructure du composite

L'addition de charges de carbonate de calcium traitées est susceptible de modifier la microstructure du polymère. Par exemple, dans le cas du polypropylène, différents auteurs [42,44] soulignent le rôle d'agent nucléant du carbonate de calcium traité avec de l'acide stéarique : ceci facilite la stabilité thermodynamique de la phase β [44] ou augmente le nombre de sphérolites en diminuant leur taille [42]. Un des traitements titanates testés fait décroître le taux de cristallinité du mélange polypropylène/polyéthylène à haute densité [40]. Enfin, au sein du polyamide 6 et du polyéthylène haute densité, la présence de CaCO_3 traité acide stéarique se traduit par une modification de la cristallisation du polymère : des couches orientées de cristallites apparaissent autour des particules de renfort [46,51]. Cette modification de la cristallisation avait été observée pour du polyamide 66 renforcé avec des sphères de caoutchouc [30].

2.3. Conclusion

La dénomination des polyamides est définie par le nombre d'atomes de carbone du ou des monomères mis en jeu dans la réaction de polymérisation.

Le polyamide est un polymère qui à état solide est sous forme semi cristalline: une partie est ordonnée ou cristalline et une autre désordonnée ou amorphe.

Les polyamides sont parmi les thermoplastiques les plus résistants et sont de plus en plus utilisés pour des applications techniques.

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des polyamides, on observe souvent une altération de leurs propriétés, altération qui peut entraîner la mise hors service des produits.

L'incorporation des charges vise principalement à accroître la rigidité du matériau, tout en réduisant le prix de revient final, compte tenu du faible coût du renfort. Les plus courants étant la fibre de verre, le talc et le carbonate de calcium.

Dans cette étude, les carbonates de calcium (CaCO_3), ont été utilisées comme charges dans les polyamides 66 afin d'améliorer leurs comportements mécaniques.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1. Introduction

La plupart des polymères organiques ne sont pas entièrement cristallins; certains comportent une partie cristalline et une partie amorphe : ce sont les polymères semi cristallins; d'autres sont totalement amorphes [52].

La présence, dans un polymère, de parties ou de domaines cristallins peut être décelée et évaluée à l'aide de différentes méthodes: spectrométrie mécanique, spectroscopie infrarouge, analyse thermique différentielle, calorimétrie différentielle, thermogravimétrie et dilatométrie.

3.2. Spectrométrie mécanique (Essai de torsion)

3.2.1. Rappels théoriques

Lorsqu'un solide élastique, au sens Hookéen du terme, est déformé par une contrainte extérieure σ , la déformation ε correspondante est directement liée à la contrainte appliquée par le module d'élasticité. Quand la contrainte est stoppée; la déformation devient nulle et le matériau retrouve sa forme initiale : toute l'énergie fournie lors de la déformation est restituée.

Lorsqu'un liquide Newtonien est déformé; ce n'est plus la déformation mais la vitesse de déformation qui est directement proportionnelle à la contrainte. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité. Quand la contrainte est stoppée, toute l'énergie fournie pour déformer le matériau est dissipée sous forme de chaleur et irrécupérable.

Les polymères sont des matériaux viscoélastiques. Pour de tels matériaux, les deux comportements précédents coexistent. Lorsque cesse l'application de la contrainte extérieur, une partie de l'énergie fournie au matériau est restituée (composante élastique) alors qu'une autre partie est dissipée sous forme de chaleur (composante visqueuse). L'échantillon ne retrouve pas entièrement sa forme initiale, il a flué.

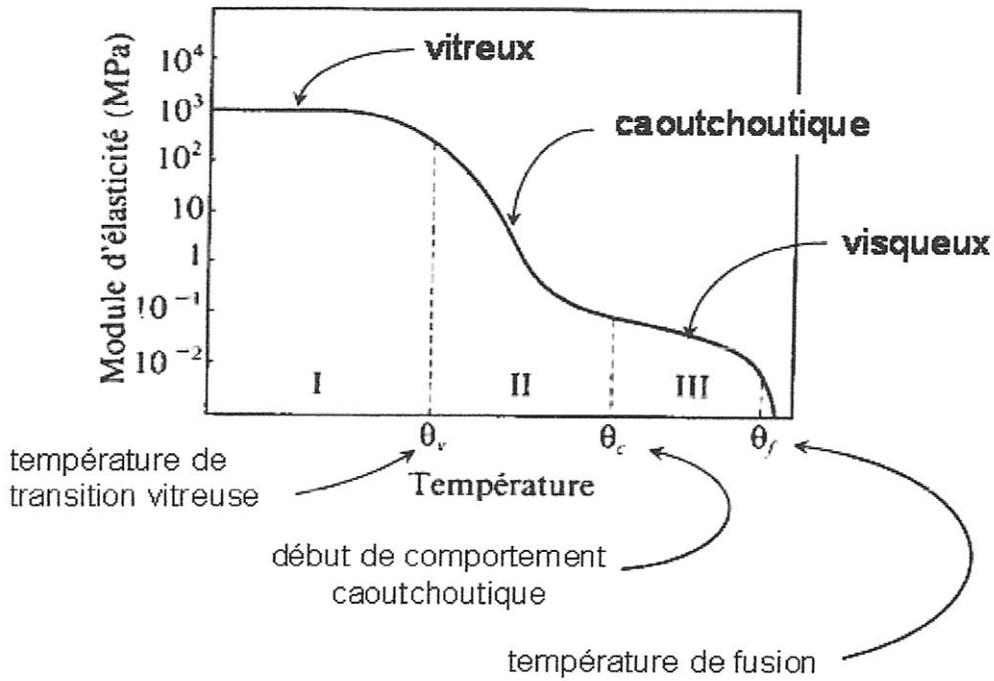


Figure 3.1: Représentation typique du module de conservation des polymères en fonction de la température

3.2.2. Principe de la technique

Les échantillons sont soumis à une contrainte (ou déformation) sinusoïdale de très faible amplitude de forme:

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \tag{3.1}$$

Avec:

ω : pulsation liée à la fréquence de sollicitation.

t : temps.

σ_0 : contrainte maximale.

La déformation (ou contrainte) résultante est également sinusoïdale mais présente un déphasage Φ avec la contrainte. Ainsi,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \Phi)} \tag{3.2}$$

Avec:

ε_0 : déformation maximale.

L'enregistrement de la déformation sinusoïdale permet de déduire:

- Un module de conservation G' , obtenu à partir du vecteur de déformation en phase avec la contrainte imposée; qui caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et restituable,
- Un module de perte G'' , obtenu à partir du vecteur de déformation en quadrature de phase avec la contrainte composée qui caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau.
- Le déphasage (Φ) entre contrainte et déformation caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau, sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$ pour un matériau purement élastique $\Phi=0$ et, $\Phi=\pi/2$ lorsque le matériau est purement visqueux.

En admettant que la loi de Hooke s'applique aux matériaux viscoélastiques, nous pouvons écrire:

$$\sigma^* = G\varepsilon^* \quad (3.3)$$

En combinant les équations (3.1) à (3.3), il vient:

$$G = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 e^{i(\omega t - \Phi)}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\Phi} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \Phi + i \sin \Phi) \quad (3.4)$$

3.3. Spectroscopie infrarouge

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste organicien, même si les régions du proche IR (14290-4000 cm^{-1}) et de IR lointain (700-200 cm^{-1}) ont suscité un certain intérêt [53].

Parmi toutes les méthodes d'analyse des polymères, la spectrophotométrie infrarouge (IR) occupe une place privilégiée pour trois raisons [54]:

- Elle fournit sur les matières plastiques des informations extrêmement abondantes concernant la structure des macromolécules, mais aussi la nature et la concentration des adjuvants et des charges éventuels, ou la morphologie (cristallinité, orientation, etc.);
- Elle a donné lieu à une littérature très abondante; il existe par ailleurs des ouvrages spécialisés dans le domaine des polymères ;
- Le coût des appareils et leur facilité d'emploi mettent la méthode à la portée des laboratoires les plus modestes.

3.4. Analyse thermique

L'analyse thermique, au sens général du terme, consiste à mesurer l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température lorsque celle-ci varie linéairement au cours du temps. La grandeur mesurée peut être la masse (analyse thermogravimétrique), le dégagement ou l'absorption de chaleur (analyse thermique, au sens restreint du mot, ou analyse calorimétrique), la longueur ou le volume (analyse dilatométrique)

L'analyse thermique peut être simple ou différentielle selon que la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée directement ou par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence ne subissant pas de modification de la grandeur physique dans le domaine de température étudié.

3.4.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre l'évolution de la différence de 2 températures (à vitesse de chauffe linéaire): celle de l'échantillon à étudier et celle d'un corps témoin ne présentant pas d'effet thermique anormal dans le domaine intéressé.

Cette méthode permet de :

- Détecter des transformations thermiques d'un corps.
- Mesurer les températures auxquelles s'opèrent ces transformations.
- Déterminer des chaleurs latentes de transformations observées.

La première mesure d'ATD a été réalisée en 1899. Les appareils disponibles actuellement permettent des mesures beaucoup plus précises, sans que le principe de la méthode ait changé. En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de la référence : le signal reste nul. Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou réactions endothermiques ($T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} < 0$) ou exothermiques ($T > 0$). On distingue cinq classes de transformations ou réactions impliquant des changements énergétiques et apparaissant sur les courbes d'ATD : transitions de phase, réactions à l'état solide, transitions du second ordre (variation d'entropie sans variation d'enthalpie, se traduisant par un décalage de la ligne de base), décompositions (généralement endothermiques), réactions avec un gaz actif (endothermiques ou exothermiques suivant le cas). On montre que la surface du pic d'ATD est liée à la quantité d'énergie libérée ou absorbée, mais qu'elle dépend beaucoup des conditions expérimentales et des caractéristiques de l'appareillage.

Il est donc avantageux d'effectuer un calibrage en comparant la surface du pic d'ATD de la réaction considérée avec la surface du pic obtenu dans les mêmes conditions expérimentales (mêmes appareillage, vitesse de montée en température, débits gazeux...) pour une transformation d'enthalpie connue (fusion d'un sel par exemple) se produisant à une température voisine de la réaction étudiée. L'ATD est très souvent pratiquée simultanément à la thermogravimétrie (ATG) dans des appareils appropriés

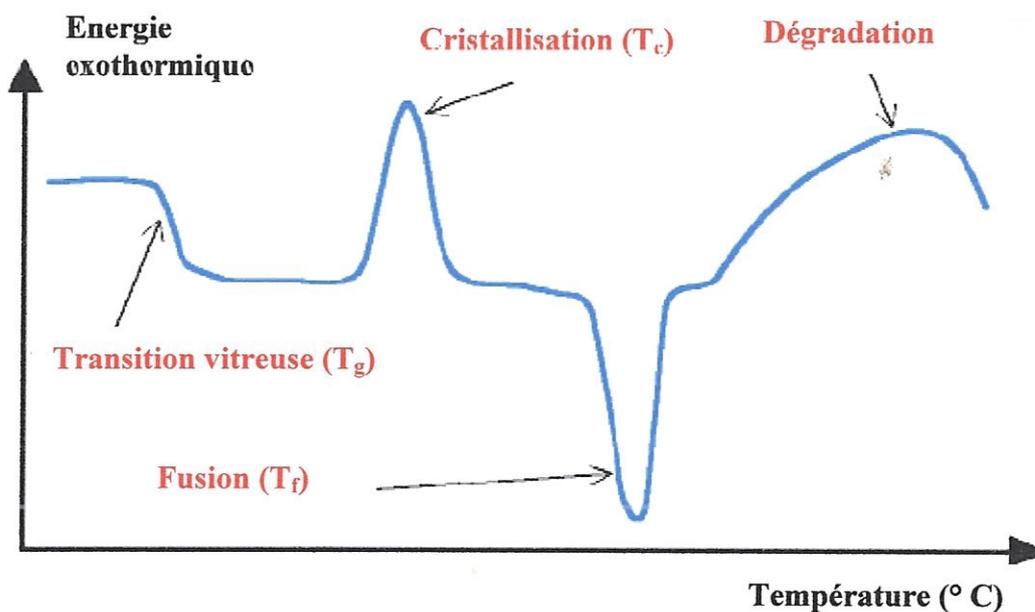


Figure 3.2: Thermogramme d'un polymère

La figure 3.2 présente un thermogramme typique de polymère faisant apparaître le point de transition vitreuse, un pic exothermique correspondant à la recristallisation, un pic endothermique pour la fusion, et un dernier pic exothermique pour la dégradation du polymère.

3.4.2. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique détermine les pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Elle a été utilisée pour la première fois par Urbain et Boulenger en 1912 et mise au point par Guichard. Il existe pour effectuer ces analyses, de nombreux modèles de **Thermobalances** qui enregistrent les pertes de poids, soit en fonction du temps à température constante [$P = f(t)$, $T = \text{constante}$.]- soit en fonction d'une élévation graduelle de la température.

Les Thermobalances les plus souvent utilisées sont celles qui travaillent à température graduelle [55].

3.4.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère [56]. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

3.4.3.1. Présentation de l'échantillon

- Les échantillons doivent avoir une masse de 10-20mg environ et peuvent être massifs, sous forme de films, poudres, fibres ou composites.
- Les échantillons sont placés dans des creusets de rayon 3 mm, scellés ou non. Le plus important est qu'il y ait un excellent contact thermique entre l'échantillon et le creuset, ce qui impose des conditions sur la forme de l'échantillon.

3.4.3.2. Principe de l'appareil

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:

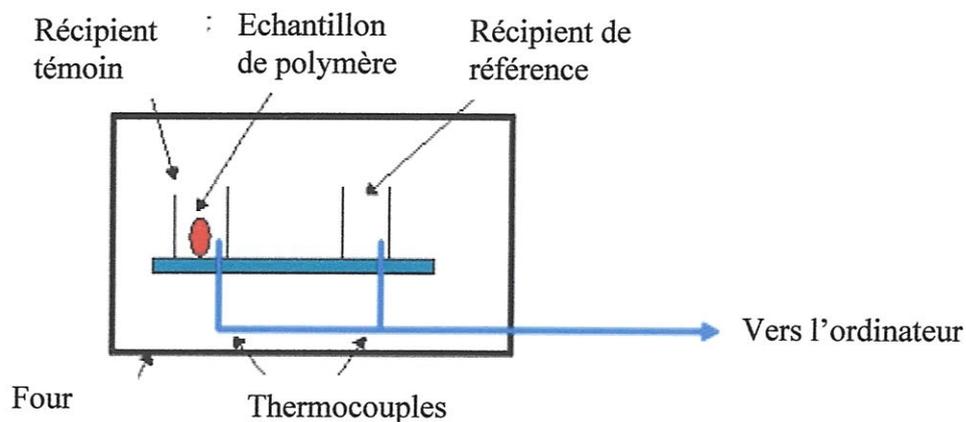


Figure 3.3: Schéma d'un dispositif d'analyse calorimétrique différentielle

Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe à environ $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur. A partir de ces informations on obtient une courbe représentant la différence entre les chaleurs des récipients en fonction de la température.

3.4.3.3. Domaine d'application de la DSC

- Détermination des températures de transitions vitreuse, de fusion et de cristallisation des polymères.
- Détermination de la température de décomposition d'un matériau.
- Détermination de la pureté des produits pharmaceutiques et organiques.
- Détermination de la capacité thermique spécifique d'un matériau.
- Détermination de l'efficacité de catalyseurs.
- Contrôle de la polymérisation.

3.4.4. Analyse dilatométrique

Le principe de la dilatométrie consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'un matériau en fonction de la température [57,58].

Elle permet de détecter les changements de phase (transformation allotropique, phénomènes de précipitation), les transformations ordre- désordre des polymères. Deux types d'analyse dilatométrique peuvent être effectués [59]:

- L'analyse dilatométrique différentielle, qui consiste à amplifier la différence de dilatation entre un échantillon que l'on étudie et un étalon dont on connaît les propriétés.
- L'analyse dilatométrique absolue, qui permet l'enregistrement direct de la dilatation de l'échantillon étudié.

3.4.4.1. Coefficient de dilatation moyen et vrai

- Le coefficient de dilatation moyen entre Θ_0 et Θ ° C est

$$\alpha_m = \frac{L_\theta - L_{\theta_0}}{L_0(\theta - \theta_0)} \quad (3.5)$$

- Le coefficient de dilatation vrai à Θ ° C c'est la valeur limite de α_m quand $\theta - \theta_0$ est infiniment petit:

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{d\theta} \right)_\theta \quad (3.6)$$

α_0 est donc représenté par le coefficient angulaire de la tangente à la courbe dilatométrique au point d'abscisse Θ

3.5. Conclusion

Les techniques utilisées pour caractériser le comportement des polymères ainsi que leurs structures sont:

- La spectrométrie mécanique sur un pendule de torsion à fréquence imposée et à température variable qui couvre les trois domaines vitreux, viscoélastique et caoutchoutique.
- La spectroscopie infrarouge IR fournit des informations extrêmement abondantes concernant la structure des macromolécules, la nature et la concentration des adjuvants.
- L'analyse thermique différentielle ATD permet de suivre l'évolution structurale des composés chimiques en fonction de la température.
- La thermogravimétrie ATG permet de mesurer la variation de poids des composés chimiques en fonction du traitement thermique. Cette variation de masse (poids) peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz).
- L'analyse calorimétrique différentielle DSC permet de déterminer les températures des différentes transformations des composés chimiques, en particulier, la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f).
- L'analyse dilatométrique DI permet de détecter les variations dimensionnelles des composés chimiques en fonction de la température.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et discussions

Introduction

L'étude du renforcement des polymères thermoplastiques par des charges minérales s'est longtemps focalisée sur des systèmes à charges sub-microniques. Au cours des dix dernières années, les systèmes à charges nanométriques (surtout pour les charges plaquettaires) ont suscité un grand engouement du fait des résultats obtenus, même à des taux de charge faibles. A l'heure actuelle, peu d'études ont été réalisées sur des systèmes à particules de taille intermédiaire.

Des études récentes montrent que l'adhésion interfaciale entre les particules et la matrice semble gouverner les mécanismes de déformation des composites ainsi que leurs propriétés mécaniques. Cette adhésion peut être modifiée au moyen de divers traitements de surface des charges.

Le choix du polyamide 66 comme matrice thermoplastique s'explique en raison de sa tenue mécanique en température. Ce polymère a été très peu étudié jusqu'à présent en terme de renforcement par addition de charges, excepté pour les fibres de verre.

Cette étude présente les effets de l'incorporation de charges de CaCO_3 sur les propriétés du polyamide 66.

4.1. Matériau étudié

Cette étude porte sur du polyamide 66 (PA66) fourni par Rhodia sous le nom de Technyl A216. Les charges étudiées sont des particules précipitées de carbonate de calcium (CaCO_3) de diamètre 50 nm environ. Le taux de charges varie entre 5 et 20 %. A des fins comparatives, le PA66 pur est également étudié.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'adhésion interfaciale, divers traitements de surface, pour un taux de 3% en masse de particules, sont effectués sur les charges de CaCO_3 :

- l'acide stéarique (AST) comme agent de couplage non réactif,
- un agent acide aminé à chaîne aliphatique courte (AA6) comme agent supposé réactif.

La préparation des échantillons se fait en deux étapes : les diverses charges traitées ou non sont dispersées au sein du polymère.

Le tableau 4.1 présente les caractéristiques de tous les échantillons ainsi que leur dénomination.

Tableau 4.1. Caractéristiques des échantillons élaborés

Echantillon	%masse de CaCO ₃	Traitement	Description du traitement
PA66	0	non	
PA66-AST5	5	oui	3%masse acide stéarique AST
PA66-AST10	10	"	"
PA66-AST20	20	"	"
PA66-AA6-5	5	"	3%masse acide aminé AA6
PA66-AA6-10	10	"	"
PA66-AA6-20	20	"	"

4.2. Techniques expérimentales

Les techniques utilisées pour caractériser les échantillons sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dilatation numérique (DI22), l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrie simultanée (ATD-TG) et spectrométrie mécanique (DMA).

4.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de DSC ont été réalisées par monsieur D. FRIHI au GEMPPM, INSA de Lyon. La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante en fonction de la température permet de caractériser les changements d'état physiques affectant l'échantillon, en particulier la fusion des parties cristallines pour un polymère semi-cristallin [60].

Tous les essais ont été réalisés avec une DSC7 de Perkin-Elmer figure 4.1 sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg et pour une vitesse de balayage égale à 10°C/min [61]. Un premier passage de chauffe suivi d'un refroidissement ont été effectués entre 30 et 280°C.



Figure 4.1: DSC7 de Perkin-Elmer

Un exemple de thermogramme est présenté à la figure 4.2 L'enthalpie de fusion (ΔH_m) correspond à l'aire du pic endothermique des différents thermogrammes. Cette valeur est ramenée à la masse effective du polymère testé (c'est-à-dire corrigée de la présence éventuelle des particules de CaCO_3). Le taux de cristallinité, χ_c , a été calculé suivant la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \quad (4.1)$$

Avec ΔH_m° l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment épais. Pour le PA66, cette valeur est prise égale à 197 J/g [62].

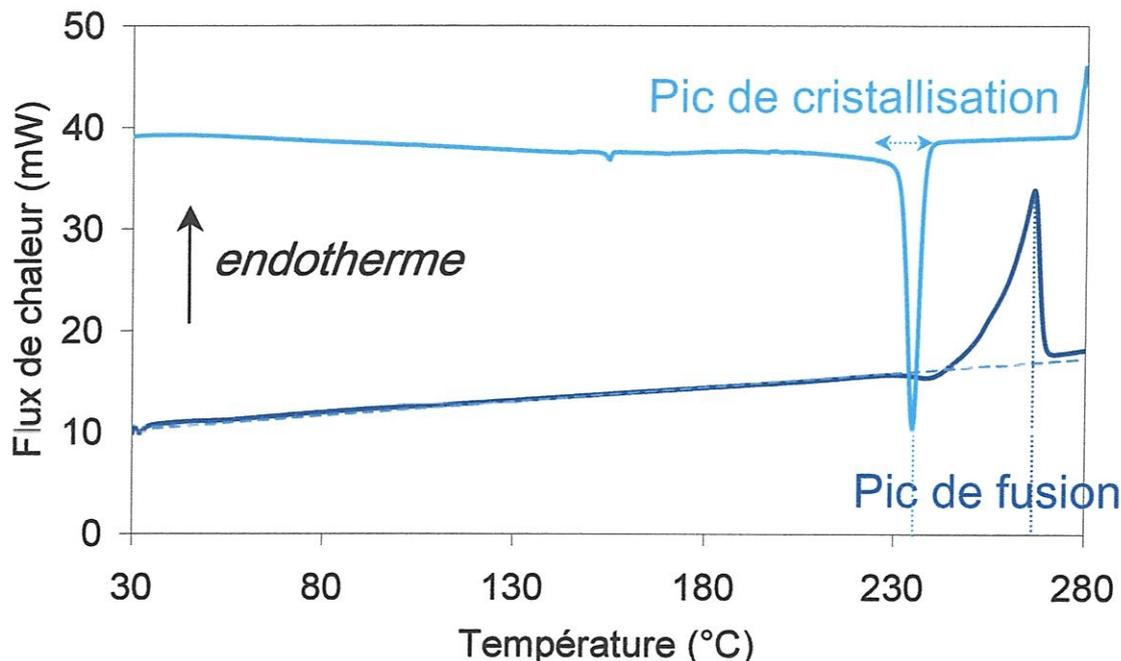


Figure 4.2: Thermogramme obtenu pour un échantillon de PA66-AST5

4.2.1.1. Résultats et discussions DSC

Dans ces conditions, les résultats moyens (obtenus pour deux échantillons), concernant les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité, sont présentés à la figure 4.3. Aucune modification significative de la température de fusion n'est observée par ajout de charges (figure 4.3a) puisque les valeurs maximales fluctuent autour de la valeur obtenue pour le PA66 pur, soit 267°C environ. La figure 4.3b montre que les particules de CaCO_3 ont un faible effet nucléant sur la cristallisation du polyamide, indépendamment du traitement de surface et de sa concentration : la valeur du pic de cristallisation augmente de 256,75 °C pour le PA66 pur à 257,2 °C pour un ajout de 10% de CaCO_3 traité AA6 par exemple. L'addition de CaCO_3 augmente légèrement le taux de cristallinité (figure 4.3c). Cette analyse thermique révèle que la cristallisation du PA66 demeure pratiquement inchangée avec une fraction massique croissante de charges, indépendamment du traitement de surface et de sa concentration.

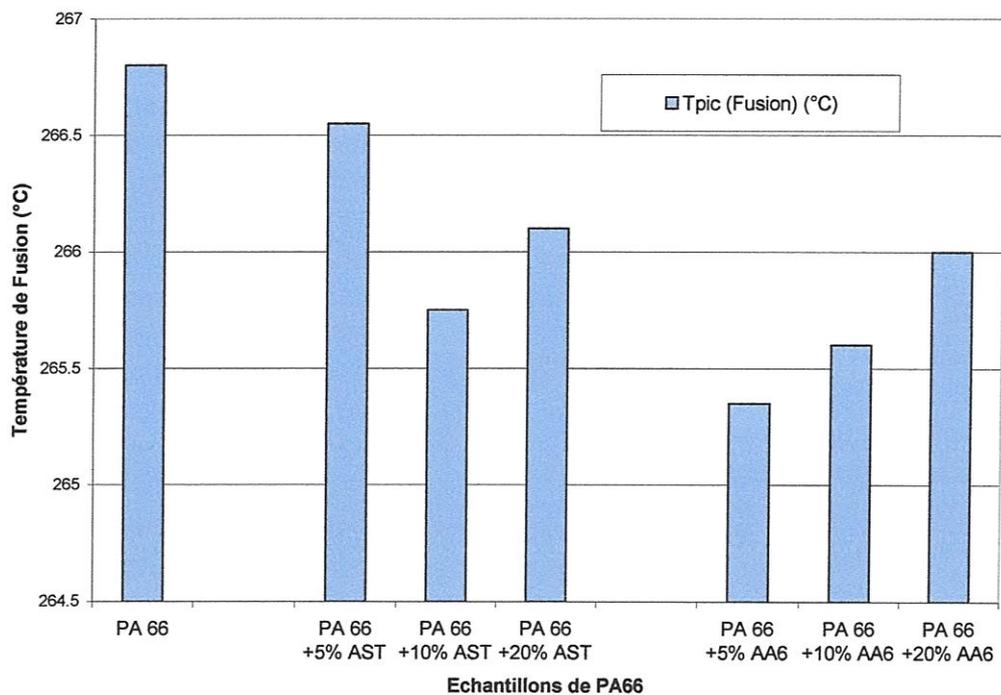


Figure 4.3a: Température de fusion en fonction des échantillons de PA66.

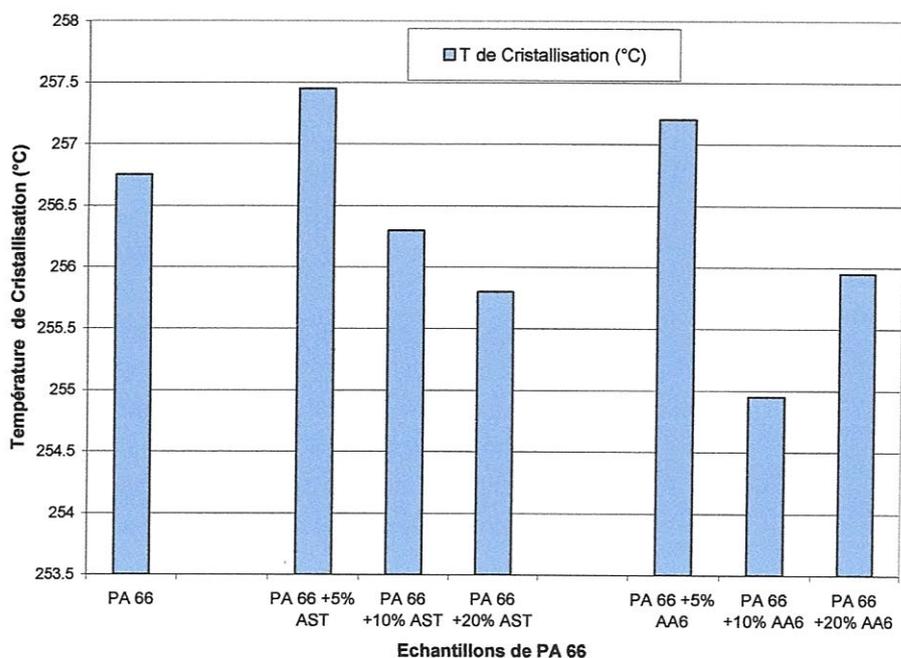


Figure. 4.3b: Température de cristallisation en fonction des échantillons de PA66.

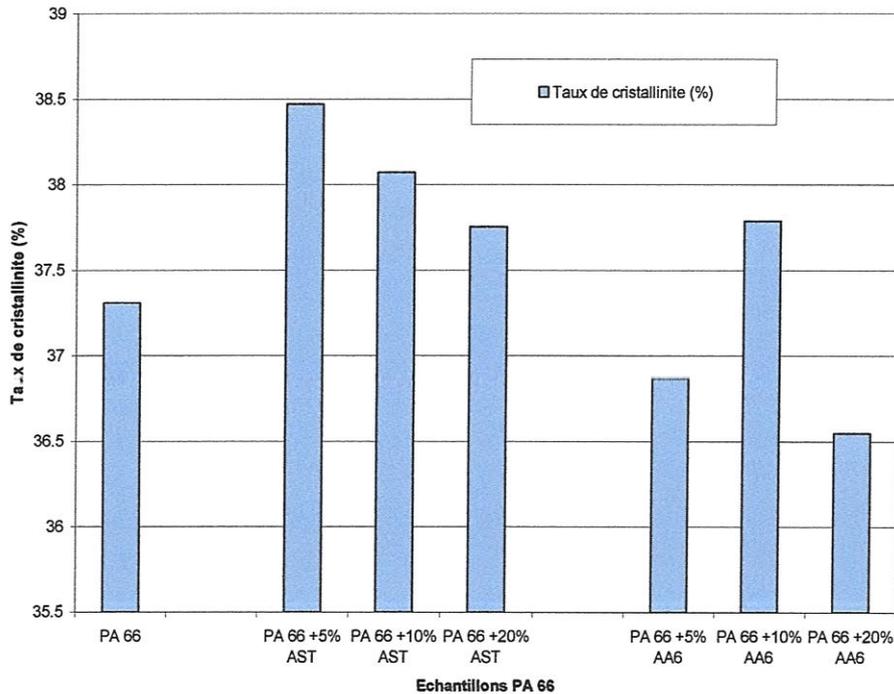


Figure 4.3c: Taux de cristallinité en fonction des échantillons de PA66.

Figure 4.3: Températures a) de fusion, b) de cristallisation et c) taux de cristallinité déterminés à partir des thermogrammes.

4.2.2. La dilatométrie

La dilatométrie est une méthode d’investigation qui permet de suivre au cours d’un cycle thermique, la variation de longueur d’un échantillon en fonction de la température ou du temps.

La connaissance des variations dimensionnelles en fonction de la température est nécessaire à tous ceux qui utilisent des matériaux aussi variés que les métaux et alliages métalliques, les matériaux composites, les matières plastiques, etc.

Les dilatomètres à microprocesseur de la série DI 20 permettent de tracer avec une grande précision

- Soit la courbe directe de dilatation d’un échantillon de longueur initiale L_0

$$\frac{\Delta L_{ech}}{L_0} = f(\theta) \tag{4.2}$$

- Soit la courbe dilatation – temps au cours d'un essai réalisé à température constante

$$\frac{\Delta L_{ech}}{L_0} = f(t) \quad (4.3)$$

- Soit la courbe de dilatation différentielle d'un échantillon opposé à un étalon «fictif» dont le coefficient de dilatation α constant peut être entre au clavier

$$\frac{\Delta L_{ech} - \Delta L_{et}}{L_0} = f(\theta) \quad (4.4)$$

Avec $\Delta L_{et} = L_0 \cdot \alpha \cdot \theta$ à température donnée

- Soit, dans les mêmes conditions, la courbe variations dimensionnelles – temps au cours d'un essai réalisé à température constante

$$\frac{\Delta L_{ech} - \Delta L_{et}}{L_0} = f(t) \quad (4.5)$$

La série DI 20 se compose de 3 appareils qui portent l'appellation suivante:
DI.21 – DI.22 – DI.24, selon la gamme de température explorée.

Tableau 4.2. Caractéristiques de 3 appareils DI.21 DI.22 et DI.24

	Modèle		
	DI. 21	DI. 22	DI. 24
Gamme de températures	- 160 + 350° C	Ambiante 1000° C	ambiante 1600° C
Nature de l'enceinte thermique.	Cryostat four	Four à enroulement Kanthal	Four à résistor carbure de Silicium
Nature du support échantillon.	Silice	Silice	Alumine
Nature du thermocouple de régulation.	Type T	Type K	Type S
Nature du thermocouple de mesure.	Type T	Type K	Type S
Echelles de température.	0 – 350 K 0 – 525 K 0 – 700 K (Echelle graduée en K)	0 – 350° C 0 – 525° C 0 – 700° C 0 – 875° C 0 – 1050° C	0 – 350° C 0 – 525° C 0 – 700° C 0 – 875° C 0 – 1050° C 0 – 1225° C 0 – 1400° C 0 – 1750° C

L'appareil se compose (Figure 4.4):

- D'un bâti sur lequel repose l'enceinte thermique de dimension $L = 120\text{m}$ (hors tout), $l = 0,25\text{m}$, $h = 0,44\text{m}$ (four inclus) et de poids 35Kg [63].
- D'un clavier équipé d'un afficheur alphanumérique de dimension $L = 300\text{mm}$, $l = 220\text{mm}$, $h = 85\text{mm}$ et de poids 2,7Kg [63].
- D'une table traçante numérique format DIN A3 de dimension $L = 550\text{mm}$, $l = 460\text{mm}$, $h = 150\text{mm}$ et de poids 7,8Kg [63].



Figure 4.4: L'appareil DI.22

4.2.2.1. Principe de l'appareil

Au fond d'un tube de la silice T fixé sur un bâti fixe, on introduit un échantillon P du polyamide 66 à étudier dont la longueur est $L_0 = 25\text{mm}$ à la température ambiante; cet échantillon agit sur un dispositif amplificateur et enregistreur par l'intermédiaire d'une tige de la silice t. La partie à droite du tube est placée dans un four. On mesure la température de θ ($^{\circ}\text{C}$) du polymère à l'aide d'un thermocouple. Le domaine de température, dans lequel on doit explorer les éventuelles transformations par lesquels peut passer le polymère, ne doit en aucun cas dépassé la température de fusion de la silice. La figure 4.5 présente un schéma du principe de fonctionnement d'un dilatomètre numérique Adamel Lhomargy DI.22

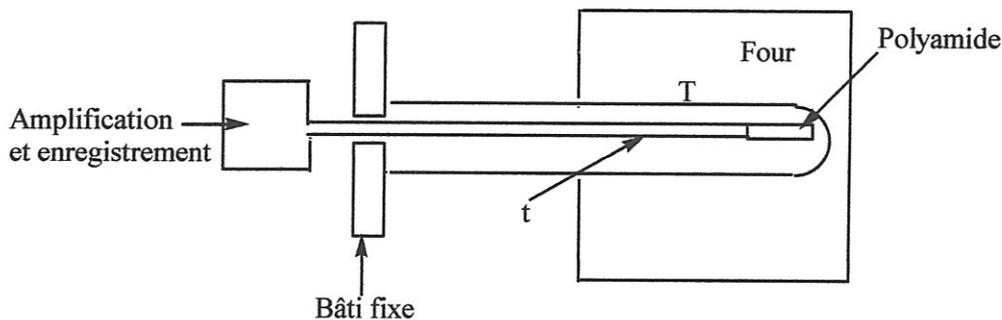


Figure 4.5: Schéma d'un dilatomètre

Les essais de dilatation thermique ont été effectués sur un dilatomètre type Adamel Lhomargy avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sur les différents polyamides.

Les exemples de ces essais sont donnés en figures 4.6 et 4.7. Les coefficients de dilatation moyens et vrais ont été déterminés à partir de ces courbes et l'ensemble des ces paramètres sont donnés au tableau 4.3.

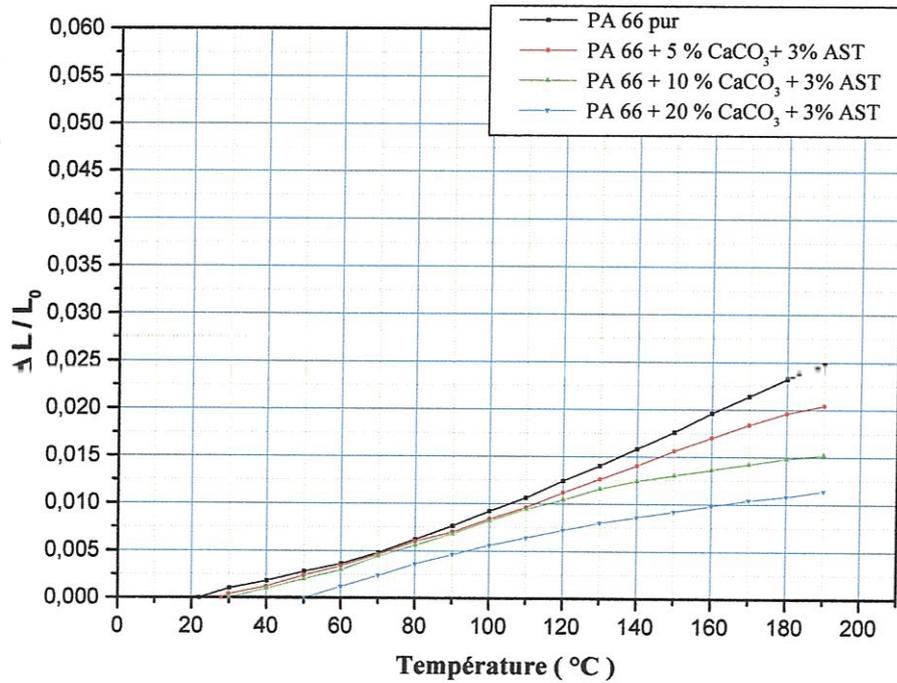


Figure 4.6: Courbes dilatation – température du PA66 pur, chargé aux différents % en masse de CaCO₃ et traité à l’acide stéarique AST.

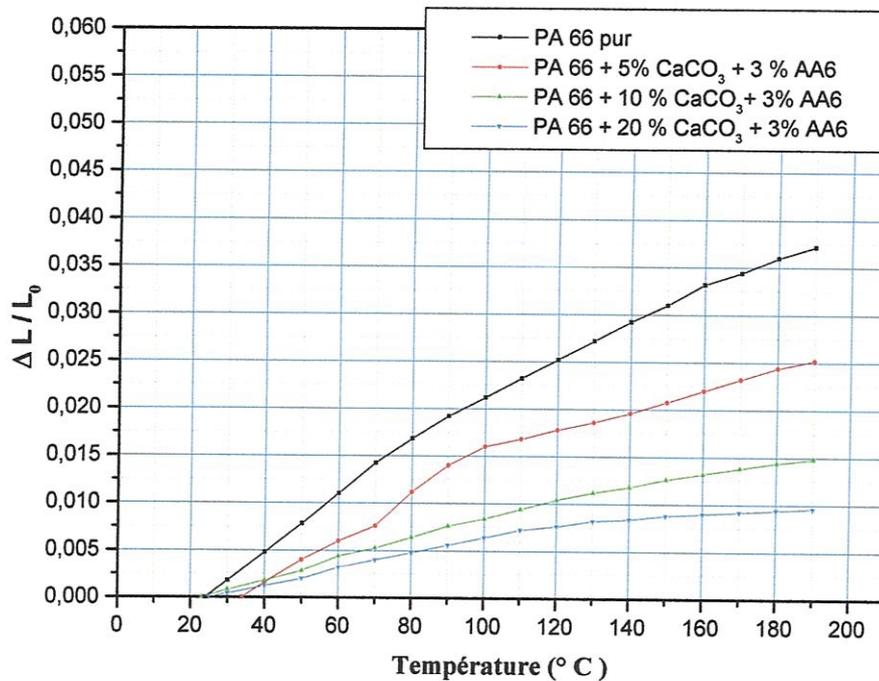


Figure 4.7: Courbes dilatation – température du PA66 pur, chargé aux différents % en masse de CaCO₃ et traité à l’acide aminé AA6.

Tableau 4.3. L'ensemble des coefficients de dilatation moyenne et vraie des différents polyamides 66

Polymère	Masse de CaCO ₃	Traitement	Description du traitement	Coefficient moyen (°C ⁻¹) entre 60-180°C	Coefficient vrai (°C ⁻¹) à 180 °C
PA	0	Non	-	1,63 10 ⁻⁴	1,8 10 ⁻⁴
PA66-AST5	5	oui	3% masse	1,35 10 ⁻⁴	1,37 10 ⁻⁴
PA66-AST10	10	oui	AST	9,83 10 ⁻⁵	6,51 10 ⁻⁵
PA66-AST20	20	oui		8,00 10 ⁻⁵	5,71 10 ⁻⁵
PAA	0	Non	-	2,08 10 ⁻⁴	1,7 10 ⁻⁴
PA66-AA6-5	5	oui	3% masse	1,53 10 ⁻⁴	1,22 10 ⁻⁴
PA66-AA6-10	10	oui	AA6	8,5 10 ⁻⁵	6,31 10 ⁻⁵
PA66-AA6-20	20	oui		5,33 10 ⁻⁵	2,14 10 ⁻⁵

4.2.2.2. Discussions des résultats DI 22

La propriété intéressante à discuter est le coefficient de dilatation qui présente un grand intérêt pratique. L'addition de CaCO₃ en quantité croissante induit une diminution de coefficient de dilatation moyen et le coefficient de dilatation vrai. La nature du traitement de surface semble influencer sur les valeurs des coefficients de dilatation puisque pour une même fraction massique de CaCO₃ (5%) on observe deux valeurs différentes du coefficient de dilatation moyen pour PA66 – AA6 – 5 est égale à 1,53 10⁻⁴ °C⁻¹ et pour le PA66 – AST 5 est égale à 1,35 10⁻⁴ °C⁻¹.

4.2.3. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée ATD – ATG

Dans cette analyse, le but de l'expérience est d'enregistrer l'évolution de la masse et en mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée (air)

4.2.3.1. Préparation des échantillons

- Les échantillons présentent une masse.
- Ils sont étudiés sur une plage de température 20-240 ° C à une vitesse de balayage 10 °C/min.
- On utilise des creusets en Aluminium Al.

4.2.3.2. Principe ATD – ATG

Après avoir préparé l'échantillon, ce dernier doit être placé dans un creuset en aluminium qui sera placé dans le four (figure 4.8a).

Tous les essais ont été réalisés avec un appareil de type Shimadzu DTG-60 (figure 4.8b) sur les différents polyamides 66 de masse comprise entre 9,30 et 14,70mg et pour une vitesse de balayage égale 10° C/min.

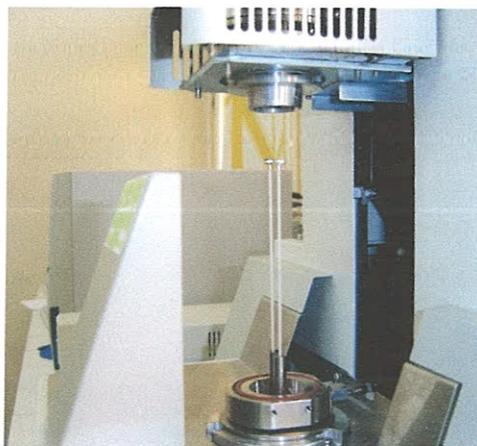


Figure 4.8a: Schéma du four DTG-60

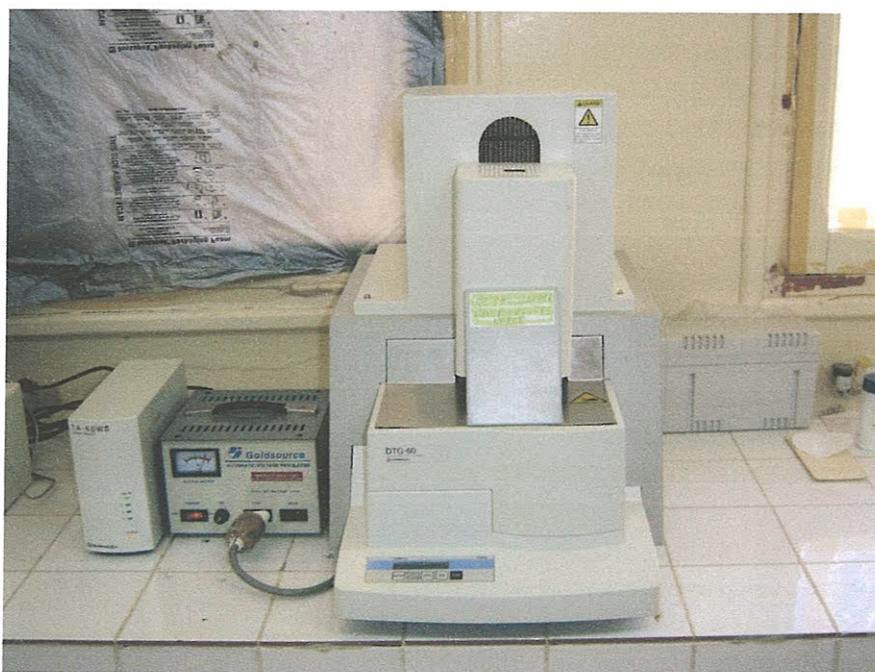


Figure 4.8b: Appareil de type Shimadzu DTG-60

Les résultats des différents échantillons sont présentés par les figures 4.9 jusqu'à 4.19

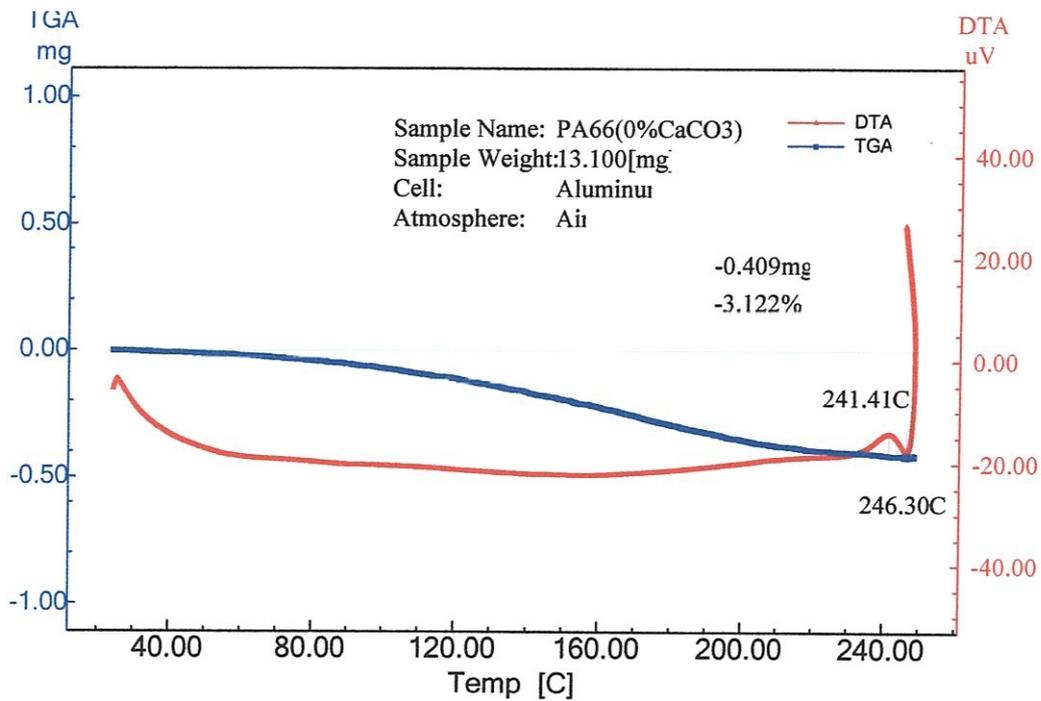


Figure 4.9: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 pur

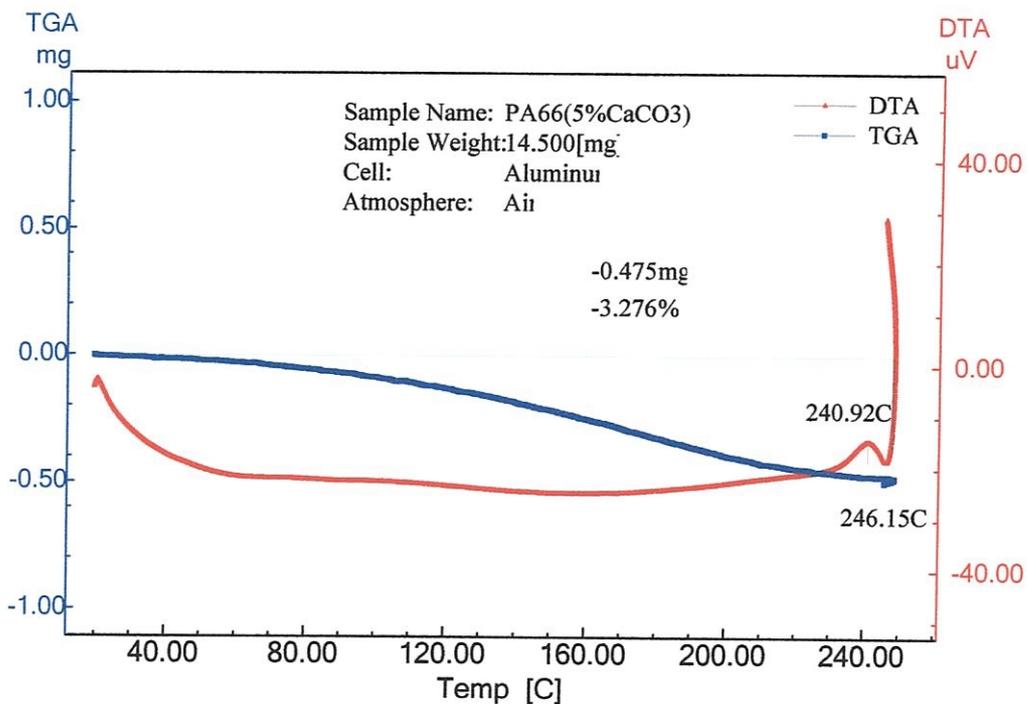


Figure 4.10: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 5% de CaCO₃ en masse et traité à l'acide stéarique (AST).

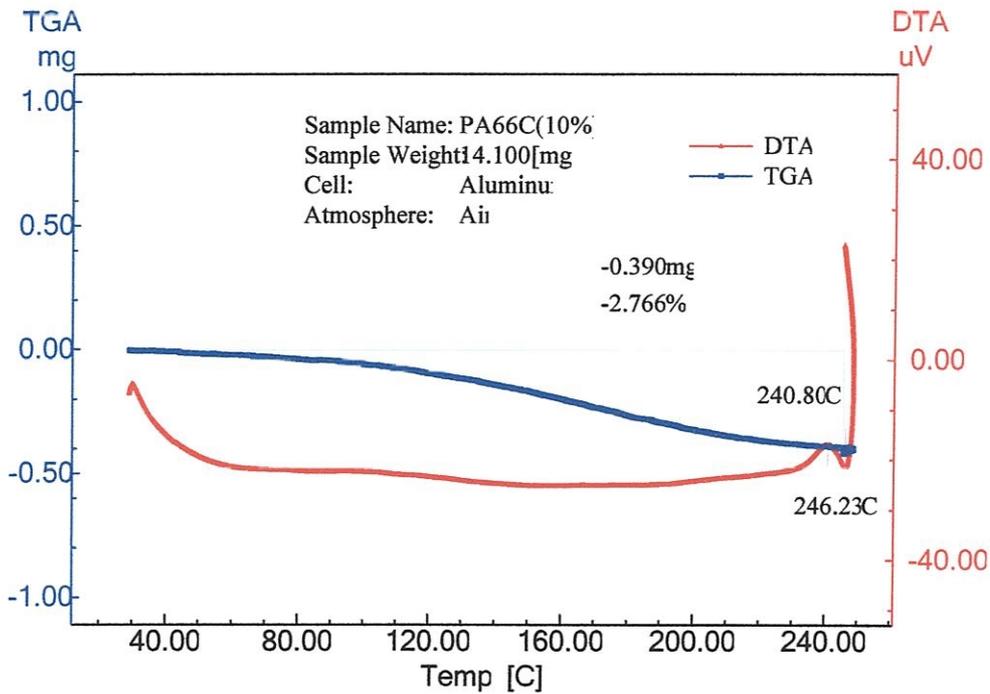


Figure 4.11: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 10% de CaCO₃ en masse et traité à l'acide stéarique (AST).

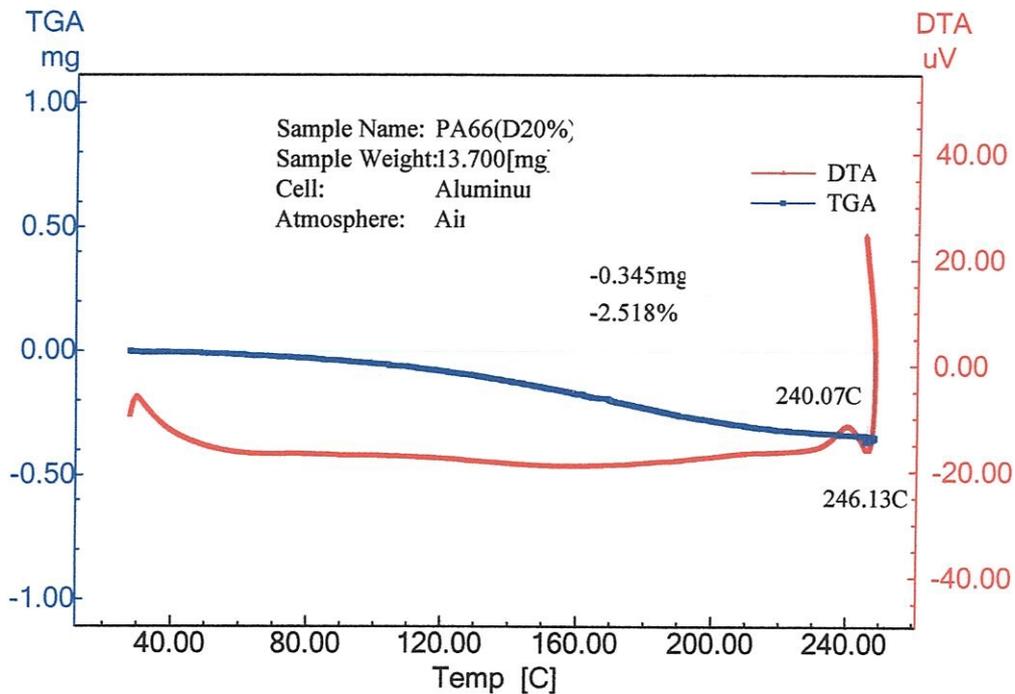


Figure 4.12: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 20% de CaCO₃ en masse et traité à l'acide stéarique (AST).

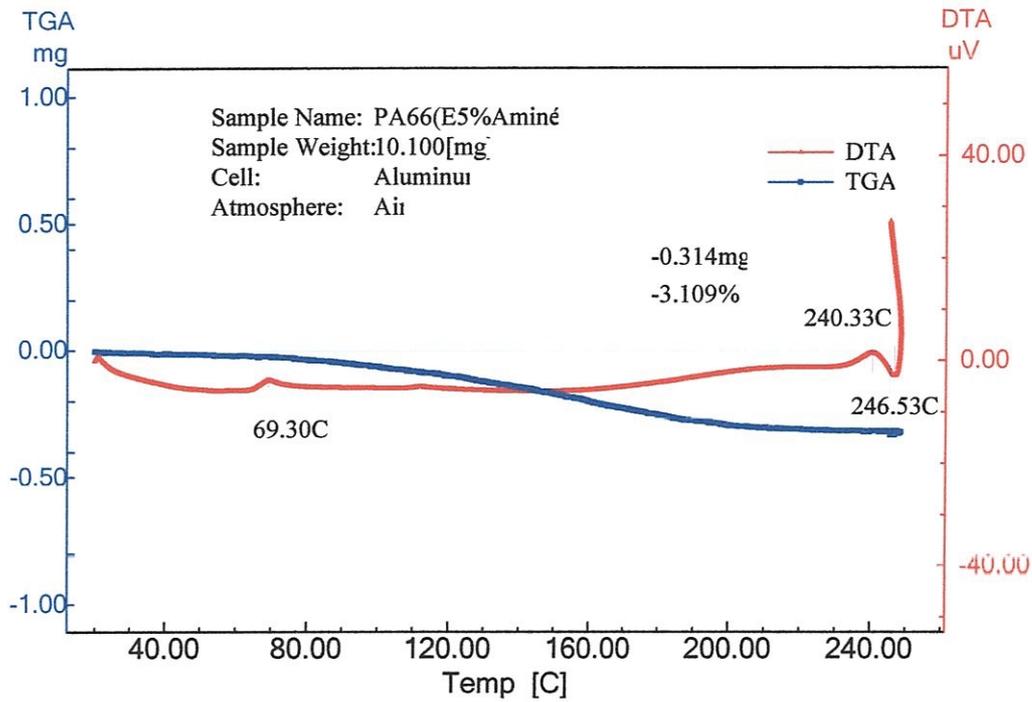


Figure 4.13: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 5% de CaCO₃ en masse et traité à l'acide aminé (AA6).

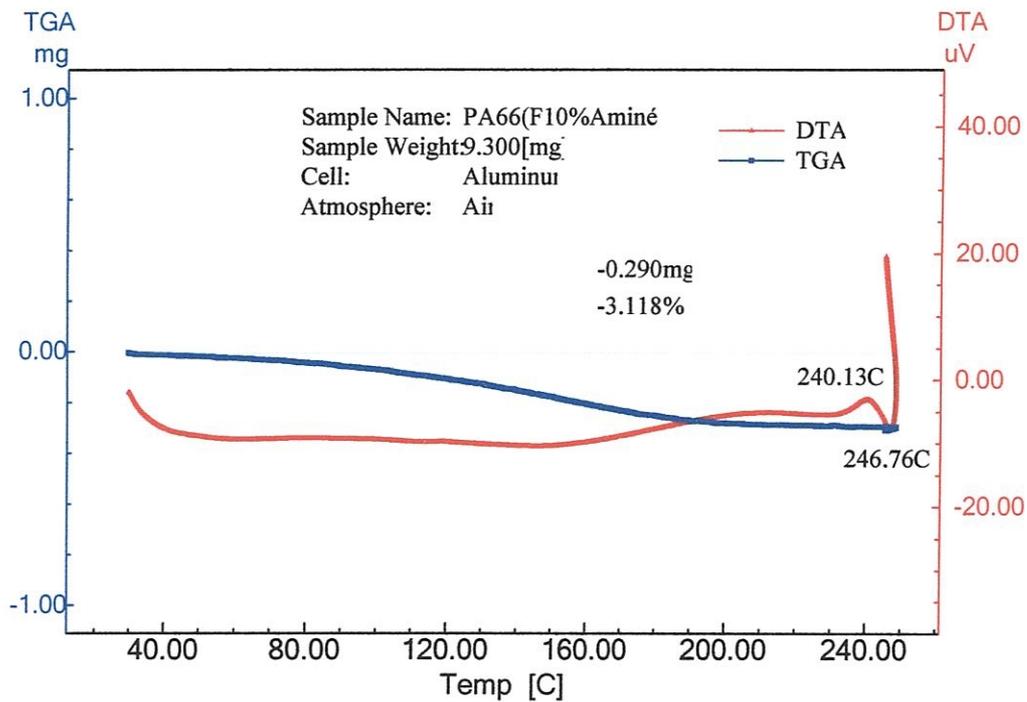


Figure 4.14: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 10 % de CaCO₃ en masse et traité à l'acide aminé (AA6).

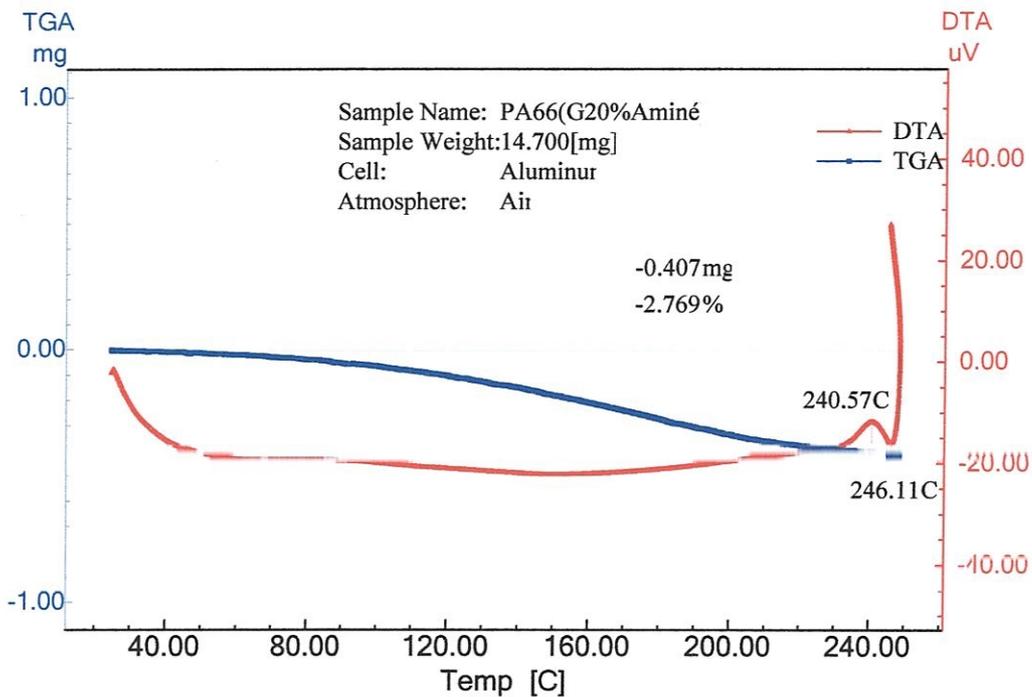


Figure 4.15: Thermogramme d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie d'un polyamide 66 chargé 20 % de CaCO_3 en masse et traité à l'acide aminé (AA6).

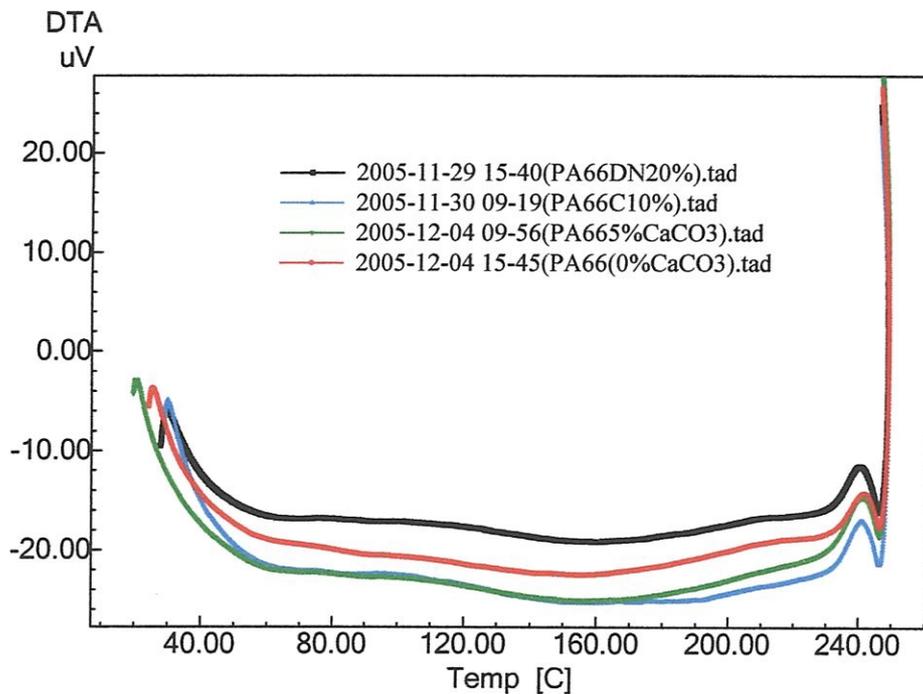


Figure 4.16: Thermogramme d'analyse thermique différentielle ATD du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 traitées à l'acide stéarique AST.

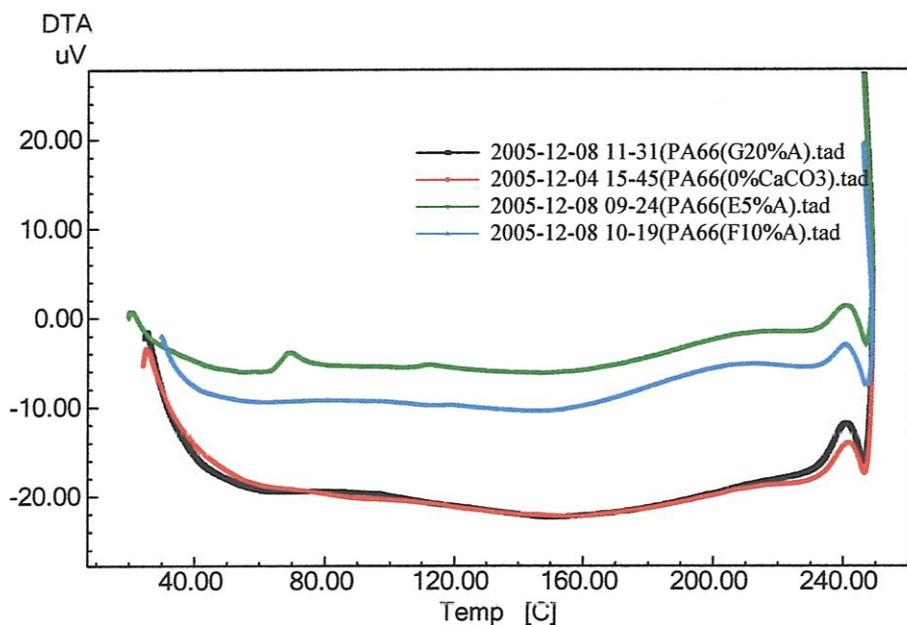


Figure 4.17: Thermogramme d'analyse thermique différentielle ATD du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO₃ traitées à l'acide aminé AA 6.

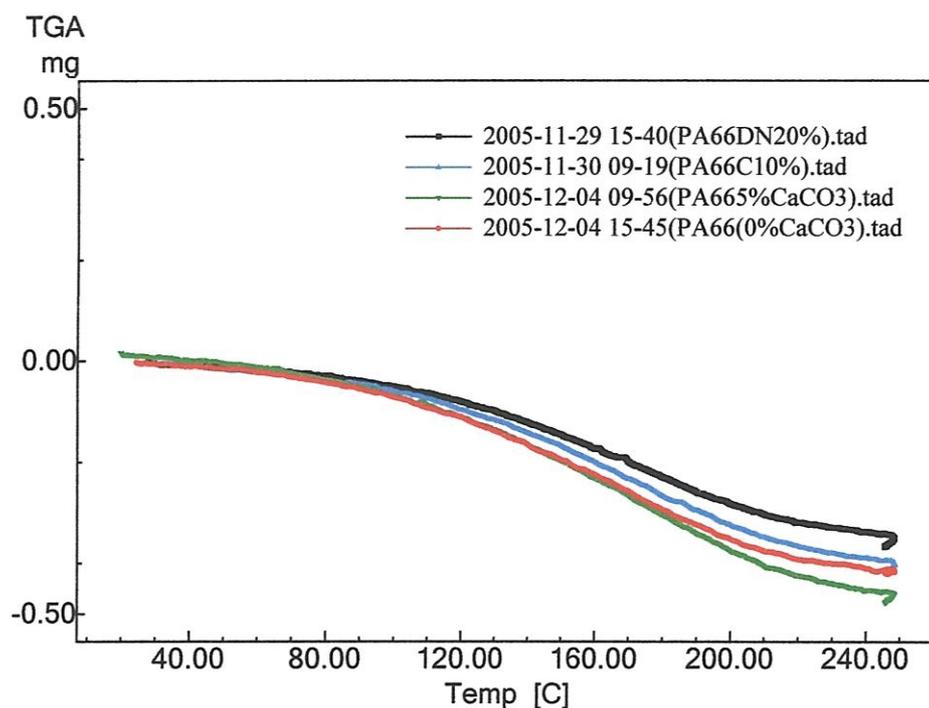


Figure 4.18: Thermogramme d'analyse thermogravimétrique TG du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO₃ traitées à l'acide stéarique AST.

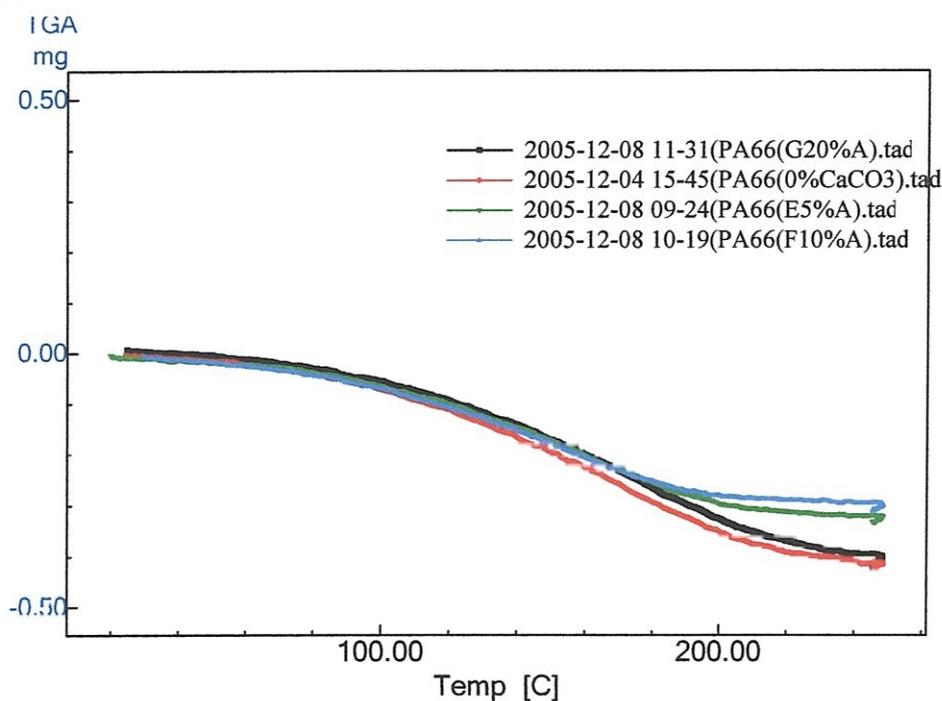


Figure 4.19: Thermogramme d'analyse thermogravimétrique TG du PA66 pur et les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 traitées à l'acide aminé AA 6.

4.3.3.3. Discussions des résultats ATD et ATG

Un polyamide 66 pur ou composite subit un changement de structure quand on fait varier sa température, on observe en général une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement ou une absorption de chaleur qui détermine une élévation ou un abaissement de la température du polyamide 66.

L'examen conjoint de l'analyse thermique (ATD + ATG) réalisés sur les différents échantillons de polyamide 66 permet d'interpréter les différents étapes de l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution, la décomposition, etc. Il est possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de différents types des polyamides.

Les polyamides étant réputés pour leur sensibilité à l'humidité ambiante. Le polyamide est un polymère très hygroscopique et reprend jusqu'à 10 % d'humidité. L'eau diffuse principalement dans les phases amorphes. La présence d'eau dans le polyamide, peut affecter sa morphologie, un des effets de la plastification est de diminuer la température de transition vitreuse T_g , d'augmenter la mobilité moléculaire dans la phase amorphe et d'induire une réorientation des chaînes conduisant à la cristallisation. L'eau diffuse dans les zones amorphes agit comme plastifiant et diminue T_g ceci est dû à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes.

Dans l'ensemble des courbes d'analyse thermique différentielle ATD nous observons l'apparition de deux pics un premier pic exothermique autour de 241° C sur tous les thermogrammes correspondant à l'évacuation de l'eau dans les différents types des polyamides 66 et le deuxième pic endothermique autour de 246° C associé au départ des groupements organiques.

Par l'analyse thermogravimétrique on a constaté que les pertes de masses sont très faibles entre 2 à 3 % d'environ. Pour les variations de perte en poids en fonction de température pour les échantillons purs et renforcés traités à l'acide stéarique sont représentées par la figure 4. 18. On a enregistré un décalage en aval de la courbe en perte de poids par rapport à celui du polyamide pur, dont la perte en poids est environ 3 %. La perte en masse a passé de 2,518 % pour le PA66 – AST20 à 3,276 % pour le PA66-AST15 en passant par 2,766 % et 3,122 % pour les PA66-AST10 et PA66. Concernant la perte en poids des polyamides purs et renforcés traités à l'acide aminé (figure 4. 19). On a enregistré un décalage en aval de la courbe en perte de poids par rapport à celui du polyamide pur. La perte en poids a passé de 2,769 % pour le PA66-AA6-20 à 3,122 % pour le PA66 en passant par 3,109 % et 3,118 % pour les PA66-AA6-5 et PA66-AA6-10.

4.2.4. Spectrométrie mécanique

Le spectromètre mécanique utilisé est un pendule de torsion inversé à très basses fréquences. Le dispositif expérimental, permettant l'acquisition des thermogrammes viscoélastiques sur un domaine de température s'étant de 170°K à 400°K pour une sollicitation mécanique effectuée à une fréquence comprise entre 10^{-5} Hz et 5 Hz, est présenté sur la figure 4.20.

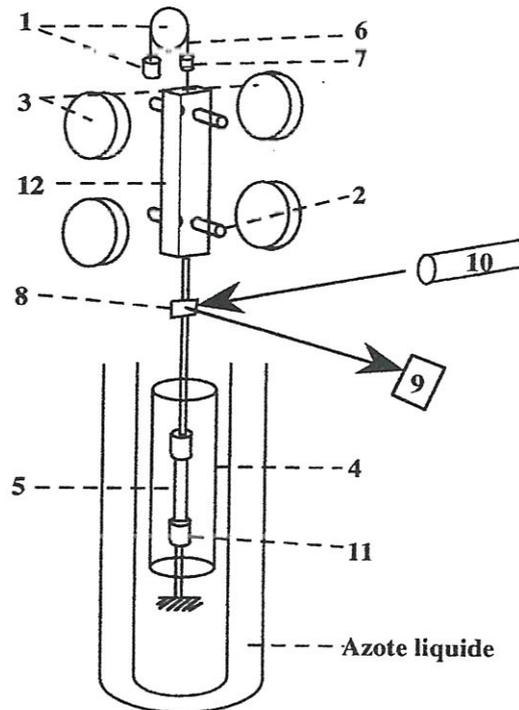


Figure 4.20: Schéma du pendule de torsion.

Le principe de la manipulation est le suivant:

L'échantillon (5) est placé entre un mors fixe (par son extrémité inférieure) et une tige rigide (12) sur laquelle s'applique un couple de torsion créé par l'interaction aimant (2), bobines d'Helmholtz (3) parcourues par un courant (i). La mesure de l'angle de déformation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'un miroir (8) fixé sur la tige et rend ainsi compte la rotation de l'échantillon. Un faisceau lumineux, émis par une source régulée (10) est réfléchi par ce miroir vers une cellule photovoltaïque différentielle (9).

L'élimination de tout effort axial est assurée à l'aide d'un fil de suspension (1) compensant le poids de l'échantillon et du mors supérieur. La précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} .

Les échantillons de forme parallélépipédiques (dimensions approximatives 20 mm x 4mm x 2mm) ont été sollicités en mode de torsion, à la fréquence de 0.1 Hz entre 220°K et 500°K (vitesse de balayage en température proche de 1°C/min) [64].

Polymère	Longueur entre mors (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)
PA66 pur	9.8	3.93	1.96
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide stéarique	8.45	3.97	2.060
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide stéarique	9.93	3.96	2.040
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide stéarique	10.02	4.01	2.070
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide aminé	13.43	4.00	2.020
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide aminé	12.40	4.08	2.120
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide aminé	11.48	4.04	2.140

4.2.4.1. Résultats et discussions

Pour le PA66, on a enregistré les variations du module de cisaillement en fonction de la température, on a vu apparaître une zone de transition qui marque le passage de l'état solide à l'état visqueux; ces deux états correspondent respectivement au domaine vitreux et au domaine caoutchoutique.

Le domaine vitreux est caractérisé par un plateau qui correspond à une valeur du module de cisaillement proche de 1 GPa. Cette valeur est d'ailleurs peu sensible à la nature chimique du matériau ainsi qu'à la topologie du réseau polymérique.

Dans cette zone de température les taux de déformation à la rupture sont relativement faibles parce que les mouvements moléculaires sont de faible amplitude. Le plateau correspondant au domaine caoutchoutique est caractérisé par un module de l'ordre de 0.1 GPa.

Dans cette zone de température les taux de déformation à la rupture sont considérablement plus grands. Cette haute extensibilité est liée à des mouvements moléculaires de grande amplitude permettant l'extension complète des chaînes macromoléculaires.

La transition vitreuse correspond à une absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude à une agitation importante s'étendant sur l'ensemble des chaînes macromoléculaires. Cette absorption d'énergie est mise en évidence lors de mesures dynamiques de spectrométrie mécanique par un pendule de torsion.

Dans l'ensemble des figures qui représentent l'essai de spectrométrie mécanique, on remarque un seul pic sur l'enregistrement de tangente (Φ) et de G'' (module de perte) en fonction de la température (mesure isochrone : à fréquence fixe).

L'apparition des pics est reliée à la transition (Relaxation). Ces transitions sont associées à des possibilités de mouvements moléculaires plus au moins importants.

Pour nos échantillons de PA66 pur et chargés, on observe un seul pic qui correspond à la transition α , il s'agit de la première transition lorsqu'on abaisse la température. Cette transition est la plus importante relaxation, elle correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, donc au passage d'une agitation moléculaire importante à une agitation de faible amplitude. Le maximum du pic de la transition α indique la température de transition vitreuse.

Les variations du module conservatif G' , module de perte G'' et de tangente(Φ), en fonction de température et pour une fréquence de 0.1 Hz, pour les échantillons renforcés et traités à l'acide stéarique, pour différentes fractions massiques de CaCO_3 , sont représentées respectivement par les figures 4.21, 4.22 et 4.23.

Le module de conservation G' , en fonction de la température est particulièrement sensible à l'addition de charges, comme le montre la figure 4.21. A 23°C, pour une fraction massique de 10% de CaCO_3 , on observe un accroissement de module par rapport au PA66 pur. Cet accroissement des propriétés élastiques est encore observé à plus haute température (à 180°C), ce qui confirme le renforcement thermomécanique du PA66 avec le CaCO_3 .

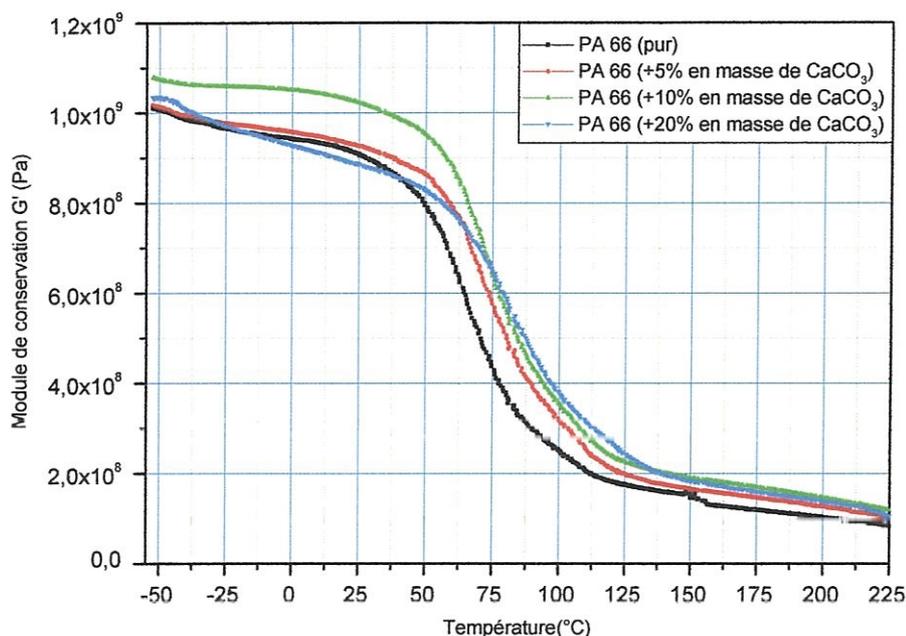


Figure 4.21: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 et traités à l'acide stéarique [64].

Le module de perte représente le comportement mécanique de la phase amorphe. On remarque principalement une translation de la position du pic de G'' vers les hautes température avec l'ajout de CaCO_3 . Ces modifications de G' et G'' se retrouvent sur l'évolution du facteur de perte, $\tan(\Phi)$ définie par: $\tan(\Phi) = G''/G'$. Une augmentation de la fraction massique de CaCO_3 , entraîne une diminution de l'intensité et un décalage de la position du pic associé à la transition vitreuse.

Pour les quatre polyamides 66 (PA66) purs et renforcés respectivement par 5%, 10% et 20% en masse de CaCO_3 et traités à l'acide stéarique, on a constaté que les différents échantillons n'ont pas la même température de transition vitreuse. On a enregistré un décalage en aval du pic de la transition par rapport à celui du polyamide pur, dont la T_g est environ 75°C (figures 4.22 et 4.23).

La température de transition vitreuse a passé de 75°C pour le PA66 pur à 88°C pour le PA66 renforcé par 20% de CaCO_3 en masse, en passant par, 80°C et 77°C pour les PA66 chargés par 5% et 10% de CaCO_3 . C'est le polyamide PA66 pur qui a plus de mouvement moléculaire dans la zone de transition vitreuse puisqu'il a le maximum du pic de la transition, contrairement au polyamide PA66 renforcé par 5% de CaCO_3 en masse et traité à l'acide stéarique, possède le minimum du pic de la transition, correspondant ainsi, à un minimum de dissipation d'énergie dans cette zone.

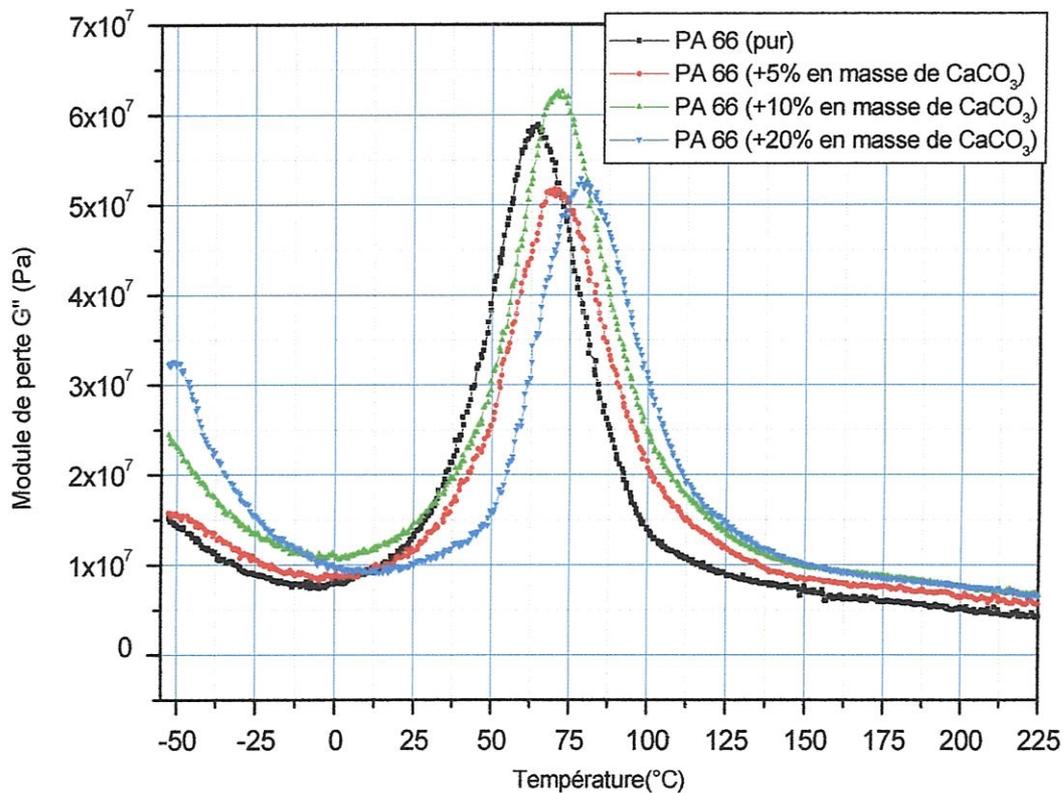


Figure 4.22: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide stéarique [64].

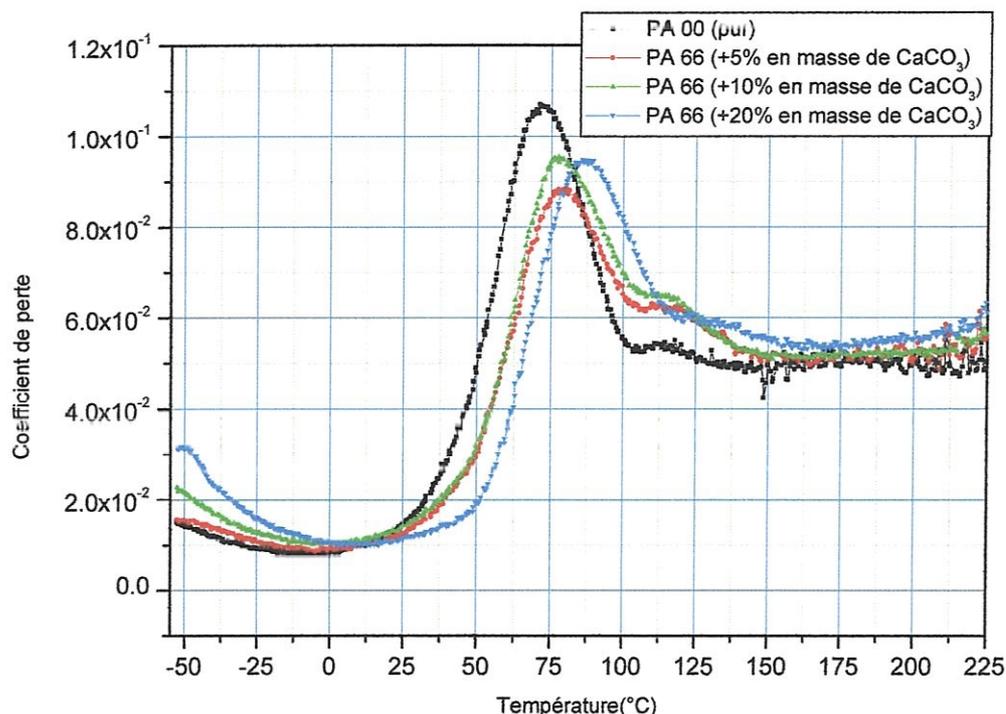


Figure 4.23: Coefficient de perte $\tan(\Phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide stéarique [64].

Les variations du module conservatif G' , module de perte G'' et le coefficient d'amortissement tangente (Φ), en fonction de température et pour une fréquence de 0.1 Hz, pour les échantillons renforcés et traités à l'acide aminé, sont représentées respectivement par les figures 4.24, 4.25 et 4.26. Contrairement au traitement à l'acide stéarique, le traitement des charges de renfort à l'acide aminé a pour effet de conserver la température de transition vitreuse tout en augmentant le pic de la relaxation (figures 4.25 et 4.26), dont le maximum de dissipation d'énergie correspond au polyamide ayant 5% de CaCO_3 comme charge de renfort traité à l'acide aminé. Pour les deux autres polyamides chargés avec 10% et 20% leurs pics sont situés entre les pics du polyamide pur et celui renforcé par 5% de carbonate de calcium.

Concernant le module de conservation G' (figure 4.24), on a enregistré un décalage, dans le sens de la diminution, de l'ensemble des courbes des polyamides chargés et traités à l'acide aminé. Donc le traitement des charges avec l'acide aminé et contrairement à l'acide stéarique a pour effet de réduire la partie réelle du module dynamique de cisaillement dans les trois domaines vitreux, caoutchoutique et visqueux.

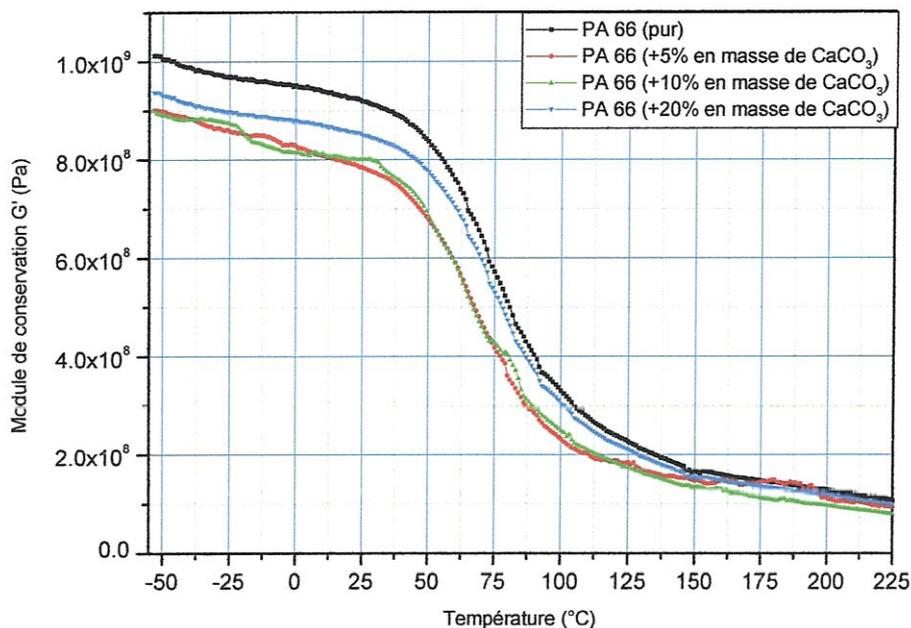


Figure 4.24: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé [64].

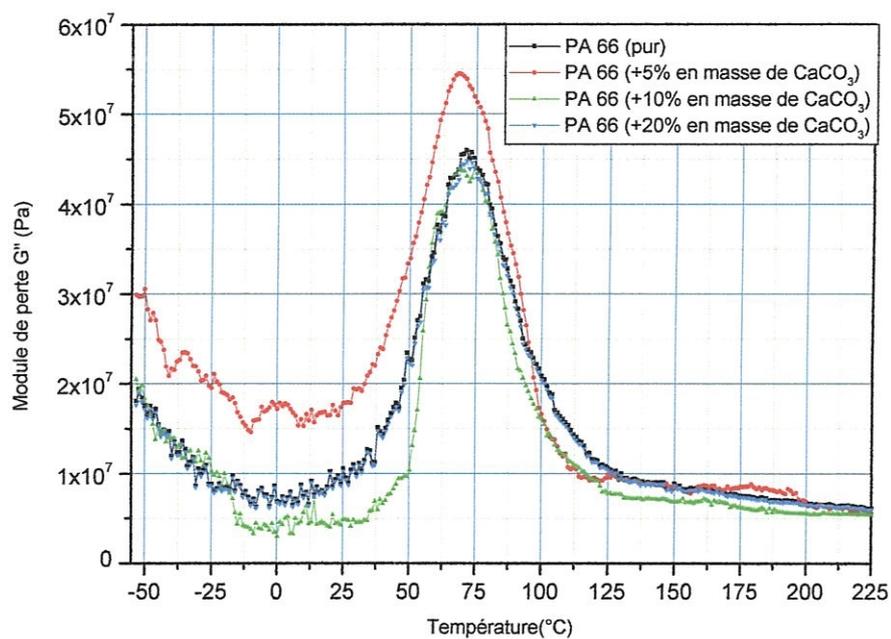


Figure 4.25: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé [64].

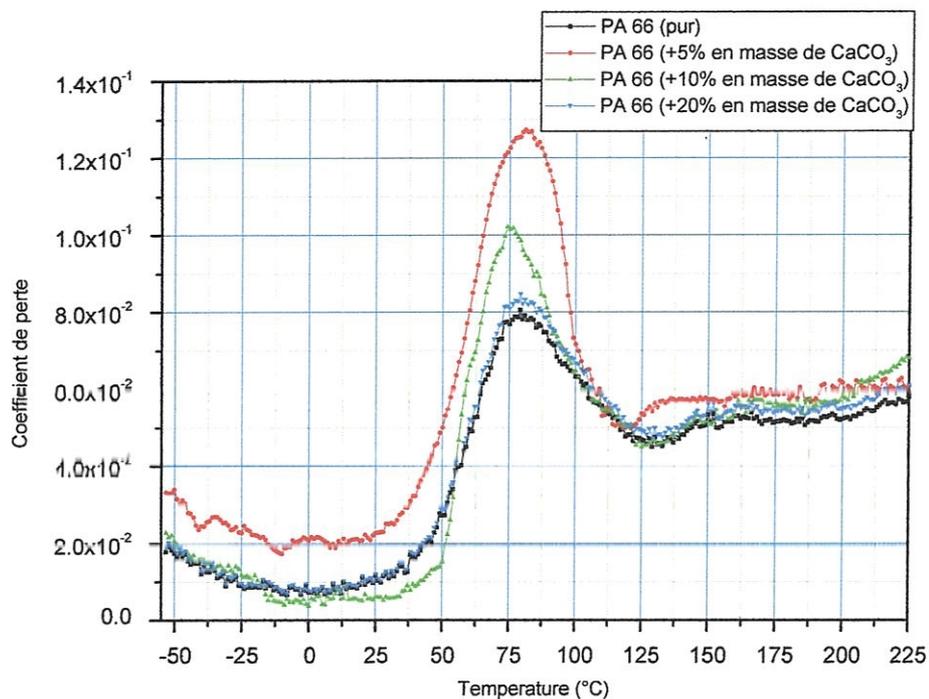


Figure 4.26: Coefficient de perte $\tan(\Phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traités à l'acide aminé [64].

4.3. Conclusion

Les exemples d'étude des nanocomposites PA66/CaCO₃ sont inexistant dans la littérature.

Dans des conditions maîtrisées, le renforcement des polyamides 66 par des particules de carbonate de calcium semble possible. L'ajout de charges peut modifier la cristallisation du polyamide 66, engendrant une amélioration éventuelle des propriétés mécaniques. A partir des résultats obtenus au cours de cette étude expérimentale les conclusions suivantes peuvent être avancées :

- L'analyse thermique réalisée par DSC ne révèle aucun changement notable des taux de cristallinité ou de la taille des cristallites avec le traitement de surface.
- La caractérisation dilatométrique montre que le coefficient de dilatation thermique diminue avec le pourcentage de charge. D'autre part, on constate que l'agent de couplage peut augmenter le coefficient de dilatation ceci est du à la dispersion des particules de charge dans la matrice et les dimensions de ces particules.
- L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) nous donnent une bonne approche de l'évolution du polyamide 66 en fonction de la température. En effet, grâce à ces analyses, on sait lorsque le polyamide 66 subit une transformation (ceci se traduit par une perte de masse), et quelle est la chaleur dégagée ou consommée lors de cette transformation.
- L'analyse mécanique dynamique (DMA) souligne le décalage du pic de relaxation principale suivant la nature du traitement de surface. Un plus grand décalage du pic de G'' pour les traitements acide aminé que pour l'acide stéarique par rapport au PA66 pur.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'introduction des charges de carbonate de calcium (CaCO_3) dans les polyamides 66, par des fractions massique allant de 0 à 20 % permis de tirer les conclusions suivantes :

L'ajout des charges de CaCO_3 , en fraction massique croissante induit une diminution du coefficient moyen et vrai de la dilatation thermique indépendamment de la température. Nous avons testé deux types d'agents de couplage afin de souligner les différentes interactions entre les charges et la matrice. Les caractérisations thermiques ont permis de mettre en évidence les modifications éventuelles. Les mécanismes de dilatation des composites ont été étudiés, contribuant ainsi à une meilleure compréhension du renforcement du polyamide 66 avec des particules de carbonate de calcium.

Les analyses thermiques DSC ne révèlent aucune modification notable de la cristallinité, en fonction de la fraction massique de charges, du traitement de surface ou de sa concentration.

L'addition de CaCO_3 n'a qu'une faible influence sur la température de cristallisation et de fusion. De façon générale, le taux de cristallinité de la matrice augmente avec le pourcentage de CaCO_3 .

Le comportement sous air a été suivi par DTG-60 en montée de température (de 20 à 240 °C à raison de 10 °C /min) sur les échantillons : PA66, PA66-AST5, PA66-AST10, PA66-AST20, PA66-AA6-5, PA66-AA6-10 et PA66-AA6-20 pour tous les échantillons, une faible perte de masse est observée, elle correspond à l'oxydation des produits carbonés.

Enfin l'ajout de charges de CaCO_3 en fraction massique croissante aussi induit une augmentation du module élastique, une diminution de la contrainte maximale et de la déformation à rupture, indépendamment de la température. Un décalage du pic de relaxation principale est observé vers les hautes températures. Pour les échantillons à 5% en masse de CaCO_3 , l'augmentation du module élastique est plus importante.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] POSTAIRE E., Les matières plastiques à usage pharmaceutique, TEC &DCO, Paris, 1991, PP. 41 ; 123 -127.
- [2] ROBERTS JOHN D. et MARJORIE C., Travaux pratique chimie organique moderne, *française*, Jean-Marie conia, 1968, PP. 737-761.
- [3] PEREZ Jo., Physique et mécanique des polymères amorphes, TEC &DCO, Paris, P. 15.
- [4] www.Macrogalleria.com
- [5] OUDET C., Polymères structure et propriétés introduction, MASSON, Paris, 1993, PP. 34 - 44.
- [6] ASHBY M. F et HJONES D. R., Matériaux 2 microstructure et mise en œuvre, DUNOD, Paris, 1991, PP. 197; 207.
- [7] FONTANILLE M et GNANOU Y., Chimie et physico-chimie des polymères, DUNOD Paris, 1998, PP. 10-37.
- [8] CHITOUR C.E., Physico-chimie des surfaces, OPU, vol.2, Alger, 1992, P. 13.
- [9] DETERRE R. et FROYER G., Introduction aux matériaux polymères, LAVOISIER TEC &DCO, Paris, 1997, P. 22.
- [10] MARECHAL E., Procédés chimiques unitaires synthèse des polymères J5830, Techniques de l'ingénieur, 1988.
- [11] ALLINGER N. L., CAVA M., DEJONGH J., JOHNSON C.R., LEBEL N.A. et STEVENS C.L., Chimie organique volume III applications, McCRAW-HILL, Paris, 1975, P. 694.
- [12] MERCIER J. P. et MARECHAL E., Traité des matériaux 13 chimie des polymères synthèses, réactions dégradations, presses polytechnique et universitaire romandes, LAUSANNE, 1996, PP. 22 ; 171.

- [13] MERCIER J. P., Polymérisation des monomères vinyliques: procédés et matériaux nouveaux, presses polytechniques romandes, LAUSANNE, 1983, P. 9.
- [14] YOUNG R. J. et LOVELL P.A., Introduction of polymers second edition, Manchester materials science centre, 1990, P. 46.
- [15] CRAM D.J., HAMMOND G.S. et RICHARDS J.H., Elément de chimie organique, McGRAW-HILL, France, 1984, PP. 402-409.
- [16] DORLOT J. M., BAILON J.P. et MASOUNAVE J., Des matériaux, L'école polytechnique de Montréal, Canada, 1986, P. 372.
- [17] AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J.Ph., VERGNES B. et VINCENT M., La mise en forme des matières plastiques 3^{ème} édition TEC & DCO, Paris, 1996, P. 233.
- [18] LUTON P. et KERAUDY R., Plastiques monographies essais A9II Polyamides A3360, Techniques de l'ingénieur 8-1978.
- [19] WEISSERMEL K. et ARPE H. J., Chimie organique industrielle principaux produits de base et intermédiaires, MASSON, Paris, 1981, PP. 219-243.
- [20] CARREGA M. et COLL, Matériaux industriels Matériaux polymères, DUNOD, Paris, 2000, PP. 249-307.
- [21] SAUNDERS K.J, Organic polymer chemistry second edition, CHAPMAN AND HALL, London, 1988, PP. 191 - 206.
- [22] TROTIGNON J. P., VERDU J. , DOBRACZYNSKI A. et PIPERAUD M., Précis de matières plastiques structure propriétés, mise en oeuvre, normalisation, NATHAN, Paris , 1996, PP. 80-84.
- [23] JAVET P. A., LERCH P. et PLATIER E., Introduction à la chimie pour ingénieurs, presses polytechniques Romandes, Lausanne, 1987, PP. 352-359.
- [24] CHRETIEN G., Matériaux composites à matrice organique, TEC&DCO, Lavoisier, Paris, 1986, P. 28.

- [25] ARNAUD P., Cours de chimie organique, DUNOD, Paris, 1990, PP. 470-471.
- [26] MELVIN I., Nylon plastics handbook, Hanser publishers, 1995, PP. 49-61.
- [27] KURZ W., MERCIER J. P et ZAMBELLI G., Traité des matériaux 1 introduction à la science des matériaux, presses polytechniques romandes, LAUSANNE, 1989, PP.321-322.
- [28] PERRIN R. et SCHARFF J. P., Chimie industrielle 2, MASSON, Paris, 1993, P. 642.
- [29] NAUDIN C. A. et CLOZZA C., plastique généralité A9I A3220 Charges, Techniques de l'ingénieur 8-1987.
- [30] MURATOGLU O. K., ARGON A. S., COHEN R. E. and WEINBERG M., Toughening; echqnis; of rubber modified polyamides, polymer, vol.36, N° 5, 1995, PP. 921-930.
- [31] MURATOGLU O. K., ARGON A. S., COHEN R. E. and WEINBERG M., Microstructural processes of fracture rubber-modified polyamides, Polymer, Vol. 36, N° 25, 1995, PP. 4771-4786.
- [32] SHEN L., PHANG I. Y., CHEN L., LIU T. and ZENG K., Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites: I. Effect of clay loading, Polymer, Vol. 45, 2004, PP. 3341-3349.
- [33] LIU X., Wu Q. and BERGLUND L. A., Polymorphism in polyamide 66 / clay nanocomposites, Polymer, Vol. 43, 2002, PP. 4967-4972.
- [34] YANG R., LIU Y., WANG K. and Yu J., Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents, J. Anal. APPI. Pyrolysis, Vol. 70, 2003, PP. 413-425.
- [35] SHUI M., Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers, APPLIED Surface Science, Vol. 220, PP. 359-366, 2003.
- [36] DEMJÉN Z., PUKÁNSZKY B. and NAGY J., Evaluation of interfacial interaction in polypropylene / surface treated CaCO₃ composites, Composites, Part A, Vol. 29A, 1998, PP. 323-329.

[37] THIO Y. S., ARGON A. S. and COHEN R. E., Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles, *Polymer*, Vol. 45, 2004, PP. 3139-3147.

[38] ALBANO C., GONZÁLEZ J., ICHAZO M., ROSALES C., URBINA DE NAVARRO C. and PARRA C., Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO₃, *Composites Structures*, Vol. 48, 2000, PP. 49-58.

[39] LIU Z. H., KWOK K. W., Li R. K. Y. and CHOY C. L., Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene / CaCO₃ composites, *Polymer*, Vol. 43, 2002, PP. 2501-2506.

[40] GONZÁLEZ J., ALBANO C., ICHAZO M. and DÍAZ B., Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP / HDPE blend with two different CaCO₃, *European Polymer Journal*, Vol. 38, 2002, PP. 2465-2475.

[41] FU Q., WANG G. and LIU C., Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: the interface behavior and fracture mechanism in high density polyethylene / CaCO₃ blends, *Polymer*, Vol. 36, N° 12, 1995, PP. 2397-2401.

[42] CHAN C-M., WU J., Li J-X. and CHEUNG Y-K., Polypropylene / calcium carbonate nanocomposites, *Polymer*, Vol. 43, 2002, PP. 2981-2992.

[43] CHEN N., WAN C., ZHANG Y. and ZHANG Y., Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and PVC / Blendex blend, *Polymer Testing*, Vol. 23, 2004, PP. 169-174.

[44] LABOUR T., GAUTHIER C., SÉGUÉLA R., VIGIER G., BOMAL Y. and ORANGE G., Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization, *Polymer*, Vol. 42, 2001, PP. 7127-7135.

[45] THIO Y. S., ARGON A. S., COHEN R. E. and WEINBERG M., Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles, *Polymer*, Vol. 43, 2002, PP. 3661-3674.

[46] WILBRINK M. W. L., ARGON A. S., COHEN R. E. and WEINBERG M., Toughenability of nylon 6 with CaCO₃ filler particles: new findings and general principles, *Polymer*, Vol. 42, 2001, PP. 10155-10180.

- [47] ARGON A.S. and COHEN R. E., Toughenability of polymers, *Polymer*, Vol. 44, 2003, PP. 6013-6032.
- [48] ZUIDERDUIN W. C. J., WESTZAAN C., HUÉTINK J. and GAYMANS R. J., Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer*, Vol. 44, 2003, PP. 261-275.
- [49] ZHANG M., FANG P. F., ZHANG S. P., WANG B. and WANG S. J., Study of structural characteristics of HDPE / CaCO₃ nanocomposites by positrons, radiation *Physics and Chemistry*, Vol. 68, 2003, PP. 565-567.
- [50] LIU Z. H., ZHU X. G., Li Q. and WANG F. S., Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 5. the role of CaCO₃ particle size distribution in high density polyethylene / CaCO₃ composites, *Polymer*, Vol. 39, N° 10, 1998, PP. 1863-1868.
- [51] BARTCZAK Z., ARGON A. S., COHEN R. E. and WEINBERG M., Toughness mechanisms in semi-crystalline polymer blend: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles, *Polymer*, Vol. 40, 1999, PP. 2347-2365.
- [52] ROCABOY F., Comportement thermique des polymères synthétiques tome 1 polymères a chaînes carbonées, MASSON &CIE, PARIS ,1972, PP. 28-54.
- [53] STEIN S., BASLER et MORILL, Identification spectrométrique de composés organiques, De Boeck université, P. 91.
- [54] VERDU J., plastique généralité A9I analyses physico-chimiques des polymères A3272, Techniques de l'ingénieur 8-1982.
- [55] JOUENNE C.a., Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septime, Paris, 1990.
- [56] BILLMEYER F. JR W, Textbook of polymer science 3rd edition, wiley-interscience, NEW YORK, 1984, PP. 242-245.
- [57] ROLLET A.P. et BOUAZIZ R., L'analyse thermique tome 2 l'examen des processus chimiques, GAUTHIER-VILLARS, Paris, 1972, P. 484-490.

[58] BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J. et TALBOT J., Métallurgie générale, MASSON et Cie, Paris, 1969, PP. 564-566.

[59] BARRALIS J., MAEDER G., Précis de métallurgie, AFNOR-NATHEM, Paris, 2000, P. 176.

[60] REYNAUD E., Etude des relations structure propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, Thèse de l'INSA de Lyon, N° 2000ISAL0070, 2000.

[61] CAYER J., FERRY L., FRIHI D., CAVALIER K., SEGUELA R., VIGIER G., Microstructure and mechanical behavior of Polyamide 66-precipitated calcium carbonate composition: influence of the particle surface treatment, Journal of Applied Polymer science, vol.99,000-000 (2006), Wiley Periodicals,Inc.

[62] ELZEIN T., BROGLY M. and SCHULTZ J., Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films, Polymer, Vol. 43, 2002, PP. 4811-4822.

[63] Manuel opératoire d'un dilatomètre numérique Adamel Lhomargy DI.22

[64] FRIHI D., CAYER-BARRIOZ J., SATHA H., VIGIER, G., Quatrièmes journées sur l'analyse physico-chimique (JAPC'4), Sidi Fredj, 12 et 13 décembre 2004.

Annexes

Annexe 1

Tableau A.1. Classification par familles des principaux additifs des plastiques

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibre de verre Fibre de carbone Métal
Charges	Diminuer le prix de revient Apporter une propriété particulière : - tenue à la chaleur - tenue aux chocs et à l'abrasion - résistance chimique	Papier déchiqueté, craie, farine de bois... Kaolin, mica, silice Cellulose, coton... Farine de bois, graphite.
Plastifiants	Donnent de la souplesse et réduisent la fragilité	Phtalates, phosphates adipates, sébacates, stérates
Stabilisants: Anti u.v. Anti chaleur	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des U.V.	Sels de plomb, de Ba, Ca, Sn Stérates, huile de soja époxydée
Stabilisants : anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation	Aminés aromatiques Dérivés phénoliques
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux et organiques Oxydes métalliques

Annexe 2

Les formules des polyamides obtenus ont été rassemblées au tableau A.2.

Tableau A.2. Principaux polyamides

Préparation	Désignation	Symbole ⁽¹⁾	Motif
Polymérisation d'un lactame	-Polycaprolactame	PA6	-HN-[CH ₂] ₅ -CO-
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	-Polyadipate d'hexaméthylène diamine	PA6-6	-NH-[CH ₂] ₄ -NH-CO-[CH ₂] ₄ -CO-
	-Polysébacate d'hexaméthylène diamine	PA6-10	-NH-[CH ₂] ₄ -NH-CO-[CH ₂] ₈ -CO-
	-Polydodécanedioate d'hexaméthylènediamine	PA6-12	-NH-[CH ₂] ₆ -NH-CO-[CH ₂] ₁₀ -CO-
Polycondensation d'un acide aminé	-Polyundécanamide	PA11	-HN-[CH ₂] ₁₀ -CO-
	-Polylauroamide	PA12	-HN-[CH ₂] ₁₁ -CO-

⁽¹⁾ Les polyamides sont désignés par le terme polyamide (PA) suivi.

- soit d'un seul chiffre, désignant le nombre d'atomes de carbone du lactame ou de l'acide aminé polymérisé;
- soit de deux chiffres séparés par un tiret, désignant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et du diacide polymérisés.

Annexe 3

Tableaux récapitulatifs de l'emploi des charges

Le tableau A.3.1. Rassemble les caractéristiques des charges minérales le plus utilisées.

Le tableau A.3.2. Résume, pour les principaux types de charges examinées dans le paragraphe 2.2.2, les différentes propriétés apportées par ces produits, les familles de polymères dans les quelles on peut les incorporer et les taux recommandés

Tableau A.3.1. Propriétés physico-chimiques des principales charges minérales

Propriétés	CaCO ₃	Silices	Talcs	Wollastonite	Argile	Mica	Al (OH) ₃	Billes de verre
Eau de constitution	<2,0%	<0,1%	4,8%	0,5%	<0,5%	<5,0%	34,6%	<0,1%
Densité	2,6 à 2,75	2,65	2,7 à 2,8	2,9	2,5	2,74 à 2,95	2,42	2,48
Dureté Mohs	3,0	7,0	1,0	4,5	4,0 à 6,0	2,4 à 3,0	2,5 à 3,5	5,5
Température de fusion ou décomposition ° C	900	573	380	1540	1810	1300	200 à 600	1200
Indice de réfraction	1,49	1,55	1,59	1,63	1,56	1,54 à 1,69	1,58	1,51
Couleur	blanc	blanche	Gris blanc	blanche	blanc	Or, brun ou blanc	blanc	incolore
Forme	Prismatique granulaire	Sphérique	Lamellaire	Aciculaire (1)	Lamellaire	lamellaire	Lamellaire	sphérique
Taux d'humidité	<0,2%	<0,1%	<0,3%	<0,2%	<0,5%	<0,3%	<0,3%	<0,1%

(1) qui cristallise en fines aiguilles

Tableau A.3.2. Propriétés et utilisations des principales charges dans les plastiques

Type de Charges	Propriétés	Utilisation dans les résines	Taux d'incorporation % en masse
Produits organiques naturels * farine de bois	Réduit le retrait au moulage Confère de bonnes propriétés électriques et de résistance aux chocs	phénoliques, alkydes, métamine polyesters insaturés, aminoplaste	4 à 5
*Farine d'écorces de fruits	Améliore l'écoulement ainsi que la Brillance Diminue l'absorption d'eau	Alkydes, mélamine, phénoliques polyesters insaturés, PP, PE, ABS	1 à 5
*Amidon	Permet d'obtenir des matériaux Diodégradables	PV AC, PE	7
Poudres organiques synthétiques *Elastomère styrène/butadiène * PTFE et polymères fluorés	Accroît la résistance aux chocs Améliorent la résistance aux chocs et la lubrification.	Phénolique, polyesters insaturés, polyacétals, PA, PC, PPS.	1 à 2
Carbone * Noir de carbone (carbon black)	Stabilisant aux ultraviolets Facilite la réticulation	PVC, PE PUR, PI	jusqu'à 50 (en volume)
* Graphite	Améliore la rigidité et la résistance au fluage	époxydes, PI, PPS, PTFE.	
Métaux Aluminium, acier, cuivre, zinc, nickel, bronze	Améliorent la résistance à la chaleur et la conductivité électrique	Polyacétals, polyamides, polypropylène	
Oxydes métalliques : * Oxyde d'aluminium * Oxyde de magnésium	Améliore la résistance au feu Augmente la viscosité des prémix , ainsi que la dureté et la rigidité des pièces.	polyesters insaturés, PVC polyesters insaturés	
Silices * Sables de silice * Quartz	Réduisent le retrait au moulage Améliore la résistance à l'humidité et la résistance à la fissuration.	Epoxydes phénoliques, polyesters silicones époxydes, polyoléfines, PVC, polyamides, polyesters insaturés, phénoliques, polymères fluorés.	
Silicates * Talcs	Apportent pigmentation blanche à gris clair. Améliorent l'écoulement Accroissent la rigidité des pièces.	PUR, polyesters insaturés, PVC époxydes. PE, PS, PP et PA.	
* Wollastonite	Réduit l'absorption d'eau Améliore la résistance au choc et les propriétés thermiques et Diélectrique	époxydes, polyoléfines, PVC, polyamides.	1 à 50
* Verre (microsphère)	Augmente le module d'Young en compression Facilite le remplissage du moule.	Thermoplastiques et thermodurcissables	10 à 40
Autre poudre minérale * Carbonate de calcium	Améliore la brillance ainsi que la résistance mécanique. Facilite l'extrusion	polyesters insaturés, PE, PP, PVC, PPS.	5 à 33
* Titanate de potassium	Améliore la stabilité dimensionnelle et réduit le cycle de moulage.	Polyamides	40

Annexe 4 Matières premières

C'est à partir de produits d'origine pétrolière (Butadiène, cyclohexane), ainsi que de gaz naturel, l'ammoniac, d'acide nitrique que se construit l'arbre de la chimie du sel Nylon 66 (Figure A.4)

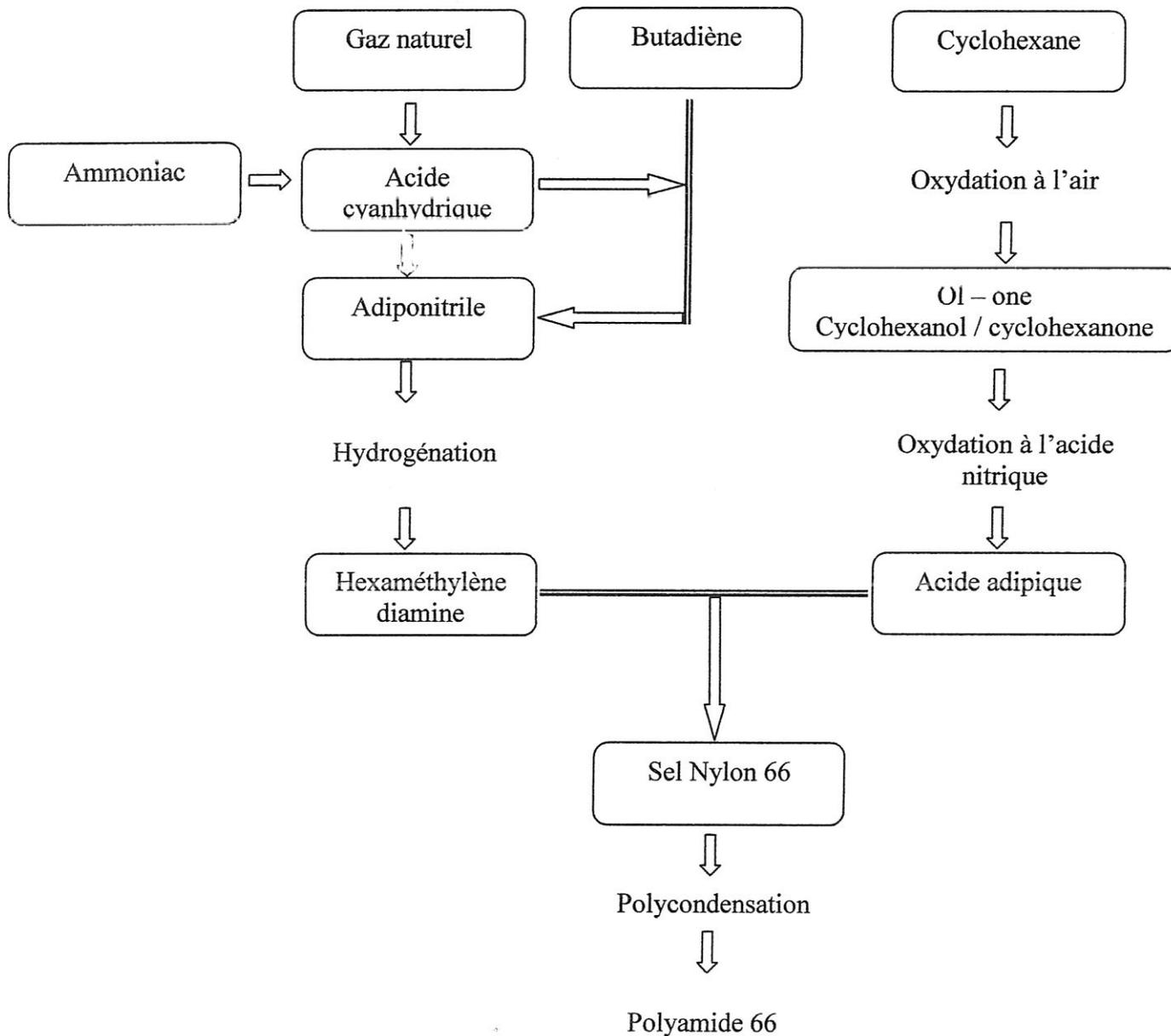


Figure A.4: Arbre de la chimie du sel Nylon66

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du taux de charges en carbonate de calcium (CaCO_3) et également l'influence du traitement de surfaces par l'acide stéarique et l'acide aminé sur les propriétés du polyamide 66.

Le polyamide 66 fourni par la firme Rhodia (Lyon) a été renforcé par des charges minérales de carbonate de calcium (CaCO_3) selon le pourcentage suivant : 5%, 10% et 20% en masse. Les surfaces de ces polyamides ont été traitées par deux acides : acide stéarique et acide aminé.

Lorsque les polyamides sont chargés par des particules minérales leurs caractéristiques physico-chimiques sont en générale bien supérieures à celles des polyamides non chargés.

Le taux de cristallinité en fonction des traitements thermiques du polyamide et son évolution structurale ont été étudiés par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Des essais de dilatation thermique ont été réalisés sur les différents échantillons et montrent bien l'effet de ces charges sur les propriétés thermiques du matériau.

Des essais thermiques de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse thermogravimétrique ont été effectués sur les différents échantillons à un intervalle de température entre 20 - 240 °C montrent bien l'effet de carbonate de calcium ainsi que l'influence du traitement de surfaces par les deux acides possédant les meilleurs caractéristiques thermiques.

Des essais mécaniques de torsion (pendule de torsion : mesure du module de conservation G' : caractère élastique du matériau, le module de perte G'' : caractère visqueux et l'amortissement (frottement interne : $\tan \Phi = G''/G'$) ont été réalisés sur les différents échantillons (T_g : température de transition vitreuse de ce polyamide) et montrent bien que le polyamide chargé à 5% en CaCO_3 et traité à l'acide stéarique possède les meilleures caractéristiques mécaniques.

Mots clés: Polyamide 66, charge minérale, taux de charge, dilatation thermique, visqueux.

Abstract

The objective of this work is to study the effect of the calcium carbonate load factor (CaCO_3) and also the influence of the surface treatment by the stearic acid and the amino acid on the properties of polyamide 66.

Polyamide 66 provided by the firm Rhodia (Lyon) was reinforced by calcium carbonate mineral loads (CaCO_3) according to the following percentage: 5%, 10% and 20% in mass. Surfaces of these polyamides were treated by two acids: acid stearic and acid amino.

When polyamides 66 are charged by mineral particles their physical and chemical characteristics are in general quite higher than those of polyamides no charged.

The rate of crystallinity according to the heat treatments of polyamide and its structural evolution was studied by the differential scanning calorimetry (DSC).

Tests of thermal dilatation were carried out on the various samples and show well the effect of these loads on the thermal properties of material.

Thermal tests of the differential thermal analysis and thermogravimetric analysis were carried out on the various samples with an interval of temperature between 20 - 240 ° C show the effect of calcium carbonate well as well as the influence of the surface treatment by the two acids having best the thermal characteristics.

Mechanical tests of torsion (pendulum of torsion: measure module of G' conservation: elastic character of material, the module of loss G'' : viscous character and damping (internal friction: $\text{tg } \Phi = G''/G'$) were carried out on the various samples (T_g : temperature of vitreous transition from this polyamide) and show well that the polyamide charged with 5% in CaCO_3 and treaty with the stearic acid has the best mechanical characteristics.

Key words: Polyamide 66, mineral load, load factor, thermal dilatation, viscous.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعل نسبة شحنات كربونات الكلسيوم CaCO_3 وكذا مدى تأثير معالجة المساحات بواسطة كل من حمض الشمع $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$ وحمض الأميني على خصائص النايلون 66.

النايلون 66 المنتج من طرف روديا (ليون) دعم بشحنات معدنية من كربونات الكلسيوم حسب النسب الكتلية المئوية التالية 5%، 10% و 20%، مساحات النايلونات عولجت بحمضين حمض الشمع وحمض الأميني.

عندما درسنا النايلونات بالجزئيات المعدنية السيزرات الفيزيائية والكيميائية بصفة عامة أفضل وجيدة من الليولونات الغير مدعمة.

نسبة البلورة بدلالة المعالجات الحرارية للنايلون وتطور البنيوي له عولج بواسطة التحليل الحريري التفاضلي DSC.

تجارب التمدد الحراري التي أنجزت على مختلف العينات بينت جيدا مدى رد فعل الشحنات CaCO_3 على الخصائص الحرارية للمركب.

التجارب الحرارية لكل من التحليل الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني (ATD-TG) التي أنجزت على مختلف العينات في مجال درجة حرارة يتراوح بين 20 – 240 °م أوضحتا فعل كربونات الكلسيوم وكذا تأثير معالجة المساحات بالحمضين على المميزات الحرارية.

تجارب ميكانيكية التواء (نواس فتل: قيس معامل الاحتفاظ G' : مميز مطاطي للمركب، معامل فقدان G'' مميز لزج وتخفيف (احتكاك الداخلي ظل $G'/G'' = \Phi$) قد أنجزت على مختلف العينات (T_g درجة الانتقالات الزجاجية لهذا النايلون) وجد أن النايلون 66 المدعم ب 5 % من CaCO_3 والمعالج بحمض الشمع له أحسن المميزات الميكانيكية.

الكلمات المفتاحية:

نايلون 66، شحنات معدنية، نسبة شحنة، التمدد الحراري، لزج.