



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
Département des Sciences de la Matière



N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Génie industriel

Option : Génie des procédés et l'environnement

Synthèse de nouveaux matériaux polyamide de haute performance.

Présenté le 19/06/2023

Réalisé par :

BAKHOUCHE Racha

MAARAD Nour El Amel

Devant le jury :

Dr. A. MAKHLOUFI

Président

Dr. S.BAHLLOULI.

Rapporteur

Dr. K. DJEFFEL

Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Voilà et après tout de souffrance et d'endurance, nous devons se mettre à genoux pour remercier Dieu le tout puissant qui nous aide à affronter tous les obstacles pour réaliser notre rêve, et nous montrer le bon chemin...

Nous tenons à remercier

Mon encadreur, monsieur : BAHLOULI Safieddine , qui a encadré d'une manière exemplaire, pour son aide, sa patience et ses conseils, et orientation afin d'établir ce modeste travail.

Nous remercions aussi tous nos professeurs de GENIES DES PROCÉDES pour leurs efforts pendant les années de la formation.

Dédicace

Du plus profond de mon cœur avec le plus grand plaisir de ce monde Je dédie ce travail

A mes très cher parents, avant tous et pour tous, que j'adore et je souhaite toujours les voir à mes côtés :

*A ma mère cœur d'or "**Fahima** "; pour ton soutien, tes encouragements et ta patience, tu croyais en moi plus que je ne le faisais ; pour ta compréhension et tes prières, pour tes efforts et sacrifices afin que je puisse mener à bien mes études.*

*A mon cher père adorable "**Ali**", je tiens à te dédier ce travail, pour la personne que tu es, ne m'a jamais refusé un souhait, un rêve, une volonté, pour tes efforts et sacrifices.*

*A mon cher frère et mon bras, "**Fakhero**" qui toujours avec moi.*

*A ma belle et mon ange adoré sœur "**Sara**"*

*A mon fiancé "**Mehedi**" et sa famille..*

*Ames chers petites cousines **Aouse, Ouaise, et Jiji.***

*A ma chère binôme "**NOUR**"*

A toute ma grande famille...

A toute les enseignants pour leurs soutiens pendant tout ce

Travail.

*A toi **Radja, Rania** et **Khawela**, les amis d'hier, d'aujourd'hui et de demain, vous avez su être là aux moments difficiles.*

A tous mes amis(es), surtout Promo Master GPE 2022/2023.

Racha

Dédicace

*Je tien l'occasion de reconnaître et de remercier **ALLAH**, le tout puissant, le très miséricordieux de ce travail et qui m'a fourni de l'énergie et de la chance pendant la réalisation de ce travail et qui encore me couvrir par son aide durant ma vie.*

*À ma mère **WAHIBA**, je suis ici grâce à vos prières. Merci, ma chère, pour votre travail acharné et tous vos efforts.*

*À mon cher père **LAKHDAR**, merci pour ton travail acharné, merci pour tout ce que tu as fait pour moi.*

*À précieuse sœur et compagne de mon chemin **CHAIMA** et mes frères, mon soutien **MONDHER** et **IDRIS***

*À chérie binôme **RACHA** Vieil ami, je te souhaite bonne chance et succès dans ta vie.*

*À ma chère et deuxième mère, ma tante **ZOUZOU**, et aussi ma tante **SAKINA**, et je n'oublierai pas mon oncle **RAMZI**. Merci pour ton soutien et ton amour.*

À tous amis de promo de 2^{ème} année master génie des procédés de l'environnement

Nour el amel

Table des matières

LISTE DES ABRÉVIATIONS	
LISTE DES FIGURES.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale	1
CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES	
I.1 Introduction	4
I.2 Généralités sur les polymères.....	4
I.2.1 Historique.....	4
I.2.2 Définition de polymère	5
I.2.3 Polymérisation	5
I.2.3.1 Polymérisation par addition (en chaîne)	6
I.2.3.2 Polycondensation	7
I.2.3.3 Différence principale - Polymérisation par addition ou polymérisation par condensation	8
I.2.4 Structure.....	9
I.2.4.1 Polymères linéaires	9
I.2.4.2 Polymères ramifiés.....	9
I.2.4.3 Polymères réticulés	10
I.2.4.4 Polymère amorphes et polymères cristallisés.....	10
I.2.5 Propriétés.....	10
I.2.6 propriétés thermique.....	11
I.2.6.1 Thermoplastiques.....	11
I.2.6.2 Thermodurcissables.....	11
I.2.6.3 Elastomères.....	12
I.2.7 Les type de polymères	13
I.2.7.1 Les homopolymères	13
I.2.7.2.Copolymères.....	14

I.2.8 Classification de polymères	15
I.2.8.1 Selon leur origine	15
I.2.8.2 Selon leur domaine d'application	15
I.2.9 Avantages et inconvénients	16
I.2.10 Domaines d'application.....	17
I.2.11 Généralités sur les polyamides	17
1.2.11.1 Historique.....	17
1.2.11.2 Définition.....	18
1.2.11.3 Préparation des polyamides	19
1.2.11.4 Propriétés des polyamides	20
1.2.11.5 Application de polyamide	22
1.2.12 Polyamide 6-6 (PA66)	22
1.2.12.1 Définition.....	22
1.2.12.2 Matériau PA 6,6	23
1.2.12.3 Synthèse de polyamide	24
Références bibliographiques.....	25

CHAPITRE II: LES COMPOSITES A CHARGE PARTICULAIRE

II.1 Introduction.....	29
II.2 Généralités sur les nanocomposites	29
II.2.1 Les nanocomposites	29
II.2.2 Classifications	31
II.2.2.1 Classification des nanocomposites suivant la matrice	31
II.2.3 L'élaboration des nanocomposites.....	31
II.2.4 Le renforcement dans les nanocomposites	32
II.2.4.1 Théories du renforcement et modélisations	32
II.2.5 Les charge.....	33
II.2.5.1 Les paramètre de charges.....	33

II.2.6 Structure des charges dans un nanocomposite.....	34
II.3 Généralités sur la silice SiO ₂	35
II.3.1. Définition de la Silice.....	35
II.3.2 Forme de silice.....	36
II.3.2.1 Silice cristalline.....	36
II.3.2.2 silice amorphe.....	36
II.3.3 Différents types de silice.....	37
II.3.3.1 Silice précipitée.....	37
II.3.3.2. Gel de silice.....	39
II.3.3.3. Silice l'arc.....	41
II.3.3.4 La fumée de silice.....	41
II.3.4 Formation de silice par la méthode Stöber.....	42
II.3.5 Propriétés physico-chimiques.....	43
II 3.6 Chimie de surface.....	44
Références bibliographiques.....	46

CHAPITRE III: MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

III.1.Matériaux.....	<u>50</u>
III.1.1.Polyamide 66.....	<u>50</u>
III.1.2. Polyamide 66 greffé anhydride maléique.....	<u>51</u>
III.1.3.La silice.....	<u>51</u>
III.2.Mélanges étudiés.....	<u>56</u>
III.3.Caractérisation des composites.....	<u>59</u>
III.3.1. Propriétés spectroscopique IRTF.....	<u>59</u>
III.3.2.Propriétés mécaniques.....	<u>59</u>
III.3.2.1.Essais de chocs.....	<u>59</u>
III.3.2.2.Essai de traction.....	<u>60</u>

III.3.3 Propriétés rhéologiques	62
III.3.4. Propriétés morphologiques :	63
Références bibliographiques.....	64

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussions	66
IV.1. Infra rouge à transformer de fourrier	66
IV.1.1. Spectre IRTF du Polyamide 66	66
IV.2. Spectre IRTF de la silice SiO ₂ brute et modifiée avec l'agent de couplage (Silquest A-1100)	66
IV.3. Spectre IRTF du PA66-g-MAH/Silquest A-1100	68
IV.4. Étude des propriétés mécaniques	69
IV.4.1. Propriétés en traction	69
IV.5 Résistance aux chocs.....	81
IV.6. Etude des propriétés rhéologiques	85
IV.7 Étude des propriétés morphologiques	88
Morphologie des composites chargés	89
Références bibliographiques.....	92
Conclusions générales et perspectives	94
Résumé.....	96

LISTE DES ABRÉVIATIONS

I.F	Indice de fluidité
IRTF	Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier
MAH	Anhydride Maléique
MFI	Melt Flow Index
PA	Polyamide
PA66	Polyamide 66
PA66-g-MAH	Polyamide greffée anhydride maléique
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse.
UV	Ultra Violé.
R_m	Rapport molaire SiO_2/Na_2O
R_p	Rapport pondéral
M_N	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	la structure générale de polymère.	5
Figure I.2	la structure de polystyrène.	5
Figure I.3	polymérisation d'éthylène pour former du polyéthylène.	6
Figure I.4	polymérisation du styrène pour synthétiser du polystyrène.	6
Figure I.5	La forme générale de polymérisation par condensation.	7
Figure I.6	Schéma de type de polymérisation.	8
Figure I.7	polymères linéaires.	9
Figure I.8	Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).	9
Figure I.9	polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.	10
Figure I.10	Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.	10
Figure I.11	La forme de polymère Thermodurcissables.	12
Figure I.12	La forme de polymère Elastomères.	12
Figure I.13	Polymère greffé.	15
Figure I.14	Principales utilisations pour les polymères en 2003.	17
Figure 1.15	Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides.	20
Figure 1.16	Courbes contrainte-allongement en traction à 23 oc de PA 6-6 non chargés, à différents teneurs en eau absorbée (% en masse).	21
Figure I.17	Motif élémentaire du polyamide 6-6.	23
Figure I.18	Liaisons hydrogène entre plusieurs chaînes de polyamide 6-6.	23
Figure 1.19	Formation de la liaison amide.	24
Figure 1.20	Synthèse du sel de nylon 6,6.	25
Figure II.1	Représentation d'un matériau composite avec les renforts en gris et la matrice en jaune.	29
Figure II.2	Les types des nanocomposites.	30
Figure II.3	Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz.	36

Figure II.4	Les Formes de silice cristalline.	36
Figure II.5	Les Formes de silice.	37
Figure II.6	Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent.	38
Figure II.7	Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement.	39
Figure II.8	Fumée de silice vue au microscope électronique à balayage.	42
Figure II.9	Hydrolyse du TEOS.	43
Figure II.10	Condensation de l'acide silicique.	43
Figure II.11	Représentation des différentes configurations de silanols.	44
Figure III.1:	Organigramme de traitement de SiO ₂ par A-1100	56
Figure III.2	Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives	57
Figure III.3	Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges.	58
Figure III.4	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs.	60
Figure III.5	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction.	61
Figure IV.6	Appareil de mesure de l'indice de fluidité.	62
Figure IV.1	Spectre IRTF du polyamide 66.	66
Figure IV.2	Spectres infrarouge (a) Silquest A-1100 pur, (b) Silice non modifiée et (c) Silice modifiée.	67
Figure IV.3	Spectres infrarouge du mélange PA66-g-MAH/Silquest A-1100 (a) Silquest A-1100 (b) PA66-g-MAH (c) PA66-g-MAH/Silquest A-1110 malaxage pendant 10 min, (d) 15 min. et (e) 20 min	68
Figure IV.4	La variation de la contrainte au seuil d'écoulement de différents matériaux.	72
Figure IV.5	La variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à charge brute.	73
Figure IV.6	La variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composantes à charge modifiée.	74
Figure IV.7	La variation de l'allongement au seuil d'écoulement à la rupture de différents matériaux.	75
Figure IV.8	La variation de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge	76

brute.

Figure IV.9	La variation de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge modifiée	77
Figure IV.10	La variation de Module de Young E(MPa) de différents matériaux.	79
Figure IV.11	Variation de Module de Young E(MPa) de différents matériaux à charge Brute.	80
Figure IV.12	Variation de Module de Young E(MPa) de différents matériaux à charge modifié.	81
Figure IV.13	La variation de résistance aux chocs ak (KJ/cm ²) de différents matériaux étudiée.	82
Figure IV.14	Valeurs de résistance aux chocs de différents matériaux à charge brute.	83
Figure IV.15	Variation résistances aux chocs de différents matériaux à charge modifiée.	84
Figure IV.16	La variation indice de fluidité (MFI) de différents matériaux étudiée.	86
Figure IV.17	Valeurs de l'indice de fluidité de différents matériaux à charge brute	87
Figure IV.18	Variation de résistances aux chocs de différents matériaux à charge modifiée.	88
Figure IV.19	Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH.	90
Figure IV.20	Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH/ 15% SiO ₂ brute	90
Figure IV.21	Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH/ 15% SiO ₂ traitée.	91

Liste des tableaux

Tableau I.1	Tableau représente les avantages et les inconvénients des polymères.	16
Tableau 1.2	Principaux polyamides usuels	19
Tableau I.3	Principales caractéristiques des granulés de PA 6.6.	24
Tableau II.1	Proportion de silanols géminés et isolés pour la silice Z1165MP)	46
Tableau III.1	Propriétés physiques du Polyamide 66	50
Tableau III.2	Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice	52
Tableau III.3	Les caractéristiques physiques types du Dow Corning Z-6020	54
Tableau III.4	Différentes formulations	57
Tableau IV.1	Valeurs de la contrainte au seuil de l'écoulement des déferents matériaux.	72
Tableau IV.2	Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement de déferents matériaux à charge brute.	73
Tableau IV.3	Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement de déferents matériaux à charge modifiée.	74
Tableau IV.4	Valeurs de l'allongement à la rupture de déferents matériaux.	75
Tableau IV.5	Valeurs de l'allongement à la rupture de déferents matériaux à charge brute.	76
Tableau IV.6	Valeurs de l'allongement à la rupture de déferents matériaux à charge modifiée.	77
Tableau IV.7	Valeurs de Module de Young E(MPa) de déferents matériaux.	78
Tableau IV.8	Valeurs de Module de Young E (MPa)de déferents matériaux à charge Brute	79
Tableau IV.9	Valeurs de Module de Young E(MPa) de déferents matériaux à charge modifiée.	80
Tableau IV.10	Valeurs de la résistance de chocs a_k de déferents matériaux	82
Tableau IV.11	Valeurs de résistance aux chocs de déferents matériaux à charge Brute.	83
Tableau IV.12	Valeurs de résistances aux chocs de déferents matériaux à charge modifiée.	84
Tableau IV.13	Valeurs de l'indice de fluidité des déferents composites	85
Tableau IV.14	Valeurs d'indice de fluidité de déferents matériaux à charge Brute.	86
Tableau IV.15	Valeurs de l'indice de fluidité de déferents matériaux à charge modifiée.	87

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, les colles. Ils ont également investis des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques et se sont positionnés en sérieux des métaux et semi-conducteurs une fois modifiés.

Depuis les travaux précurseurs effectués au centre de recherche de Toyota sur les nanocomposites polyamide 6/montmorillonite au début des années 90, les nanocomposites polymère/argile ont fait l'objet de nombreuses recherches universitaires et trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. De nombreux efforts se sont multipliés et ont permis à des nouvelles applications industrielles. De ces faits, des revues, articles et brevets y afférents sont en grande disponibilité dans la littérature ; à peu près 700 articles en 2007, et environ 6694 en décembre 2014, base de données.[1]

La particularité des systèmes nanocomposites est de présenter une quantité d'interface importante qui fait que les phénomènes intervenant à la surface vont jouer un rôle de premier Plan sur le comportement macroscopique du matériau. Une zone interrassiale, appelée «interphase », fait l'objet de beaucoup de travaux pour comprendre sa nature, son épaisseur et sa portée au sein des échantillons car plusieurs études ont proposé une dynamique des chaînes dans cette zone différente de celles du polymère en masse. [2]

Les récentes innovations dans ce type de matériaux concernent principalement les propriétés intrinsèques de la charge (taille, structure et activité de surface). A ce titre, plusieurs types de charges sont utilisés ; au premier rang desquels on trouve le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone ou bien encore la silice. Actuellement la silice nanoscopique présente un intérêt industriel et scientifique incontestable, elle se caractérise par sa nature chimique et la présence de silanols de surface (caractère polaire) qui engendrent de très fortes interactions charge-charge. Cette forte réactivité surfacique peut donc se présenter comme un handicap pour la dispersion.

Néanmoins, depuis quelques années sont apparues des silices dites hautement dispersibles. Elles se caractérisent par une grande structure beaucoup plus fragile que celles de silices traditionnelles. Cette innovation rend la rupture des agglomérats plus facile et une meilleure dispersion lors de la mise en œuvre. De plus, la silice offre la possibilité de traitements de

Introduction générale

surface par le biais de molécules silanes. Ces molécules greffées à la surface permettent de modifier les interactions charge-charge et charge-matrice. [3]

De façon assez générale, les mécanismes régissant le renforcement des polymères par des charges de taille nanoscopique restent encore assez méconnus et nécessitent quelques approfondissements. Mais, il est de plus en plus considéré que le renforcement est du à deux contributions : l'arrangement spatial des charges dans la matrice et la nature de l'interaction à l'interface. Ces deux contributions sont en générale en compétition et par conséquent délicates à décarreler l'une de l'autre.

Les méthodes d'améliorations de l'adhésion entre phases, impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilité de la morphologie par réaction ou Co-interaction entre les sites sur chacune des phases en présence. Ce produit à différentes appellations : agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent comptabilisant interracial. Mais dans tous les cas, cet agent induit une diminution de la tension interraciale.

De ce fait notre contribution a pour objectif d'améliorer les propriétés du composite à base de Polyamide 66 (PA66) / silice (SiO_2) de taille nano métrique c'est-à-dire avoir un polyamide 66 avec de nouvelles performances. Pour cela on a utilisé d'une part un comptabilisant à savoir Polyamide 66 greffé anhydride maléique PA66-g-MAH et une silice non modifiée et modifier par un organosilane. Cette stratégie a pour but d'améliorer la comptabilisation entre les phases en présence et par conséquent avoir une interface efficace.

Ce travail comprend quatre chapitres à savoir :

Le premier chapitre, nous avons présenté une recherche bibliographique sur les polymères en général, dans laquelle nous avons examiné (définition, élaboration des polymères, types, formulation, classification, applications, les avantages et les inconvénients des polymères...), puis on a pris le polyamide 66 comme model et matrice des différents composites élaborés dans notre étude.

Deuxième chapitre, consacré aux composites à charge particulières à base de silice SiO_2 .

Troisième chapitre traite d'une façon détaillé les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation ; consacré aux différents résultats trouvés avec des discussions.

Quatrième chapitre consacré aux différents résultats trouvés et à leurs interprétations.

CHAPITER I :

Généralités sur les polymères

I.1 Introduction

Les polymères sont des matériaux qu'on retrouve dans un grand nombre d'applications diverses et variées telles que l'emballage, le bâtiment et la construction, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'agriculture, ainsi que dans les secteurs médical et sportif. La polyvalence des matériaux polymères est due au fait que les propriétés physico-chimiques et mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre, et peut être adaptées par un ajustement minutieux de la composition et de la distribution de poids moléculaire des molécules constituant le polymère.

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème générale des polymères, et en particulier les polyamides.

I.2 Généralités sur les polymères**I.2.1 Historique**

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène.

Même si la notion de macromolécule est présagée au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Cette notion n'apparaît que tardivement dans l'histoire de la chimie, dans les années 1920, avec les travaux d'Hermann Staudinger. Il est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux. [1]

I.2.2 Définition de polymère

Les polymères – du grec 'poly' (beaucoup) et 'meros' (parties) – sont un groupe de produits chimiques qui partagent un même principe de formation. Une macromolécule formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, dénommées monomères. Les molécules formées d'un nombre inférieur de monomères sont Leur masse molaire est très élevée et souvent supérieure à 10 000 g/mol. [2]

Les polymères ont des propriétés uniques, en fonction du type de molécules liées et de la manière dont elles sont liées. Certains polymères se plient et s'étirent, comme le caoutchouc et le polyester. D'autres sont durs et résistants, comme les époxydes et le verre. [3]

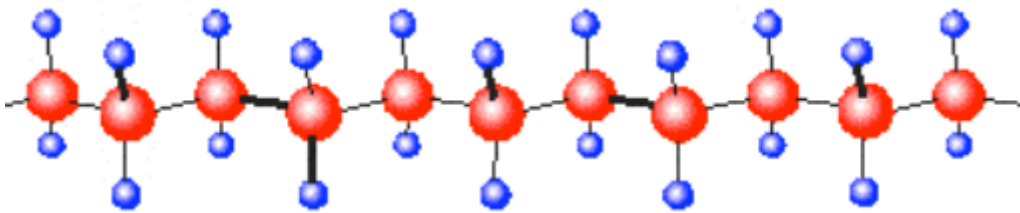


Figure I.1 : la structure générale de polymère.

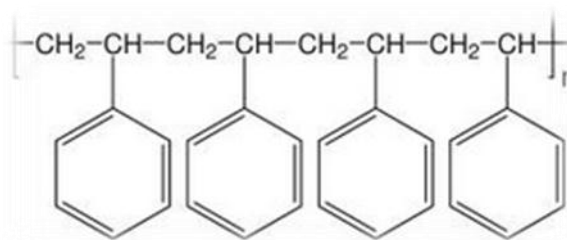


Figure I.2 : la structure de polystyrène. [1]

Le polystyrène est un polymère formé à partir de l'unité récurrente connue sous le nom de styrène.

I.2.3 Polymérisation

La polymérisation désigne la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères ou des pré polymères linéaires.

En général, en présence de réactifs (catalyseurs...) et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques ou différents, liés de façon covalente. On obtient des polymères de masses molaires

éventuellement élevées, linéaires (ramifiés ou non, en étoile...) car issus de monomères bivalents, ou tridimensionnels. [4]

I.2.3.1 Polymérisation par addition (en chaîne)

La polymérisation par addition est l'addition d'un monomère à un autre monomère pour former des polymères à longue chaîne. Ce processus ne produit aucun sous-produit. Par conséquent, le poids moléculaire du polymère sera un multiple entier du poids moléculaire du monomère. Les monomères impliqués dans ces réactions doivent être insaturés (des doubles ou triples liaisons doivent être présentes). Au cours de la réaction, les liaisons non saturées s'ouvrent et forment des liaisons covalentes avec les molécules monomères adjacentes pour former des polymères à longue chaîne. Il existe trois types de mécanismes en plus de la polymérisation, à savoir : mécanisme radicalaire, mécanisme ionique, mécanisme de coordination. Les polymères produits par le procédé de polymérisation par addition sont appelés polymères d'addition. [5]

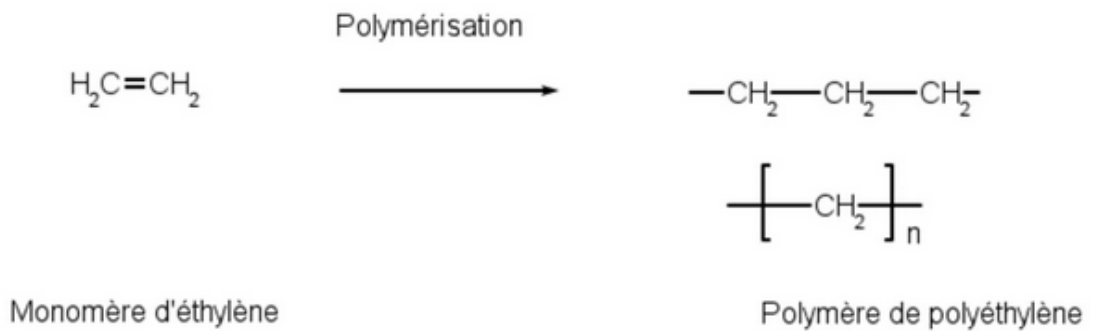


Figure I.3 : polymérisation d'éthylène pour former du polyéthylène [6]

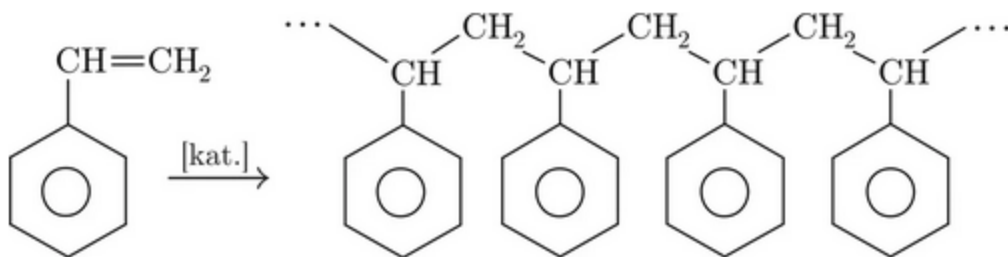


Figure I.4 : polymérisation du styrène, pour synthétiser du polystyrène [6]

Des exemples de polymères d'addition

- le polychlorure de vinyle ou PVC,
- le poly (propylène),
- le poly (tétrafluoroéthène).

I.2.3.2 Polycondensation

La polymérisation par condensation est le processus de condensation intermoléculaire de deux monomères différents pour former une grande chaîne de molécules de polymère. Dans ce processus, la liaison de deux molécules de monomère donne une molécule simple telle que HCl, ammoniac, eau, etc., en tant que sous-produit. Par conséquent, le poids moléculaire du polymère sera le produit du degré de polymérisation et du poids moléculaire de l'unité répétée. Les polymères résultant de la polymérisation par condensation sont appelés polymères de condensation. [7]

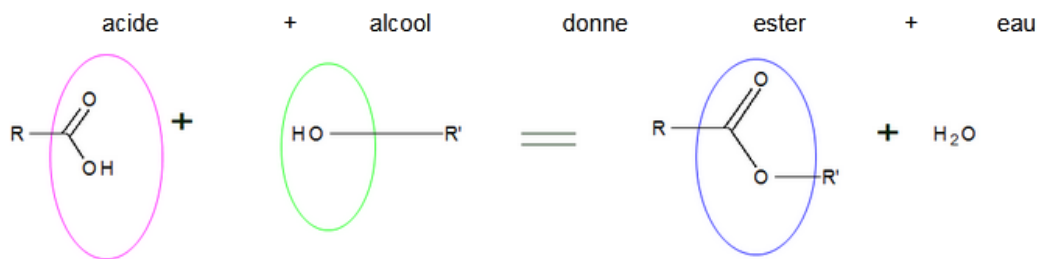


Figure I.5 : La forme générale de polymérisation par condensation.[7]

Des exemples de polymères de condensation

- La bakélite.
- le nylon.
- Polyesters.
- PET(polyéthylène téréphtalate)
- PA(polyamide).

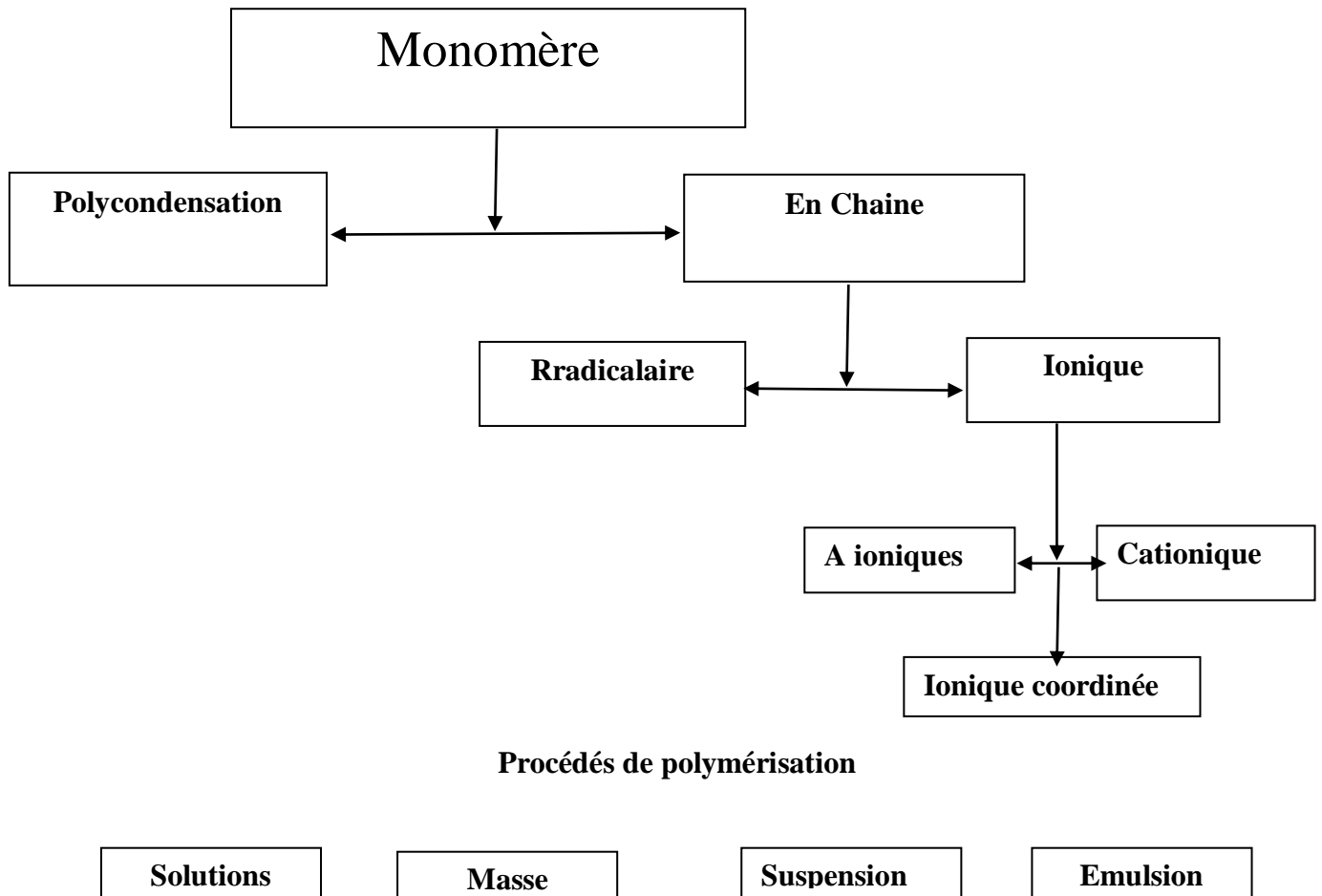


Figure I.6 : Schéma de type de polymérisation [8]

I.2.3.3 Différence principale - Polymérisation par addition ou polymérisation par condensation

La polymérisation consiste à joindre un grand nombre de petites molécules pour en faire de très grosses molécules. Les monomères sont les éléments constitutifs des polymères. Sur la base de la nature de la réaction chimique impliquée dans la formation d'un polymère, il existe deux types de réactions de polymérisation : la polymérisation par addition et la polymérisation par condensation. La polymérisation par addition produit des polymères d'addition par addition de monomères oléfiniques sans formation de sous-produit. En revanche, La polymérisation par condensation produit des polymères de condensation par la condensation intermoléculaire de deux monomères différents avec la formation de petites molécules telles que HCl, l'eau, l'ammoniac, etc., en tant que sous-produits. C'est la principale différence entre la polymérisation par addition et la polymérisation par condensation. Outre cette différence principale, il existe beaucoup plus de différences entre ces deux réactions de polymérisation. [6]

I.2.4 Structure

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.2.4.1 Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. [9]

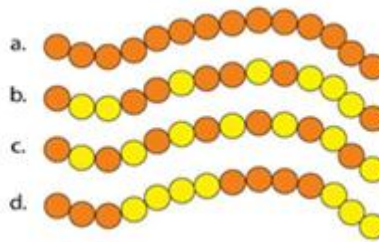


Figure I.7 : polymères linéaires. [9](a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

I.2.4.2 Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. [9]

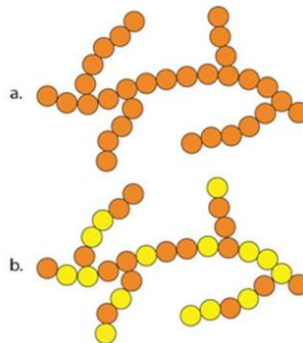


Figure I.8 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I.2.4.3 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [9]

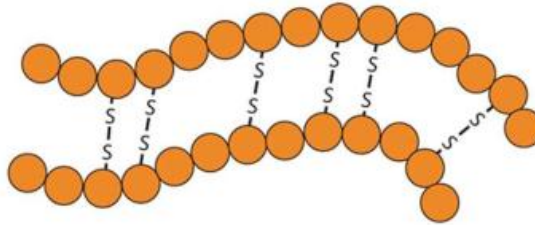


Figure I.9 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes. [9]

I.2.4.4 Polymère amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. [9]

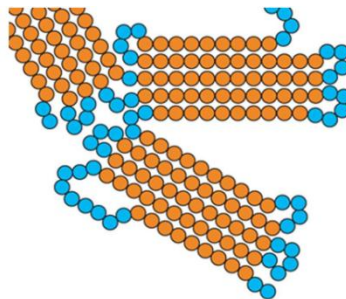


Figure I.10 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [9]

I.2.5 Propriétés

Le principe de formation sous-jacent est très souple et il permet de produire des polymères caractérisés par un large éventail de propriétés et de combinaisons de propriétés. [2]

Les polymères sous forme d'objets, fibres ou pellicules peuvent être :

- rigides ou souples.
- transparents, translucides ou opaques.
- durs ou mous.

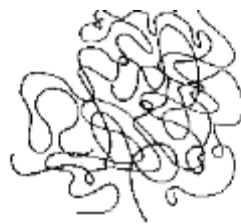
- résistants aux conditions climatiques ou dégradables.
- résistant aux températures élevées ou basses. [2]

I.2.6 propriétés thermique

I.2.6.1 Thermoplastiques

Polymères fusibles, amorphes ou semi-cristallins, dont les chaînes peuvent être séparées les unes des autres et avec T_g ou une $T_f > T_{amb}$. [10]

Amorphes = Plat de spaghetti



Semi-cristallin = Plat de spaghetti+ parties ordonnées



1.2.6.2 Thermodurcissables

Polymères infusibles, amorphes, dont toutes les chaînes sont liées les unes aux autres et avec une $T_g > T_{amb}$. Thermo dur = filet de pêche en 3D avec des mailles rigides à T_{amb} [10]

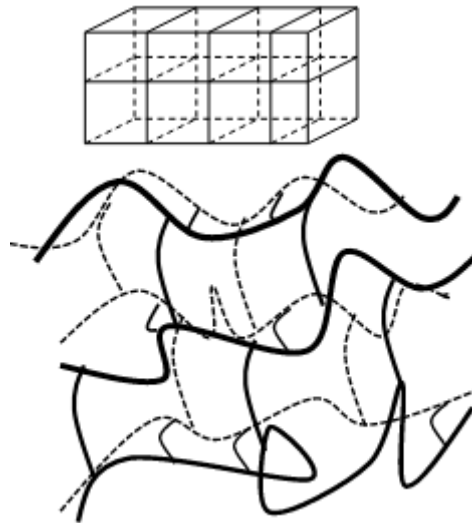


Figure I.11 : La forme de polymère Thermodurcissables

I.2.6.3 Elastomères

Un élastomère est un matériau amorphe, souvent réticulé, et présentant une T_g faible (souvent inférieure à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Elastomère = filet de pêche en 3D avec des mailles souples à T_{amb} [4]

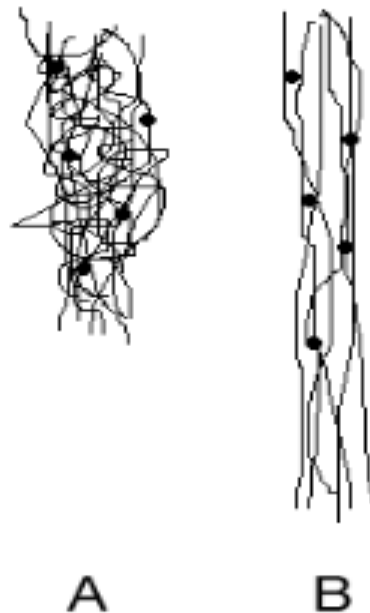


Figure I.12 : La forme de polymère Elastomères

I.2.7 Les type de polymères

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères
- Les copolymères

I.2.7.1 Les homopolymères

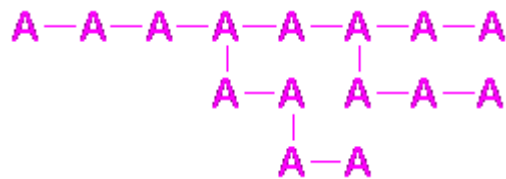
Un homopolymère est une chaîne constituée d'un seul type de motif monomère ou, par extension, un réseau constitué d'un seul type d'unité constitutive répétitive

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons [11]

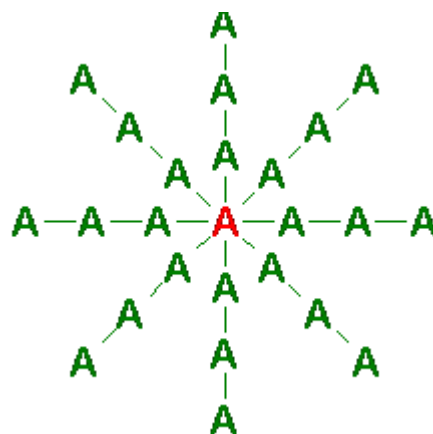
- les homopolymères linéaires :



- les homopolymères branchés :



- Les homopolymères étoilés :

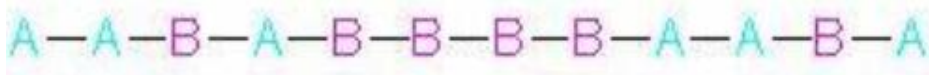


I.2.7.2.Copolymères

On appelle copolymère un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères A et B appelés comonomères selon la disposition relative des motifs A et B.

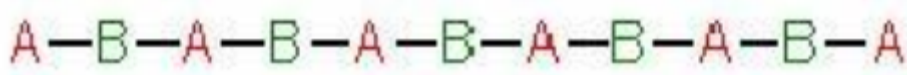
On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires. [12]

- **Les copolymères statistiques**



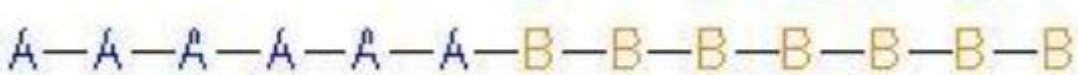
Pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne.

- **Les copolymères alternés**



Qui présentent une alternance régulière des motifs A et B.

- **Les copolymères à bloc ou séquencés**



Correspondant à l'alternance de blocs de polymère (ou séquences) à motif A et de polymère à motif B. [12]

- **Les polymères greffés (PS choc)**

Correspondant à la fixation de greffons de polymère à motif B sur un tronc de polymère à un motif A.

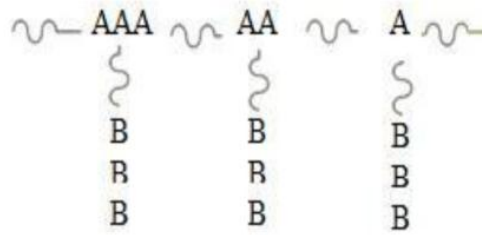


Figure I.13 : Polymère greffé [12]

I.2.8 Classification de polymères

On peut les classer en deux catégories :

I.2.8.1 Selon leur origine

a. Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétaux ou animaux. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) celle de protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel.

b. Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimiques de polymères naturelles, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...) ont toujours connu une certaine importance économique.

c. Les polymères synthétiques

Totalement issus de génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage. [13]

I.2.8.2 Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

a. Les polymères de grande diffusion (Encore appelés **polymères de commodité**), dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le

polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable.

b. Les polymères techniques

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications, les polyamides, les poly acétals ... font partie de cette famille.

c. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière .C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs photoactifs, thermostables, adhésifs,...

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes, un choix a été fait dans le cadre de cet ouvrage qui veut être une proposition. [13]

I.2.9 Avantages et inconvénients

Tableau I.1 : Tableau représente les avantages et les inconvénients des polymères. [6]

Avantages	Inconvénients
Basse densité	Détérioration par UV.
En faisant varier les liaisons des atomes de carbone, on peut une variété infinie de matière plastique.	Sensible à la température.
Généralement inertes.	Mou (bas module d'élasticité).
Facilité de mise en forme et de moulage.	Susceptible au feu.
Bon isolant thermique.	Matière première limitée.

I.2.10 Domaines d'application

Les matériaux polymères sont utilisés tant pour de simples produits à usage domestique comme les sacs en plastique que pour des composants optiques ou électroniques évolués ou encore pour des applications médicales. Les principaux domaines d'application pour l'Europe occidentale sont représentés à la **Figure I.14**, qui n'inclut pas les données concernant les élastomères et les fibres cellulosiques. En 2003, la quantité totale de thermoplastiques et thermodurcissables consommés en Europe occidentale s'élevait à 48788 kilotonnes.[2]

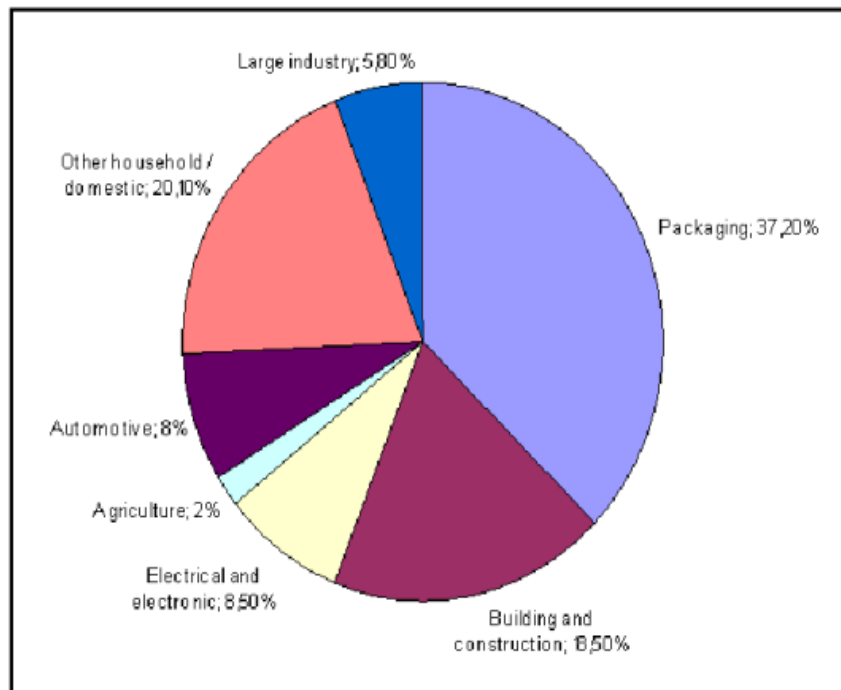


Figure I.14 : Principales utilisations pour les polymères en 2003[2]

I.2.11 Généralités sur les polyamides

1.2.11.1 Historique

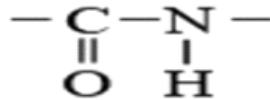
Dès 1927, des recherches menées par Carothers ont été entreprises sur la synthèse des polymères au sein de Dupont de Nemours aux Etats-Unis. Le PA 6 et le PA 6.6 aussi appelé Nylon furent découverts en 1936, parallèlement en Allemagne pour le premier et aux Etats-Unis par Dupont, pour le second. Les résultats obtenus montraient le grand intérêt de ces nouveaux matériaux sous forme textile. L'invention du Nylon a reçu une attention particulière à cause de son rôle important dans l'histoire des polymères. Le Nylon est le premier matériau synthétique, semi-cristallin avec des propriétés de tenue en température et de résistance aux chocs qui permet une utilisation comme fibre textile ou comme thermoplastique capable d'avoir certaines propriétés aussi bonnes voire meilleures que les métaux. Le premier Nylon a

été vendu en 1938 et il s'agissait d'un filament continu de large diamètre utilisé comme poil de brosse à dents.

Le développement industriel des PA 6.6 et PA 6 fut accéléré lors de la seconde guerre mondiale pour des applications militaires (toiles de parachutes ou renforts de pneus d'avion). Les nouvelles propriétés apportées par ces nouveaux matériaux ont contribué à leur développement. Aujourd'hui encore, les polyamides présentent un grand intérêt par l'introduction continue de nouveaux types et grades visant à offrir la gamme la plus étendue possible de propriétés. [14]

1.2.11.2 Définition

Les polyamides sont des polymères de formule chimique générale $\text{NH}-(\text{X})_i-\text{NH}-\text{CO}-(\text{X})_j-\text{CO}$ où $\text{X} = \text{CH}_2$ si le polyamide est aliphatique, le polyamide est aromatique. Ils contiennent des groupes amides ($-\text{NH}-\text{CO}-$) qui assurent la liaison entre les unités de répétition.



Formule chimique du groupement amide.

Depuis leur découverte par Carothers et al. Au début des années 30, les polyamides sont l'une des familles de polymères les plus utilisées dans l'industrie. Brevetés et commercialisés par Dupont sous le nom de « nylon », les polyamides aliphatiques ont été les premiers polymères synthétiques. Les polyamides représentent approximativement 4% de la consommation totale des polymères. Le PA 6 et le PA 6,6 représentent environ 54% et 36% respectivement de la consommation totale des polyamides. La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un diacide carboxylique (noté A) avec une diamine (B) (enchaînement de type AABB), soit par polyaddition, après ouverture du cycle, du lactame (type AB).

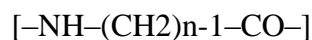
Type AABB

Diamine n + diacide m PANm $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{CO}-]$

Type AB

aminoacide n Pan

Lactame n Pan



Les polyamides sont identifiés au moyen de deux indices n et m. Le premier indice correspond au nombre de carbones dans la diamine, alors que le deuxième au nombre de carbones dans le diacide. Lorsqu'il s'agit de polyamides aromatiques dérivés des acides isostatiques et téréphtaliques, un I ou un Test rajouté au niveau du deuxième indice. [15]

1.2.11.3 Préparation des polyamides

Les polyamides sont préparés, soit par polyaddition du monomère, ils sont alors désignés par le nombre d'atomes de carbone dans le monomère, soit par polycondensation à partir de diamines et de diacides **Tableau I.2**. [16]

Tableau 1.2 : Principaux polyamides usuels (norme T 50-001, 1972).

Préparation	Polyamides		
	Nom	Symbole	Formule
Polymérisation	Poly (caprolactame)	PA6	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$
Polycondensation d'un acide aminé	Poly (undécanamide)	PA11	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$
	Poly (lauroamide)	PA12	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	Poly (hexaméthylène adipamide)	PA 6-6	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
	Poly (hexaméthylène sébaçamide)	PA 6-10	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$
	Poly (dodécandioate hexaméthylène diamine)	PA 6-12	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$

1.2.11.4 Propriétés des polyamides

1.2.11.4.1 Propriétés physique

Les PA possèdent une densité allant de 1,04 à 1,18. Sous certaines conditions de fabrication et pour une faible épaisseur, ils peuvent être transparents. Les polyamides sont hygroscopiques et l'hydrogène contenu dans l'eau sur l'amide polaire. L'absorption est plus importante dans les phases amorphes à cause d'une plus grande disponibilité des groupes amides. Les PA6 et PA66 reprennent 2,5% d'eau dans les conditions normales à 50% d'humidité relative (HR) et jusqu'à 8,5% dans une ambiance saturée (100% HR). L'eau joue le rôle d'un plastifiant pour les polyamides, ce qui signifie que la température de transition vitreuse est déplacée vers les basses températures (figure I.5) dès que la concentration en eau dans le PA augmente ($T_g = 50^\circ\text{C}$ pour 50% HR, $T_g = 0^\circ\text{C}$ pour 100% HR). [16]

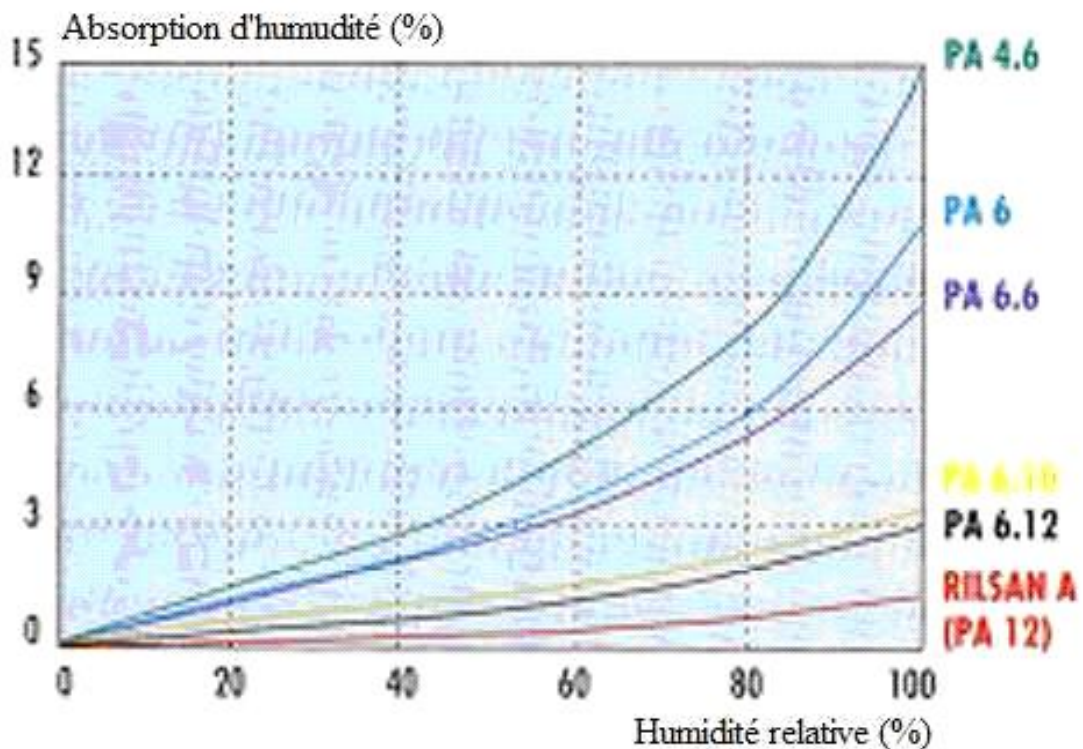


Figure 1.15 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides. [17]

Les polyamides sont parmi les thermoplastiques les plus résistants et sont de plus en plus utilisés pour des applications techniques. Ils possèdent de bonnes propriétés d'endurance en fatigue et d'excellentes propriétés contre le frottement. Les facteurs de frottement sont à peu près constants pour une utilisation entre 23 et 120°C. [16]

1.2.11.4.2 Propriétés mécaniques

Les polyamides sont considérés comme les thermoplastiques les plus résistants mécaniquement. Ils sont utilisés dans plusieurs applications techniques. « La fonction amide est hydrophile : la reprise d'eau provoque une baisse de la température de transition vitreuse, donc une diminution de la fragilité, une diminution forte du module et affecte la stabilité dimensionnelle. Aussi, les propriétés mécaniques sont données le plus souvent à sec et après 24 heures à 23°C dans une atmosphère de 50% d'humidité relative (HR). On classe les polyamides en fonction de leurs propriétés mécaniques et physiques : La stabilité dimensionnelle est mauvaise pour les PA à forte teneur en groupes amides PA6, 46, 66, 610, 612. » [18].

Dans la **Figure 1.16** nous indique le comportement du PA66 en fonction du taux d'humidité absorbé :

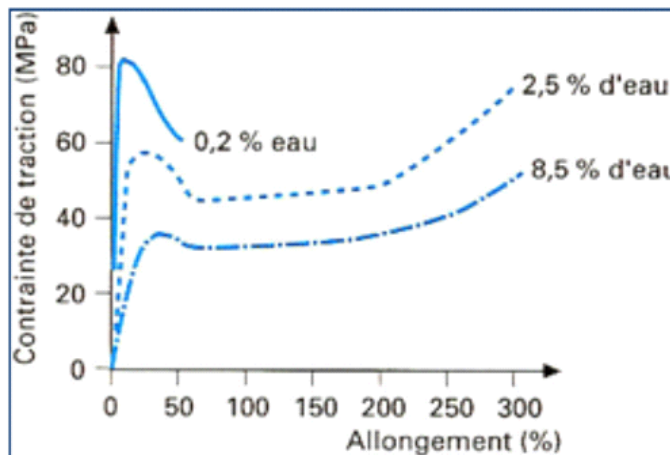


Figure 1.16: Courbes contrainte-allongement en traction à 23°C de PA 6-6 non chargés, à différentes teneurs en eau absorbée (% en masse) [18].

1.2.11.4.3 Propriétés électriques et thermique

Les PA sont utilisés comme isolants pour des tensions allant jusqu'à 600 volts et des fréquences inférieures à 400 Hz. La teneur en humidité affecte les pertes diélectriques. La fusion des PA est franche et à l'état fondu ils sont très fluides. Les PA sont classés auto-extinguibles et sont largement utilisés dans l'industrie automobile malgré des tests et contrôles drastiques. Les points de fusion élevés de PA6 (225°C) et PA66 (255°C) sont fonction de la force de la liaison d'hydrogène entre les chaînes. Le PA6 et le PA66 sont des isomères ayant la même formule, la même densité ainsi que d'autres propriétés mais les températures de fusion sont différentes. [19]

1.2.11.4.4 Propriétés dimensionnelles

Les PA comme tous les polymères semi-cristallins ont un retrait important au moulage

. Les tensions internes sont réduites par le recuit mais en contrepartie provoque une augmentation notable du retrait

Une prise d'humidité provoque de sa part un gonflement de dimensions ce qui peut nuire dans le cas d'assemblage de pièces. [18]

1.2.11.5 Application de polyamide

1BASF, Dupont, Lanxess, Rhodia, A Schulman, a développé des polyamides 6 et certains 6,6 spécialement adaptés au procédé d'injection assistée par eau (IAE). Ce procédé, couplé à des polyamides de grades spécifiques, devient courant pour des applications sous capot ou destinés au transport de fluides. Par leurs propriétés mécaniques à haute température et leur résistance aux fluides industriels (huile, glycol, etc.), les polyamides transformés par IAE viennent ainsi directement concurrencer le polypropylène. [20]

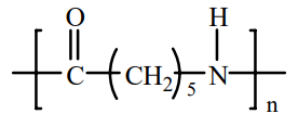
1.2.12 Polyamide 6-6 (PA66)

Le PA 6-6 est obtenu par polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine. C'est un thermoplastique blanchâtre semi-cristallin. C'est le nylon aliphatique non renforcé le plus solide et le plus résistant à l'abrasion et aux faibles températures. Sa très faible viscosité de fusion peut causer des difficultés de transformation industrielle et son exposition aux intempéries peut entraîner une fragilisation et un changement de couleur à moins qu'il ne soit stabilisé ou protégé.

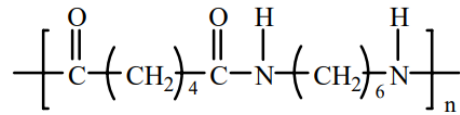
Il est employé pour la fabrication de pièces mécaniques, d'engrenages sans lubrifiant, de pales de ventilateur et de tissus du fait de sa bonne résistance chimique, mécanique et thermique. Le PA 6-6 est également utilisé dans le domaine du sport, sous forme de filaments pour les cordes ou de composite pour les structures de vélos, etc.

1.2.12.1 Définition

La résine polyamide étudiée est un polymère thermoplastique semi - cristallin dont le motif élémentaire est présenté sur la **Figure I.17**. [21]



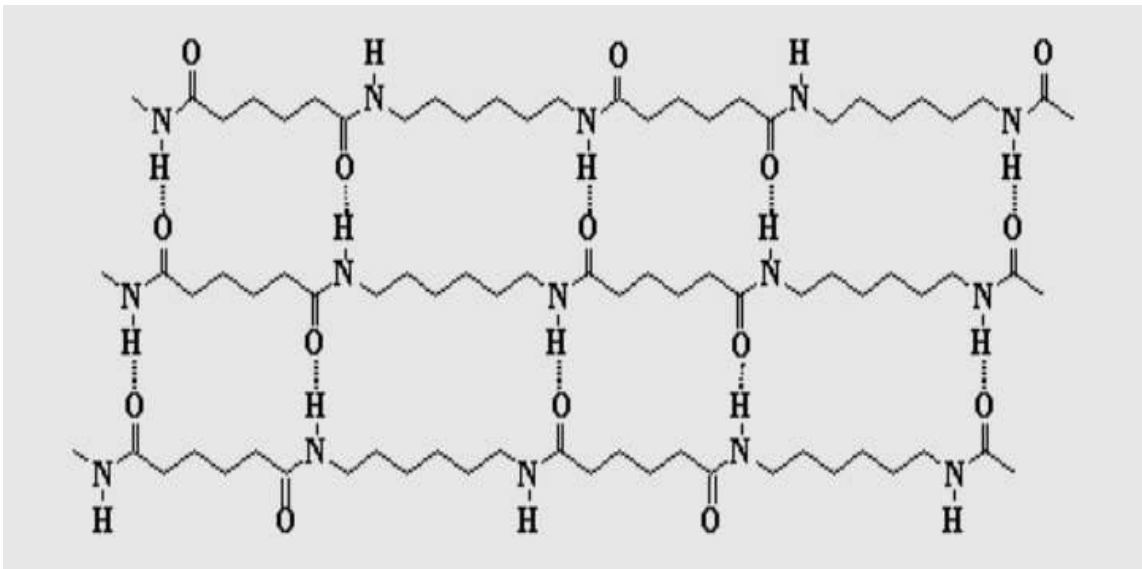
Polyamide 6



Polyamide 6,6

Figure I.17 : Motif élémentaire du polyamide 6-6. [17]

La phase cristalline du polyamide 6,6 est due à la formation de liaisons hydrogène vis **Figure I.18**. Entre le groupe N - H d'une chaîne et le doublet non - liant du groupe C - O de la chaîne en vis - à-vis **Figure 1.18**

**Figure I.18** : Liaisons hydrogène entre plusieurs chaînes de polyamide 6-6. [21]

1.2.12.2 Matériau PA 6,6

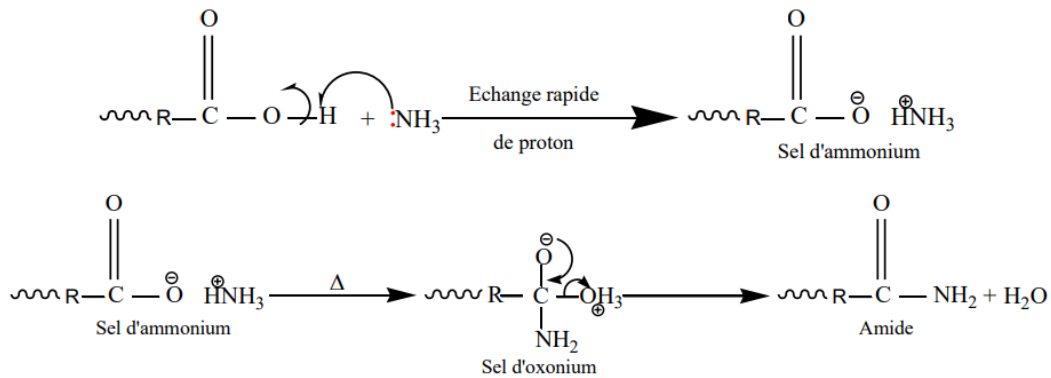
L'étude a été réalisée sur un PA 6,6 pur, c'est - à - dire sans charge ni stabilisant, fourni par la société Rhodia sous forme de granulés. Les principales caractéristiques de ce matériau sont rapportées au **Tableau I.3**. Elles ont été déterminées par diverses techniques d'analyse : la calorimétrie différentielle (DSC), le rhéomètre à l'état fondu et la densimétrie. [15]

Tableau I.3 : Principales caractéristiques des granulés de PA 6.6. [22]

Température de fusion (T_f)	265°C
Taux de cristallinité (X_C)	40%
Masse molaire moyenne en poids (M_w)	7,33 Kg / mol ⁻¹
Masse molaire moyenne en nombre (M_n)	18,65 kg / mol ⁻¹
Masse volumique	1,14 kg/ m ³

1.2.12.3 Synthèse de polyamide

Les polyamides sont produits par formation des liaisons amides. Les monomères les plus couramment utilisés pour former la liaison amide sont les diacides carboxyliques et les diamines. La réaction de condensation conduit à l'élimination de molécules d'eau :

**Figure 1.19** : Formation de la liaison amide.

En présence d'acide carboxylique, l'amine subit un échange rapide de proton pour former un sel d'ammonium. Par chauffage, le sel d'ammonium est transformé en sel d'oxonium, qui se recombine en un groupe amide plus stable.

Les polyamides sont produits par diverses méthodes. Les procédés les plus courants sont des méthodes hydrolytiques à haute pression. Ces procédés ont été affinés pour la plupart des

polyamides à usage industriel, y compris ceux issus de lactames cycliques et d'acides aminés. Industriellement, le PA 6,6 est polymérisé à partir d'une solution aqueuse concentrée de sel de nylon (~ 50-80% de matières solides). Les cristaux de sel de nylon sont préparés par dissolution séparée de l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine dans le méthanol, suivie du mélange des deux solutions à ~ 50 °C. Ce mélange conduit à la formation d'un cristal insoluble. Une stœchiométrie 1:1 est assurée par l'ajustement du pH de la solution de sel (la stœchiométrie 1:1 est corrélée avec un pH de 7,6). Toute erreur de stœchiométrie est automatiquement corrigée par le fait que l'excès d'un des deux réactifs de départ reste en solution dans le méthanol. Si une purification supplémentaire est jugée nécessaire, le sel peut être recristallisé dans une solution eau-alcool. Le point de fusion du sel de nylon 6,6 pur est de 195 °C. [15]

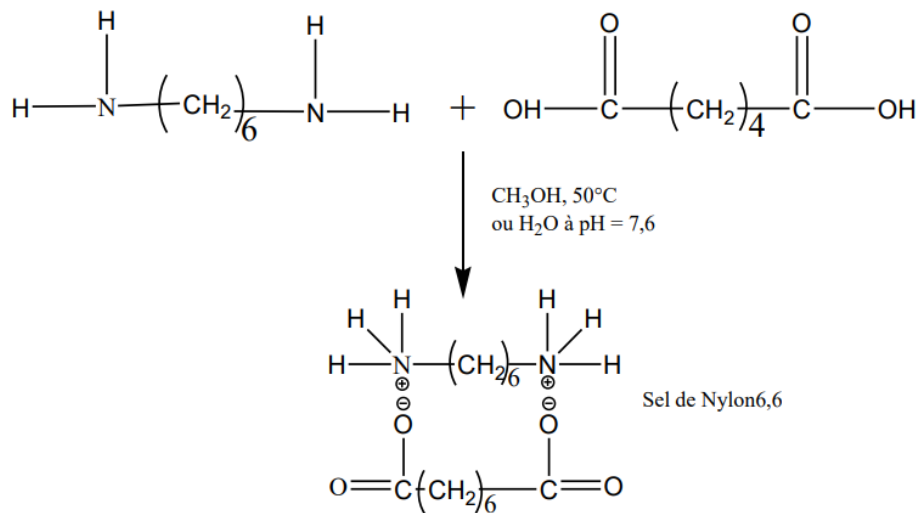


Figure 1.20 : Synthèse du sel de nylon 6,6. [15]

Références bibliographiques

- [1] COPPENS.T, de DECKER .J, DEBRUYCKER .V, GUISSART .C., LAVENDOMME. R, OZKAN .A, VAN. O.L , VERHAEGEN. F, « Les polymères », Journal de «printemps des sciences (sciences en vies)» Faculté des sciences université libre de Bruxelles, 22 au 28 mars 2010.page 02.
- [2] «Document de référence sur les meilleures techniques disponibles Fabrication des polymères», **MP/EIPPCB/POL_BREF_FINAL Octobre 2006**,Août 2007.page 36.
- [3] FORTIER. J.F «[définition POLYMERE](https://www.aquaportail.com/definition-2464-polymere.html)» [url=https://www.aquaportail.com/definition-2464-polymere.html]polymère[url], , 10/01/2008 (mise à jour le 25/10/2020) ,page 06
- [4] Techno-science .net polymirisation . <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polymerisation.html>. page 03(cosulter le 27/03/2023)
- [5] KRIMM.S., «Infrared spectra of higher polymers», Thèse Univ. Michigan, Ann Arbor, 1960.page189.
- [6] BOEHM-COURJAULT. E, GUIDUME.A «Les polymères» 1^{ère} année 2012-2013. pages9, 12.
- [7] OLIVIER, M. «Notions de base sur les matières plastiques» 2013, pages 72-80.
- [8] PICTON.L ; «Initiation à la chimie et physico-chimie des polymères Licence de Chimie 1ère année Partie I : Historique – Présentation.» Laboratoire Polymères, Bio polymères et Surfaces CNRS- Université de Rouen Bâtiment de chimie (2ème étage) 2011; pages 135-138.
- [9] WEISS P. «La chimie des polymères» Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.page 298-300
- [10] ZOUZOU.N, «Etude de la mobilité moléculaire du PEN densité à la fabrication des conducteurs : influence de la microstructure», Doctorat, université Paul Sabatier,2000.page45.
- [11] VAUTRIN. C « Les polymères Orléans». 06/04/2020 ; page 78
- [12] YUE.Z «Chimie des polymères» Université de Sherbrooke Faculté des sciences département de chimie, page 17
- [13] FONTANILLE.M., GNANOU.Y., « Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours)», 2e et 3^e cycles. Dunod, Paris, 2005 ; pages 4-8

[14] GUERIN B., «Polyamides», Techniques de l'ingénieur, A 3360, 1994.page 64.

[15] EL MAZRY.C, << Durabilite de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6 >> Thèse pour obtenir le grade de docteur délivré par l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité “ Mécanique-Matériaux ” center de paris 31 Janvier 2013 pages 9-10-11-73.

[16] HAFSAOUI.S.L. «Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage». Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; École Militaire Polytechnique (Alger), 2013. Français. ffNNT : 2013ENAM0011ff. ffpastel-00997118f pages 11-12.

[17] CARIN.A., «Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en PA12», thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2002. Page 6-7.

[18] BIROUTI.A. «Développement et étude de mise en forme par injection des colliers de serrage en matière polyamide. Matériaux». 2011.page 69

[19] GRIG.M.N, «Thermo-oxidative degradation of PA6, thèse de doctorat, Queensland University of Technology», 2006. Page 6.

[20] DIABI.A , << Contribution à l'étude de phénomène du fluage de polyamide 6 sous l'effet des contraintes échelonnées>>, Mémoire de master : Université Mohamed Khider de Biskra,2020 page22.

[21] GRIGG.M,N,« Thermo-oxydative degradation of polymide», The school of physical and chemical science queensland university of technology : queensland Wajsfelner , 1999.page 197

CHAPITRE II :

LES COMPOSITES A CHARGE PARTICULAIRE

II.1 Introduction

Un nanocomposite II est un matériau multi phase solide où l'une des phases a un, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nanomètres (Nm), ou des structures ayant des distances qui se répètent le nano-échelle dans les différentes phases constituant le matériau. Au sens le plus large cette définition peut inclure les milieux poreux, colloïdes, gel, les copolymères et des mélanges de polymères (mélanges de polymères différents), mais en général, elle se réfère à la combinaison solide d'une matrice grossière (partie du composite continu qui donne une forme à la matière) et la phase de nano-dimension (ou phases) (-i) qui, dans les propriétés diffèrent en raison des différences dans la structure et la chimie. Les propriétés catalytiques, mécanique, électrique, thermique, optique, électrochimique, du nanocomposite peut être clairement distinguée de celles des matériaux des composants.

II.2 Généralités sur les nanocomposites

II.2.1 Les nanocomposites

Un nanocomposites est constitué de deux éléments : des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites. [01] Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, électriques, et mécaniques (nous nous focaliserons sur cette dernière propriété dans ce manuscrit). [2]

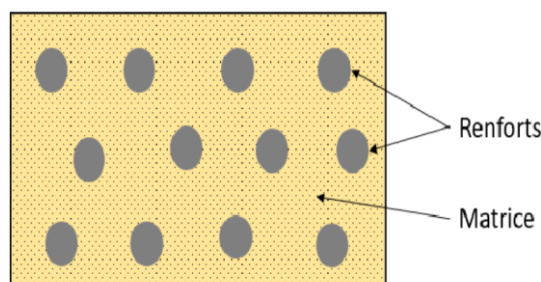


Figure II.1 : Représentation d'un matériau composite avec les renforts en gris et la matrice en jaune. [3]

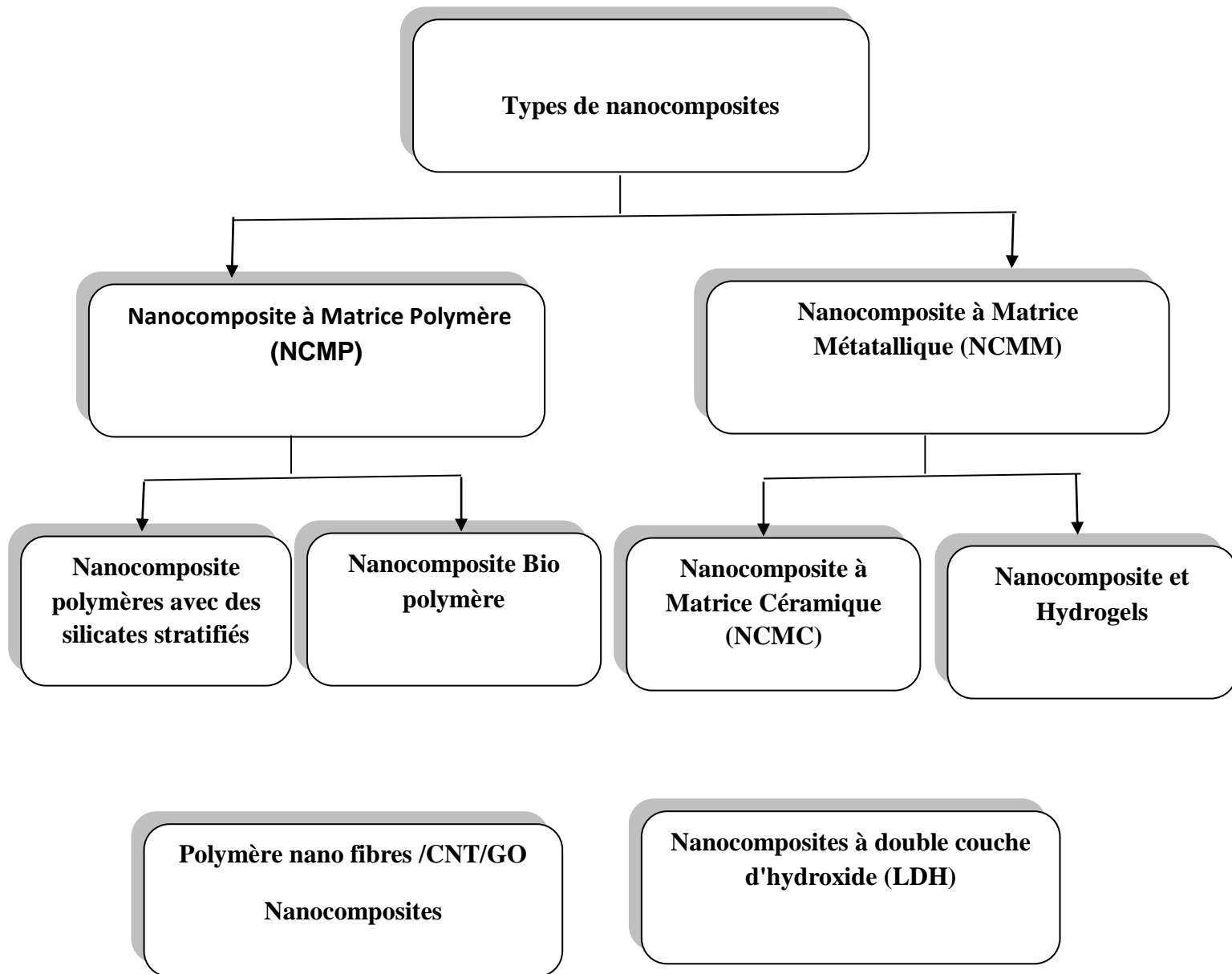


Figure II.2 : Les types des nanocomposites. [3]

II.2.2 Classifications

II.2.2.1 Classification des nanocomposites suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile seront discutés plus dans le détail dans la prochaine partie. Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour metal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.[4]

II.2.3 L'élaboration des nanocomposites

L'élaboration des nanocomposites est une étape importante qui va définir la qualité de la dispersion des charges au sein du polymère. Différentes méthodes de préparation existent dans la littérature : malaxage, évaporation de solvant, polymérisation in situ ou mélange de suspensions colloïdales.

Pour les élastomères chargés (soit par du noir de carbone ou de la silice), la mise en œuvre industrielle passe par l'utilisation de malaxeurs et de mélangeurs qui incorporent directement les charges avec le polymère. Bien que le cisaillement utilisé soit très important, la viscosité importante du système freine la bonne compatibilité entre les charges et le polymère. Le cisaillement mécanique doit rester contrôlé afin d'éviter toute dégradation des charges. [5]

Une autre manière de disperser des charges est de procéder par polymérisation in-situ. Les charges (dont la surface est modifiée ou non) sont mélangées avec le monomère avant que la polymérisation ne soit initiée.[6]

Une troisième méthode est d'utiliser un solvant dans lequel la charge et le polymère se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble et le solvant est évaporé soit à température ambiante soit à haute température. Il a été montré que le choix du solvant et les

conditions d'évaporation conditionnent la qualité de la dispersion finale des charges dans la matrice. En d'autres termes, il faut trouver un bon solvant du polymère et dans lequel les particules restent stables.[7]

Enfin, une autre possibilité est le mélange physique de deux suspensions colloïdales couramment utilisé pour faire des nanocomposites à base de latex. Elle consiste à mélanger une suspension contenant les charges et une autre contenant le latex et de laisser évaporer l'eau pour former le film. [8]

Ces différentes voies d'élaboration doivent garantir la bonne stabilité et dispersion des charges dans la matrice. Tout est question de compromis et choix judicieux dans les paramètres de l'élaboration. Tout d'abord, le temps de préparation doit être assez court pour éviter la floculation des charges. Ensuite, la viscosité globale du système doit être un compromis entre une valeur basse (pour permettre la dispersion) et haute (pour la maintenir). La diversité des différents constituants (charges et matrices polymères) fait qu'il n'existe pas de mode opératoire unique, chaque constituant a ses particularités qui mènent à des voies d'élaboration différentes d'un système à l'autre. Plusieurs articles regroupant l'ensemble des approches existent dans la littérature.[9]

II.2.4 Le renforcement dans les nanocomposites

Le renforcement modifie les champs de contrainte et de déformation, améliore considérablement les propriétés d'usage des polymères, avec notamment une élévation de leur module élastique et de leur déformation maximale avant rupture. Nous présenterons brièvement les résultats principaux sur les propriétés mécaniques des nanocomposites dans le domaine linéaire et non-linéaire aux faibles et aux fortes déformations. Comme le renforcement est un phénomène complexe, il n'existe pas de théorie générale qui permette de le décrire dans son ensemble mais plutôt un ensemble de modèles qui s'appliquent suivant les conditions de sollicitation du matériau.[10]

II.2.4.1 Théories du renforcement et modélisations

La prédiction du comportement viscoélastique d'un nanocomposite en régime linéaire à partir des propriétés de ces constituants, de la structure adoptée par les charges et de la fraction volumique est un sujet très étudié dans la littérature. Différentes lois et théories sur le renforcement ont vu le jour et cherchent à décrire les phénomènes de renforcement dans les nanocomposites par une succession de modèles. On distingue les approches hydrodynamiques

ou théories d'inclusions rigides des modèles micromécaniques à plusieurs phases et des modèles rhéologiques.[10]

II.2.5 Les charge

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone...) sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leurs influences sur le renforcement ne sont pas encore très claires.

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère. [11]

II.2.5.1 Les paramètre de charges

a. La structure

La structure d'une charge se définit sur plusieurs échelles de taille. A petite échelle, les particules primaires se définissent par un assemblage d'éléments indissociables. Ces particules primaires peuvent à leur tour s'assembler entre elles pour former des agrégats plus ou moins gros dont la taille est définie sur une échelle plus grande. Enfin, ces agrégats peuvent eux aussi, suivant la nature des interactions, former des objets de taille plus grande : finalement, il se forme des agglomérats dus à des liaisons faibles et souvent fragile [12]

b. La surface spécifique

Correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g et est variable suivant le type de charge utilisé. Cette surface spécifique est, en moyenne, d'environ 150 m^2/g pour les silices et peut atteindre 400 m^2/g dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants.[13]

c. La nature de l'interaction

La nature de l'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère. D'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage peut permettre d'améliorer l'état de dispersion des charges. Ces trois paramètres importants sont à prendre en compte lorsque l'on synthétise des nanocomposites.[13]

II.2.6 Structure des charges dans un nanocomposite

Le renforcement dépend de l'arrangement spatial des charges dans la matrice polymère et il est primordial de le caractériser finement. Les charges non modifiées chimiquement ont tendance à s'agréger entre elles à cause de la présence des groupements silanols à leurs surfaces qui permettent de former des liaisons hydrogènes fortes. Différentes structures sont rencontrées : les particules primaires constituées d'éléments indissociables, les agrégats indéformables constitués d'un petit nombre de particules primaires et les agglomérats fractionnables sous cisaillement formés par associations de ces agrégats. Le niveau d'agglomération des charges dans la matrice dépend du procédé de mise en œuvre, de la nature et de la fraction volumique en charges. Il est donc nécessaire de caractériser l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère par différentes techniques qui fournissent des informations structurales sur un domaine de taille très grand (du nanomètre à plusieurs microns).

Une large gamme de techniques expérimentales permet de sonder des domaines de tailles différents⁸⁷ : des techniques de diffusion du rayonnement pour sonder la structure à l'échelle locale et des techniques de microscopie (en transmission MET ou à force atomique AFM) pour étudier l'organisation structurale à plus grande échelle ou atteindre une caractérisation allant à l'échelle atomique. Nous ne parlerons pas des principes de ces techniques ici car ils seront détaillés dans les annexes de ce manuscrit (voir annexes A pour les techniques de diffusion X ou neutrons et B pour la MET).

Les techniques de diffusion aux petits angles (X et neutrons) sont couramment utilisées. Leurs grands avantages sont la simplicité de mise en place de l'échantillon et elles fournissent des

informations moyennées sur une grande surface d'échantillon, sur la taille, la forme, l'orientation des charges et la distance entre elles dans la matrice polymère. Des analyses simples sont déjà riches en information. Des analyses sophistiquées nécessitent l'utilisation de modèles et d'expressions théoriques à comparer aux données expérimentales, et peuvent apporter beaucoup.

Les techniques microscopiques fournissent, quant à elles, une observation directe par des images dans l'espace réel. Une des difficultés est la préparation d'un échantillon très mince, souvent sous vide, sans perturber la structure (le cas le plus simple est le polymère sans solvant à une température inférieure à T_g qui peut être microtomé). Par ailleurs, pour avoir une bonne représentativité de la structure des charges, il faut accumuler beaucoup d'images. Un traitement de ces images doit ensuite être utilisé pour connaître la taille des objets. La microscopie à force atomique (AFM) est également utilisée en Tapping mode et permet de sonder la surface de l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est qu'elle peut l'endommager et ne pas révéler l'ensemble de la structure en volume mais peut s'appliquer directement à des échantillons macroscopiques y compris sous étirement.

Par conséquent, une bonne caractérisation structurale doit tenir compte de toutes les tailles caractéristiques du système et il convient donc d'utiliser différentes techniques complémentaires pour connaître les paramètres nécessaires à la compréhension des propriétés mécaniques des nanocomposites qui sont des systèmes complexes multi-échelles.[14]

II.3 Généralités sur la silice SiO_2

II.3.1. Définition de la Silice

La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2 , est composée de deux atomes d'oxygène et d'un atome de silicium, éléments parmi les plus répandus dans la croûte terrestre. Ce minéral ubiquiste, sous de nombreuses formes cristallines ou amorphes, constitue des gisements de types très variés, dont certains ont un intérêt économique majeur. La silice, sous forme pure ou composée, a des applications dans de très nombreux domaines industriels, dont certains à la pointe de la technologie [15].

Il se présente à l'état naturel sous forme des cristaux des grandes dimensions, incolores et homogènes



Figure II.3 : Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose . [16].

II.3.2 Forme de silice

II.3.2.1 Silice cristalline

La silice cristalline peut être utilisée comme matière première dans certains procédés industriels comme la fabrication du verre. Elle se retrouve également sous forme de poussières dans l'air dans de nombreuses activités : extraction de granulats et minéraux industriels, taille de la pierre, fabrication de prothèses dentaires, fonderie, verrerie, cristallerie, bijouterie, industries de la céramique et de la porcelaine, industries des briques et des tuiles, bâtiments et travaux publics, réfection et démolition de fours industriels...

On trouve trois formes de silice cristalline :

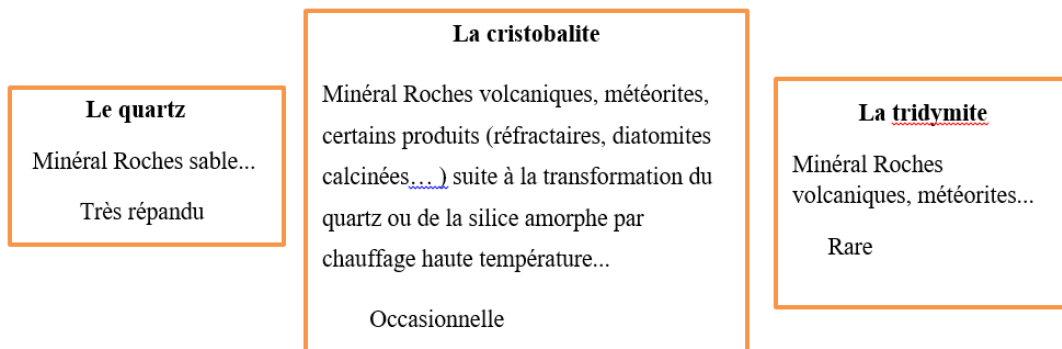


Figure II.4 : Les formes de silice cristalline [17]

II.3.2.2 silice amorphe

Silice constitue 60 % en masse de la croûte terrestre, telle quelle ou associée à d'autres oxydes (silicates...).

C'est le matériau de base des verres, des céramiques et des réfractaires.

C'est également un élément essentiel des matériaux de construction, et la source du silicium élémentaire.

Il existe une grande diversité des formes et des propriétés des silices amorphes: utilisées comme adsorbants, charges, agents de renforcement, supports de catalyseurs.

Elles sont utilisées en formulation liquide ou solide. [19]

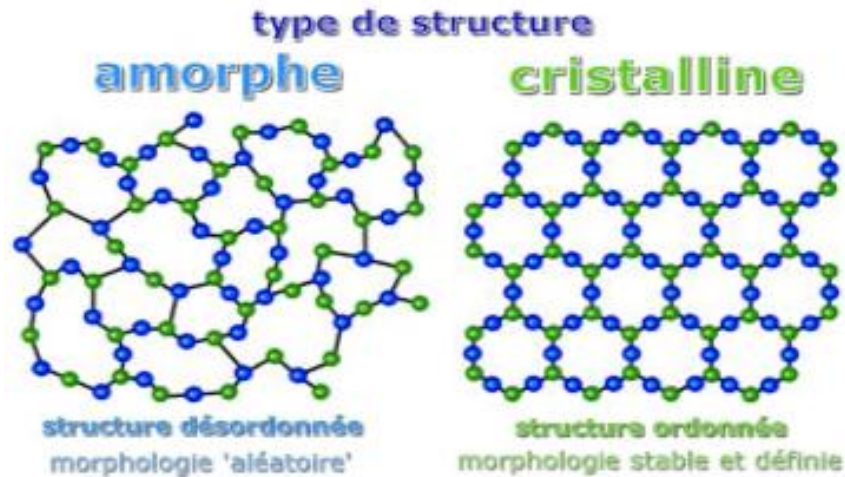


Figure II.5 : Les formes de silice [20]

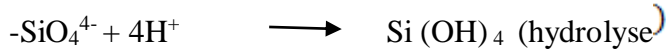
II.3.3 Différents types de silice

II.3.3.1 Silice précipitée

a. Synthèse

La voie industrielle classique de fabrication de silice précipitée consiste à faire réagir un acide sur une solution de silicate. Les silices produites par Rhodia sont obtenues par précipitation d'une solution de silicate de sodium avec de l'acide sulfurique. Le silicate de sodium est préparé par fusion de sable dans du carbonate de sodium à 1400°C. La solution de silicate de sodium, de formule $\text{SiO}_2\text{Rm}(\text{Na}_2\text{O})$ (à une mole de Na_2O est associée Rm moles de SiO_2), est caractérisée par un nombre adimensionnel, Rm ou Rp rapport pondéral entre les masses de SiO_2 et de Na_2O

Il ya deux mécanismes chimiques sont mis en jeu pour synthétiser la silice. Le silicate est neutralisé par l'acide et conduit à la formation de groupes silanols (hydrolyse) qui se regroupent pour former des liaisons Si-O-Si (condensation) :



Les ponts siloxanes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ainsi formés, constituent les unités de base du polymère inorganique. Il se forme ainsi des structures sphériques constituées d'une dizaine de monomères (nucléé). Ces nucléés croissent pour donner des particules élémentaires d'une dizaine de nanomètres. La compétition entre l'hydrolyse et la condensation conditionne la nucléation et la croissance ; elle détermine ainsi, à l'échelle nanométrique, la taille des particules élémentaires.

Ces particules élémentaires s'agrègent pour donner des structures contrôlées par le pH, la température et la force ionique.

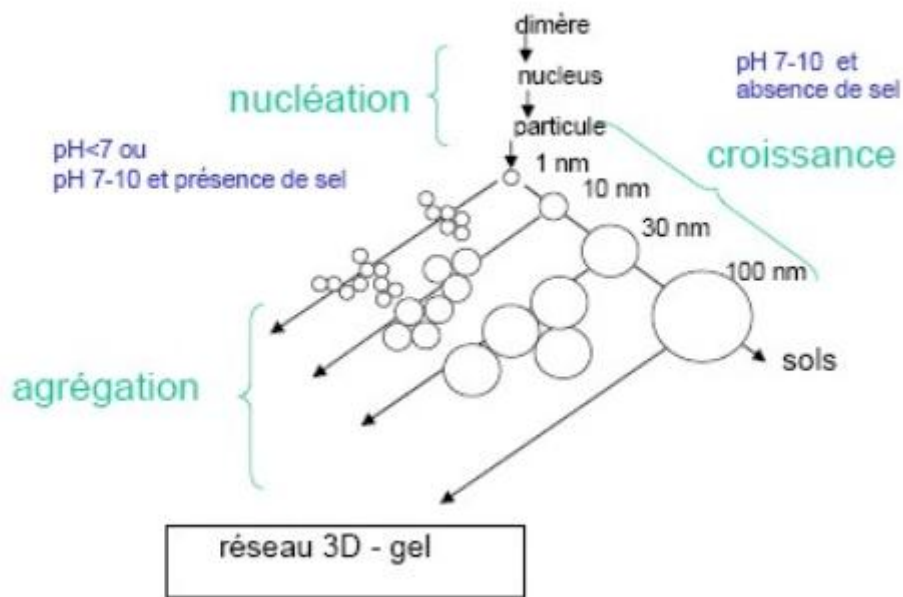


Figure II.6 : Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent [21].

Les silices ainsi formées présentent plusieurs niveaux d'organisation et sont assimilées à des structures multi-échelles, composées de particules élémentaires, d'agrégats et d'agglomérats.

La particule élémentaire : est le premier niveau de la structure des silices. Elle se caractérise par un diamètre moyen de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

L'agrégat : constitué par collage de particules élémentaires, a une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Il peut être consolidé ; autrement dit les particules élémentaires sont liées de manière irréversible dans l'agrégat.

Cette consolidation peut être opérée par dissolution de la silice à la surface des particules puis précipitations aux jonctions entre les particules primaires de l'agrégat. Cette étape permet la constitution de l'agrégat de renforcement.

L'agglomérat : est l'entité de plus grande taille et il est constitué de "grappes" d'agrégats. Cette étape permet de faciliter les opérations de traitement en aval de la précipitation. Cependant, à l'application d'une contrainte suffisante

(Malaxage, cisaillement), l'agglomérat disparaît au profit des agrégats.

C'est le principe des silices hautement dispersibles.

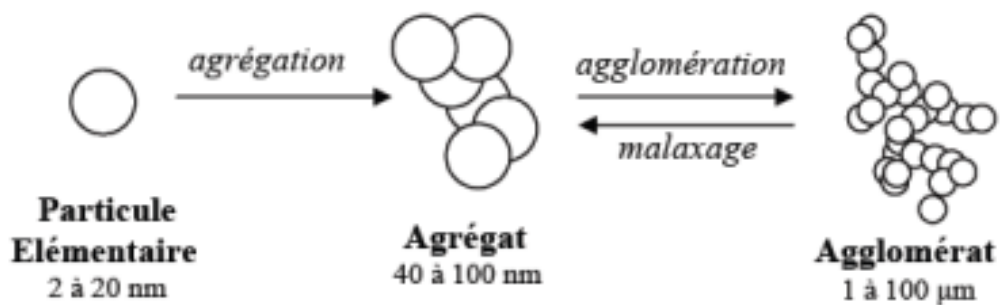


Figure II.7 : Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement [21].

II.3.3.2. Gel de silice

a. Définition

Il s'agit de dioxyde de silicium, appelé couramment « gel de silice ». C'est un absorbeur d'humidité que l'on peut trouver sous forme de billes, de granulés, de poudre ou de petits galets. Chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Voilà pour la composition à l'échelle chimique. [22].

b. Toutes les propriétés du Gel de Silice

Le gel de silice ou silica gel est un dessinant pour la protection contre l'humidité des produits. La bille de silice est du dioxyde de silicium sous forme granulaire et translucide. Il présente une **porosité** élevée qui lui permet d'absorber l'excès d'humidité dans des espaces confinés.

En fonction des conditions d'humidité relative et de la température à laquelle le produit est exposé il peut absorber plus ou moins d'humidité. Ainsi, à des températures élevées la capacité d'absorption du gel de silice est faible.

Actuellement desiccant silica gel est souvent utilisé pour protéger les produits contre la détérioration par l'humidité, aussi bien durant le transport que pendant le stockage de ceux-ci. L'introduction du gel dans l'emballage empêche la dégradation ou la détérioration des produits susceptibles de présenter des modifications dues à l'humidité ambiante.

C'est en définitif un produit idéal pour assurer la qualité des marchandises pendant le transport ou le stockage en entrepôt. Et une garantie du bon état du produit à l'arrivée à destination ou après un séjour en entrepôt.

Parce que non toxique et non corrosif, ce produit est utilisé pour de nombreuses applications dans différents secteurs. [23].

c. Utilisation

Silicagel peut être utilisé dans toute application ayant besoin d'une absorption d'humidité ambiante, aussi bien dans l'emballage comme dans des espaces fermés. La caractéristique commune est que les espaces dans lesquels le gel est utilisé doit être clos, sinon il absorberait l'humidité ambiante ce qui provoquerait la saturation du produit.

Actuellement le Gel de Silice est utilisé dans les industries suivantes :

- Industrie alimentaire (peut être en contact direct avec les aliments grâce à un tissu de sac spécifique).
- Industrie pharmaceutique.
- Industrie textile, cuir, fourrure, etc...
- Secteur de la technologie.

- Industrie chimique.
- Equipement médical.
- Instruments optiques (matériel photographique).
- Equipement technique.
- Horticulture (séchage de plantes, fleurs et graines).
- Animaux domestiques [23].

II.3.3.3. Silice l'arc

La fusion par arc électrique du mélange de carbone et de sable de grande pureté maintenu pendant plusieurs heures à des températures proches de 2000 °C conduit à la formation d'une « silice à l'arc » ou « silice ultra-pure ». Bien que la silice à l'arc présente une faible conductivité thermique, sa résistance aux variations thermiques brusque est élevée ce qui lui vaut d'être utilisée dans des domaines d'application très spécifiques (encapsulation de composants électroniques par exemple). [16].

II.3.3.4 La fumée de silice

La micro silice (ou fumée de silice) se présente sous l'aspect de particules amorphes dont les dimensions varient de 0.01 à 1 µm. Etant un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages, elle a longtemps été considérée comme une poussière sans intérêt avant d'être valorisée à partir de 1985. La composition de la micro silice dépend de son origine. Elle est généralement composée de 85% de dioxyde de silicium. Dans le cas contraire elle doit être purifiée par calcination ou à l'aide d'acide. Son caractère amorphe ainsi que sa grande surface spécifique favorisent l'amélioration des propriétés des matériaux dans lesquels elle est introduite. Son champ d'application s'étend aussi au renforcement des propriétés physiques des bétons qui présentent alors une meilleure résistance à la compression et aux variations thermiques (gel-dégel). La résistance chimique est elle aussi améliorée (peu de pénétration des ions chlores et peu d'attaque par les sulfates). [16].

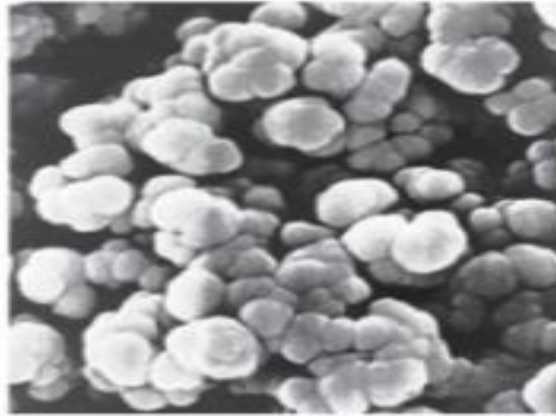


Figure II.8 : Fumée de silice vue au microscope électronique à balayage. [24].

II.3.4 Formation de silice par la méthode Stöber

Cette méthode de synthèse est inspirée des travaux de Kolbe et se présente comme un cas particulier du procédé de synthèse sol-gel utilisé pour l'élaboration de nanoparticules de silice. Elle permet d'obtenir facilement des particules de silice sphériques (silice colloïdale) dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres selon les conditions expérimentales employées. Elle fait intervenir l'hydrolyse d'un précurseur moléculaire, en milieu acide ou basique, comme le TEOS dans l'éthanol. Bien que la méthode Stöber ne présente pas de transition sol-gel, elle est parfois décrite comme telle.

Des études ont montré d'autre part l'importance du rôle de l'ammoniaque dans cette synthèse : en l'absence de ce dernier les nanoparticules de silice présentent une irrégularité morphologique.

La synthèse des nanoparticules par la méthode Stöber se réalise en trois étapes. La première étape correspond à l'hydrolyse du TEOS **Figure II.9** qui conduit à la production d'acide silicique. Il s'agit plus précisément d'une attaque nucléophile de H₂O sur Si avec formation d'un état de transition penta-coordiné [16].

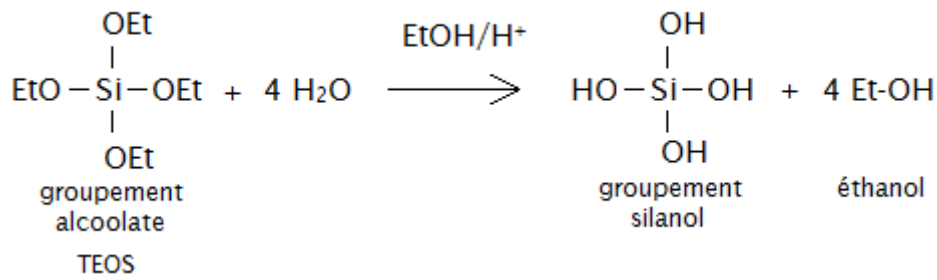


Figure II.9 : Hydrolyse du TEOS [16].

Lors de la deuxième étape cet acide silicique va subir une réaction de condensation qui a pour conséquence la formation de liaisons Si-O-Si [16].

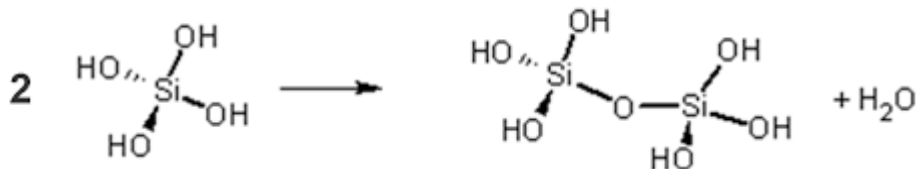


Figure II.10 : Condensation de l'acide silicique [16].

Finalement, la troisième étape est caractérisée par la croissance de ces liaisons qui aboutit à la formation des nanoparticules de silice. [16].

Le mécanisme régissant les deux dernières étapes (condensation et croissance) est un mécanisme de charge globale négative ou neutre. L'acide silicique est déportons en milieu basique et peut donc réaliser une attaque nucléophile sur l'atome de silicium tétracoordiné qui va ainsi former une espèce intermédiaire de silicium pentacoordinée. Cet intermédiaire se réorganise ensuite pour former la molécule finale qui aboutira aux nanoparticules, cependant un mécanisme dans lequel l'acide silicique n'est pas déprotoné se réalise parallèlement à celui décrit précédemment. [16].

II.3.5 Propriétés physico-chimiques

La connaissance de la concentration et de la nature des fonctions chimiques en surface de la silice est également un facteur important pour le renforcement. Les principaux groupements présents en surface de la silice sont les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (SiOH). Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en présence d'eau, ils peuvent s'hydrolyser pour former des groupements silanols. Les silanols peuvent se présenter sous plusieurs configurations (isolés, géminés ou associés), illustrées par

la **Figure II.11**. Les silanols isolés ont un groupement hydroxyle rattaché à un atome de silicium. Les silanols vicinaux possèdent deux groupements hydroxyles, chacun porté par un atome de silicium différent. Ils sont assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène.

Les silanols géminés possèdent deux groupements hydroxyles rattachés au même atome de silicium. En déterminant le taux de silanols présents sur la surface, on a une information sur la quantité de fonctions qui peuvent réagir, ou interagir avec l'élastomère. La détermination de ce taux peut être faite par Analyse Thermogravimétrique puisqu'il existe une bonne corrélation taux de silanols/taux d'eau adsorbée, ou par adsorption de molécules de méthanol sur les sites silanols [23].

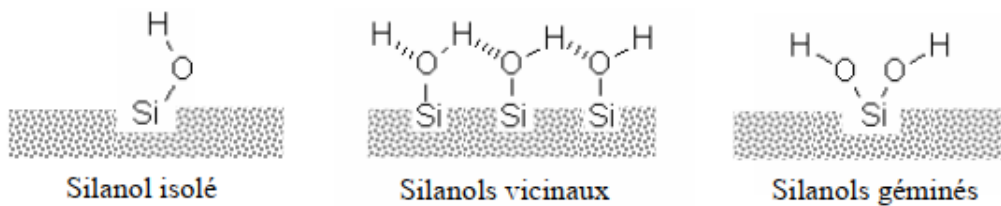


Figure II.11 : Représentation des différentes configurations de silanols. [25].

II 3.6 Chimie de surface

Le nombre de silanols présents sur la surface des silices est déterminé par mesure d'adsorption de molécules de méthanol qui réagissent avec les sites silanols. La quantification du nombre de silanols permet d'estimer la quantité de fonctions qui peuvent réagir avec un agent de surface. Mais les différents types de silanols n'ont pas la même réactivité. En effet, des études ont montré que les silanols géminés ont une plus grande réactivité vis-à-vis d'un traitement de surface que les isolés [HUN 97].

Une autre information importante est donc la proportion de silanols de chaque type. Les proportions de silanols géminés et de silanols isolés ont été déterminées par Michelin en RMN pour la silice Z1165MP (Tableau 2). Nous n'avons pas les informations concernant la silice Z1115MP. [26].

Tableau II.1 Proportion de silanols géminés et isolés pour la silice Z1165MP) [25].

Type de silanols	Proportion %
Isolés	90
Géminés	10

La quantité d'eau adsorbée en surface des silices est également une information importante. Comme nous l'avons vu, sans eau, il n'y a pas de réaction possible avec un silane. L'eau adsorbée sur les deux micro perles est estimée par Michelin à 6% de la masse de la silice.

Références bibliographiques

- [1] LEBLANC, J. L. «Prog. Polym. Sci »2002, pages 627–687
- [2] ZOU, H. ; WU, S. ; SHEN, J. CHEM.. 2008, pages 3893–3957
- [3] PRIESTLEY, R. D. ; RITTIGSTEIN ,P. ; BROADBELT, L. J. ; FUKAO, K. ; TORKELSON, J. M. J. Phys. : Condens. Matter 2007, pages 20,51
- [4] BERTHELOT, J.M., «Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures» page 98
- [5] MELE, P. ; MARCEAU, S. ; BROWN , D. ; de PUYDT, Y. ; ALBEROLA, N. Polymer 2002, pages 5577–5586
- [06] OKADA , A. ; KAWASUMI, M. ; USUKI , A. ; KOJIMA, Y. ; KURAUCHI, T. ; KAMIGATIO, O. Mater. Res. Soc. Symp. Proc 1990,pages 171, 45
- [07] JOUAULT, N. ; VALLAT, P. ; DALMAS, F. ; SAID, S. ; JESTIN, J. ; BOUE, F. «Macromolecules» 2009, pages 2031–2040.
- [08] RHARBI, Y. ; CABANE, B. ; VACHER , A. ; JOANICOT, M. ; BOUE , F. «Europhysics letters »1999, pages 472–478
- [09] GIANNELIS, E. P. «Advanced Materials »1996, pages 8, 29.
- [10] JOUAULT.N. , «Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation. Analyse de données, Statistiques et Probabilités» [physics.data-an]. Université de Bretagne Sud. Français, 2009.pages 32-39
- [11] BOKOBZA, L. «Polymer» 2007, pages 4907–4920
- [12] GATUMEL.C, «Analyse granulométrique : caractérisation de la taille et de la forme des particules», cours sur les Sciences et la Technologie des poudres, <http://boisierere.enstimac.fr>, consulté en date du 10 novembre 2007pages 336-340.
- [13]ALLEN M.B. ., BEHIE G.A, TRANGENSTEIN J.A., «Multiphase flow in a porous media, lecture note in engineering»Vol.34, Springer, New York, (1988).page 96

- [14] L. GUY, Y. BOMAL, L. LADOUCE-STELANDRE, Ph. COCHET, « Elastomers reinforcement by precipitated silicas, Kautschuk Gummi Kunststoffe », (2005), pages 58, 43-49
- [15] RECSLUSA .S . « Synthèse de matériaux d'architecteur contrôlée à base de silice colloïdale . Thèse doctorat physico-chimie de la matière condensée » : L'Université Bordeaux , 2005, page 49.
- [16] BOSQ.N. « Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques ». Matériaux. Université Nice Sophia Antipolis, 2013. page 158.
- [17] Boschel, D., Janich, M. & Roggendorf, H. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. Journal of Colloid and Interface Science (2003) . page 96.
- [18] TANDJAOUI .A « Solidification dirigée du silicium multi-cristallin pour les applications photovoltaïques : caractérisation in situ et en temps réel par imagerie X synchrotron », Université d'Aix-Marseille. 2009, page 120.
- [19] Disponible sur :
- <https://www.aquaportail.com/definition-1166-amorphe.html>
- [20] RAGUEH DEKA.M « Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales dans les dépôts ». Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III,. Français. 2011 Pages (8-9)
- [21] M.Prassas . J Phalippou , J.Zarzycki , « Monolithicité des gels de silice ». : Journal de physique colloques 1982, page 87
- [21] RAGUEH DEKA.M « Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales dans les dépôts ». Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III,. Français. 2011 Pages (8-9)
- [22] Disponible sur : <https://www.humistore.com/fr/content/14-le-gel-de-silice-quest-ce-que-cest-> (consulter le 23/04/2023).

CHAPITER III :

MATERIAUX ET

METHODES DE

CARACTERISATION

III.1. Matériaux

III.1.1. Polyamide 66

Le Polyamide 66 est un thermoplastique. Utilisé pour des applications techniques telles que les caractérisations pour des perceuses et aspirateurs, des vis plastiques, des pièces d'interrupteurs et de prises électriques. Il est le plus utilisé avec des charges ou des renforts. Il présente un compromis entre les caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques avec toutefois une mauvaise tenue aux acides. Le Polyamide 66 utilisé sous forme de granulés est fournie par la société BASF sous le nom de ULTRAMID (Tableau III.1).

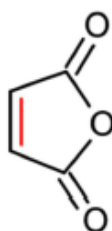
Tableau III.1 : Propriétés physiques du Polyamide 66 [1]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (IF), 230°C/2.16 kg	g/10min.	10.50	ASTM D 1238-826
Masse volumique, M_v	g/cm ³	1.14	ASTM D-792
Masse moléculaire, M_n	g/mol	18000	SPERATI
Taux de cristallinité, χ	%	51.5	DSC
Température de fusion, T_f	°C	261.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	70	ASTM D-638
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	65	ASTM D-638
Déformation au maximale ϵ_y	%	5	ASTM D-638
Déformation à la rupture ϵ_r	%	36	ASTM D-638
Contrainte à la flexion	MPa	90	ASTM D-790
Module de Young, E	MPa	3200	ASTM D-790
Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	6.12	ISO 180
Dureté Shore D		68	ASTM D-2240

III.1.2. Polyamide 66 greffé anhydride maléique

Le peroxyde de dicumyle et l'anhydride maléique sont dispersés et homogénéisés dans un excès d'acétone, la solution obtenue est utilisée pour l'imprégnation des granulés du polymère étudié. L'acétone est ensuite évaporée à 60°C dans une étuve sous vide.

Le greffage est réalisé à l'état fondu dans une extrudeuse monovis, les températures des zones de dosage, d'alimentation et de compression sont: 200, 220 et 230°C respectivement. La vitesse de la vis est de 30 tr/min. Les extrudats obtenus sont soumis à un broyage puis conservés dans des sacs en plastique à l'abri de l'humidité.



Anhydride maléique MAH

III.1.3. La silice

La silice utilisée dans le cadre de cette étude est une silice de pyrohydrolyse amorphe

Commercialisé par «**CERADEL** » sous le nom Silice K8.

Cette silice est le résultat de l'hydrolyse de tétrachlorure de silicium en phase vapeur à 1800°C en présence d'hydrogène et d'oxygène.

Ce procédé donne un produit colloïdal d'un haut niveau de pureté à taille de particules très fine. Le diamètre moyen d'une particule est de 15 nm et la surface spécifique de 180 m²/g. Malgré cela on ne peut rencontrer de particules primaires car elles se regroupent aux différents stades de la production en agrégats formant une structure en chaîne. Ces caractéristiques morphologiques ajoutée à la présence en surface de groupes hydroxy-silanols confèrent au **Silice K8** des propriétés exceptionnelles d'épaississement, de thixotropie des liquides et de renforcement des résines et des caoutchoucs. Grâce à sa surface spécifique élevée et à son inertie chimique, le **Silice K8 apporte** un bon équilibre entre les propriétés physiques et la mise en œuvre.

Du fait que sa fabrication s'effectue avec une matière première très pure, le **Silice K8** atteint un degré de pureté exceptionnelle : sa teneur en SiO_2 est de 99.8 %. Son extrême pureté, son faible taux d'humidité et le fait qu'il soit chimiquement inerte ont ouvert au **Silice K8** des domaines d'applications très vastes. Les principales caractéristiques physicochimiques sont décrites dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice [2]

Propriétés physiques	
Surface spécifique, m^2/g	190 g/m^2
pH (4 % dans H_2O)	3.6 - 4.3
Densité apparente, g/l	40
Perte au feu, %	< 0.2
Humidité, %	< 0.2
Indice de réfraction	1.46
Densité	2.2
Composition chimique (% en poids)	
SiO_2	99.8
Al_2O_3	0.05
Fe_2O_3	0.003
TiO_2	0.005

Traitement de la silice par N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane

Les organosilanes sont des molécules à base de silicium et qui présentent deux types de fonctionnalités – inorganique et organique -. Leur formule générale est illustrée par :



Structure générale des organosilanes

R désigne un ligand organique, comme une chaîne alkyle ou une chaîne courte portant un groupement organofonctionnel, et **X** représente une fonction hydrolysable (chlore, amine, éthoxy, méthacryloxy, époxy...). Ces composés ont l'avantage de pouvoir se lier par plusieurs mécanismes. Les forces électrocinétiques peuvent permettre une attraction ou une répulsion à grande distance, tandis qu'à une échelle de distance inférieure, les silanols permettent d'établir des forces de Van Der Waals, des liaisons hydrogène et covalentes. En combinant toutes ces possibilités en une seule molécule les organosilanes sont particulièrement adaptés à la modification de la surface de la silice. Les organosilanes sont produits via le procédé sol-gel pour lesquelles les groupes organiques covalents sont insérés au sein d'un réseau inorganique. Ces derniers sont obtenus à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation.

De très nombreux paramètres interviennent sur l'efficacité du greffage citons entre autre (nature de la surface, fonctionnalité, température, temps, concentration, solvant, pH, catalyseur et le traitement thermique du solide modifié).

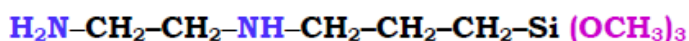
Parmi les plus pertinents on cite la fonctionnalité des organosilanes. Ce terme désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. De ce fait on distingue les silanes mono, bis et trifonctionnels.

L'avantage des silanes monofonctionnels est qu'ils se greffent après hydrolyse, sous forme de monocouche et que s'ils se dimérisent en solution ne contribuent plus au greffage. Mais leur réactivité est faible et ne permet pas d'obtenir des couches denses.

Les silanes bi et trifonctionnels sont plus réactifs, mais par contre ils peuvent éventuellement se polycondenser en solution avant le greffage. Ce qui peut générer la formation de multicouches où l'accessibilité aux fonctions réactives devient limité. Ce phénomène de

polycondensation est considérablement réduit lorsque l'on travaille dans un milieu mixte eau-solvant organique.

L'organosilane utilisé dans le cadre de cette étude est l' **N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane** noté Dow Corning Z-6020 fourni par Witco Corporation (USA), sa formule chimique est donnée par :



Les caractéristiques physiques types sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Les caractéristiques physiques types du Dow Corning Z-6020 [3]

Paramètre	Unités	Valeur
Aspect	-	Liquide transparent
Densité à 25°C/25°C	-	0.95
Indice de réfraction, nD 25°C	-	1.42
Teneur en matières actives	% en poids	85
Couleur	-	Claire
Viscosité	mm ² /s	5.4
Point éclair-coupe fermée	°C	96
Point d'ébullition à 760 mm Hg	°C	220

Modification chimique de la surface de la silice

Les applications de la silice sont basées sur ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques spécifiques par modification chimique de sa surface.

Les principaux groupements présents en surface de la silice sont les siloxanes et les silanols. Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en présence d'eau, ils peuvent s'hydrolyser pour former des groupements silanols. Ces derniers peuvent se présenter sous plusieurs configurations (isolés, géminés ou associés).

Quelle que soit la configuration des silanols, ces groupements ont tendance à se lier entre eux par liaison hydrogène si les distances qui les séparent le permettent. Cette forte réactivité surfacique présente un handicap lors de la dispersion des charges et par conséquent au niveau du renforcement des polymères. Pour palier, ce problème, il est nécessaire de traiter la silice pour diminuer les interactions charge-charge et augmenter l'affinité charge-polymère. Néanmoins, dans le but de réduire le caractère hydrophile de la silice et faciliter sa dispersion dans la matrice, une modification au moyen d'un organosilane est alors nécessaire. La méthode la plus courante pour le greffage de la silice par un organosilane est le greffage en milieux aqueux (eau ou hydroalcoolique) et la modification en milieu organique.

Mais aussi et dans le but de répondre aux exigences toujours plus sévères des industriels concernant la restriction sur l'utilisation de solvants organiques, le greffage a évolué d'un milieu mixte vers un milieu purement aqueux.

La modification chimique en milieux aqueux se déroule en trois étapes : i/ les silanes sont d'abord hydrolysés, les silanols ainsi créés peuvent interagir entre espèces hydrolysées. ii/ On assiste alors à la condensation de ces groupements pour former une liaison siloxane. iii/ Ensuite les molécules condensées vont s'ancrer sur la surface du minéral par réaction des fonctions silanols des silanes avec celles de la surface.

La **Figure III.1** donne l'organigramme d'imprégnation de la silice avec le Silquest A-1100.

Un bain d'imprégnation a été préparé avec une concentration pondérale égale à 2 % en poids par rapport au poids total de la charge. La suspension est agitée 4 heures à température ambiante durant lesquelles le silane est susceptible de s'adsorber à la surface, mais aussi dans le but de désagréger et homogénéiser la masse.

La suspension ainsi obtenue est transférée dans des godets de centrifugation et est centrifugée à 3000 tr/min. pendant 25 minutes. Le surnageant est évacué et le précipité est additionné de 150 ml d'eau distillée et centrifugé dans les mêmes conditions que l'opération précédente.

La silice issue de la troisième opération de lavage est une fois de plus rincée par addition dans le verre fritté d'une quantité d'eau distillée chauffée préalablement à 60°C. La masse récupérée par filtration est séchée dans une étuve sous vide à 105°C pendant 24 heures afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane sur la surface minérale et d'évacuer l'eau et/ou les traces de méthanol issus de la réaction de condensation.

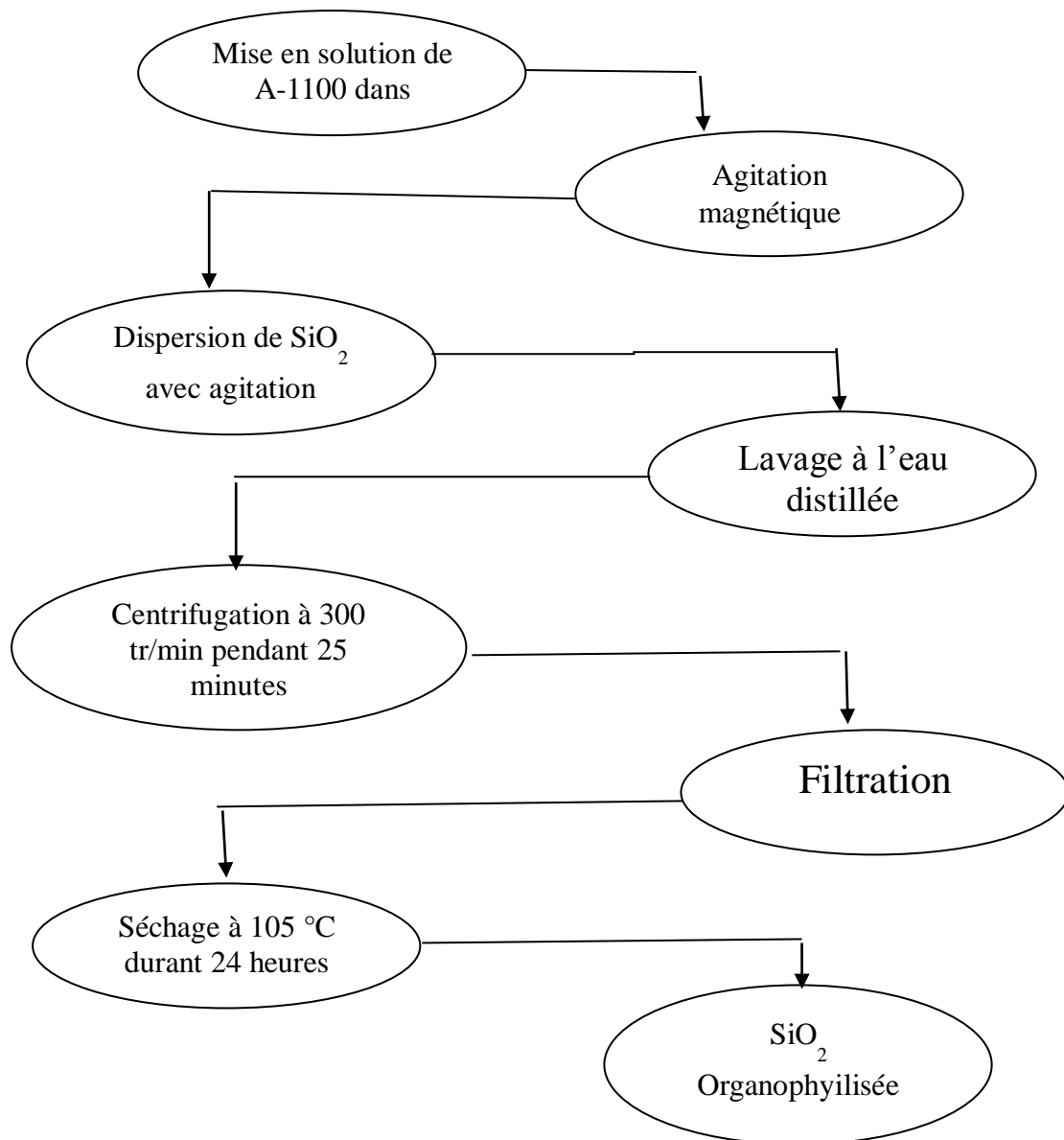


Figure III.1: Organigramme de traitement de SiO₂ par A-1100

III.2.Mélanges étudiés

Pour la préparation des mélanges PA66/PA66-g-MAH/SiO₂ le taux de charge varie de 5,10 et 15%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne de type : PLASTOGRAPH BRABENDER, **Figure III.2**. La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 230°C, 50 tours/min et 10 minutes, respectivement.

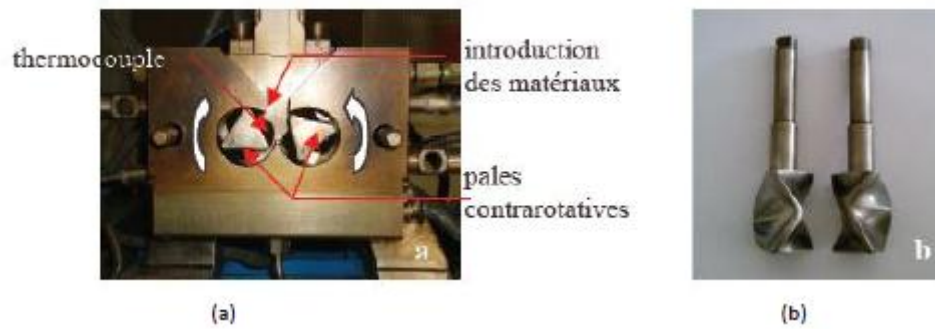


Figure III.2 : Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives [5].

Tableau III.4 : Différentes formulations

Composites	PA66(%)	PA66-g-MAH(%)	SiO ₂ (%)
PA66	100	-	-
PA66-g-MAH	-	10	-
PA66/PA66-g-MAH	90	10	-
PA66/PA66-g-MAH/ 5%SiO₂	85	10	5
PA66/PA66-g-MAH/ 10%SiO₂	80	10	10
PA66/PA66-g-MAH/ 15%SiO₂	75	10	15

Les mélanges sont retirés et refroidis à l'air libre, puis broyés dans un broyeur de type Controlab pour être désignés aux différentes caractérisations (mécaniques, IRTF et Morphologiques). **Figure III.3** montre l'organigramme générale d'élaboration des composites.

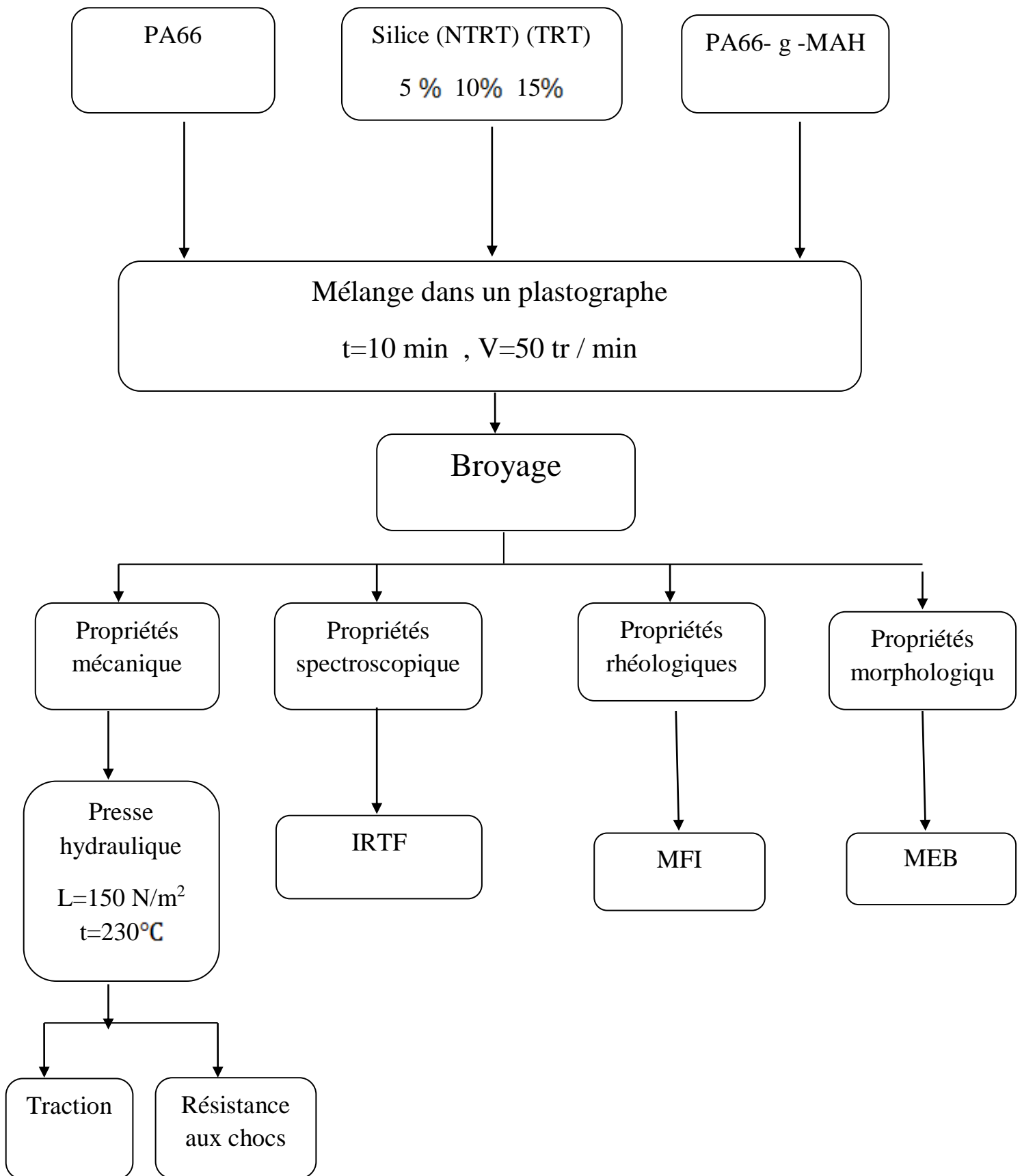


Figure III.3 : Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges.

III.3.Caractérisation des composites

III.3.1. Propriétés spectroscopique IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

L'absorption infrarouge est une technique incontournable de la caractérisation qualitative de la chimie des silices permettant de mettre en évidence les réactions possibles entre les hydroxyles superficiels et l'agent de couplage [4].

Le matériau exposé à un rayonnement infrarouge présente des bandes d'absorption dont les nombres d'ondes sont caractéristiques de la nature et de la fréquence de vibration ou de rotation des liaisons chimiques dont elles sont le siège.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « SHIMATZU » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) est stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres. La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm^{-1} . Le dépôt de l'agent de couplage sur la silice est analysé en transmission à partir des pastilles silice/KBr. La technique consiste à mélanger l'échantillon avec le bromure de potassium anhydre grade spectroscopique et les pastiller dans un moule sous une pression d'environ 6 tonnes/cm^2 . Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges après 25 accumulations au minimum.

La spectroscopie IRTF a été également utilisée pour doser les polymères greffés. Dans ce cas l'analyse est basée sur l'exploitation des bandes caractéristiques des groupes carbonyles de l'anhydride maléique. Les spectres sont réalisés sur des films de polymères purs et greffés de quelques dizaines de microns d'épaisseur obtenus par compression sur une presse manuelle à 230°C et sous une pression de 180 Kg/cm^2 .

III.3.2.Propriétés mécaniques

III.3.2.1.Essais de chocs

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé ou non sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

Les essais ont été réalisés à température ambiante l'aide d'un appareil type CEAT modèle 6546 et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

L'éprouvette, préparée selon les spécifications de la norme ASTM D 256-73, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité **Figure III.4**.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 2 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7 J.

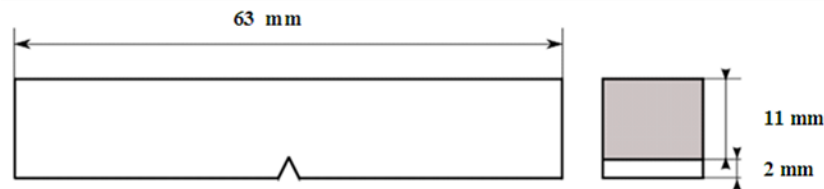


Figure III.4: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs

La résilience a_N sur barreau lisse a pour valeur :

$$a_K = \frac{A_N}{b \cdot h}$$

Où A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en joule.

b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées au centre de celle-ci, en cm.

III.3.2.2. Essai de traction

Le test de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Cet essai consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement.

L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante (**Figure III.5**) :

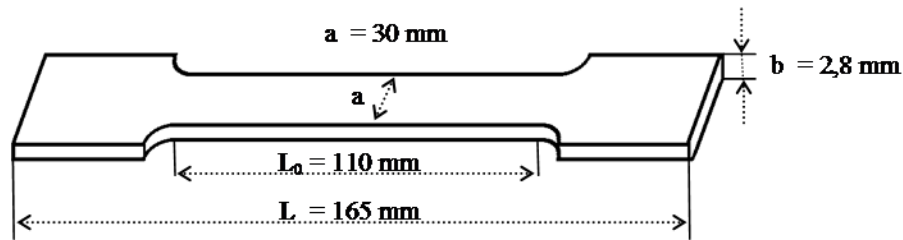


Figure III.5 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction

L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est l_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 , ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande à laquelle est fixée l'autre extrémité de l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

i. La contrainte

$$\sigma (Pa) = \frac{F (N)}{S_0 (m^2)}$$

ii. La déformation

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (IV.2)$$

iii. Le module d'Young

$$E (MPa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (IV.3)$$

E : pente de la courbe contrainte/élongation en pascal (Pa) ;

F : charge maximale appliquée en Newton (N) ;

Δl : allongement de l'éprouvette en mètre (m) ;

l_0 : longueur de l'éprouvette en mètre (m).

Les propriétés mécaniques en traction ont été menées sur une machine d'essais mécaniques MTC 550. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons est de 20 mm/min). Les essais ont été effectués dans des conditions normales de température et de pression.

III.3.3 Propriétés rhéologiques

Indice de fluidité (IF)

L'indice de fluidité "IF" (Ang: Melt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir **Figure III.6**.

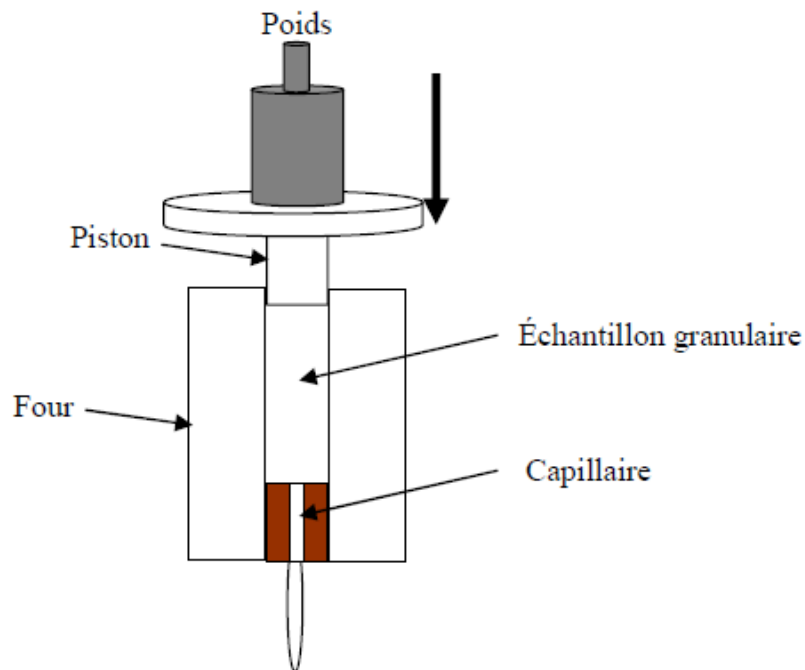


Figure III.6 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité [5]

La formule utilisée pour le calcul d'IF est ci-après détaillée :

$$\text{IF (g/10 minute)} = W_m \times 600/t \text{ (sec)}$$

Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures). Dès les résultats sont rapportées en grammes d'extrudât par 10 minutes ou de décagrammes par minute. Par exemple le polypropylène exige une température de 230°C et une charge de 2,16 kilogrammes.

III.3.4. Propriétés morphologiques :

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nanocomposites et ainsi de connaître leurs états de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fournit un faisceau monochromatique. Parallèle à l'axe optique. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau, et cette partie est directement proportionnelle à la densité atomique du matériau. La caractérisation morphologique des échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée sur les facettes de fracture obtenue à basse température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de voir la dispersion de la charge et de l'élastomère dans les

Matrices polypropylène et polyéthylène sur un microscope électronique marque

QUANTA 200.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique du polyéthylène basse densité fournie par l'Entreprise BASF, «UE», 2022.
- [2] Fiche technique de silice fournie par CERADEL, (Chine), 2021.
- [3] Fiche technique de N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane fournie par Witco Corporation (USA), 2022.
- [4] SCHLICKMANN K., and HOWARTH J., « Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application». Journal Materials Research, 2019, 22, 1598-1600
- [5] BAHLOULI S., Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de Systèmes Nanocomposites à base de Polyoléfine/Polyamide66/Charge, cas du système: PP/PA66/CaCO₃, Thèse de Doctorat-Université Ferhet ABBES, 2021, 102.

CHAPITRE IV :

Résultats et Discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Infra rouge à transformé de fourrier

IV.1.1. Spectre IRTF du Polyamide 66

La **Figure IV.1** montre le spectre IRTF du polyamide 66, une bande à 3300 cm^{-1} due à la vibration de fonction N-H, à 2900 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la fonction C-H, de l'amide I à 1650 cm^{-1} et une bande à 1200 cm^{-1} de la vibration de la fonction carbonyle C=O.

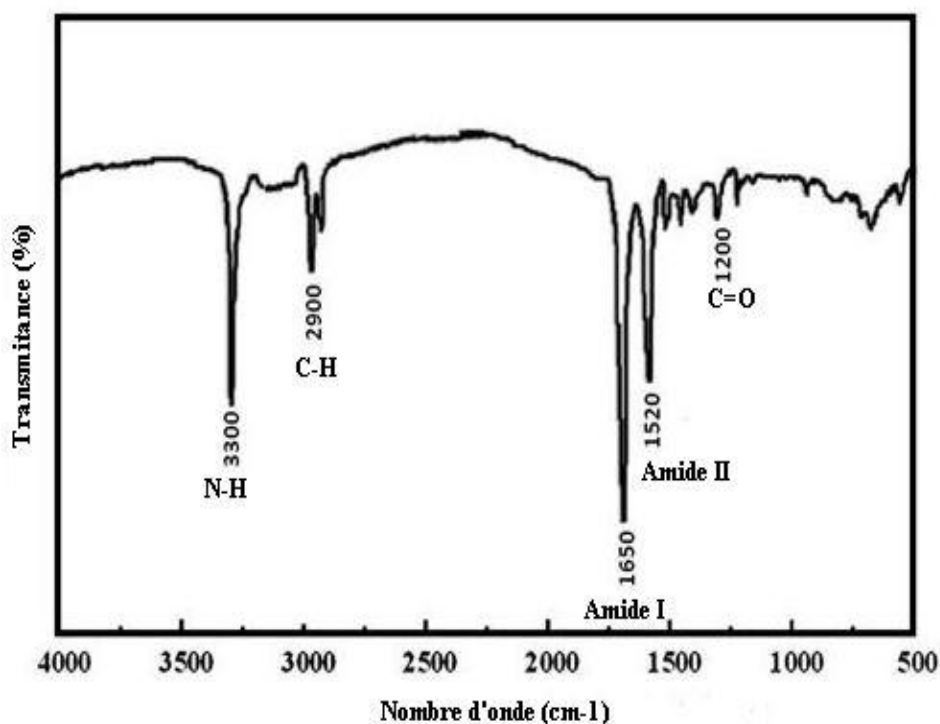


Figure IV.1 : Spectre IRTF du polyamide 66.

IV.2. Spectre IRTF de la silice SiO₂ brute et modifiée avec l'agent de couplage (Silquest A-1100)

Dans la **Figure IV.2** sont présentés les spectres d'absorption du Silquest A-1100 et de la silice modifiée par le Silquest A-1100. L'analyse du spectre infrarouge **Figure IV.2 (b)** de la silice non modifiée a permis de mettre en évidence les bandes correspondant aux groupements de surface.

La bande d'absorption comprise entre 3750 et 3000 cm^{-1} ainsi que la bande observée vers 1652 cm^{-1} sont dues aux groupements hydroxyle de surface. Parmi eux, les silanols libres (isolés et géminés) ainsi que les silanols vicinaux et l'eau physisorbée, ce qui confirme la forte adsorption de l'eau par la silice non modifiée (caractère hydrophile). La bande large

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

comprise entre 1500 et 1000 cm^{-1} centrée vers 1104 cm^{-1} est attribuée aux liaisons **Si-O-Si** du volume de la silice qui n'est donc peu modifiée lors du greffage de surface de la silice.

Lorsque la silice est modifiée par réaction avec le Silquest A-174, on constate une diminution de la bande d'absorption des **O-H** et l'apparition de trois bandes vers 2957, 2896 et 2849 cm^{-1} caractéristiques des liaisons **C-H** des groupements méthyles et méthylènes présents dans la structure de l'agent de couplage.

Le spectre IRTF **V.2 (c)** de la silice greffée montre également la présence de la bande caractéristique de la liaison **C=C** vers 1638 cm^{-1} et qui se confond avec la bande de déformation **O-H** de la silice mentionnée précédemment. Le déplacement de la bande caractéristique de la liaison **C=O** vers 1720 cm^{-1} peut être attribué à l'existence de liaisons hydrogène entre les **O-H** de surface de la silice et les groupements carbonyles.

Enfin, d'autres bandes ont été observées entre 1560 et 1298 cm^{-1} et qui sont expliquées comme suit : 1322-1298 cm^{-1} correspond aux groupements **-C-CO-C** ; vers 1406 cm^{-1} correspond au groupement **C=C** et vers 1456 cm^{-1} à la déformation = **CH**. Ces bandes confirment ainsi la présence **du Silquest A-1100** sur la silice.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence par IRTF l'efficacité du traitement de greffage de la silice, en montrant dans le spectre de la silice greffée par le Silquest A-174 les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans l'agent de couplage pur. De plus, le déplacement de la bande caractéristique de la fonction carbonyle vers 1720 cm^{-1} peut être lié à la formation d'une liaison hydrogène entre **C=O** et **O-H** de la surface de la silice.

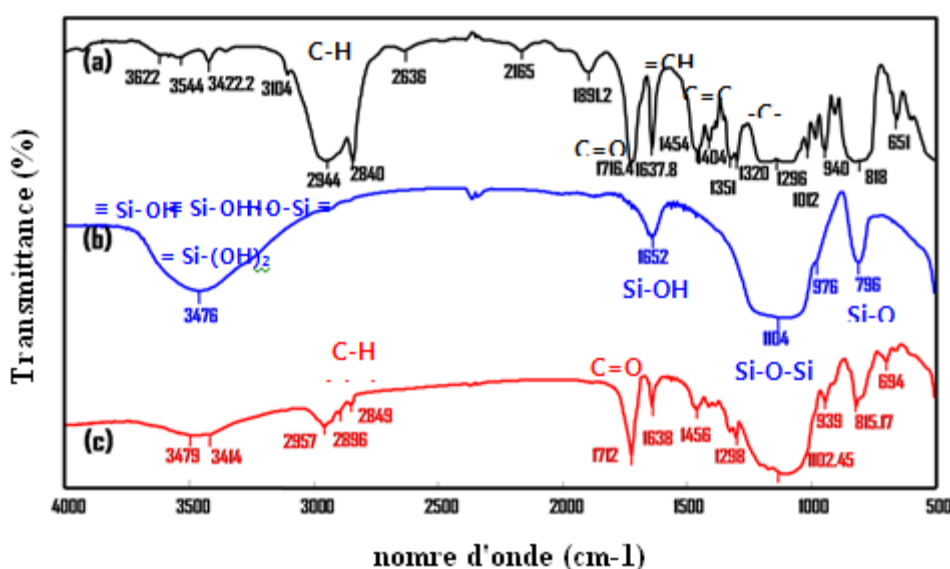


Figure IV.2 : Spectres infrarouge (a) Silquest A-1100 pur, (b) Silice non modifiée et (c) Silice modifiée

IV.3. Spectre IRTF du PA66-g-MAH/Silquest A-1100

La Figure IV.3 illustre les spectres IRTF du mélange PA66-g-MAH/A-1100 après 10, 15 et 20 minutes de malaxage en comparaison avec ceux du polyamide et de l'agent de couplage pur. Après 10 minutes de réaction le spectre montre deux bandes d'absorption à 1750 cm^{-1} et vers 1720 cm^{-1} . La première bande est assignée à l'absorption du groupement carbonyle de la fonction ester et la seconde est attribuée au groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique. Ceci signifie que l'agent de couplage réagit avec le diacide résultant de l'hydrolyse de l'anhydride maléique pour donner le produit de la réaction (1). Un temps de réaction prolongé confirme une fois de plus la réaction proposée notamment par la bande d'absorption située vers 1750 cm^{-1} .

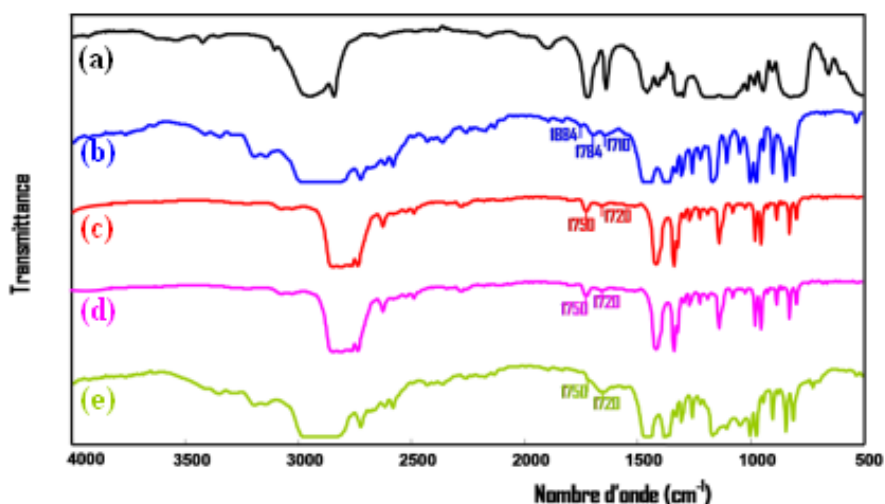
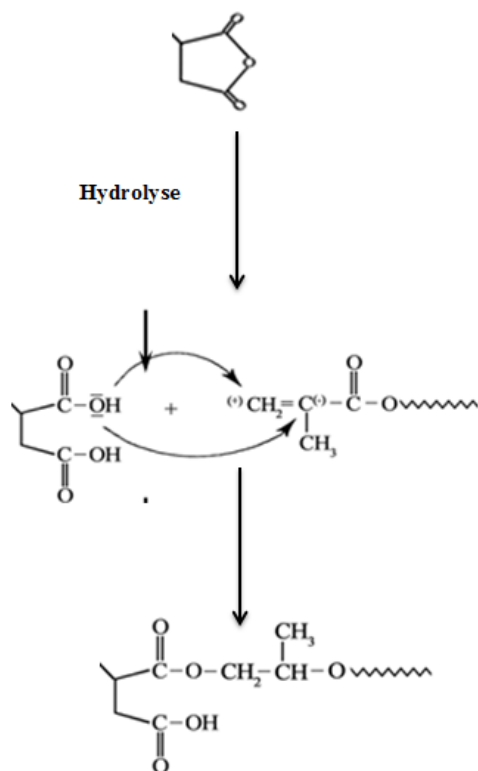


Figure IV.3: Spectres infrarouge du mélange PA66-g-MAH/Silquest A-1100 (a) Silquest A-1100 (b) PA66-g-MAH (c) PA66-g-MAH/Silquest A-1110 malaxage pendant 10 min, (d) 15 min. et (e) 20 min

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION



Réaction entre le groupement MAH et Silquest A-1100 [1]

IV.4. Étude des propriétés mécaniques

IV.4.1. Propriétés en traction

Les propriétés d'un nanocomposites dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des constituants primaires : renfort et matrice. Mais le comportement résultant du matériau ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la performance du nanocomposites : le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre la particule et la matrice.

En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère et à renfort particuliers dépend fortement de la liaison charge/matrice qui s'établit entre les constituants lors de l'élaboration du matériau. Cette liaison est constituée d'une ou plusieurs interphases et interfaces.

C'est dans cette zone que s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers le renfort (ou vice versa) et elle est également le siège de concentration de contraintes résiduelles lors de la préparation du nanocomposite. Pour que le transfert de charge ait lieu, un certain contact ou adhérence à l'interface entre les constituants est nécessaire. Comme caractéristiques de cette adhérence on cite entre autre : la contrainte de décohesion, la

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

microstructure, l'énergie d'adhésion et d'autres grandeurs physico-chimiques. Suivant ces caractéristiques, le comportement du nanocomposite est déterminé.

Parmi les différentes contraintes mécaniques agissant isolément ou en association auxquelles un matériau peut être soumis, l'attention porte souvent sur la traction, du fait que cet essai est applicable à tous types de matériaux souples ou rigides.

Le diagramme de traction est probablement celui dont l'interprétation est la plus simple et la plus caractéristique. Elle l'est particulièrement dans l'état rigide (cas des nanocomposites) puisque la courbe contrainte-déformation est une droite, l'aire du triangle représente l'énergie de rupture statique.

Cependant, même dans le domaine plastique, le diagramme de traction peut sembler fondamental, car il traduit mieux que dans le domaine rigide les différentes propriétés du matériau : élasticité, viscoélasticité, plasticité.

Dans un nanocomposite sollicité, le comportement à la rupture peut être imaginé comme étant constitué des séquences suivantes : d'abord, la matrice subit la déformation ; la composite possède donc un comportement linéaire élastique jusqu'à l'apparition d'une première fissure. Cette fissure se propage et s'approche de la particule, ensuite on peut distinguer les cas suivants :

- 1. Cas d'une interface très forte :** si l'adhérence entre particule et matrice est très forte, la fissure continue sa propagation comme si elle n'avait rencontré aucun obstacle. Cela entraîne aussi des concentrations de contraintes autour des particules voisines et provoque la rupture catastrophique du matériau. Le comportement du nanocomposite est celui d'un matériau fragile et les particules n'exercent aucun effet de renforcement.
- 2. Cas d'une interface très faible :** si l'interface est trop faible, la fissure est bien déviée à l'interface, mais la décohésion des particules s'étend sur une très grande distance sur laquelle la matrice n'intervient donc plus. Là également, la résistance du matériau est très faible.
- 3. Cas d'une interface relativement faible et assez forte :** Si l'adhérence entre particule et matrice est relativement faible, la fissure au contact de la particule se dévie dans un plan perpendiculaire en provoquant un décollement de la particule au niveau de l'interface. La fissure continue à se propager en répétant le même scénario avec les autres particules jusqu'à ce qu'elle traverse tout l'échantillon. Si la fraction volumique des particules V_f est suffisamment élevée et l'interface est assez forte, il peut s'opérer un transfert de charge matrice-particules permettant à ces dernières de supporter la surcharge due à la fissuration.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

La distribution de contraintes dans un polymère chargé a été abordée par plusieurs auteurs [2], les résultats montrent qu'en chargement uniaxial, le maximum de contraintes principales prend place au sein du polymère, juste au-dessus du pôle de la particule. Le calcul pour différents taux de renforts montre que l'intensité de la concentration de contrainte maximale augmente avec la fraction volumique (ce qui peut être lié aux interactions croissantes des champs de contraintes autour d'une particule avec ceux de ses voisines).

Les propriétés ultimes en traction exprimées par la contrainte et la déformation à la rupture et au seuil d'écoulement ainsi que le module de Young ont été relevées pour approcher au mieux l'effet de l'incorporation de la charge et en conséquence de restriction de matière organique sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'un autre côté, de dégager l'influence de la modification chimique de la charge avec les agents de couplage sur les propriétés des régions interfaciales.

Il est bien établi que le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés. Au-delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation, non réversibles instantanément : une partie de la réponse mesurée est de nature élastique, le reste est défini comme plastique.

L'ajout d'une phase minérale au polymère de nature organique introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire : la décohésion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de cette zone.

Les évolutions observées du comportement en essai de traction en fonction du taux de charge reflètent sans aucun doute la perte progressive du caractère ductile de la phase organique. L'augmentation des contraintes subies par les matériaux chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice polymère sans manifestation d'une déformation considérable. Il se produit que des microcavités apparaissent et se développent conduisant à la formation des défauts de taille macroscopique menant ainsi à la rupture catastrophique du matériau.

La présence de l'agent comptabilisant PA66-g-MAH a comme rôle de lier les phases en présence, une part il est miscible avec la matrice PA66 et d'autre part fait réagir avec l'agent de traitement de la silice.

Globalement, l'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de comptabilisant résulte d'une adhésion plus importante à l'interface entre les différentes phases. L'interface serait le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du comptabilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

l'état fondu pour interdiffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique.

Sans vouloir nier l'intérêt des valeurs regroupées dans les **Tableaux IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5** et **IV.6** il est jugé plus facile d'observer sur les **Figures IV.4, IV.5, IV.6, IV.7, IV.8** et **IV.9**. Les évolutions de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Les graphes récapitulatifs représentent les effets combinés du taux de charge, du traitement et de la comptabilisation des mélanges.

Tableau IV.1 : Valeurs de la contrainte au seuil de l'écoulement des différents matériaux.

Matériaux	Contrainte au seuil de l'écoulement σ (MPa)
PA66	70
PA66-g-MAH	28
PA66/PA66-g-MAH	78

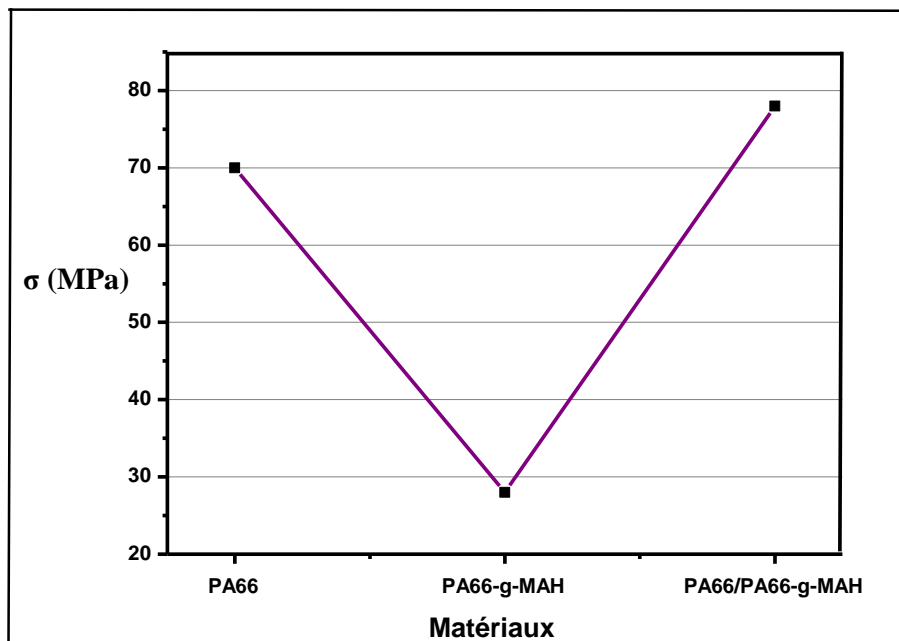


Figure IV.4 : La variation de la contrainte au seuil d'écoulement de différents matériaux.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.2 : Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement de différents matériaux à charge brute.

Matériaux	Contrainte au seuil de l'écoulement σ (MPa)
PA66/PA66-g-MAH	78
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO_2	80
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO_2	87
PA66/PA66-g-MAH/15 % SiO_2	90

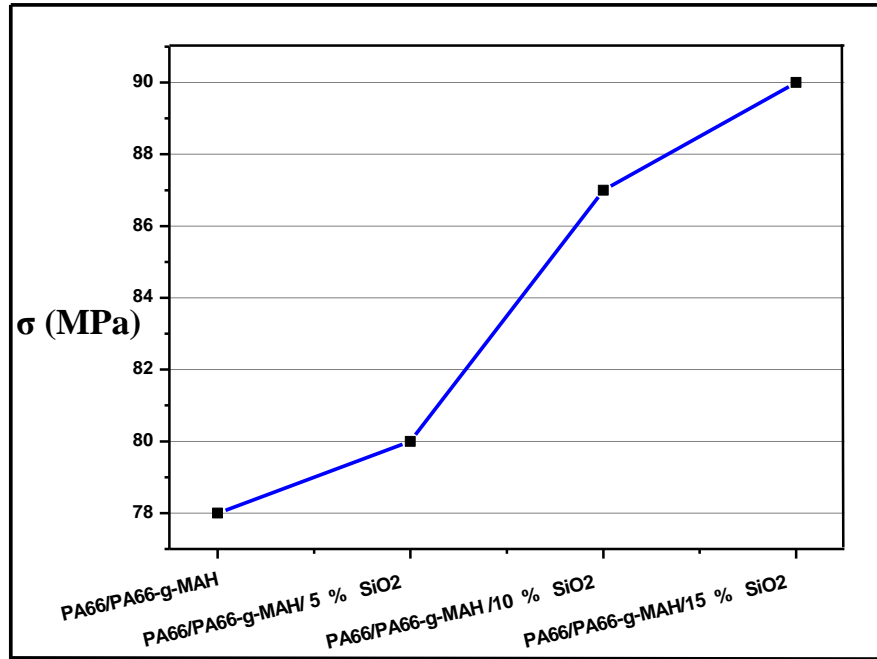


Figure IV.5 : La variation de la contrainte au seuil d'écoulement des matériaux à charge brute.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.3 : Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement de différents matériaux à charge modifiée.

Matériaux	Contrainte au seuil de l'écoulement σ (MPa)
PA66/PA66-g-MAH	78
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO ₂	82
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO ₂	90
PA66/PA66-g-MAH/ 15 % SiO ₂	98

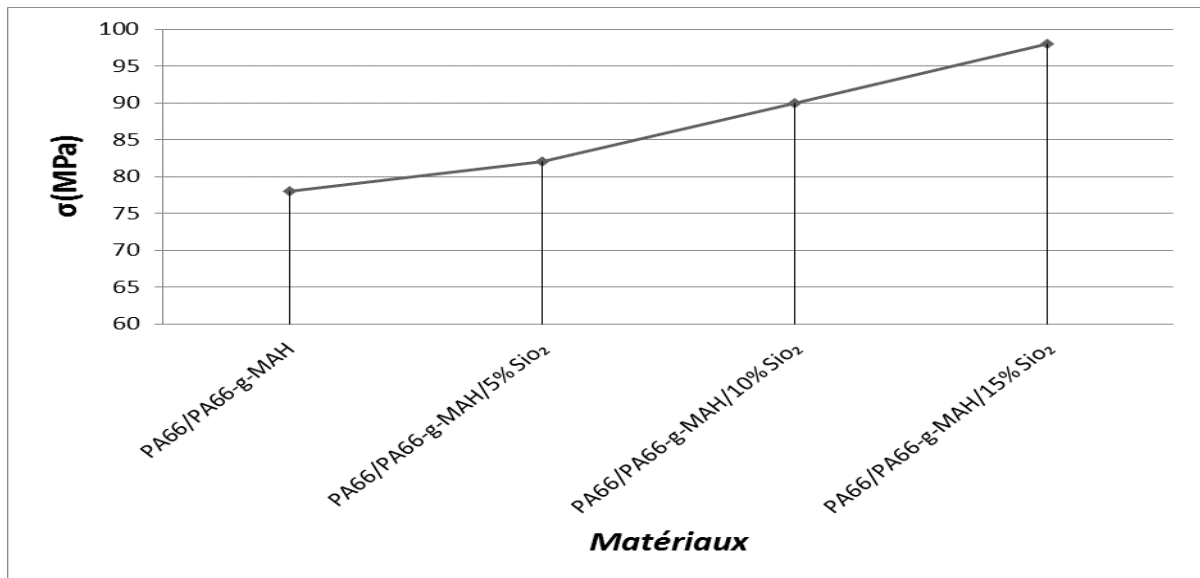


Figure IV.6 : La variation de la contrainte au seuil d'écoulement des matériaux à charge modifiée.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.4 : Valeurs de l'allongement à la rupture de différents matériaux.

Matériaux	Allongement à la rupture $\epsilon_r(\%)$
PA66	36
PA66-g-MAH	20
PA66/PA66-g-MAH	29

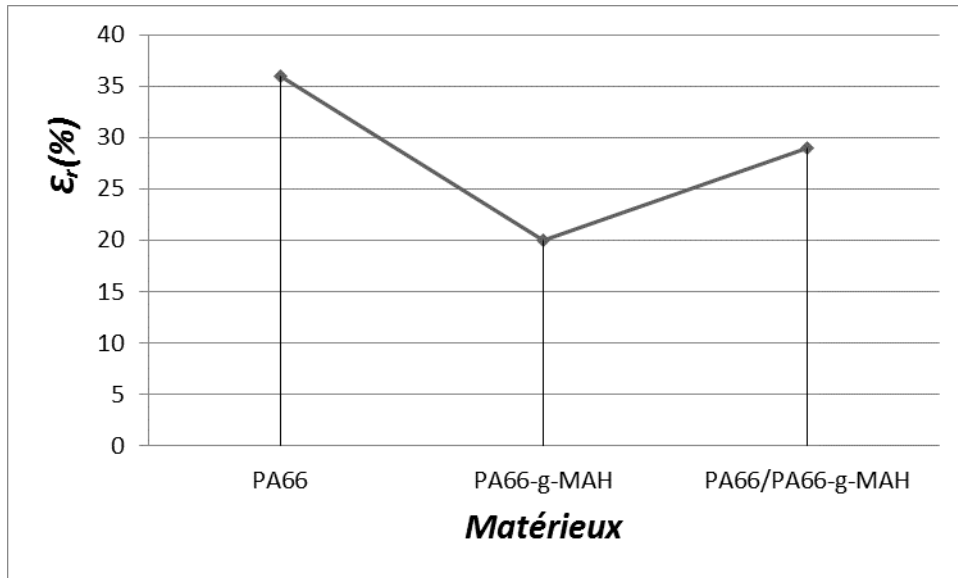


Figure IV.7 : La variation de l'allongement à la rupture de différents matériaux.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.5 : Valeurs de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge brute.

Matériaux	Allongement à la rupture ϵ_r (%)
PA66/PA66-g-MAH	29
PA66/PA66-g-MAH 5 % SiO_2	27
PA66/PA66-g-MAH/ 10% SiO_2	22
PA66/PA66-g-MAH 15% SiO_2	20

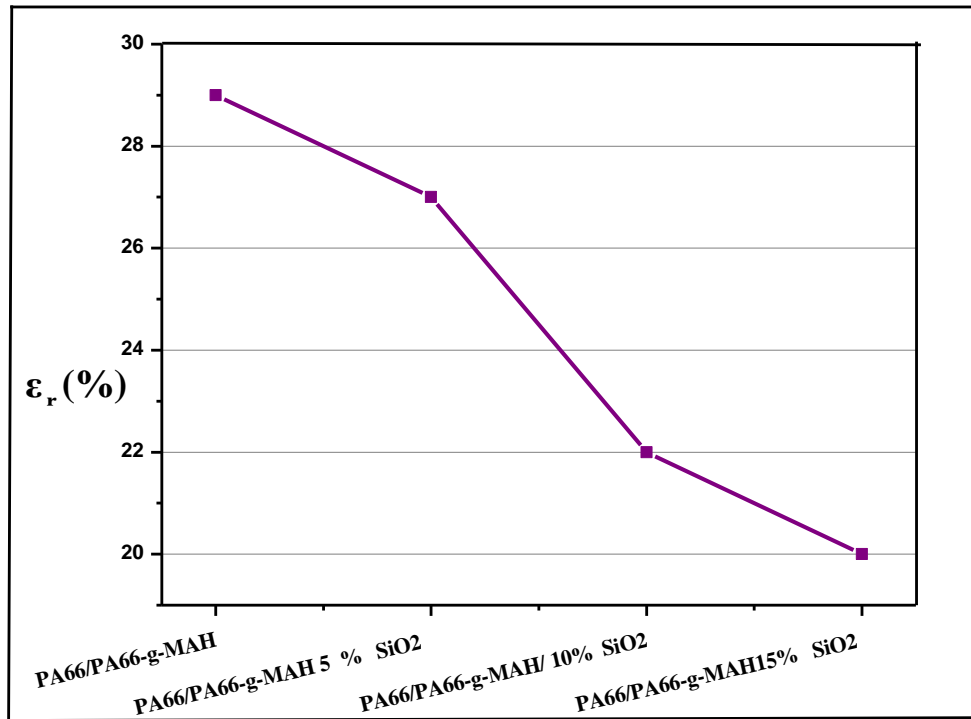


Figure IV.8 : La variation de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge brute.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.6 : Valeurs de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge modifiée.

Matériaux	Allongement à la rupture $\varepsilon_r(\%)$
PA66/PA66-g-MAH	29
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO_2	25
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO_2	20
PA66/PA66-g-MAH / 15 % SiO_2	17.50

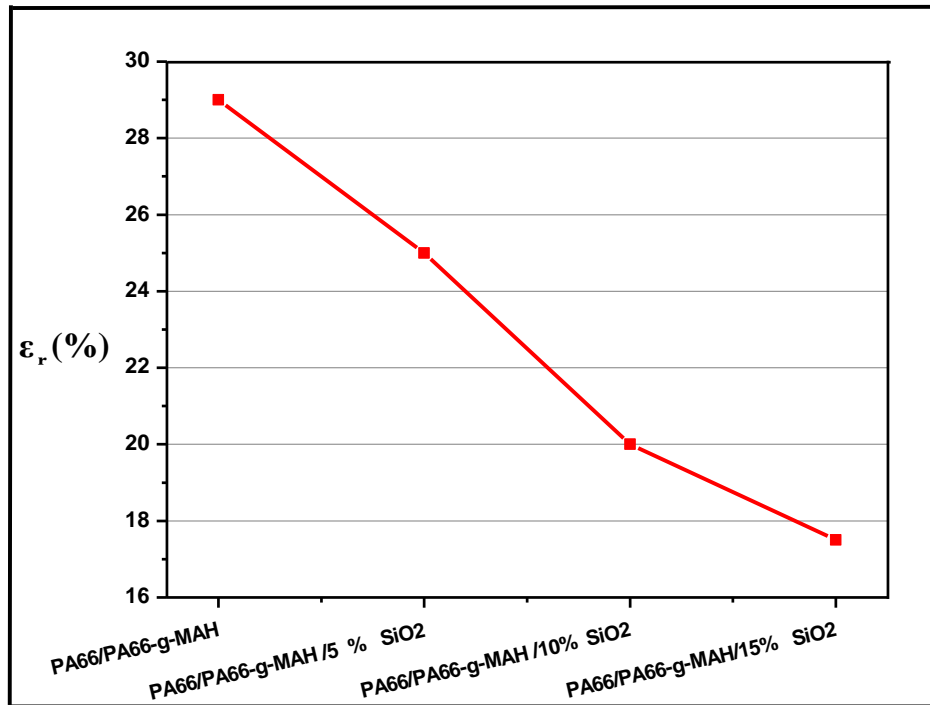


Figure IV.9 : La variation de l'allongement à la rupture de différents matériaux à charge modifiée

Il est remarqué que les propriétés au seuil d'écoulement et à la rupture dépendent tout autant de la qualité d'interface, c'est-à-dire du degré d'interaction entre la charge et la matrice que du degré de dispersion des particules de silice. En effet, la chute la plus importante de l'allongement concerne les mélanges à charge modifiée. Il est également observé une diminution de la déformation avec le taux de renfort. C'est ce qu'on peut associer à une rigidification de la zone interfaciale.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Plusieurs auteurs [3] ont établi un taux maximal, au-delà duquel, le mode de rupture change. D'après eux, le paramètre majeur est la capacité de consolidation de la matrice. Leurs études montrent une analyse de faciès de rupture sur des polymères à taux de renfort croissant.

Les échantillons présentant une rupture ductile se manifestent par une surface tourmentée, accompagnée d'un blanchiment (qui n'est le cas du polymère vierge). Les résultats trouvés confirment la formation de cavités tout autour des particules de renfort qui peuvent coalescer dans le sens latéral ou longitudinal, jusqu'à la formation d'un défaut de taille critique.

Dans le cas de la rupture fragile, les faciès de rupture se distinguent par une surface non uniforme avec un domaine plus ou moins lisse où l'on observe aucune décohésion.

Pour notre cas précis, la présence simultanée des phases minérales et du compatibilisant dans le polyamide introduit dans l'ensemble du système un mécanisme supplémentaire de décohésion au niveau de l'interface avec une possible cavitation autour des particules.

L'effet de renforcement obtenu avec l'incorporation de la charge peut traduire une répartition des contraintes appliquées entre les particules minérales et la matrice polymère. Dans le cas des matériaux renforcés avec la silice organophilisée l'amélioration enregistrée peut mettre en évidence une meilleure distribution des contraintes due certainement à une amélioration de la dispersion mais également de l'adhésion entre les différentes phases en présence.

La présence de la charge au sein du mélange conduit à une diminution du caractère ductile du polymère. L'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé se traduit localement par une décohésion des particules à partir de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation, des microcavités apparaissent et se réunissent pour former des défauts de tailles macroscopiques conduisant ainsi à la rupture du matériau. [4]

L'effet de la présence de la charge et son traitement ainsi que la compatibilisation sur le module des mélanges à base de PA66 est montré sur les **Figures IV.10, IV.11 et IV.12.**

Tableau IV.7 : Valeurs de Module de Young de différents matériaux.

Matériaux	Module de Young E(MPa)
PA66	3200
PA66-g-MAH	1800
PA66/PA66-g-MAH	2600

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

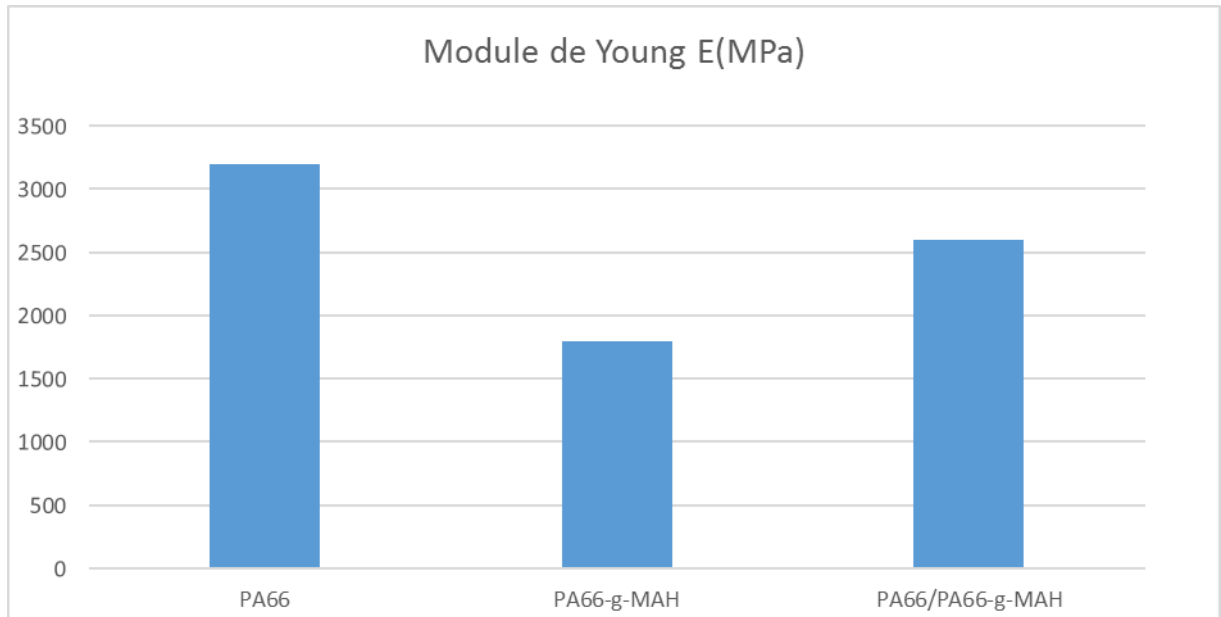


Figure IV.10 : La variation de Module de Young de différents matériaux.

Tableau IV.8 : Valeurs de Module de Young de différents matériaux à charge Brute.

Matériaux	Module de Young E (MPa)
PA66/PA66-g-MAH	2600
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO ₂	2620
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO ₂	2690
PA66/PA66-g-MAH / 15 % SiO ₂	2740

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

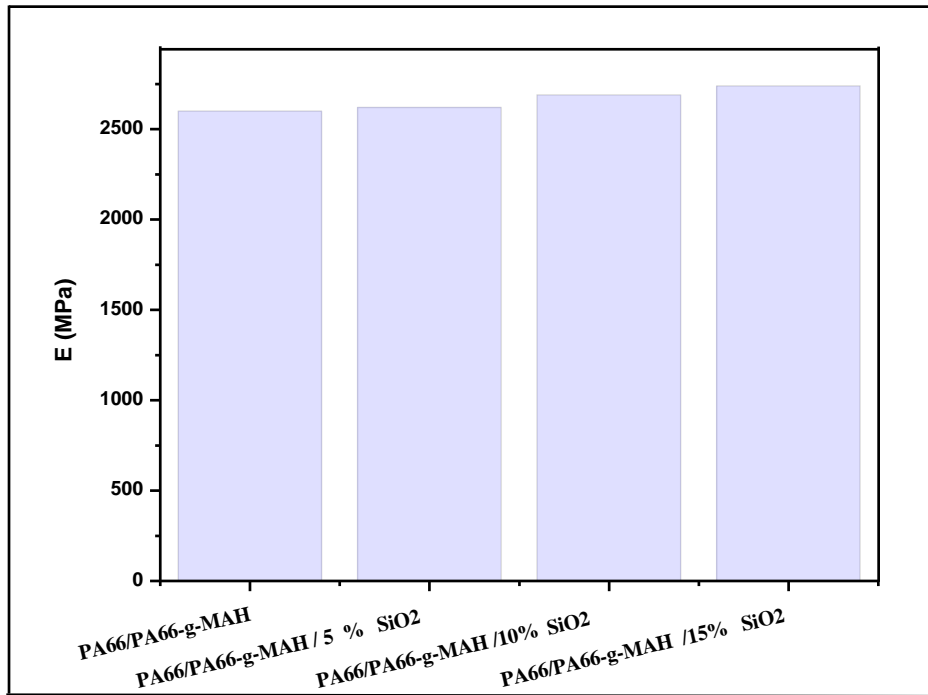


Figure IV.11 : Variation de Module de Young de différents matériaux à charge Brute.

Tableau IV.9 : Valeurs de Module de Young de différents matériaux à charge modifiée.

Matériaux	Module de Young E(MPa)
PA66/PA66-g-MAH	2600
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO ₂	2685
PA66/PA66-g-MAH /10% SiO ₂	2735
PA66/PA66-g-MAH / 15% SiO ₂	2827

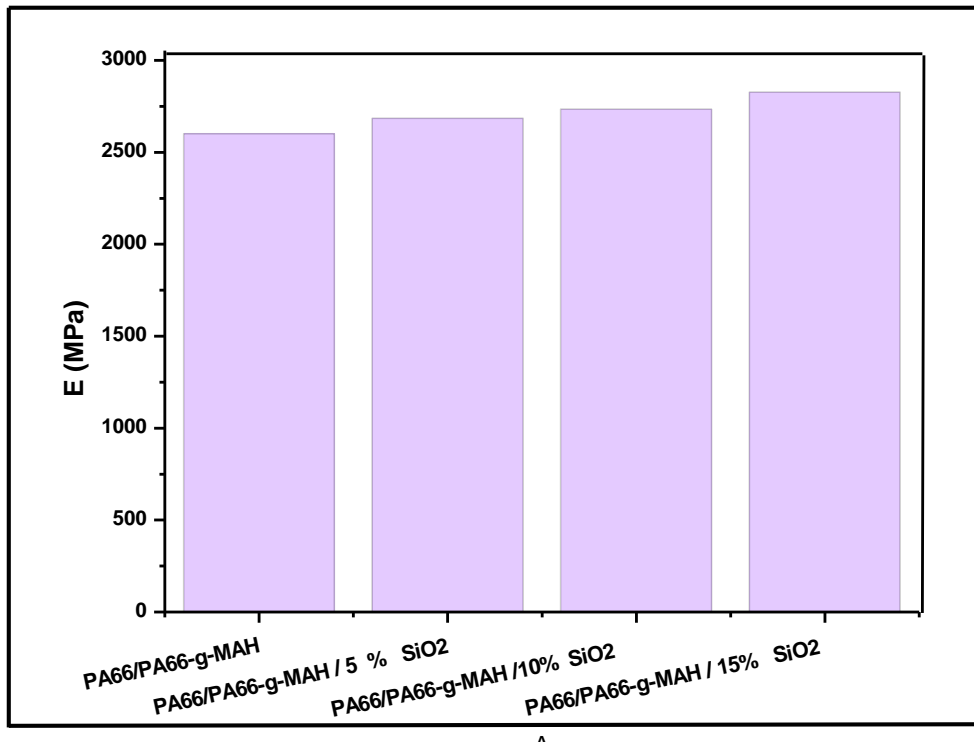


Figure IV.12 : Variation de Module de Young de différents matériaux à charge modifié.

L'examen comparatif des graphes est révélateur des différences signalées précédemment notamment entre les matériaux à charge vierge et modifiée avec le Silquest A-1100. Les excellents résultats obtenus avec la silice modifiée peut jouer le rôle d'un agent compatibilisant vis-à-vis de PA66 et PA66-g-MAH. L'augmentation dans les valeurs du module est plus marquée avec le taux de 15%.

IV.5 Résistance aux chocs

La dépendance de la résistance aux chocs α_K des différents mélanges en fonction de la composition est donnée sur les **Tableau IV.10, IV.11 et IV.12**

D'une manière générale, l'incorporation des agents compatibilisants a permis d'affecter notablement les propriétés d'impacts. Cela peut être attribué à l'amélioration de l'adhésion dans les mélanges compatibilisés, qui facilite le transfert des contraintes. En effet, la présence des agents interfaciaux provoque une amélioration de la dispersion de la phase minoritaire (diminution de la taille des particules) et une augmentation de l'adhésion entre les phases.

Les **Figures IV.13, IV.14 et IV.15**, montrent la variation de la résistance aux chocs sur un barreau entaillé. Il a été remarqué, une diminution de la résistance aux chocs suite à l'ajout de la silice, cette diminution est plus marquée aux taux les élevés 10% et 15%. Ceci est due

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

probablement à l'augmentation du caractère rigide des différents composites résultant de la charge de module de rigidité élevé.

Tableau IV.10 : Valeurs de la résistance de chocs a_k de différents matériaux.

Matériaux	Résistance de chocs a_k (KJ/cm ²)
PA66	6.12
PA66-g-MAH	5.69
PA66/PA66-g-MAH	7.78

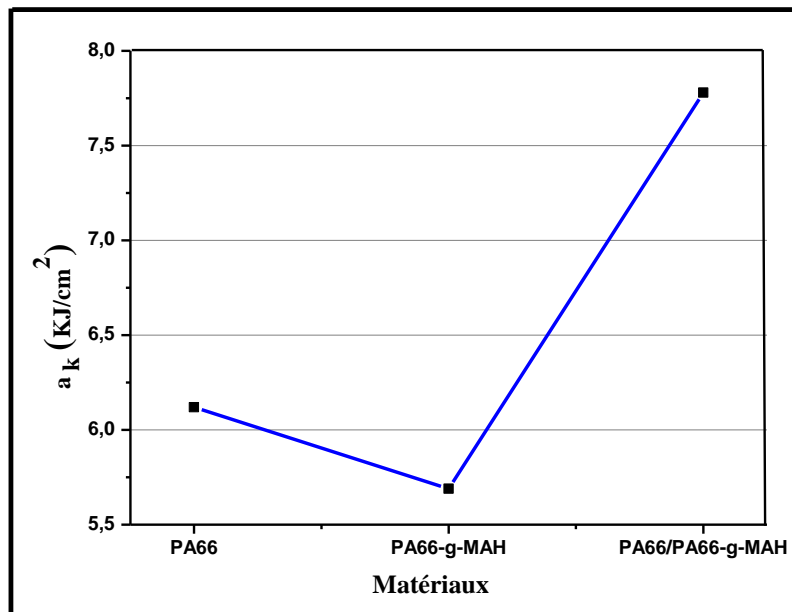


Figure IV.13 : La variation de résistance aux chocs a_k de différents matériaux étudiée

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.11 : Valeurs de résistance aux chocs de différents matériaux à charge Brute.

Matériaux	Résistance de chocs a_k (KJ/cm ²)
PA66/PA66-g-MAH	5.78
PA66/PA66-g-MAH/ 5 % SiO ₂	5.32
PA66/PA66-g-MAH /10% SiO ₂	5.03
PA66/PA66-g-MAH / 15% SiO ₂	4.98

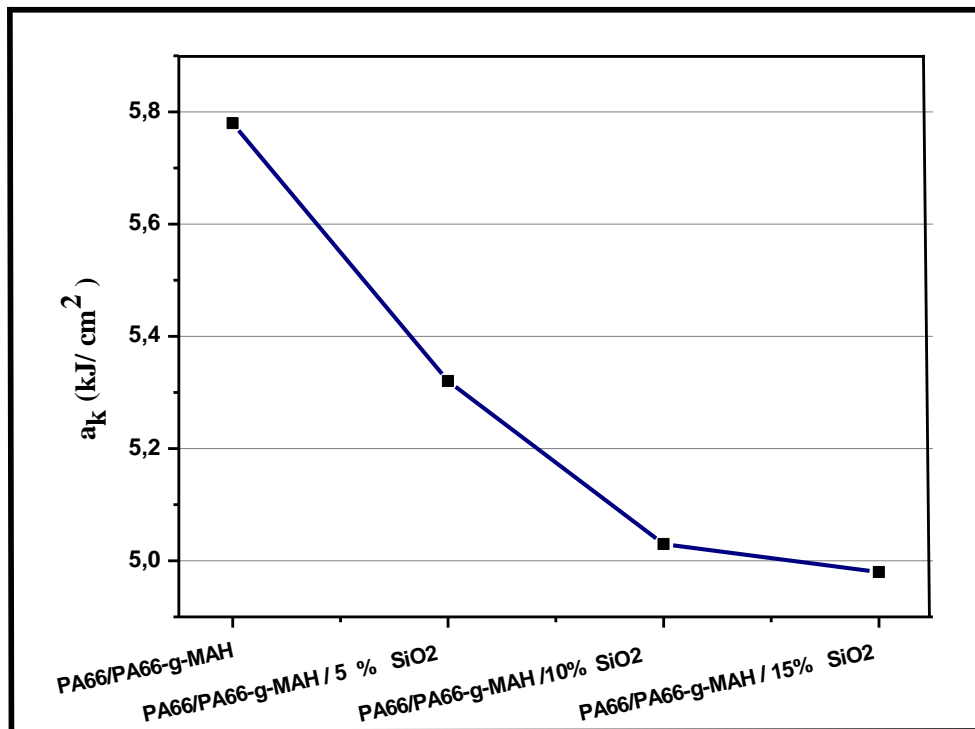


Figure IV.14 : Valeurs de résistance aux chocs de différents matériaux à charge brute.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.12 : Valeurs de résistances aux chocs de différents matériaux à charge modifiée.

Matériaux	Résistance de chocs a_k (KJ/cm ²)
PA66/PA66-g-MAH	5.78
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO ₂	5.28
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO ₂	4.98
PA66/PA66-g-MAH / 15 % SiO ₂	4.56

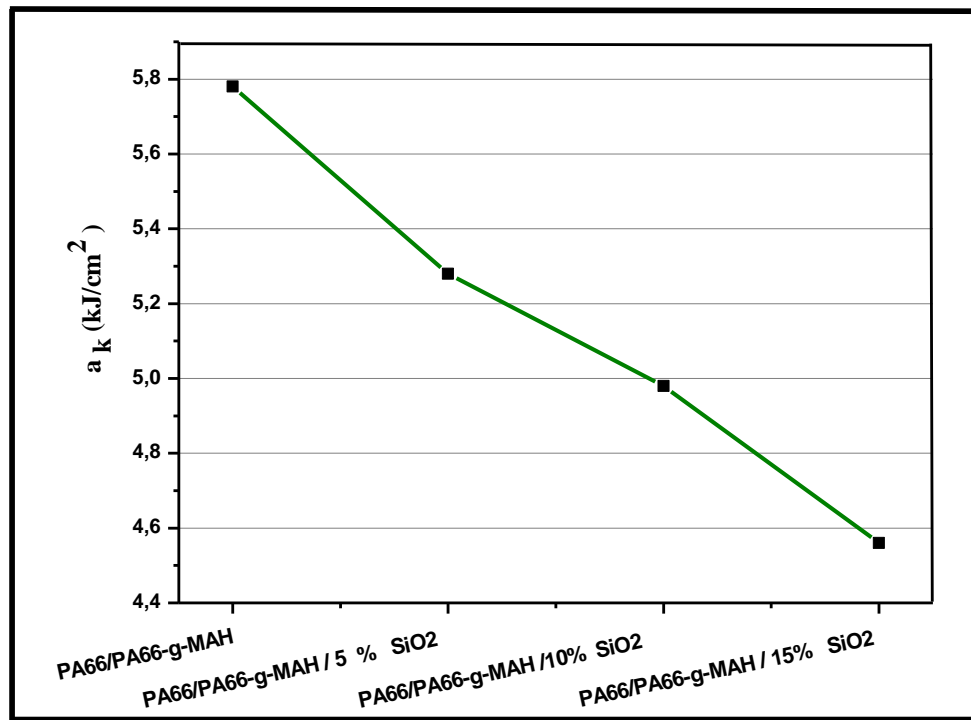


Figure IV.15 : Variation résistances aux chocs de différents matériaux à charge modifiée.

La présence du compatibilisant PA66-g-MAH permet d'assurer une bonne continuité entre les composants du mélange, surtout avec la silice traitée certes il y a une augmentation de la rigidité surtout aux taux de charge élevés mais elle est bénéfique puisque la microscopie électronique à balayage MEB a montré un faciès de rupture rigide avec des domaines bien structurés, cette morphologie est recherchée dans certaines applications. [5]

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

En absence du compatibilisant, la résistance aux chocs diminue est le matériau devient de plus en plus rigide avec concentration des contraintes aux interfaces ce qui provoque la cassure directe des matériaux, cette observation est plus marquée avec les nano charges non traitées.

IV.6. Etude des propriétés rhéologiques

Indice de fluidité MFI

Le MFI est une mesure de l'indice de fluidité des polymères fondus et, selon la réduction énergétique de la viscosité, un maximum est observé pour les mélanges. Un MFI plus élevé (viscosité inférieure) indiquant que les deux homopolymères étaient non-miscibles avec l'un ou l'autre dans le mélange considéré. Cette augmentation énergétique de MFI (réduction de viscosité) a été corrélée avec la présence de la dislocation entre les deux phases non-miscibles en raison de l'interaction réduite et de l'adhérence faible. [6]

Les **Figures IV.16, IV.17 et IV.18** et les **Tableaux IV.13, IV.14 et IV.15** montrent l'évolution de l'indice de fluidité de l'ensemble des mélanges à base de PA66. L'introduction du compatibilisant PA66-g-MAH fait diminué la valeur de IF mais d'une manière minime elle passe de 10.5 g/10 minutes à 10.19 g/ 10 minutes.

Tableau IV.13 : Valeurs de l'indice de fluidité des différents matériaux.

Matériaux	Indice de fluidité MFI (g/10min)
PA66	10.5
PA66-g-MAH	10.10
PA66/PA66-g-MAH	10.19

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

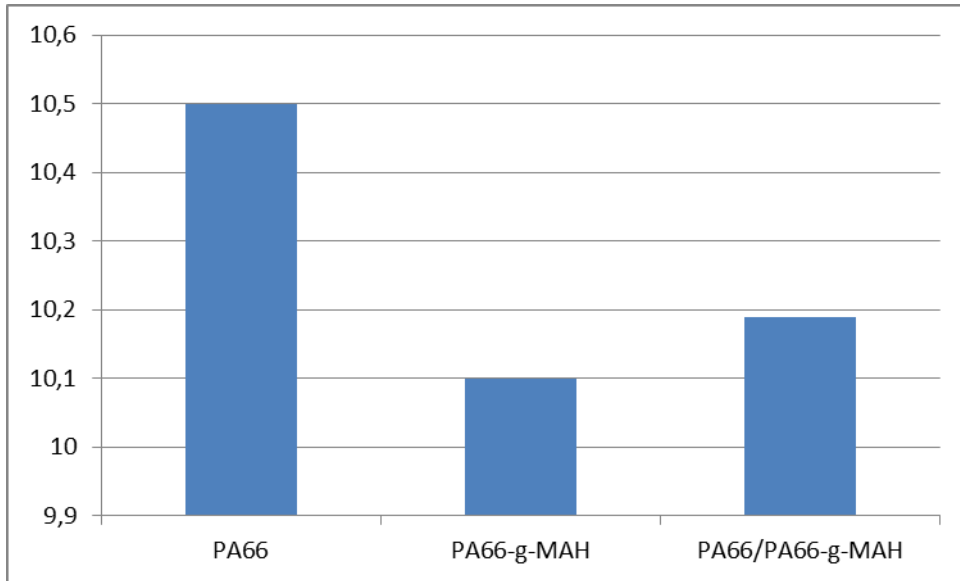


Figure IV.16 : La variation indice de fluidité (MFI) de différents matériaux étudiée.

Tableau IV.14 : Valeurs d'indice de fluidité de différents matériaux à charge Brute.

Matériaux	Indice de fluidité MFI (g/10min)
PA66/PA66-g-MAH	10.19
PA66/PA66-g-MAH / 5 % SiO ₂	9.98
PA66/PA66-g-MAH / 10 % SiO ₂	9.82
PA66/PA66-g-MAH / 15 % SiO ₂	9.79

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

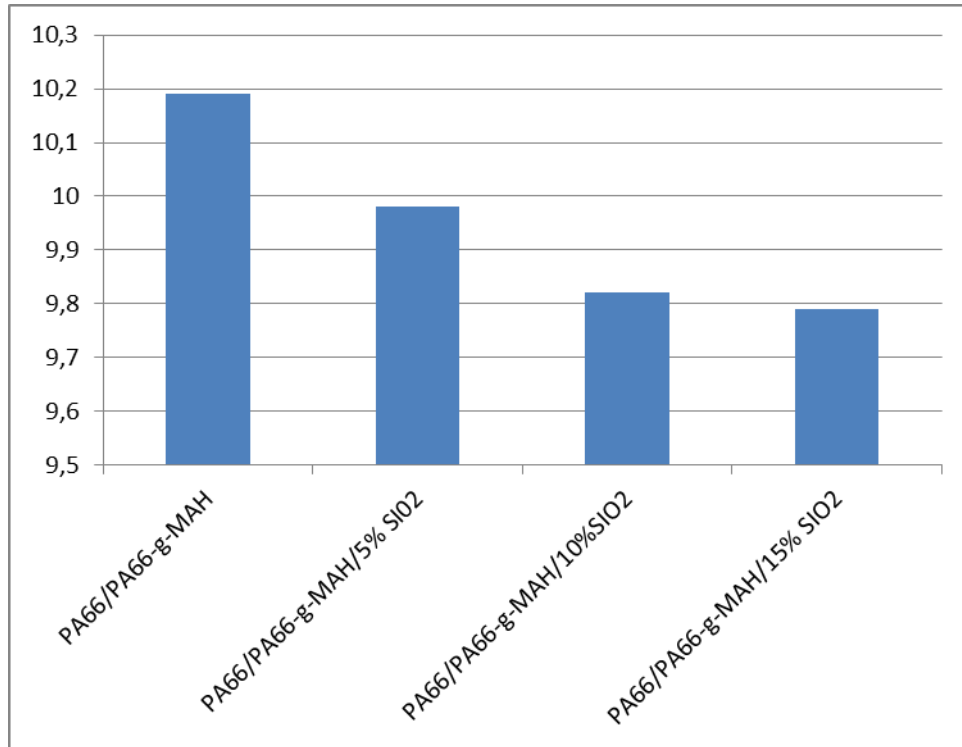


Figure IV.17 : Valeurs de l'indice de fluidité de différents matériaux à charge brute

Tableau IV.15 : Valeurs de l'indice de fluidité de différents matériaux à charge modifiée.

Matériaux	Indice de fluidité MFI (g/10min)
PA66/PA66-g-MAH	10.19
PA66/PA66-g-MAH /5 % SiO ₂	9.88
PA66/PA66-g-MAH/ 10 % SiO ₂	9.74
PA66/PA66-g-MAH /15 % SiO ₂	9.67

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

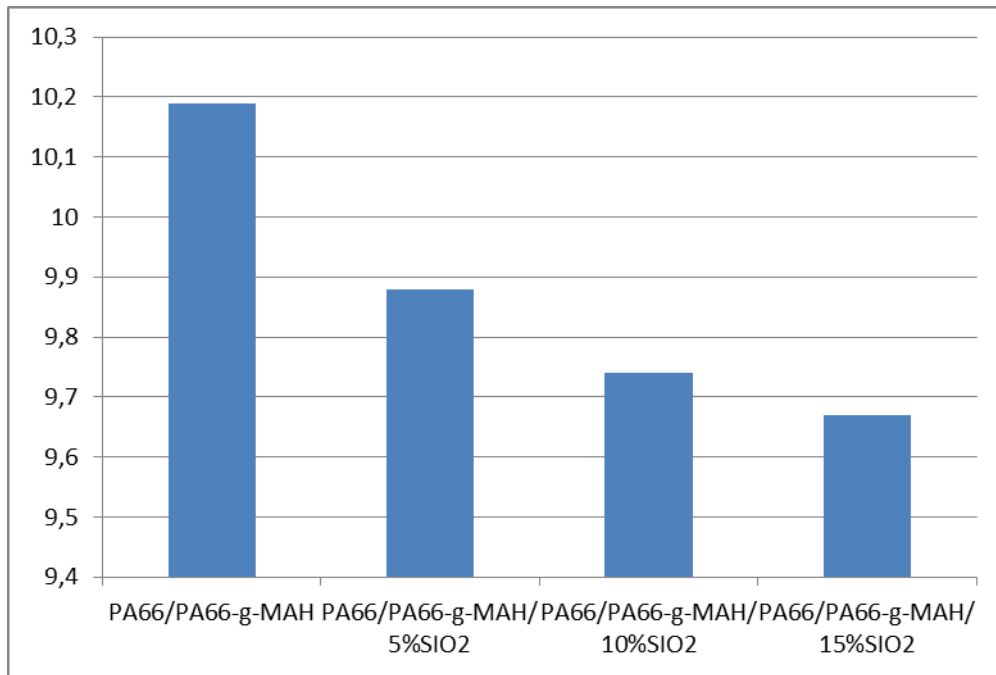


Figure IV.18 : Variation de l'indice de fluidité déferents matériaux à charge modifiée.

L'introduction du compatibilisant et des nano charge conduit à une diminution plus accentuée du l'indice de fluidité et par conséquent l'augmentation de la viscosité par rapport au composite non renforcé. Ce ci est due à l'établissement de fortes interactions entre les composants du mélanges surtout avec la silice traitée, c'est-à-dire la naissance de forces de frottements qui s'opposent aux mouvements des chaines.

IV.7 Étude des propriétés morphologiques

De nombreuses études expérimentales montrent que la morphologie d'un mélange constitué d'un élastomère et d'une matrice polypropylène est la résultante de plusieurs paramètres. Parmi les plus déterminants, on cite : **a/** les conditions de mise en œuvre, **b/** le comportement lors de la transformation à l'état fondu, **c/** les propriétés interraciales et **d/** les proportions de chaque constituant dans le mélange.

Bahlouli et al. [7] notent des différences morphologiques pour les mélanges PP/PA66. Dans le premier cas, le système est formé de deux phases immiscibles. Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que celle des petits nodules. De ce fait, ils ont pu noter que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de transformation.

Pour obtenir de bonnes propriétés à partir d'un mélange de composants chimiquement Incompatibles, tel que le système PA66, il est nécessaire de créer une émulsion stable par l'introduction d'agent compatibilisant PA6-g-MAH

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas des composites (PA66/PA66-g-MAH) le mélange à l'état fondu entraîne la formation d'une morphologie à deux phases. Pour l'évaluation qualitative de l'adhésion, il est possible de distinguer deux cas de figures : si l'adhésion est mauvaise, les particules apparaissent très distinctes de la matrice, et peuvent même être délogées lors de la rupture cryogénique laissant des cavités à la place. Dans le cas inverse, les nodules restent bien immergées (noyées) dans la matrice et il sera difficile de les confondre avec la matrice ; ces particules sont ancrées dans la matrice et peuvent même engendrer la formation d'une « **interphase** ».[8]

La **figure IV.19** montre Les images observées mettent en évidence des différences de morphologie selon la composition du système étudié. Il apparaît des micrographes pour les mélanges (PA66/PA66-g-MAH), que le contraste n'est pas assez suffisant pour pouvoir distinguer les deux phases. L'image correspondant montre une zone blanche et une autre noire traduisant la présence de deux phases bien distinctes, ce qui confirme l'incompatibilité des deux composants mais d'autres phases montre une affinité entre les deux polymères ce ci est due à la miscibilité de la phase PA66 du compatibilisant avec la matrice PA66.

Morphologie des composites chargés

Lors de l'étude bibliographique, la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nanocharges fonctionnalisées et les matrices apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant. Généralement, cet agent est un polyamide greffé anhydride maléique. Le groupement fonctionnel polaire peut interagir avec la surface des nanocharges et les chaînes hydrocarbonées peuvent interagir avec celles de même nature que la matrice par interdiffusion et ou co-cristallisation.[9]

La **Figure IV.20** représente les morphologies des mélanges à base de **PA66** en présence de 15% de silice. Dans le cas du mélange formulé à partir de la silice non traitée, les observations montrent que l'échantillon présente une structure grossière avec un faciès de rupture plus au moins fragile. Dans le cas du mélange contenant la silice modifiée avec le méthacryloxysilane, la micrographie montre un fort contraste témoignant de l'existence de zones riches en particules agglomérées. L'agrégation des nanoparticules de silice est due vraisemblablement à l'absence du compatibilisant. Cette mauvaise dispersion est due à de fortes interactions particule/particule malgré la modification organophile apportée à la charge. Les particules traitées tendent donc à se regrouper et à former des agrégats de tailles plus aux

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

moins importantes. Cette tendance à l'agrégation, voire à l'agglomération de la charge proviendrait des fortes interactions se développant entre les particules de charges recouvertes de molécules d'organosilane. [10]

Le **Figure IV.21** présente la morphologie du mélange **PA66/PA66-g-MAH/ 15 % SiO₂** avec compatibilisants. L'ajout de la silice nanoscopique entraîne principalement l'augmentation de la taille et du nombre de nodules. Il est à préciser qu'une meilleure dispersion est obtenue avec la silice modifiée en surface. D'autre part, la mauvaise dispersion des nanoparticules minérales non modifiées est due à de fortes interactions particule/particule. . Les particules de silice possèdent une énergie superficielle importante ce qui favorise le regroupement et l'agglomération des particules.

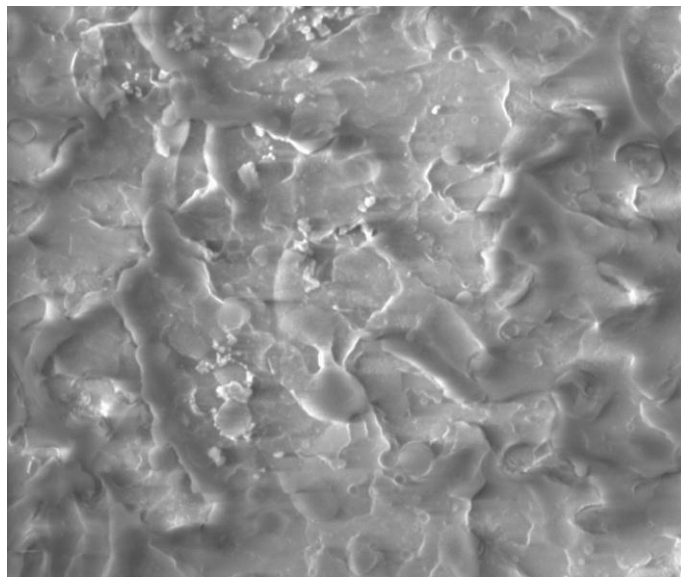


Figure IV.19 : Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH

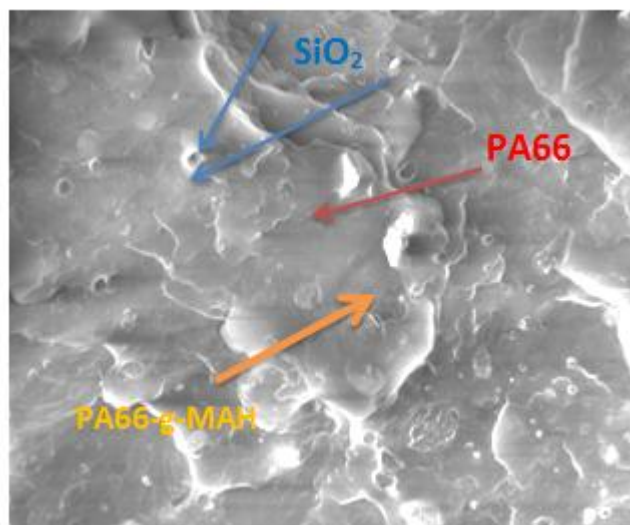


Figure IV.20 : Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH/ 15% SiO₂ brute

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

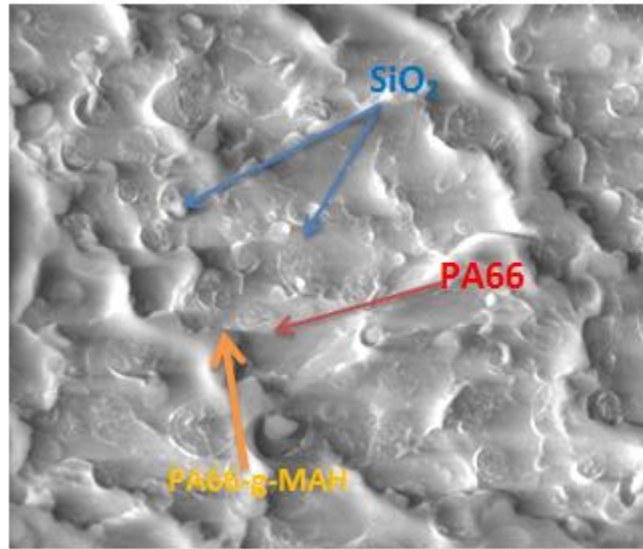


Figure IV.21 : Cliché MEB du composite PA66/PA66-g-MAH/ 15% SiO₂ traitée

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Références bibliographiques

- [1] BAHLOULI S., «Contribution à la compatibilisation des mélanges à base de polyoléfines/charge». Thèse de Magister, 2011, 45-48.
- [2] PUKANSZKY B., TUDES F., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO₃ composites». Journal of New Polymeric Materials, 1992, 3, 205-211.
- [3] LI L., «Morphology evaluation and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends». Journal of Polymer Science, 2003, 35, 979-991.
- [4] SCHILKMAN, K., J. Howarth, and D. Kasper Silvia. 2019. Effect of the incorporation of micro and nanoparticles of calcium carbonate in poly (vinyl chloride) matrix for industrial application. Mater. Res. 22: 880–892.
- [5] DOGU, S., E. Tekey, and S. Sen. 2019. Effects of EVA-g-MA and EVACO compatibilizer/toughness on morphological and mechanical properties of PP/EVA/HNT blend polymer nanocomposites. J. Compos. Mater. 35:1–15.
- [6] GHADAMI, A., and J. Ghadam. 2015. Influence of CaCO₃ micro and nano-particles on the structure and properties of nylon-66. Bulg. Chem. Comm. 47:19–34.
- [7] BAHLOULI S., «Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de système nanocomposites à base de PP/PA66/ CaCO₃ ». Thèse de Doctorat, UFA-SETIF 2021, 82-95.
- [8] CAO, Z., M. Daly, L. Clemence, L. M. Geever, I. Major, C. L. Higginbotham, and D. M. Devine. 2016. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. J. Appl. Surf. Sci. 378:320–329.
- [9] KOUINI, B., and A. Serier. 2012. Properties of polypropylene/polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer. J. Mater. & Design. 34:313–318.
- [10] SADAGHI, M., and A. Esfandiari. 2012. The effects of micro and nano CaCO₃ on the rheological and physic/ mechanical behavior an SBS/CaCO₃ composite. Mater. Technol. 6:695–703.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Les travaux développés dans le cadre de ce travail de Master, portent sur l'amélioration et la compréhension des propriétés mécaniques, morphologiques rhéologiques d'une nouvelle classe de matériaux nano composites à savoir Polyamide 66 renforcé par des nano charges de silice en présence du comptabilisant PA66-g-MAH.

Pour cela, nous avons choisi un polymère de haute performance à savoir le PA66 car il possède des propriétés très intéressantes. De plus, on a pensé à renforcer ce polymère par des nano charge car, les nano composites constituent actuellement une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux. Ceci a été démontré en ce qui concerne la tenue thermomécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leur utilisation dans des secteurs où des performances mécaniques et de tenue en température sont exigées.

Cependant, l'expérience acquise sur les nano composites montre que le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une phase rigide de taille nanométrique est contrebalancé par l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau, pour ce ci on a pensé de corriger ce déficit par l'incorporation du comptabilisant.

Notre objectif dans ce travail était de contribuer à évaluer que peuvent apporter les particules de silice nanométrique et du comptabilisant.

Le premier volet de ce travail a porté sur une étude bibliographique sur le polymère plus précisément le polyamide 66 en montrant leurs caractéristiques et propriétés. Le deuxième volet de ce travail a été précisément consacré à la charge qui était la silice de taille nanométrique non traitée et traitée par un agent de couplage du type silane avec des taux de 5, 10 et 15%.

L'étude de la structure par IRTF a montré les groupements caractéristiques du PA66 à savoir N-H, C-O, amide I et amide II. La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence la structure chimique de la silice et de l'efficacité du traitement.

Les résultats mécaniques en traction et la résistance aux chocs ont été étudiés. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion du SiO₂ au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale et la phase organique et de l'effet du traitement.

Conclusions générales et perspectives

L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation du SiO₂ nanoscopique sur les propriétés des mélanges et d'autre part le comptabilisant.

L'étude des propriétés rhéologiques par le biais de la mesure de l'indice de fluidité, à montrer une diminution de la fluidité de PA66 suite à l'ajout des nano charges de SiO₂ cette diminution conduit à une augmentation de la viscosité. En dernier, l'étude des propriétés microscopiques a mis en évidence la complexité de ces mélanges de polymères pour lesquels la morphologie est fortement affectée par un grand nombre de paramètres.

Ce travail, qui n'est une fin en soi, peut s'inscrire dans une étude plus globale pour laquelle quelques perspectives de recherche peuvent être proposées. Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser d'autres agents de traitement de la charge (par des organotitanes ou par exemple) et d'utiliser d'autres agents comptabilisant pour améliorer l'interface.

Résumé

Le présent travail porte sur l'élaboration d'un système nano composite a base de polyamide 66 PA66, renforcé par des nano charge de silice SiO₂ et du compatibilisant PA66-g-MAH. L'analyse par spectroscopie IRTF a confirmé la structure chimique du PA66 et du SiO₂ ainsi que l'efficacité du traitement . L'étude de ces systèmes a travers les propriétés mécaniques (traction/allongement et résistance aux chocs) ont montré un bon renforcement de notre système surtout en ce qui concerne les propriétés en traction contrairement aux propriétés aux chocs qui ont connus une diminution surtout aux taux de charge élevée . Les nano charges avaient un bon impacte sur ces propriétés en assurant une bonne continuité en la matrice PP/PA66-g-MAH . L'étude des propriétés rhéologique, par la mesure de l'indice de fluidité a montré que l'ajout de SiO₂ diminue la fluidité en fonction du taux de charge de l'ensemble des formulations étudiées et par conséquent augmentation de la viscosité. L'analyse morphologique a montré la complexité des systèmes dont la morphologie est affectée par un grand nombre de paramètres (fraction de chaque phase, viscosité, taux de SiO₂, traitement....)

Abstract

Mots clé : Polyamide 66, silice, compaibilisant, nano composite.

This work focuses on the development of a nanocomposite system based on polyamide 66 PA66, reinforced with nanofillers of silica SiO₂ and compatibilizer PA66-g-MAH. FTIR spectroscopy analysis confirmed the chemical structure of PA66 and SiO₂ as well as the treatment efficiency. The study of these systems through the mechanical properties (tensile / elongation and impact resistance) have shown a good reinforcement of our system especially with regard to the tensile properties unlike the impact properties which have experienced a decrease especially at the rates. high load. The nanofillers had a good impact on these properties by ensuring good continuity in the PP/PA66-g-MAH matrix. The study of the rheological properties, by measuring the melt index showed that the addition of SiO₂ decreases the fluidity according to the loading rate of all the formulations studied and consequently increases the viscosity. Morphological analysis has shown the complexity of systems whose morphology a large number of parameters (fraction of each phase, viscosity, SiO₂ level, treatment, etc) affects..

Key words: Polyamide 66, silica, compatibilizer, nano composites.

ملخص:

يركز هذا العمل على تطوير نظام مركبات نانوية يعتمد على مادة البولي أميد 66 PA66 ، معززة بحشوات نانوية من السيليكا SiO₂ والموافق PA66-g-MAH. أكد التحليل الطيفي FTIR التركيب الكيميائي لـ PA66 و SiO₂ بالإضافة إلى كفاءة المعالجة. أظهرت دراسة هذه الأنظمة من خلال الخواص الميكانيكية (الشد / الاستطالة ومقاومة الصدمات) تعزيزاً جيداً لنظامنا خاصة فيما يتعلق بخصائص الشد على عكس خصائص التأثير التي شهدت انخفاضاً خاصة عند معدلات الحمل العالي. كان للمضخات النانوية تأثير جيد على هذه الخصائص من خلال ضمان استمرارية جيدة في مصفوفة PP / PA66-g-MAH. أظهرت دراسة الخواص الريولوجية بقياس معامل الذوبان أن إضافة SiO₂ تقلل السيولة حسب معدل تحميل جميع التركيبات المدروسة وبالتالي تزيد اللزوجة. أظهر التحليل المورفولوجيا مدى تعقيد الأنظمة التي تتأثر مورفولوجيتها بعدد كبير من المعلمات (جزء من كل مرحلة ، واللزوجة ، ومستوى SiO₂ ، والعلاج ، وما إلى ذلك)

لكلمات المفتاحية: بولي أميد 66 ، سيليكا ، مركب ، مركب نانوي.