



Université ABBES LAGHROUR Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Industriel
جامعة عباس لغزور خنشلة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة الصناعية



N° Série :.....

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences et génie de l'environnement

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

THEME

**Etude microstructurale du composite :
Polyamide 6,6/Fibre de verre**

Présenté par : Ghenimi Oulia &
Salmi Nesma

Soutenu le : 21 / 06 /2018 devant la commission d'examen composée de :

Mme. Nassira MECHRI

M.A.A à l'Université de Khenchela

Présidente

Dr. Azzedine MAKHLOUF

M.C.B à l'Université de Khenchela

Encadreur

Mr. Safieddine BAHLOULI

M.A.A à l'Université de Khenchela

Examineur

Promotion 2017/2018

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu « Allah » Le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la volonté pour préparer ce mémoire.

*Nous tenons à présenter nos sincères remerciements à notre encadreur **Dr Azzedine MAKHLOUF**, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils et surtout pour la réalisation des essais **DSC au niveau du laboratoire LSPN, Université 8 Mai 1945 Guelma** ; ces efforts nous ont facilité la tâche pour la réalisation de ce modeste mémoire.*

*Sans oublier de remercier **Dr Abdelaq LAYACHI** pour la fourniture des échantillons utilisés dans ce travail.*

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce mémoire.

Et tous ceux que l'on n'a pas cité Merci à vous.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition d'un Monomères	3
I.3. Définition d'un polymère.....	3
I.4. Différentes Classes De Polymères:.....	3
I.4.1. Selon L'origine.....	3
I.4.2. Selon L'architecture.....	4
I.4.2.1. Linéaire.....	4
I.4.2.2. Bidimensionnels.....	5
I.4.2.3. Tridimensionnels.....	5
I.5. La formation des polymères.....	5
I.5.1. Polymérisation par addition ou polyaddition.....	5
I.5.2. Polymérisation par condensation ou polycondensation	6
I.4.3. Degré de polymérisation.....	7
I.6. Classification des Polymères.....	7
I.6.1 - Structure et transformations structurales	7
I.6.2. Classification selon la structure chimique:.....	7
I.6.3. Les homopolymères.....	7
I.6.4. Les copolymères.....	8

I.6.4.1. Les copolymères statistiques.....	8
I.6.4.2. Les copolymères alternés.....	8
I.6.4.3 Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc.....	8
I.6.4.4. Les copolymères séquencés et greffés.....	8
I.7. Classification selon les propriétés.....	9
I.7.1. Les Polymères thermoplastiques.....	9
I.7.2. Les Polymère thermodurcissables.....	10
I.7.3. Les élastomères.....	10
I.8. Isomérisation et configuration.....	10
I.8.1. Isomérisation de position.....	10
I.8.2. Stéréo-isomérisation	11
I.8.2.1. isomère syndiotactique.....	11
I.8.2.2. isomère atactique.....	11
I.9. Les propriétés des polymères	12
I.9.1. Les propriétés physique.....	12
I.9.1.1. Les amorphes	12
I.9.1.2. Les cristallins.....	13
I.9.2. Les Propriétés mécaniques.....	13
I.9.3. Propriétés électriques des polymères	14
I.9.4. Propriétés optique	14
I.9.4.1. Indice de réfraction.....	14
Matériaux composites.....	14

I.10. Les principaux composites.....	15
I.10.1. Les composite naturels.....	15
I.10.2. Polymères artificiels (ou régénérés)	15
I.10.3. Polymères synthétiques	15
I.11. Les additifs.....	15
I.11.1. Les plastifiants.....	16
I.11.2. Les stabilisants thermique.....	16
I.11.3. Les stabilisants UV.....	16
I.11.4. Les Charges.....	16
I.11.5. Les antioxydants ou ignifugeant.....	16
I.11.6. Les renforts.....	17
I.12. La cinétique de cristallisation.....	17
I.13. Mécanismes de déformations polymères semi-cristallins.....	17
I.13.1. Déformation de la phase amorphe.....	17
I.13.2. Déformation de la phase cristalline.....	18

Chapitre II : Matériaux & Technique expérimentale

I. Introduction.....	19
I.1. Polyamides.....	19
I.2. Synthèse des polyamides.....	20
I.3. Structure et propriétés du polyamide 66.....	23
I.3.1. Phase cristalline.....	23
I.3.2. Phase amorphe.....	27
I.3.3. Structures lamellaires et sphérolitiques.....	30
I.3.4. propriétés.....	31
II. Les fibres de verre.....	33

II.1. Définition.....	33
II.2. Composition chimique de quelques types de fibres de verre.....	33
II.3. Procédés de fabrication.....	34
II.3.1. Le fibrage mécanique.....	35
II.3.2. L'étirage par frottement gazeux.....	36
II.3.3. L'étirage à la flamme.....	37
II.3.4. L'étirage à la vapeur.....	37
II.3.5. L'étirage centrifuge.....	38
II.3.6. Le fibrage sur roues.....	38
II.3.7. Le fibrage rotatif TEL.....	39
II.4. Classification des fibres de verre.....	41
a). Classification des fibres de verre suivant leur longueur.....	41
b). Classification des fibres de verre suivant leurs applications.....	41
c). Classification des fibres de verre selon la fabrication.....	41
II.5. Propriétés des fibres de verre.....	41
II.5.1. Résistance chimique.....	41
II.5.2. Mécanisme de corrosion dans l'eau, le milieu acide et le milieu alcalin.....	42
II.5.3. Fatigue statique.....	42
II.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	44
II.6.1. Définition de DSC	44
II.6.2. Principe de l'appareil	45
II.6.3. Explication de la courbe DSC.....	46
II.6.3.1. La capacité de chaleur.....	46
II.6.3.2. La température de transition vitreuse (T_g).....	48
II.6.3.3. La cristallisation.....	48
II.6.3.4. La fusion.....	49
Chapitre III : Résultats et discussion.....	52
III.1. Courbes DSC pour les différents matériaux de travail.....	52
III.2. Les courbes de cristallinité relative en fonction de la température.....	56
III.3. Les courbes de cristallinité relative en fonction du temps.....	59
III.4. Etude de cinétique de cristallisation anisotherme.....	61
III.4.1. Application de la théorie d'Avrami	61

III.4.2. Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo.....	65
Conclusion générale.....	69
Références	70

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du sud-est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

Suivant la température, les propriétés mécaniques des polymères varient. De plus, comme ils sont métastables, il y a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps. Cette évolution peut être simulée en utilisant les méthodes de modélisation moléculaires.

Une simulation de **dynamique moléculaire** consiste à simuler par le calcul informatique l'évolution d'un système de particules au cours du temps.

La dynamique moléculaire s'applique aussi bien à l'étude structurale des molécules qu'à des systèmes en interaction de grande taille. Néanmoins, les capacités de calcul étant limitées, le nombre de particules dans une simulation l'est aussi. Pour simuler un matériau infini dans une, deux ou trois dimensions, on placera les particules dans un espace périodique : on parlera alors d'une boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on devra tenir compte de cette périodicité de l'espace. En pratique, on distinguera dans la force d'interaction des termes à courte portée, qui ne seront pas affectés par la périodicité, c'est-à-dire que seules les particules les plus proches seront prises en compte, et un terme de la physique du solide et de la chimie quantique, la dynamique moléculaire trouve désormais de nombreuses applications : biologie, biochimie, chimie organique, physique des particules, physique de l'état solide, sciences des matériaux, mécanique..

C'est avec la dynamique moléculaire que nous avons réalisé nos travaux dans ce mémoire pour étudier les propriétés physiques (Température de transition vitreuse T_g , coefficients d'expansion thermique ...) des chaînes étudiées (le PMMA-co-PS).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1. INTRODUCTION

- Le comportement mécanique des polymères usuels est caractérisé par une grande diversité apparente. En effet, dans les mêmes conditions de service, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutique. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'emploi. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc. Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. En effet, ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.
- Ces transitions de comportement sont fortement liées à la structure du polymère et varient significativement d'un polymère à l'autre. Ce chapitre vise à décrire la structure des matériaux polymères à différentes échelles.

I.2. Définition d'un monomère : Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier [2].

I.3. Définition d'un polymère: Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères, il est préparé à partir de molécules appelées monomères. Dont l'unité de répétition, X est l'une des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl). [1]

I.4. Différentes classes de polymères:

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

I.4.1. Classification selon l'origine: Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

□□ des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

□□ des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.

□□ des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. [2]

I.4.2. Classification selon l'architecture: Selon Tomalia [3,4], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

I.4.2.1. Les polymères d'architecture linéaire : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

- découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

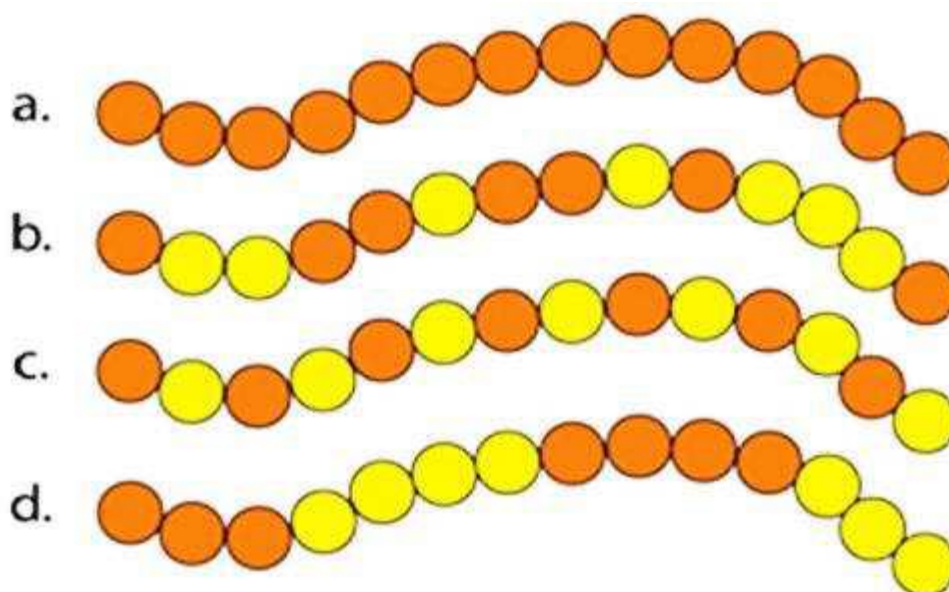


Figure I.1: a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé).

I.4.2.2. Bidimensionnels (ramifiés) :

Les molécules sont enchainées dans deux directions de l'espace (le graphite). Dans ce cas, certaines ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs [9].

I.4.2.3. Tridimensionnels (réticulés) ou « crosslinked polymers ».

Paul Flory a étudié, le premier, ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

- Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire.

C'est Paul Flory en 1953 qui a évoqué, le premier, la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels.

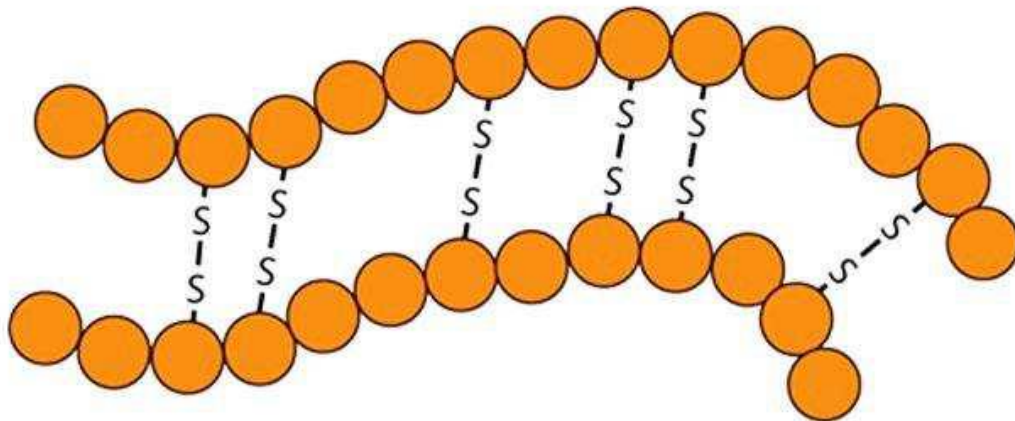


Figure I.2: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I.5. La formation des polymères :

I.5.1. Polymérisation par addition ou polyaddition : La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit.

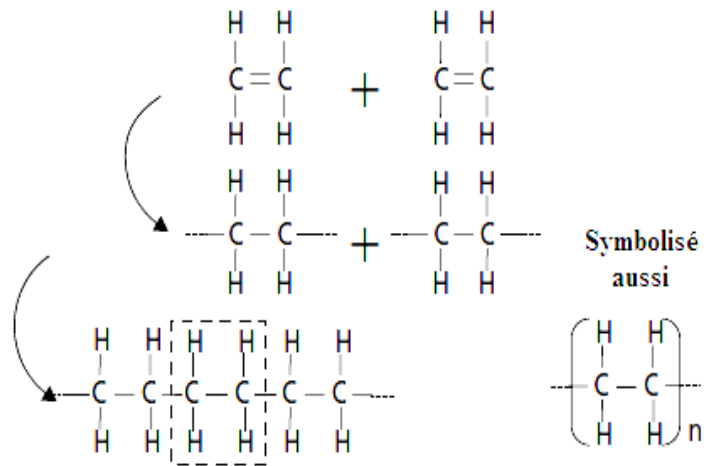


Figure I.2: Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une **copolymérisation**.

I.5.2. Polymérisation par condensation ou polycondensation : La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit

structure est détectable par observation microscopique en lumière polarisée. La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion T_f . Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne d'une densification progressive assez rapide, grâce au mouvement relatif des chaînes qui facilite le raccourcissement des distances d'équilibre.

I.6.2. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

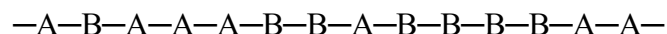
I.6.3. Les homopolymères: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [9]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

I.6.4. Les copolymères: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé [3]:

I.6.4.1. Les copolymères statistiques

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique. Les copolymères complètement désordonnés font partie de cette famille. Dans ce cas particulier, les unités constitutives sont réparties de façon aléatoire.

Par exemple :



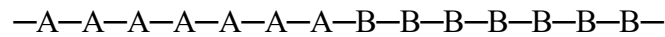
I.6.4.2. Les copolymères alternés : Les unités constitutives A et B sont disposées en alternance le long de la chaîne.



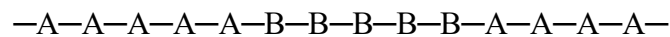
Les copolymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents.

I.6.4.3. Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc : Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences. Par exemple :

- Copolymère « dibloc » [AB] :



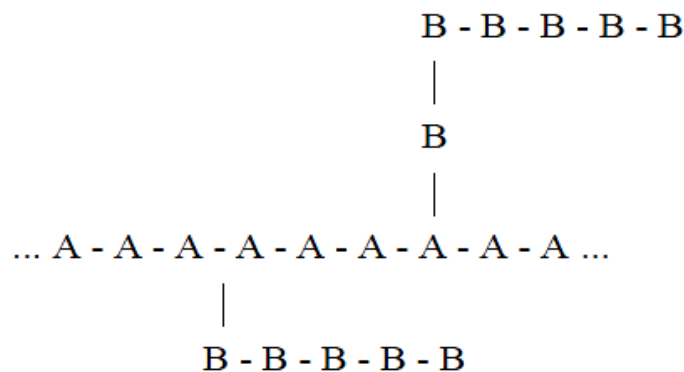
- Copolymère « tribloc » [ABA] :



I.6.4.4. Les copolymères séquencés et greffés

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées.

Par exemple :



I.7. Classification selon les propriétés

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

I.7.1. Les polymère thermoplastiques: se ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être

rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [10].

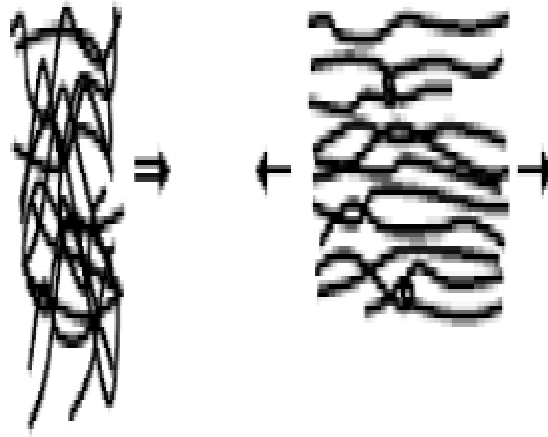


Figure I.4:Schéma à deux dimensions de l'étirement des chaînes macromoléculaires dans un polymère thermoplastique à chaînes linéaires [2].

I.7.2. Les polymères thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.[11]

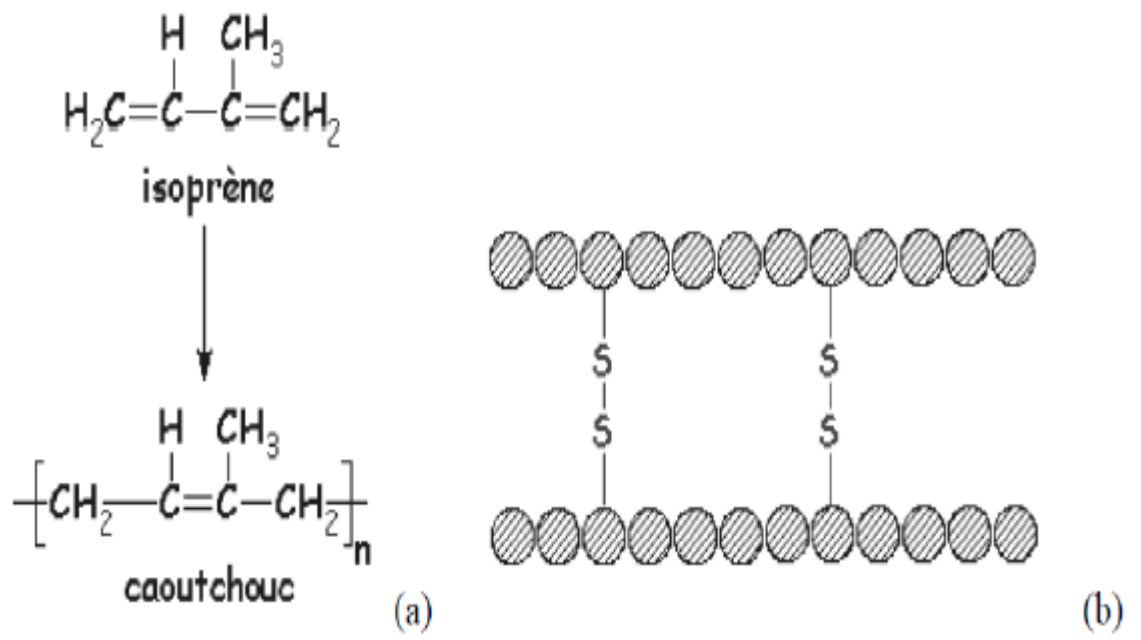


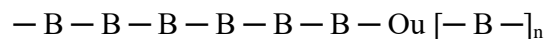
Figure I.5: (a) le caoutchouc naturel, un polymère de l'isoprène, (b) pont (S-S) entre chaînes assurant la cohésion de l'ensemble en l'absence de liaisons faibles, dans le caoutchouc vulcanisé.

I.7.3. Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

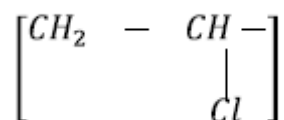
I.8. Isomérisation et Configuration

I.8.1. Isomérisation de position : (si le motif est dissymétrique)

Par exemple, un monomère B peut par polymérisation former la macromolécule composée de n unités constitutives $[-B-]$ liées entre elles par des liaisons covalentes.

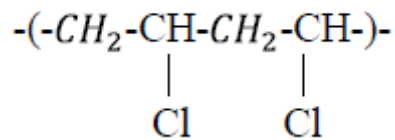


Prenons l'exemple d'un composé vinylique, le chlorure de polyvinyle :

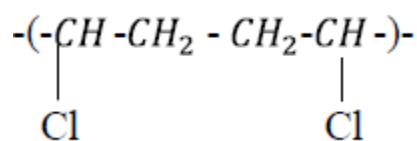


Il peut donner lieu à des enchaînements réguliers «tête à queue » ou a des irrégularités de structure : «tête à tête » ou « queue à queue ».

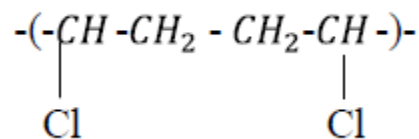
« Tête à queue » :



« Tête à tête » :



«Queue à queue» :



I.8.2. Stéréo-isomérie: Cas d'un polymère vinylique où le plan formé par les atomes de carbone est le plan de référence lors d'une contrainte de traction F f - isomère isotactique: le groupement additionnel R se retrouve toujours du même côté du plan formé par les atomes de C F

I.8.2.1. Isomère syndiotactique: le groupement additionnel R se retrouve alternativement d'un côté puis de l'autre du plan formé par les atomes de C.

I.8.2.2. isomère atactique: disposition aléatoire du groupement R d'un côté et de l'autre du plan formé par les atomes de C. Dans les deux premiers cas seulement il existe une tacticité. On sait faire environ 90% de tacticité, mais jamais 100%. Les matériaux possédant une grande tacticité peuvent cristalliser, mais jamais les atactiques. Ainsi, le PPRO 80% isotactique est solide à température ambiante, tandis que le PPRO 100 % est liquide à la même température. La configuration d'un polymère englobe ces deux isoméries.

I.9. Les Propriétés des polymères

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre atomes non-métalliques, aucun électron ne sera disponible dans la bande de conduction. Et ces matériaux sont en général intrinsèquement des **isolants électriques et thermiques**. Le tableau au- dessous donne un aperçu des températures limites d'utilisation de longue durée permettant d'éviter un fluage trop prononcé, et des températures de pyrolyse de quelques polymères. La température de demi-vie est définie comme celle qui correspond à une perte de poids de 50 % au bout de 30 min de pyrolyse. [3]

I.9.1. Les Propriétés Physique

I.9.1.1. Phases cristallines

Statistiquement, il est impossible d'avoir un ordre sur toute la longueur de la chaîne (environ 1 micron), les phases cristallisées ne sont donc pas étendues. Pour pouvoir avoir de la cristallinité, le polymère doit avoir une configuration régulière et une conformation régulière. χ =pourcentage de cristallinité. Plus il est grand, plus le matériau est semi-cristallin. Il est égal à 0 pour les chaînes linéaires et les réseaux; ce sont des polymères amorphes. Mais s'il est proche de 90% comme par exemple pour le polyacétylène, on est alors en présence d'un polymère polycristallin.

Taux de cristallinité [11]

- Les polymères ne sont jamais totalement cristallins
- Taux de cristallinité:

$$\text{En volume} \quad X_C = \frac{M_C}{M}$$

$$\text{En masse} \quad V_C = \frac{V_C}{V}$$

M_C et V_C , masse et volume de cristal.

M et V , masse et volume de l'échantillon.

I.9.1.2. Phases amorphes

Il y a dans les phases amorphes une possibilité d'ordre à courte distance, sur typiquement 25 Å. On est alors en présence d'une phase amorphe mobile. Sinon c'est une phase amorphe rigide. On travaille souvent dans la zone de température des changements d'état, et on utilise les propriétés des polymères dans cette zone.

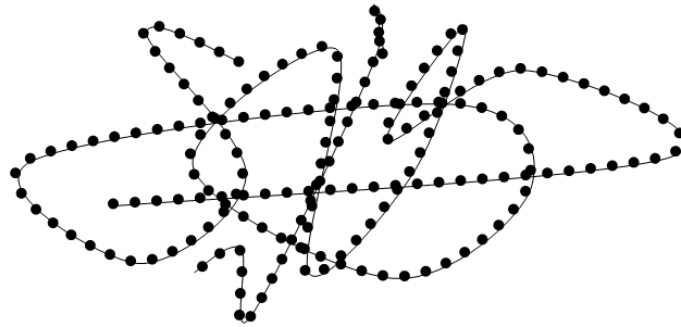


Figure I.6: Structure amorphe des polymères. [7]

I.9.2. Les Propriétés mécaniques

Tableau I.1: Propriétés mécanique des polymères [2]

Matériau	E(Gpa)	N	Re(MPa)	Rm(MPa)	A(%)	KIC(MPa-m ^{1/2})
Mousses polymères	0.001-2	0.25	0.2-10	0.2-10	10-100	0.001-2
Polyamide 6-6 PA	2-4	0.35	50-80	60-110	15-80	0.5-3
Polycarbonate de biphenol PC	2.6	0.40	50	60	15-70	1-2.5
Polyéthylène basse densité PEBD	0.15-0.24	0.44	6-20	7-20	100-1000	1-5
Polyéthylène haute densité PEHD	0.55-1	0.42	20-30	20-37	170-1400	2-5
Poly-méthacrylate de méthyle PMMA	3.4	0.39	60-110	60-110	2-10	1-1.6
Polypropylène PP	0.9-1.7	0.41	20-35	35-70	60-100	3-3.5
Polystyrène PS	3-3.4	0.39	35-70	40-70	1-4	2
Polytétrafluoretylène PTFE	0.3-0.8	0.45	10-15	17-40	200-400	3
Polychlorure de vinyle PVC	2.4-3	0.39	40-50	40-60	12-80	2-8

Tableau I.2: Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses et température de fusion de quelques polymères. [2]

Type de polymères	PP	PE	PS	PMMA	PVC	PAN	PTFE	Polyimides
Température max d'utilisation pendant	100	60	70	85	70	80	25	210

20000 h (°C)								
Température de transition vitreuse (°C)	-30	-100	90	120	90	100	25	200
Température de fusion (°C)	175	130	-	225	160	140	330	-

I.9.3. Propriétés électriques des polymères :

Tableau I.3: Propriétés électriques des polymères. [2]

Matériau	Résistivité à 20 °C
Elastomère butadiène-acrylonitrile	3.5 10
Elastomère styrène-butadiène (SBR)	6 · 10 ¹¹
Elastomère silicone	10 ¹³
Époxyde	10 ¹⁰ à 10 ¹³
Mélatamine	10 ¹⁰
Nylon (polyamide 6-6)	10 ¹² à 10 ¹³
Polycarbonate (PC)	2.10 ¹⁴
Polychlorure de vinyle (PVC)	10 ⁹ à 10 ¹⁴
Polyéthylène (PE)	10 ¹⁴ à 10 ¹⁸
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	>10 ¹²
Polypropylène (PP)	10 ¹³ à 10 ¹⁵
Polystyrène (PS)	>10 ¹⁴
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	10 ¹⁷

I.9.4. Propriétés optique:

I.9.4.1. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction n d'un matériau transparent est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C à la vitesse de la lumière dans le matériau V :

$$n = C/V = \sin(i)/\sin(r)$$

Tableau I.4 : L'indice de réfraction de quelques polymères. [2]

Matériau	Indice de réfraction	Facteur de transmission (%/mm)
Polycarbonate (PC)	1.59	88
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	1.49 à 1.56	92
Polysulfone (PPSU)	1.65	75
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	1.32	0
Résine acrylique	1.49	>99
Styrène-butadiène (SB)	1.57	90

I.10. Les principaux composites

I.10.1. Polymères naturels

Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc.

I.10.2. Polymères artificiels (ou régénérés)

Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.

I.10.3. Polymères synthétiques

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

I.11. Les additifs

Pour augmenter les qualités du polymère, faciliter la polymérisation et la mise en forme et lui donner des propriétés spécifiques, des additifs sont ajoutés soit aux monomères de départ, soit au moment de la mise en forme.[15]

I.11.1. Les plastifiants

Ils augmentent la souplesse en diminuant la température de transition vitreuse. On utilise principalement les phtalates, les huiles parafiniques ou du tricrésylphosphate.

En augmentant le volume libre entre les molécules, la température de transition vitreuse diminue. Pour qu'il y ait une bonne adéquation entre polymère et plastifiant, il faut que leurs paramètres de solubilité soient assez proches. On utilise un minimum de 10% de plastifiant en masse dans la composition, sinon le matériau durcit.

I.11.2. Les stabilisants thermiques

Sous l'effet de la chaleur, le PVC dégage de l'acide chlorhydrique HCl et devient très cassant. On utilise alors des pièges à HCl pour stopper cette réaction. On se sert généralement des métaux lourds (Pb, sels de Cd) ou des huiles époxydes qui sont moins toxiques [16].

I.11.3. Les stabilisants UV

Un photon UV a une longueur d'onde comprise entre 0,28 et 0,40 . Ce qui correspond à une énergie de 71 à 101 Kcal/mol. Cette énergie est suffisante pour casser une liaison d'un carbone tertiaire. Pour éviter de fragiliser le polymère, on utilise le phénylsalicilate dont les liaisons tertiaires sont particulièrement faibles. Ce sont celles-ci et non celles du polymère qui casseront.

I.11.4. Les charges

Ce sont des éléments organiques ou inorganiques. Il n'y a pas d'interactions entre eux et le polymère. Leur rôle est d'améliorer les propriétés électriques, la résistance à l'eau, tout en réduisant le coût. Parmi les charges, on peut citer la farine de bois, le latex, les débris cellulosiques.

I.11.5. Les antioxydants ou ignifugeants

Ils évitent la dégradation du polymère par l'oxygène. On utilise généralement du ditertiobutylparacrésol ; ils réduisent la vitesse de combustion du polymère.

I.11.6. Les Renforts

Ces éléments interagissent avec le polymère original ; ils servent à optimiser les propriétés (surtout mécaniques). On obtient comme produit final, un polymère composite. On ajoute aussi au polymère, des agents réticulant pour faire des polymères 3D, des agents démoulant qui sont des lubrifiants siliconés ou des esters d'acide gras, des fongicides pour tuer les micro-organismes, des agents auto-extinguibles ou retardateurs de flamme qui sont des phosphogènes ou de l'hexabromocyclododécane, des agents antistatiques et des pigments.[17]

I.12. La cinétique globale de cristallisation : Modèle d'Avrami.

Le développement macroscopique de la cristallinité dans les polymères peut être établi quantitativement par le modèle d'Avrami (voir Annexe B), souvent utilisé pour décrire les cinétiques de transformation de phase dans des liquides simples^{34,35}. L'équation d'Avrami est donnée par: $X_c = 1 - \exp(-ktn)$ (18) où X_c est le taux de cristallinité, t -le temps et k -une constante qui dépend de la géométrie de croissance, de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , décrit la dimensionnalité de croissance cristalline. Dans le cas des polymères, caractérisés par une germination hétérogène, la croissance est dite à trois dimensions si ($3 \leq n \leq 4$), à deux dimensions si ($2 \leq n \leq 3$) et à une dimension si ($1 \leq n \leq 2$). Cependant, ce modèle ne permet pas de donner des informations spécifiques sur les mécanismes ou les régimes de la cristallisation des polymères tels que décrits par la théorie de Lauritzen-Hoffman) [18].

I.13. Mécanismes de la déformation polymères semi-cristallins

Les mécanismes de déformation dans les polymères semi-cristallins proviennent des deux phases amorphe et cristalline. A la température ambiante, la phase amorphe des polymères semi-cristallins peut être dans l'état vitreux, comme c'est le cas pour le nylon 6 et le PET, ou dans l'état caoutchoutique, comme pour le HDPE et le polypropylène (PP). En plus, la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins peut présenter des caractéristiques quelques peu différentes du polymère amorphe correspondant. En particulier, la température de transition vitreuse d'un polymère semi-cristallin peut être différente de celle du polymère correspondant complètement amorphe.

I.13.1. Déformation de la phase amorphes : Les matériaux amorphes à l'échelle atomique se déforment plastiquement sous l'effet des contraintes de scission, qui provoquent localement des décalages en cascade des liaisons interatomiques, dans des bandes situées dans

les plans de scission maximale. Pour les amorphes macromoléculaires, le mécanisme essentiel de déformation plastique repose sur la reptation des chaînes macromoléculaires qui leur permet, à partir de leur enchevêtrement aléatoire d'origine, de se déployer et de s'aligner progressivement dans la direction de la contrainte appliquée, dans la limite autorisée par les boucles entre chaînes. Dans les polymères thermoplastiques, seules les liaisons faibles intermoléculaires s'opposent au déplacement relatif des chaînes; dans les conditions de température appropriées, ces déformations peuvent alors atteindre des valeurs importantes, d'où le nom de « matière plastique » donné par l'usage à ces matériaux. Une certaine capacité de plasticité peut subsister dans les polymères thermodurcissables, capacité d'autant plus réduite que le taux de réticulation est élevé. Le même mécanisme, mais réversible, est à l'origine de l'élasticité des élastomères: les chaînes macromoléculaires se déploient sous l'effet de la contrainte appliquée et reprennent en quasi-totalité leur géométrie initiale d'équilibre grâce à l'agitation thermique dès la suppression de la contrainte. [2]

I.13.2. Déformation de la phase cristalline

Un cristal polymère peut se déformer par des mécanismes cristallographiques tel que le glissement, le maclage ou la transformation martensitique [Bowden 74, Haudin 82 et 95, Lin 94a] , qui ne détruisent pas l'ordre cristallin.

Par contre, pour de fortes déformations, on observe un comportement bien caractéristique des polymères : les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits, qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées [19].

I. Introduction


Le nylon 66 (PA-66) est le polymère le plus important des variétés de nylon, le nylon 66 est fabriqué à partir de méthylène diamine hexagonale et l'acide adipique, le nylon est un matériau semi-cristallin, il a une haute résistance mécanique, en raison de sa cristallinité

élevée, donc sa rigidité et sa résistance à la chaleur sont plus hautes. Comme la partie amorphe en nylon 66 est facile à combiner avec les molécules d'eau, le nylon 66 à température ambiante, possède une absorption d'eau plus élevée. Le nylon 66 a une faible viscosité et il est sensible à la température, il peut donc être utilisé pour traiter des composants très minces. En raison de la présence des groupes polaires d'amide, le nylon 66 est extrêmement absorbant de l'eau on doit donc tenir compte de l'impact de l'absorption d'humidité [20].

I.1. Polyamides

Les polyamides sont des polymères de formule chimique générale



où X = CH₂ si le polyamide est aliphatique, et X =  si le polyamide est aromatique. Ils contiennent des groupes amides (-NH-CO-) qui assurent la liaison entre les unités de répétition [21]. 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.

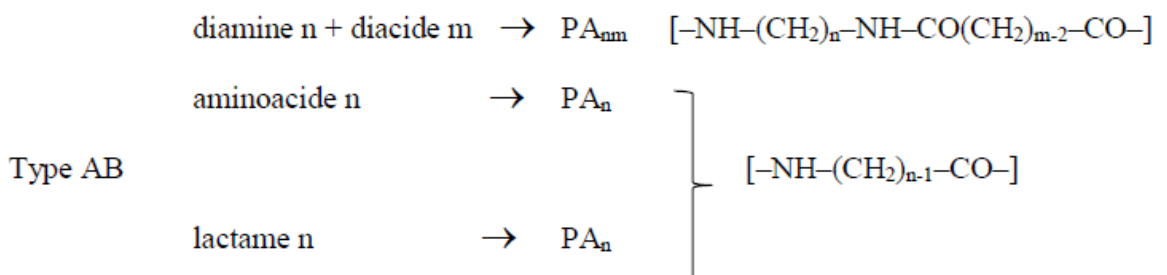
Brevetés et commercialisés par Du Pont sous le nom de « nylon », les polyamides aliphatiques ont été les premiers polymères synthétiques.

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 [22].

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) (enchainement de type AABB), soit par polyaddition, après ouverture du cycle, du lactame (type AB).

Type AABB



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 T est rajouté au niveau du deuxième indice.

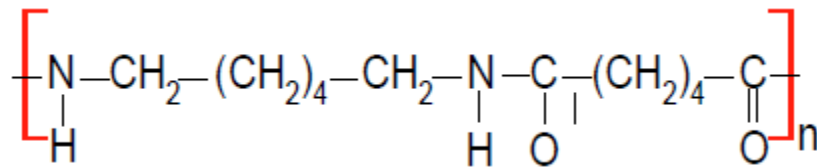


Figure II.1 : Structure chimique du PA 6,6

Presque 75% des polyamides sont utilisés comme fibres et environ 15% sont utilisés comme thermoplastiques techniques dans les différents secteurs industriels [23].

- Automobile** : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques.
- Electricité et électronique** : connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques.
- Médical** : cathéters, seringues.
- Industries pétrolières et gazières** : flexibles de collecte off-shore, canalisations et raccords pour distributions de gaz.
- Agro-alimentaire** : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires, raccords et pièces de sécurité dans la robinetterie.
- Sports et loisirs** : semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux.

I.2. Synthèse des polyamides

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 [24].

La réaction de condensation conduit à l'élimination de molécules d'eau [5]:

La purge à l'azote ou l'argon assure l'exclusion de l'oxygène et ainsi, minimise les risques d'oxydation, tandis que la température élevée convertit l'eau en vapeur d'eau et ainsi, empêche la recristallisation du sel de nylon [27]. La pression dans le réacteur peut être maintenue à environ 17,23 bar par évacuation de la vapeur d'eau en excès. La haute pression est nécessaire pour éviter l'évaporation de la diamine et maintenir l'eau dans le milieu réactionnel [29, 30]. Cependant, l'excès d'eau limite la masse moléculaire par hydrolyse. On obtient de plus hautes masses moléculaires en augmentant lentement la température jusqu'à 270-280 °C, et en réduisant la pression jusqu'à la pression atmosphérique. Cela réduit la teneur en eau et permet la formation de polyamide de haute masse molaire [32].

Les différents polyamides aliphatiques usuels sont présentés en fonction de leur mode de synthèse au Tableau II.1

Tableau II.1 : polyamides aliphatiques usuels

Préparation	Nom	Symbole	Formule
Polymérisation d'un lactame	Poly (caprolactame)	PA 6	-NH-(CH ₂) ₅ -CO-
Polycondensation d'un diacide aminé	Poly(undécanamide)	PA 11	-NH-(CH ₂) ₁₀ -CO-
	Poly(lauroamide)	PA 12	-NH-(CH ₂) ₁₁ -CO-
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	Poly(hexaméthylène adipamide)	PA 6,6	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₄ -CO-
	Poly(hexaméthylène sébaçamide)	PA 6,10	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₈ -CO-
	Poly(dodécanedioate hexaméthylène diamine)	PA 6,12	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₁₀ -CO-

I.3. Structure et propriétés du PA 66

I.3.1. Phase cristalline

La structure cristalline du PA 66 a fait l'objet de nombreuses études ; initialement mise en évidence par Bunn et Garner [33], elle consiste en une conformation en zigzag planaire de macro molécules. Les chaînes macromoléculaires forment des feuillets plans, reliés les uns aux autres par des forces électrostatiques. Ces forces sont des liaisons hydrogène inter

chaines entre groupes chargés positivement $\text{N}-\text{H}^{\delta+}$ et négativement $\text{C}=\text{O}^{\delta-}$ de deux chaines voisines différentes.

La régularité spatiale des fonctions amides réparties sur la chaîne macro moléculaire et leur nombre important permettent la création de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaines.

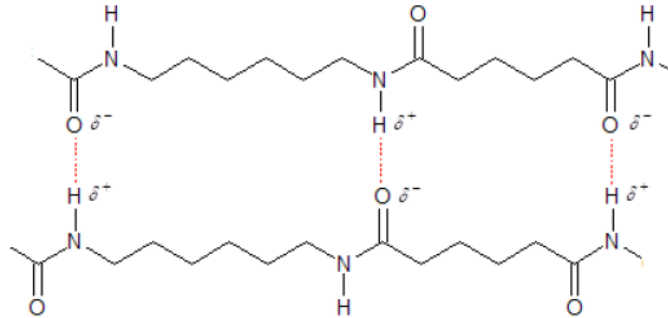


Figure II.5 : Formation de liaisons hydrogène dans le PA 6,6 responsables d'un alignement des chaines et d'un fort taux de cristallinité.

La microstructure des régions cristallines du PA 66 est caractérisée par l'existence de principaux polymorphismes. Tout d'abord, la tendance naturelle d'une structure est de rechercher la conformation la plus stable énergétiquement, c'est-à-dire une configuration dans laquelle les macromolécules s'arrangent pour atteindre un niveau d'énergie minimal. Dans le PA 66, c'est la phase α qui est la plus stable, et qui représente la phase majoritaire, aussi appelée conformation parallèle. Les plans formés par les chaines vont être capables de se placer dans une même direction et être espacés d'une distance fixe. Bunn et Garner [33] proposent une structure triclinique qui contient une chaîne par maille. Korshak et Frunze [34] ont mis en avant l'existence d'une maille monoclinique pour cette même phase, avec 9 chaines présentes par maille. Par ailleurs, Bunn *et al.* [34] établissent l'existence d'une autre phase stable, la phase β de « conformation antiparallèle », de maille cristalline monoclinique contenant 2 chaines par maille.

Cependant, cette dernière se différencie peu de la maille α monoclinique. En effet, le déplacement et l'alternance des plans se fait selon un sens opposé d'un plan à l'autre, avec toujours la même distance (Figure 1-6).

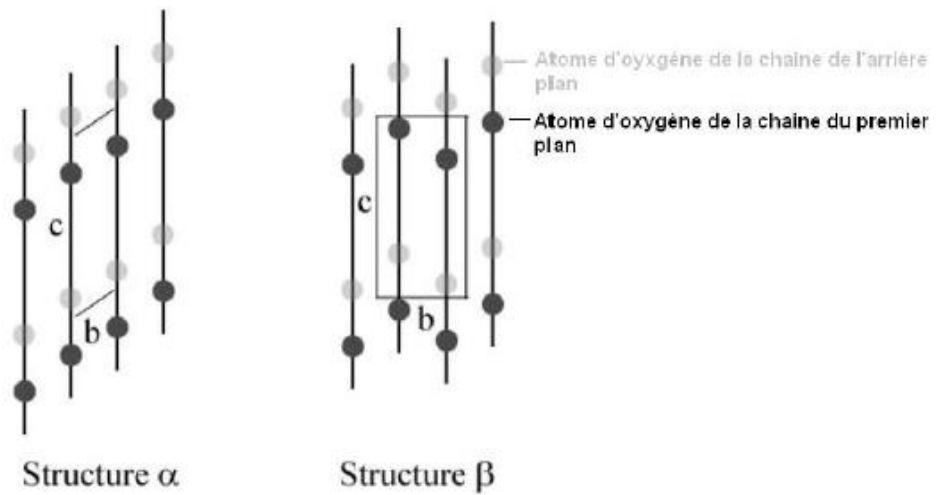


Figure II.6 : Arrangement des plans moléculaires pour les phases α et β du PA 66.

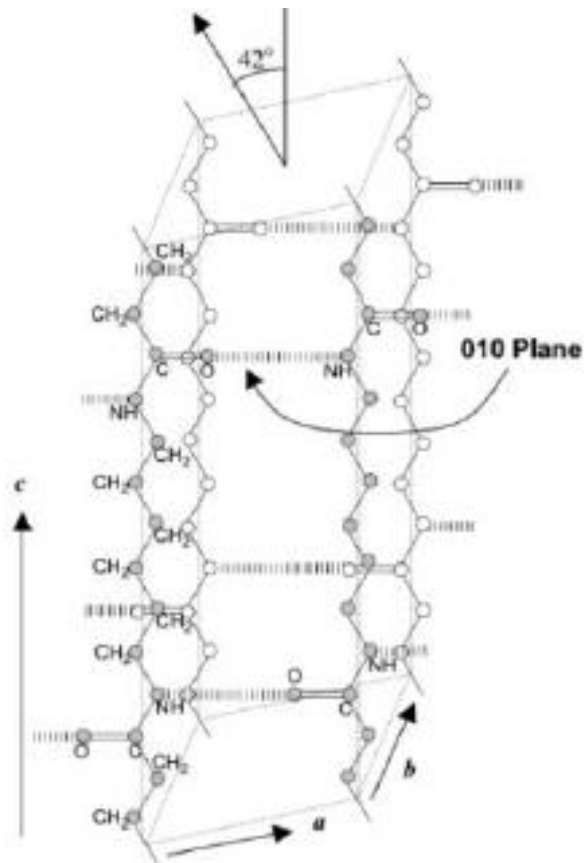


Figure II.7 : Représentation 3D de la maille unitaire du PA 6,6 selon Bunn et Garner [52].

De plus, il est possible de trouver d'autres formes de structures cristallines coexistantes avec la phase α . Pour ne citer que cette référence, Stark weather *et al.* [35] ont mis en évidence l'existence d'une maille γ pseudo hexagonale qui apparait à haute température, après

un recuit à 175°C. La technique de diffraction des rayons X (DRX) est très bien adaptée pour ce type d'étude morphologique. Par ailleurs, dans une étude plus fine sur la phase α du PA 6,6 et ses propriétés morphologiques (taux de cristallinité, enthalpie de fusion), Haberkorn *et al.* [36] ont distingué deux types de phases α , qui se forment suite à des traitements thermiques différents. Ces deux phases qui présentent une organisation différente sont notées α et α_{II} [36].

Un récapitulatif des différents paramètres cristallins issus de la littérature est présenté au Tableau II.2 :

Tableau II.2 : description des paramètres de maille du PA 6,6

Phase cristalline	Paramètres de maille						Références
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
α_I monoclinique	15,7	10,5	17,3	-	73	-	[15]
α_I triclinique	4,97	5,47	17,29	48	77	62	[16]
α_{II} triclinique	4,95	5,45	17,12	52	80	63	
β triclinique	4,9	8,0	17,2	90	77	67	[14]
γ pseudo-hexagonale	5	5,9	16,23	57	80	60	[18]

Le réseau cristallin est formé par la répétition d'une unité appelée maille élémentaire caractérisée par un ensemble de paramètres appelés paramètres de maille, définis par les dimensions a, b, c et par les angles α , β , γ Tableau (II-2)

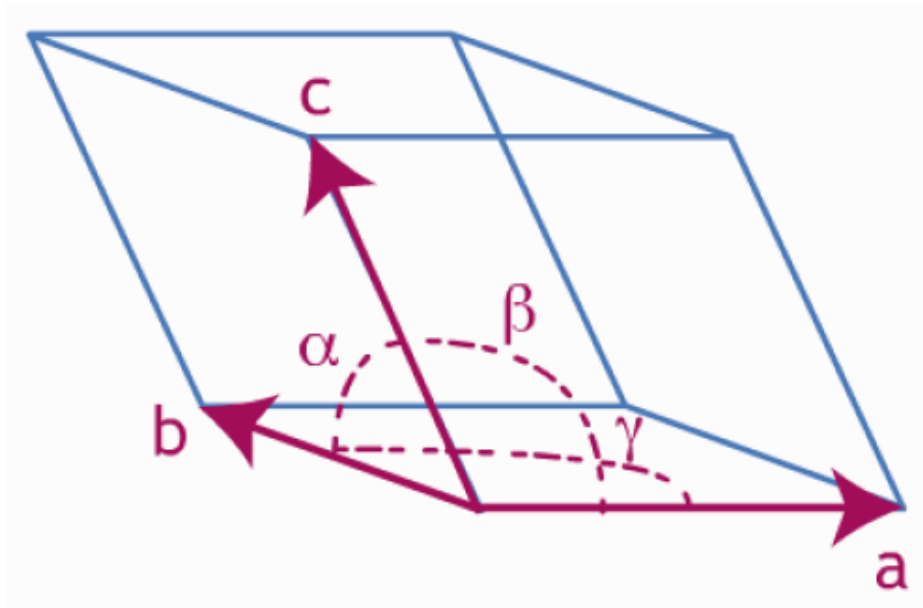


Figure II.8 :Maille élémentaire et paramètres de maille

Du fait de cet arrangement plus ou moins compact et régulier, la partie cristalline contribue à la dureté, la résistance en traction et au fluage, la résistance chimique et la résistance thermique du matériau. Le taux de cristallinité dans les polyamides peut varier de 40 à 60% [38]. La haute température de fusion du PA 6,6 ($T_f = 265^\circ\text{C}$) est fonction du nombre et de l'intensité des liaisons hydrogène établies entre les groupements C=O et N-H de deux chaînes voisines différentes.

I.3.2. Phase amorphe

La phase amorphe est caractérisée par un ensemble de macromolécules enchevêtrées, sous forme de pelote statistique, sans ordre caractéristique contrairement à la phase cristalline. La chaîne macromoléculaire des polyamides présente une bonne flexibilité car il n'y a pas d'encombrement stérique particulier. De plus, comme on l'a mentionné plus haut, les polyamides créent un sous-réseau inter-chaîne par l'instauration de liaisons hydrogène entre groupes électro-négatifs C=O et groupes électro-positifs N-H de chaînes voisines différentes.

Cependant, cette forte polarité implique une certaine sensibilité à l'humidité, induisant une possible évolution des liaisons hydrogène formées lors de la création du réseau, fonction de la quantité d'eau présente dans la phase amorphe.

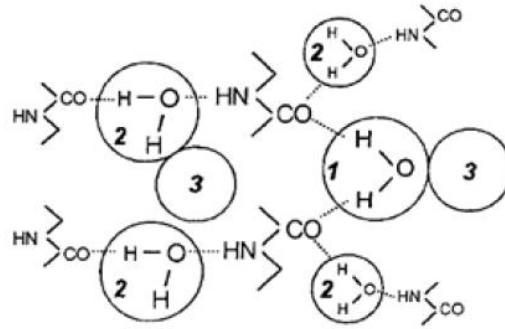


Figure II.9 :PA 6,6 exposé à l'eau .1)Molécules d'eau fortement liées ;2)Molécules d'eau faiblement liées ;3)Agrégats d'eau[39].

D'un point de vue morphologique, Puffr et Sebenda [39] expliquent que la nature de la liaison établie au niveau des groupes amide disponibles et accessibles va dépendre de la quantité d'eau absorbée. Tout d'abord, la molécule d'eau peut générer deux liaisons hydrogène supplémentaires avec deux groupes C=O adjacents sans modifier ou rompre la liaison hydrogène établie au préalable entre deux groupes CO—NH. Lorsque ces sites ne sont plus accessibles, la molécule d'eau continue à pénétrer dans le polymère et provoque un gonflement du matériau, entraînant l'étirement des liaisons hydrogène entre groupes CO—NH jusqu'à rupture de ces liaisons. La molécule d'eau s'intercale alors entre deux groupes C=O et N-H appartenant à des chaînes voisines différentes (*Figure I-9*). Lorsque tous les groupes C=O et N-H sont saturés, la molécule d'eau se regroupe sous forme d'agrégats [39].

Cette absorption d'eau se produit dans la phase amorphe car la phase cristalline est imperméable à l'eau.

L'eau peut agir comme un plastifiant, c'est-à-dire diminuer la T_g et ainsi, augmenter la ductilité et la ténacité du matériau. La température de transition vitreuse (T_g) est une caractéristique importante du polymère. Elle représente un événement cinétique comme le démontre Kovacs dans ses études [40], en s'appuyant sur la théorie du volume libre. La T_g d'un polymère dépend de sa vitesse de refroidissement. Elle marque le passage entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique.

L'humidité affecte de manière importante les propriétés des polyamides et notamment la température de transition vitreuse. Certains travaux menés sur un PA 6,6 exposé dans

différents taux d'humidité relative (%HR) montrent que T_g est une fonction décroissante du % HR [22] :

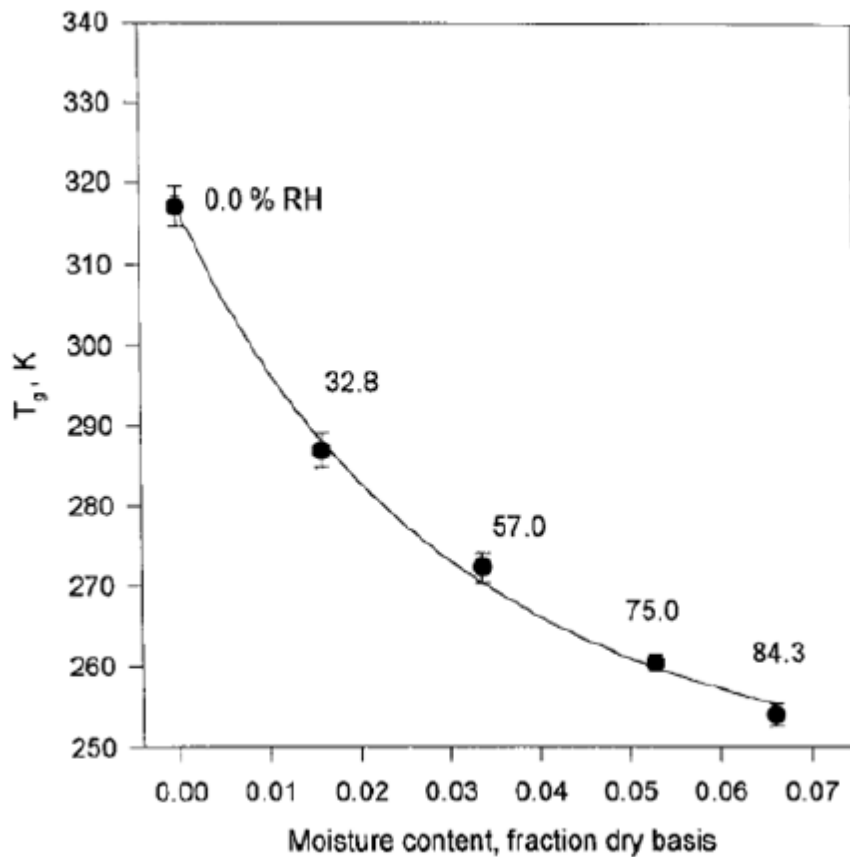


Figure II.10: Evolution de la T_g du PA 6,6 en fonction du pourcentage d'humidité relative à 25°C [41].

On s'aperçoit que le domaine de T_g des polyamides est très étendu et dépend de plusieurs paramètres structuraux, comme la flexibilité des chaînes et la polarisabilité des groupements latéraux. Mais, l'humidité relative est de loin le paramètre le plus important.

Il est possible que lors d'une élévation de température (par exemple, un traitement thermique ou un recuit), les chaînes se regroupent localement et se lient entre elles par des interactions de Van der Waals, ou bien forment des liaisons hydrogène comme indiqué précédemment. Elles s'arrangent de manière régulière, parallèle et alternée, formant ainsi des domaines plus organisés, voire cristallins. On parle alors de phénomène de post cristallisation.

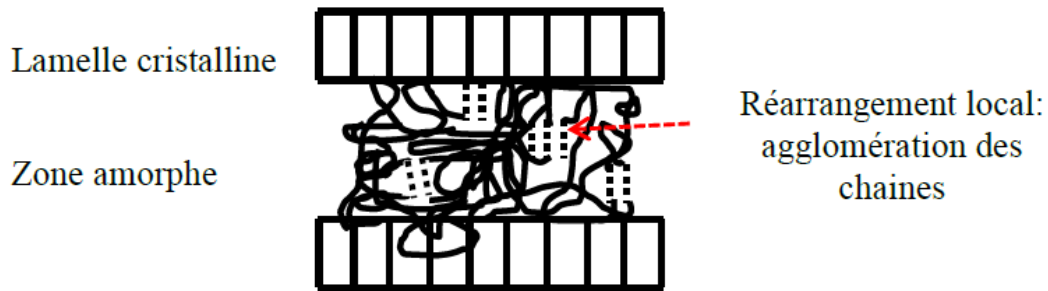


Figure II.11 : Réarrangement local des chaînes dans la phase amorphe

I.3.3. Structures lamellaires et sphérolitiques

La cristallisation des polymères est conditionnée par la régularité de la structure chimique et la conformation des chaînes macromoléculaires, mais aussi par les conditions de mise en forme. Cependant, à cause de l'enchevêtrement des chaînes, de quelques défauts présents le long de la chaîne et de la lenteur du processus de cristallisation, il n'existe pas de polymère 100% cristallin. La cristallisation des polymères se produit en dessous du point de fusion et s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre.

Les arrangements cristallins les plus favorables sont ceux pour lesquels les chaînes adoptent une conformation d'énergie interne minimale.

Ils correspondent à un tassement maximal des chaînes. Ainsi, le point de fusion à l'équilibre.

$$T_f^0 = \frac{\Delta H_f^0}{\Delta S_f^0}$$

Où : ΔH_f^0 et ΔS_f^0 sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de fusion à l'équilibre.

La cristallisation est la succession de 2 phénomènes :

- La germination correspond à l'apparition de germes cristallins dans le fondu, appelée aussi nucléation.
- Elle est suivie par la croissance de ces germes ou le développement de cristaux qui forment des sphérolites.

Quelque fois, il existe une germination secondaire tendant à parfaire les cristaux précédemment formés. Elle peut correspondre à un épaissement des lamelles, ou bien à une agglomération des chaînes. Cependant, la cristallisation dépend de l'échelle à laquelle l'on se place. Les lamelles s'organisent en une structure appelée sphérolites dont la taille varie de 1µm à 1mm (Figure 1-12). Il s'agit de lamelles radiales séparées par de la phase amorphe, qui grandissent à partir d'un centre de nucléation pour occuper tout l'espace.



Figure II.12 : Observation micrographique d'un film de PA 6,6. Mise en évidence de sphérolites [42].

De plus, dans un polymère chargé, comme un PA 6,6 comportant 30% de fibre, les charges peuvent jouer un rôle d'agent nucléant et faciliter ainsi la germination dans le polymère fondu.

Il apparaît alors un grand nombre de germes à l'interphase polymère/fibre. Ces germes sont très proches et ne peuvent pas croître latéralement. On assiste donc à une croissance quasi-unidirectionnelle perpendiculaire à la surface de la fibre. On parle de transe-cristallinité.

I.3.4. Propriétés

Le poly (hexaméthylène-adipamide) ou PA 6,6 est le polyamide le plus produit en volume [21]. Il s'agit d'un matériau fortement cristallin qui présente une excellente résistance chimique, à la fatigue mécanique et au frottement. Sa forte cristallinité est principalement due à l'espacement optimum des liaisons amides le long du squelette macromoléculaire. Cet espacement permet aux atomes d'oxygène des groupes C=O et aux atomes d'hydrogène des groupes N-H des chaînes de s'aligner presque parfaitement en établissant des liaisons hydrogène [27].

La cristallinité du PA 6,6 varie entre 40 et 50% [26, 41]. Elle est considérée comme responsable de la faible solubilité du PA 6,6 dans la plupart des solvants usuels [27].

Seuls les acides forts tels que les phénols, l'acide formique, les alcools fluorés, et les acides minéraux sont en mesure de solubiliser le PA 6,6 à température ambiante [43]. On suppose que le caractère très acide est nécessaire pour perturber les liaisons hydrogène entre les

chaînes et ainsi, permettre de dissoudre l'échantillon dans ces solvants [21]. Les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des polyamides les plus utilisés sont récapitulées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de polyamides usuels [44]

Propriétés	Physiques (NF T51-063)			Mécaniques (AMSTM D 638-76)		Thermiques
	Densité à 23°C	Absorption d'eau à 100 % HR		Résistance à la traction (à la rupture)		Température de fusion (°C)
		20°C	100°C	Allongement (%)	Contrainte (MPa)	
PA 6	1,12-1,14	3,5-4,5	9-10	300	70	218
PA 6,6	1,13-1,15	3,5	8-9	300	76	255
PA 6.10	1,09	1,7	4	300	61	215
PA 6.12	1,06	1,5	4	350	64	214
PA 11	1,04	1,5	4	330	58	186
PA12	1,02	1,5	2,4	330	58	180

Malheureusement, le PA 6,6 a aussi ses inconvénients. Par exemple, il brûle plutôt facilement et s'écoule lorsqu'il brûle [45].

Par ailleurs, la pyrolyse du nylon 6,6 conduit à la formation de cyanure d'hydrogène (HCN) [46]. Ce produit de combustion est très toxique. L'humidité a aussi une grande incidence sur les propriétés mécaniques du PA 6,6 [47]. L'eau peut former une liaison hydrogène avec le groupe amide et agir comme un plastifiant, ce qui réduit la T_g . Le PA 6,6 absorbe environ ~ 8-9% en masse d'eau à une humidité relative de 100% à 100°C [44].

Chapitre 2 Matériaux et Techniques

II. Les fibres de verre :

II.1. Définition :

Les fibres de verre sont fabriquées à partir d'un mélange à base de silice. En faisant varier la composition de ce mélange, différents types de verre peuvent être obtenus : le verre E, les verres S ou R pour des applications mécaniques plus sévères, le verre C pour des applications chimiques et le verre D pour des applications diélectriques. Rappelons que les fibres de verre E constituent le principal renfort des produits composites de grande diffusion et sont utilisés dans plus de 95 % des matériaux composites. Le mélange est porté à fusion à 1200°C puis est transféré dans un four filière à 1000°C.

En sortie de filière, le verre est étiré à grande vitesse pour former des fibres continues dont le diamètre varie de 10 à 50 µm. Les fibres ainsi produites ne peuvent pas être utilisées sous cette forme en raison de plusieurs points faibles : manque de cohésion inter-filamentaire, forte sensibilité à l'abrasion, présence de charges électrostatiques et mauvaise compatibilité avec la résine (imprégnation, adhérence verre/résine). Pour toutes ces raisons et dans le but d'être tissées, les fibres sont ensuite ensimées.

Il existe trois principaux types d'ensimages :

- L "ensimage textile" pour permettre le tissage. Il fait intervenir des agents collants, lubrifiants, adoucissants ou encore antistatiques,
- L "ensimage plastique" ou "finish" qui consiste à déposer un agent de pontage rendant possible la liaison fibre/résine,
- L "ensimage textile-plastique " qui confère aux fibres les propriétés nécessaires au tissage et à la liaison fibre/résine en une seule étape [48].

Elles constituent actuellement le renfort le plus utilisé dans la réalisation des composites. Ce type de fibre présente des caractéristiques distinctives à savoir :

- Une excellente adhérence, grâce aux ensimages appropriés, à la plupart des matrices organiques, des bonnes propriétés diélectriques un bon rapport caractéristiques mécaniques et un prix intéressant [49].

II.2. Composition chimique de quelques types de fibres de verre

Les constituants de base pour la fabrication du verre sont les mêmes que ceux utilisés pour le verre. Les cinq oxydes essentiels qui rentrent dans le mélange sont les suivants : CaO, MgO, Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂. Les autres oxydes ne sont ajoutés que dans le but d'améliorer certaines propriétés telles que la viscosité, la durabilité chimique et les propriétés mécaniques ou pour

fabriquer des fibres destinées à usages beaucoup plus appropriés, comme leur application dans le nucléaire, l'électronique, la télécommunication ou les matériaux composites.

La composition chimique de la fibre de verre, dépende des conditions d'utilisation (chimiques et mécaniques). Chaque domaine d'utilisation exige une composition bien spécifique.

Tableau II.5 : Compositions chimiques des différents types de fibres de verre [21]

Oxydes % massique	Types de Fibres de verre							
	E	C	A	R	S	D	Rezal	Cemfil
SiO ₂	53-54	60-65	70	60	62-65	73-74	60	62
Al ₂ O ₃	14-15.5	2-6	2.5	25	20-25	0.5	5	0.8
CaO	-	14	9	6	-	-	10	5.6
MgO	20-24	1-3	0.9	9	10-15	0.5-0.6	-	-
B ₂ O ₃	6.5-9	2-7	0.5	-	0-1.2	22-23	-	-
F	0-0.7	•	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	8-10	12.5	-	0-11	1.3	5	14.8
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	5	16.7
K ₂ O	-	0.5	1.5	-	-	1.5	-	-
FeO ₃	-	0.5	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.1
BaO	-	-	-	-	-	-	10	-

Parmi les 8 types de verre seules les fibres qui contiennent le Zirconium ont une bonne résistance aux alcalins et peuvent être utilisées dans la composition à base de liants hydrauliques. Les autres fibres nécessitent un traitement par des résines [50].

II.3. Procédés de fabrication

L'élaboration des fibres de verre comprend trois étapes principales : le fibrage, l'étirage et L'ensimage.

- Le fibrage : A la sortie du four (1550°C), le verre s'écoule par gravité à travers des Filières chauffées (1250°C) en alliage de platine et de rhodium. Il en ressort à l'état Plastique, est ensuite étiré à grande vitesse, puis refroidi pour former des filaments de 5 à 25 micromètres de diamètre.

- L'étirage :

- mécanique par filage à grande vitesse (55 à 60m/s), qui donne un fil de base continu de 50 à 1 500 filaments plus ou moins fins, appelés « silionnes ».

- pneumatique, qui produit une mèche de fibres discontinue (longueur comprise entre 5 et 80 cm) appelée « verranne ».

- **L'ensimage** : C'est une dispersion aqueuse déposée sur les filaments qui assure plusieurs

Fonctions:

- lier les filaments entre eux pour former des fils,

- lubrifier les filaments pour faciliter les tissages ultérieurs,

- protéger l'intégrité physique de la fibre durant les manipulations,

- éliminer les charges électrostatiques,

- permettre la compatibilité verre-résine en qualité d'agent de couplage dans les composites

- pour se lier chimiquement à une matrice organique.

L'ensimage est très important car le verre est très sensible aux manipulations. Ces dernières sont susceptibles d'induire des défauts de surface et de diminuer la résistance mécanique des fibres. L'ensimage des filaments comporte également un agent de couplage capable d'augmenter l'adhésion entre la fibre et une matrice polymère.

La fibre de verre est un constituant fortement flexible compte tenu de son petit diamètre et de son faible module d'Young. Les fibres de verre ont un rapport prix/performance mécanique intéressant, une dilatation et une conductivité thermique faibles. Certaines fibres, comme la fibre de verre R, ont une haute résistance mécanique. En revanche, leur module d'élasticité est généralement faible comparé à ceux des fibres de carbone, aramides ou céramiques. De plus, les fibres de verre ont tendance à vieillir au contact de l'eau [51].

On distingue plusieurs procédés de fabrication des fibres de verre, on peut citer :

II.3.1. Le fibrage mécanique

Dans les installations actuelles qui utilisent le procédé Silionne, l'élément le plus important est la filière en platine qu'on fixe sous le canal d'alimentation par où arrive le verre fondu (figure I.1) le fond de la filière est percé de tétons dont le diamètre d'ouverture est de 1 à 2,5mm. Une filière peut comporter de 200 à 8000 tétons, elle est chauffée par effet joule, un filet de verre est extrudé de chaque téton sous l'action de la pression hydrostatique et chacun de ces filets est étiré par le bobinoir.

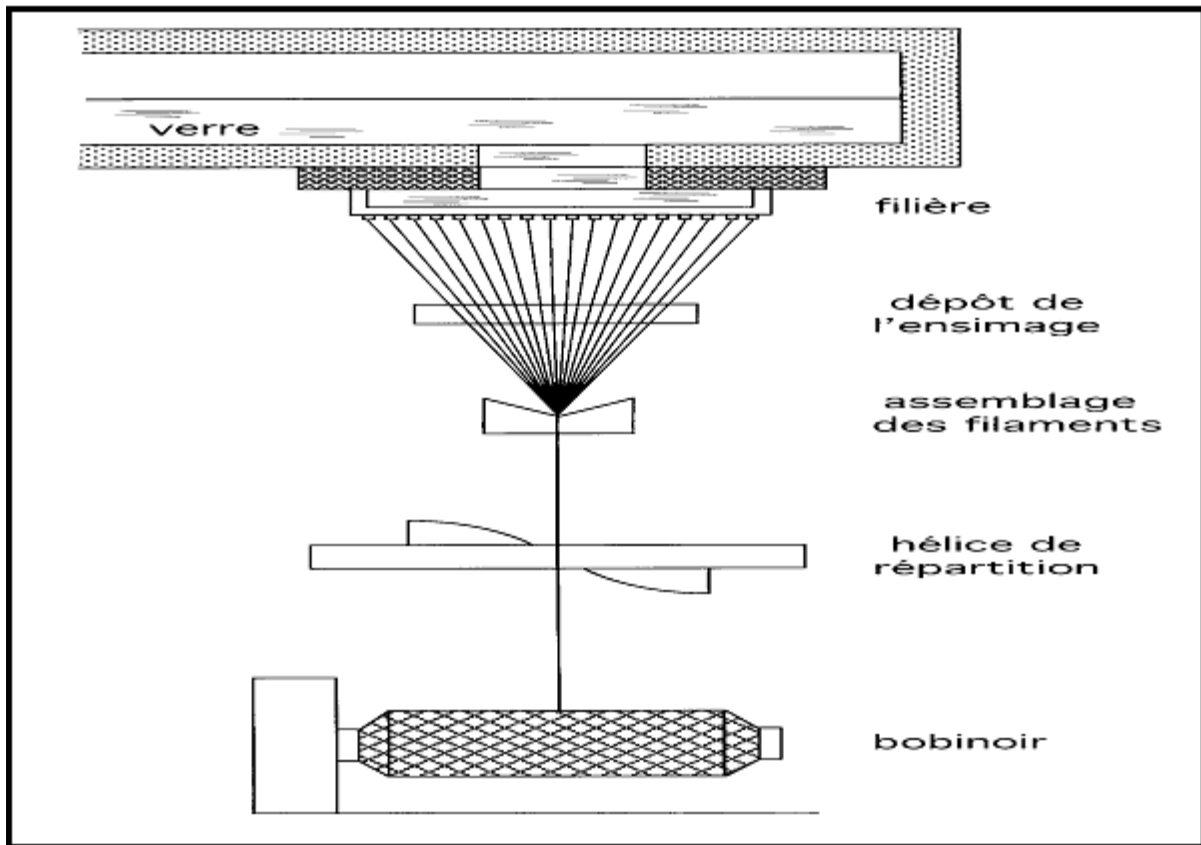


Figure II.13: Fabrication des fibres par le fibrage mécanique [27]

Pour éviter que les filaments ne soient endommagés par abrasion mutuelle, ils sont revêtus avant leur réunion, d'une dispersion aqueuse de composés organiques qui lubrifie leur surface et facilite la liaison ultérieure du verre avec la résine à renforcer, cette opération se nomme l'ensimage, le produit est conditionné en « gâteaux » : rouleaux de fil destinés à être ultérieurement dévidés et coupés, une hélice située au-dessus du bobinoir assure la répartition convenable du fil le long de l'axe du gâteau.

La température de la filière est comprise entre 1150 et 1300 °C, au fur et à mesure de son utilisation, sa paroi inférieure se déforme et peut alors entraîner des casses de filaments trop nombreuses, Il faut alors la changer, la durée de vie moyenne d'une filière est de l'ordre de un an [55].

II.3.2. L'étirage par frottement gazeux

Des jets concentrés de vapeur ou de gaz permettent d'étirer un filet de verre par l'action des forces de frottement, naturellement pour que cet étirage soit effectif, la viscosité du verre doit être suffisamment basse. Par conséquent pour de nombreuses compositions verrières, il

est nécessaire que le gaz soit très chaud afin de porter et / ou de maintenir le verre à haute température [55].

II.3.3. L'étirage à la flamme

À la fin de la seconde guerre mondiale, la société Owens-Corning-Fibre Glass développa le procédé Aerocor qui consistait à produire d'abord des baguettes de 1mm de diamètre environ par étirage vertical à partir d'une filière, les baguettes sont lentement poussées dans un jet horizontal de gaz chaud émanant d'un brûleur à combustion interne quand il pénètre dans la flamme, le verre de l'extrémité des baguettes est fondu et étiré par le gaz, Il se forme un flot de filament de laine fine sur lequel on projette un aérosol contenant un liant destiné à apporter de la résilience au tapis de fibres (mat), Celui-ci se dépose sur une courroie transporteuse qui l'achemine dans un four où le liant est polymérisé (figure I.2).

Ce procédé a l'avantage de produire des fibres d'une grande finesse mais consomme beaucoup d'énergie, La première application importante de la laine de verre ainsi produite concernait l'isolation thermique des avions [55].

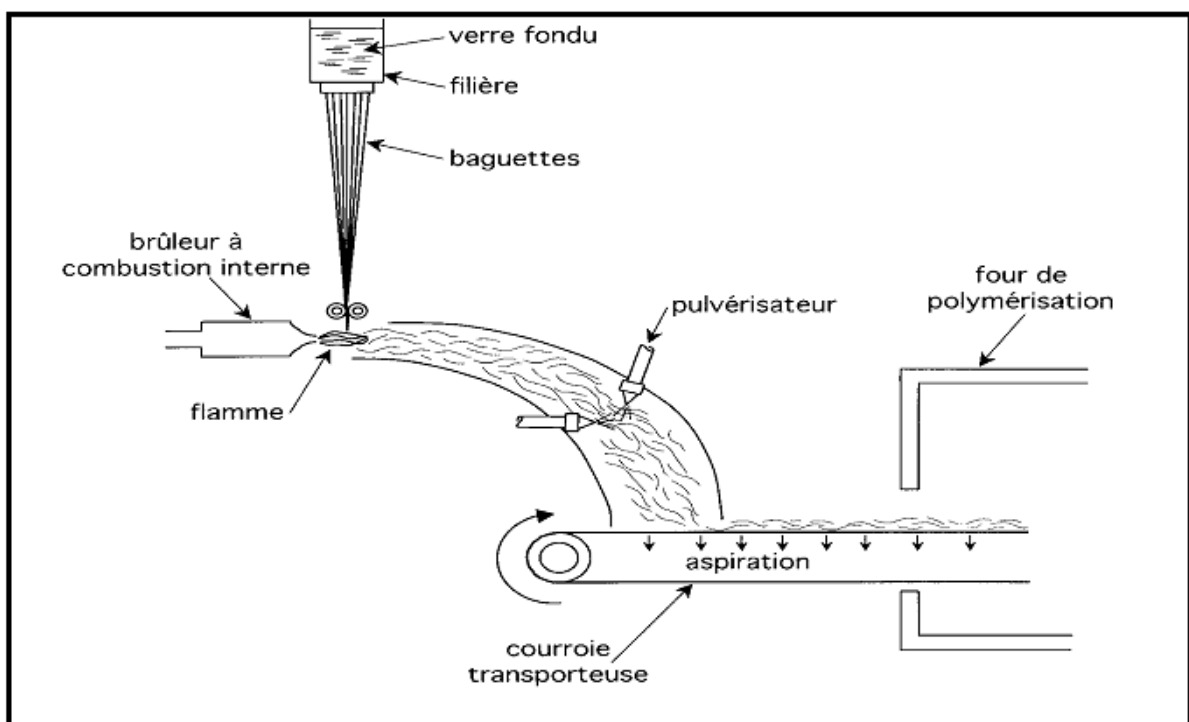


Figure II.14: Production de laine de verre par étirage à la flamme [27]

II.3.4. L'étirage à la vapeur

À partir de 1935 l'Ohio Insulation Company, qui était implantée à Toledo, développa un procédé d'étirage d'un filet de verre fondu par un jet de vapeur sous haute pression orienté dans le même sens que le filet.

Suivant les conditions d'exploitations ce procédé permet de produire des fibres plus ou moins longues, La figure I.3 montre le schéma du dispositif pour produire un voile de fibres de verre qui est un textile non tissé, servant notamment à renforcer l'asphalte utilisé dans le bâtiment pour réaliser des bardeaux (shingles) [55].

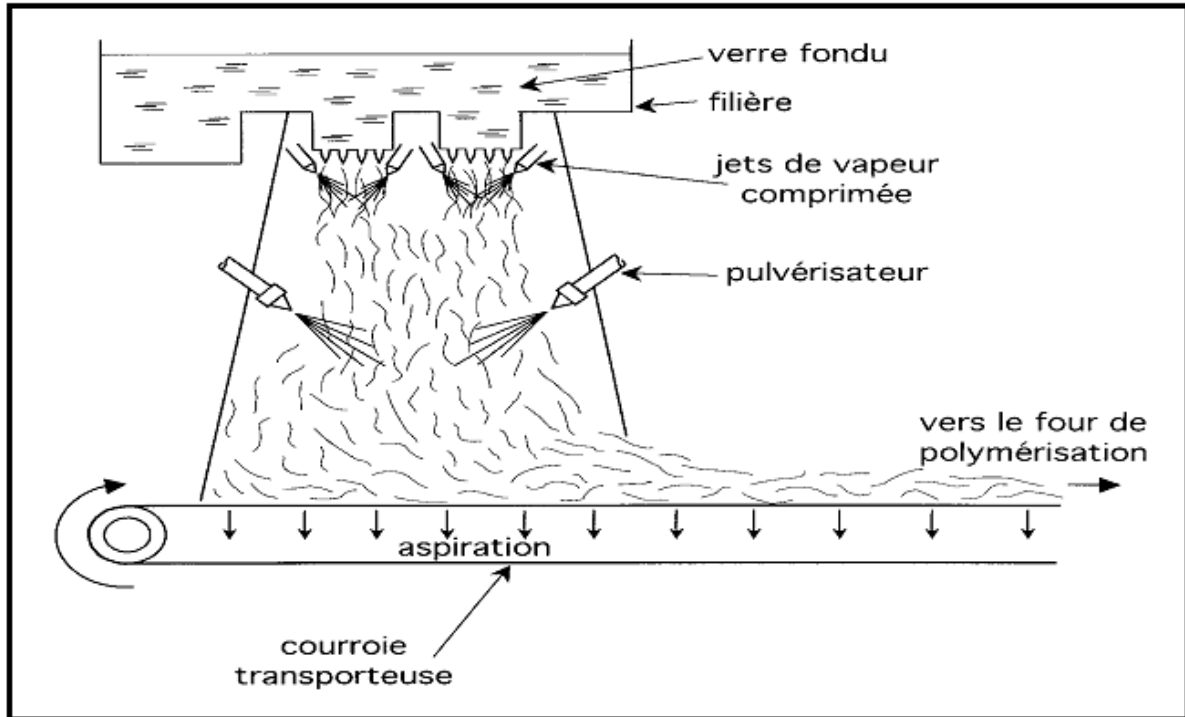


Figure II.15: Production de laine de verre par étirage à la vapeur [27]

II.3.5. L'étirage centrifuge

Les procédés de fibrage par lesquels on associe les étirages par centrifugation et par frottement gazeux se sont imposés dans l'industrie [55].

II.3.6. Le fibrage sur roues

En 1955 la société Johns-Manville mit au point un procédé de fibrage sur disques convenant aux fontes très peu visqueuses de basalte ou de laitier.

La fusion est le plus souvent réalisée dans un cubilot, sorte de haut fourneau de petite taille (Cupola), on laisse tomber un filet de liquide de viscosité 3 à 10 pa.s sur la périphérie d'un disque métallique massif tournant à grande vitesse autour d'un axe horizontal, les gouttes de verre projetées tombent sur un autre disque tournant autour d'un axe parallèle mais en sens opposé, puis sur un troisième tournant dans le même sens que le premier, les projections issues du troisième disque sont constituées de fibres et de gouttelettes. Ces dernières sont éliminées par l'aspiration qu'on applique sous le tapis transporteur du mat (figure I.4) [27].

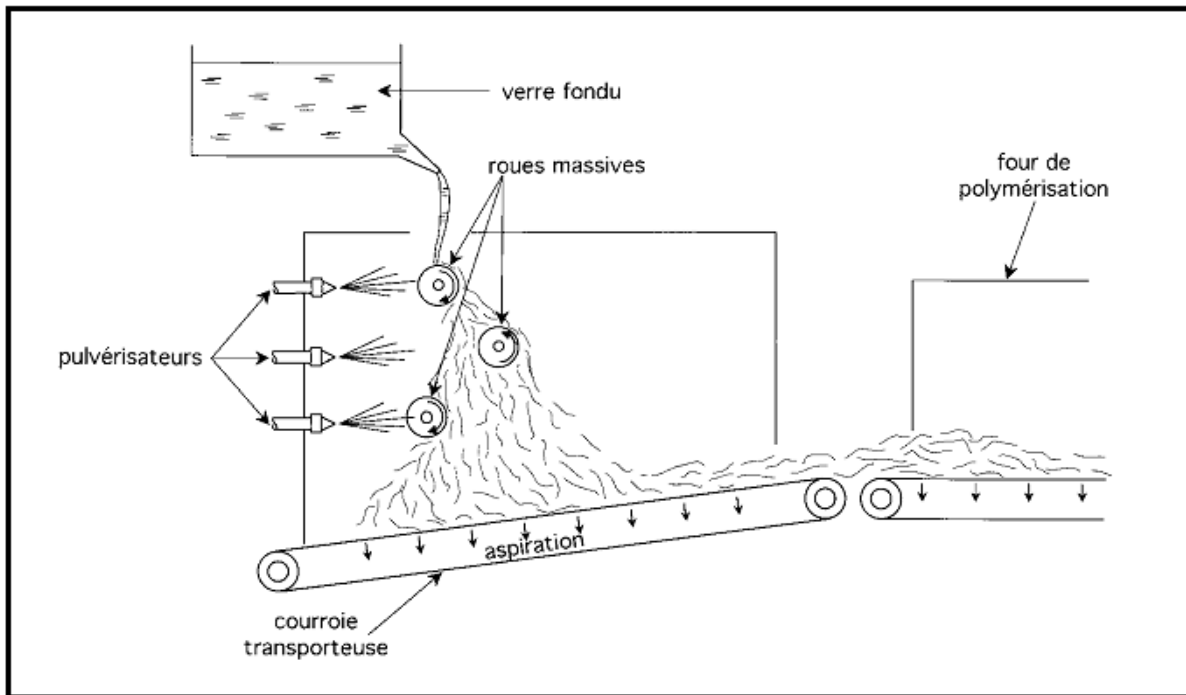


Figure II.16: Production de laine de verre par fibrage sur roues [27]

II.3.7. Le fibrage rotatif (TEL)

Dans le procédé Hager qui date de 1931, un filet de verre fondu tombe au centre d'une plaque circulaire réfractaire tournant à grande vitesse et dont le bord porte des gorges radiales des jets de verre sont éjectés des gorges par la force centrifuge et l'étirage est produit par le frottement entre ces jets animés de grande vitesse et l'air environnant.

À partir de 1957 la compagnie de Saint-Gobain, par une suite de transformations importantes du procédé Hager, a abouti au procédé TEL qui assure actuellement la plus grande partie de la production mondiale de fibres pour l'isolation, la (figure I.5) montre les principaux éléments du dispositif utilisé dans le procédé TEL.

La pièce principale est l'assiette, centrifugeuse en acier réfractaire Ni-Cr qui tourne à environ 3000 tr/min, le mouvement de rotation de l'assiette est commandé par un arbre creux vertical situé au-dessus de celle-ci, le filet de verre fondu, émanant d'une filière tombe librement le long de l'axe de l'arbre et est reçu par un panier dont les flancs verticaux sont percés de gros trous, à partir de ce panier solidaire de l'arbre, le verre est projeté par la force centrifuge vers l'intérieur de la bande périphérique de l'assiette, Celle-ci est légèrement inclinée par rapport à la verticale et est percée de dizaines de milliers de petits trous de diamètre environ 1 mm. Un filament de verre est éjecté de chacun de ces trous par la force centrifuge.

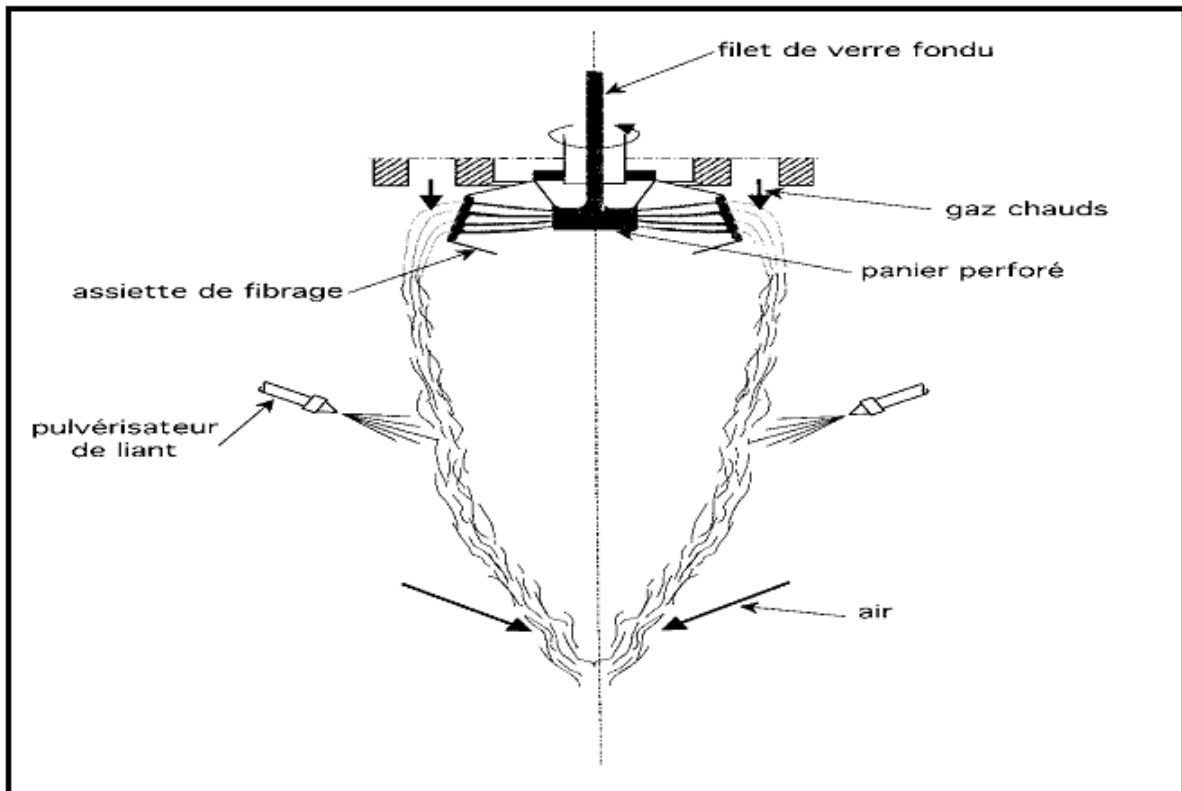


Figure II.16: Production de laine de verre par le procédé de fibrage rotatif (Saint-Gobain) [27]

L'autre élément important est le brûleur annulaire à combustion interne, situé au-dessus de l'assiette, Il émet un rideau cylindrique vertical de gaz chaud qui entoure l'assiette et détourne vers le bas en les étirant les filets de verre, Il est piquant de préciser que cette pièce essentielle fut conçue peu de temps après que deux des membres de l'équipe de Saint-Gobain chargée du développement du procédé aient attentivement observé la chambre de combustion d'une fusée de l'armée allemande qui était exposée à paris, après la libération.

Pour donner de la résilience au mat, une solution formophénolique est pulvérisée sur les fibres pendant leur chute vers le tapis qui transporte le mat dans un four où a lieu la polymérisation de la solution [36].

II.4. Classification des fibres de verre

Les fibres de verre peuvent être classées vis-à-vis de plusieurs facteurs, parmi ces classements on cite les suivants :

a) Classification des fibres de verre suivant leur longueur

- 1) Fibres continues appelées aussi fibres textiles, leur longueur peut atteindre plusieurs centaines de mètres et leur diamètre est d'une moyenne de 12 μm .
- 2) Fibres courtes : leur diamètre varie de 0.5 à 30 μm et leur longueur est de quelques centimètres, ces fibres sont utilisées dans l'industrie textile et pour l'isolation [49].

b) Classification des fibres suivant leur application

Parmi les différents types de fibres on peut citer les fibres destinées aux usages suivantes :

- 1°- fibres pour l'isolation électrique.
- 2°- fibres pour l'isolation acoustique.
- 3°- fibres pour l'isolation thermique.
- 4°-fibres pour la fabrication des filtres.
- 5°- fibres pour le renforcement des plastiques et des liants minéraux [49].

c) Classification des fibres de verre selon la fabrication

- 1°- fibres étirées d'un four en platine.
- 2°- fibres soufflées d'un four en platine.
- 3°- fibres fabriquées par étirage centrifuge.
- 4°- fibres étirées à partir d'une baguette [49].

II.5. Propriétés des fibres de verre

Vue les multitudes compositions chimiques, de traitements thermiques, les fibres de verre présentent plusieurs propriétés, soient chimiques ou mécaniques.

II.5.1. Résistance chimique

Les verres, constitués d'éléments sous leur forme oxydée, sont peu réactifs chimiquement, contrairement aux métaux qui ont tendance à s'oxyder. Cette inertie chimique des verres leur permet ainsi d'être employés comme emballages alimentaires ou pharmaceutiques. Toutefois, les verres réagissent avec les solutions aqueuses courantes, mais avec une vitesse faible, et leur composition est ajustée de telle sorte qu'ils puissent être employés sans risque, dans des conditions données.

Dans des solutions aqueuses acides (hors acide fluorhydrique), le phénomène prépondérant est l'échange d'ions Na^+ du verre avec les ions H^+ de la solution.

La réaction d'échange pour se poursuivre doit progresser au sein du verre par un processus de diffusion ce qui entraîne une diminution de la vitesse de réaction avec le temps. Un verre moyennement soluble dans les acides perd environ 20mg par dm² de surface après 6 heures dans HCl, 6 mol.L⁻¹, à l'ébullition. Par contre, dans des solutions aqueuses basiques, l'attaque du verre se produit par rupture des liaisons Si-O et passage de l'élément silicium en solution. La vitesse de réaction reste constante au cours du temps. Ce processus d'attaque rend compte de la résistance moindre d'un verre courant dans les milieux basiques. Un verre moyennement soluble dans les bases perd environ 100mg par dm² de surface après 3 heures dans NaOH, 1mol.L⁻¹, à l'ébullition [54].

II.5.2. Mécanisme de corrosion dans l'eau, le milieu acide et le milieu alcalin

La corrosion des verres par des solutions aqueuses peut se dérouler selon différentes voies:

- Dissolution sélective conduisant à la formation d'une couche superficielle résiduelle, elle même plus ou moins soluble, après lessivage des éléments les plus mobiles.
- Dissolution totale de verre continuellement exposé à la corrosion. Ce dernier mécanisme, bien établi en milieux neutres et acides pour les verres phosphatés ne paraît jouer, en dehors des pH très alcalins, qu'un rôle négligeable pour les verres silicatés utilisés en fibrage.
- Réaction avec la solution pouvant amener la nucléation et la croissance de phases solides pouvant être intégrées au micro profil d'altération superficielle.

La corrosion des verres est sous la dépendance de leur composition, exprimée en constituants

« Modificateurs » [sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca) etc] et « formateurs » [silicium (Si), bore (B)...] du « réseau vitreux ». Certains éléments, comme l'aluminium (Al), peuvent jouer les deux rôles selon leur concentration. Schématiquement, le bore et les « modificateurs » sont dissous sélectivement tandis que la couche résiduelle silicatée concentre l'aluminium et, le cas échéant, d'autres éléments comme le fer (Fe) et le zirconium (Zr) [52].

II.5.3. Fatigue statique

On entend par fatigue ou endommagement par fatigue la modification des propriétés des matériaux consécutive à l'application de cycles d'efforts, cycles dont la répétition peut conduire à la rupture. Ainsi d'une manière très générale, il y aura fatigue toutes les fois que l'on est en présence d'efforts variables dans le temps. Ce qui est bien particulier à la fatigue, c'est que la rupture peut se produire pour des contraintes apparentes relativement faibles, souvent inférieures à la limite d'élasticité, lorsque leur application est répétée un grand

nombre de fois. La résistance à la fatigue des éléments en béton est conditionnée par de nombreux facteurs :

- En particulier, les conditions d'application des sollicitations cycliques qui peuvent modifier sensiblement la résistance à la fatigue d'une structure.
- Une distinction est généralement faite entre une fatigue avec un cycle à basse fréquence, mais un niveau de contrainte élevé et une fatigue à haute fréquence mais à un niveau de contrainte faible. Ceci correspond à deux types d'étude, par exemple d'une part le séisme et d'autre part l'action du vent et des vagues. Bien que la distinction entre les deux types de chargement ne soit pas très précise, conventionnellement 1000 à 10000 cycles sont choisis comme limite entre les deux types de chargement [53].

Par ailleurs, dans le verre, le chauffage des fibres de verre à une température plus élevées conduit à une diminution de la résistance mécanique, cette propriété dépend aussi du temps de stockage, de telle sorte que la résistance décroît lorsque la durée de stockage augmente, ce qui est appelé fatigue.

Généralement la résistance à la fracture mesurée dépend du temps d'application de la charge, ainsi que la vitesse avec laquelle la charge est appliquée. Ce phénomène est appelé fatigue, peut être décrit par les fonctions de type.

$$\mathbf{\text{Log } t = A/\sigma + B \quad \text{ou} \quad \text{Log } t = a + b \log \sigma}$$

σ : contrainte de rupture

T : la durée de vie A, B a et b sont des constantes déterminées expérimentalement

Il en résulte que, si le verre peut supporter une certaine contrainte pendant un court

Instant, il cédera sous une contrainte plus faible, pourvu que celle-ci soit appliquée pendant un temps suffisamment long. Ce phénomène de fatigue est plus prononcé lorsque l'atmosphère contient de la vapeur d'eau, il est le plus faible lorsque le verre est placé dans le vide ou en atmosphère parfaitement desséchée.

La nature de la surface joue un rôle très important dans la variation du phénomène fatigue, en effet avec des abrasions différentes on obtient des courbes de fatigue différentes. Cependant dans un système de coordonnées réduites, en rapport pour charge état de surface la résistance observée σ à celle observée dans l'azote liquide à 77°K [55].

II.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.6.1. Définition de DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques des matériaux ^[126]. On peut ainsi détecter la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure II.3).

La DSC peut être utilisée pour analyser et étudier les polymères (tels que les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères et les adhésifs) ainsi que les produits issus des industries agroalimentaires, chimique et pharmaceutique. Elle fournit de précieuses informations sur les conditions de traitement et d'application, les problèmes de qualité, l'identification, la stabilité, la réactivité, la sécurité chimique et la pureté des matériaux ^[127].

Le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique de celui-ci est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnant (inerte ou oxydative) ^[128].

Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'analyse par DSC permet de déterminer les températures des transformations (fusion T_f , cristallisation T_c , et transition vitreuse T_g), le taux de cristallinité X_c et l'épaisseur des cristallites L_c . Comme dit précédemment la transition vitreuse est une transformation du second ordre, elle se détermine donc par un changement de pente de la courbe (énergie/température) en marquant un épaulement endothermique. Il faut noter que pour certains matériaux dont l'iPP et plus particulièrement lorsque la cristallinité est élevée, la détermination de T_g devient complexe ^{[129]-[130]}.



Figure II.6 : photo d'un appareil DSC(netzsch)

II.6.2. Principe de l'appareil

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

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe ? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie Différentielle à Balayage, (DSC).

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

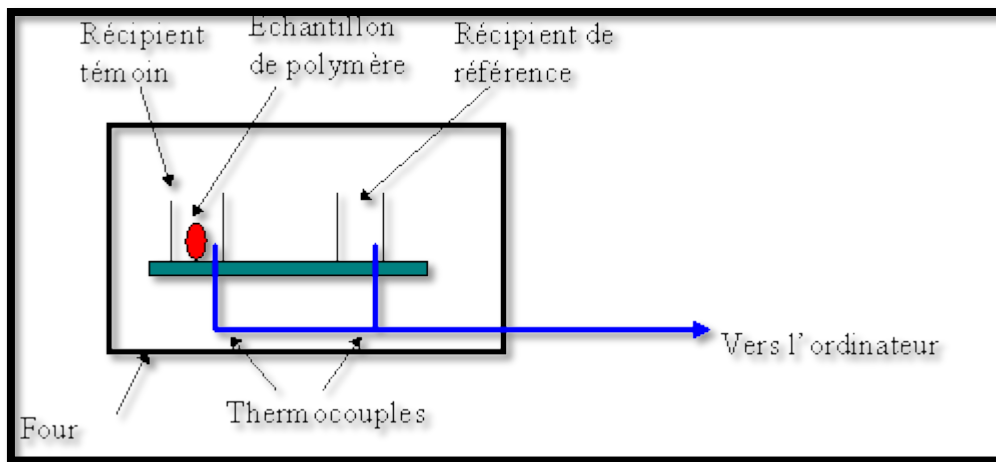


Figure II.7 : Schéma de principe d'un appareil de DSC.

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, nous mettons notre échantillon de polymère. L'autre, que nous laissons vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$.

Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur ^[124].

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Dans les grandes lignes, voici ce que nous faisons lors d'une manipulation DSC ^[131] : Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four). Sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

II.6.3. Explication de la courbe DSC

III.3.1. La capacité de chaleur

Nous pouvons apprendre beaucoup de cette courbe. Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux

réipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe ressemblera à ceci :

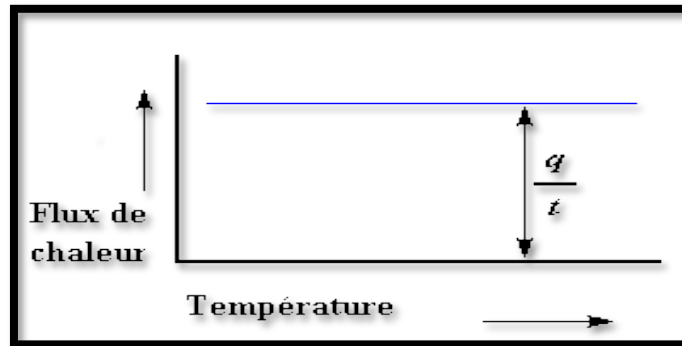


Figure II.8 : Tracé du flux de chaleur en fonction de la température.

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur (q) par unité de temps (t). La vitesse de chauffage est l'augmentation (T) de la température par unité de temps (t).

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffe} \dots\dots\dots(2)$$

Divisons maintenant le flux de chaleur (q/t) par la cadence de chauffage (T/t). Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \dots\dots\dots(3)$$

Quand on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de chaleur, ou le Cp.

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. Et c'est tout simplement ce que nous avons fait dans l'équation présentée plus haut. Nous avons trouvé la capacité de chaleur à partir de la courbe de DSC.

II.6.3.2. La température de transition vitreuse (T_g)

Bien sûr, la DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus.... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:

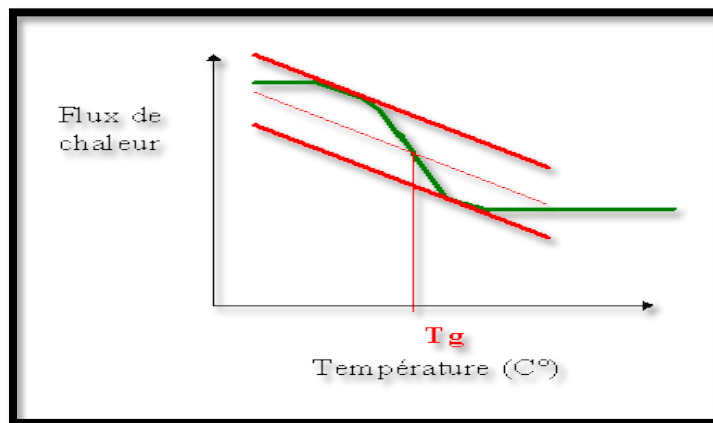


Figure II.9 : Localisation de la T_g par DSC.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme nous le savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais il a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de (T_g) plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer (T_g), (figure II.6).

II.6.3.3. La cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la

bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

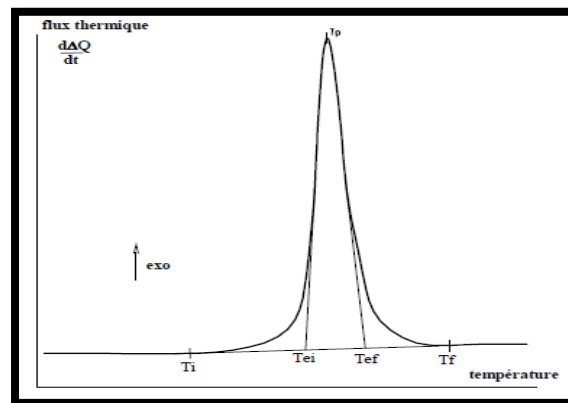


Figure II.10 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère (T_c). Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère.

Mais n'oublions pas le plus important, cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, on n'obtient pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

II.6.4. La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation (T_c), nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion. Quand nous atteignons la température de fusion du polymère (T_f), ces cristaux

de polymère -commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

Quand on atteint la température (T_f), il est grand temps de reprendre ce qui a été donné. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

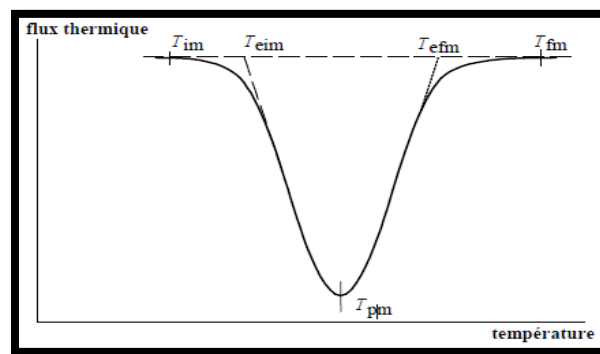


Figure II.11 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, (T_f) ; puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

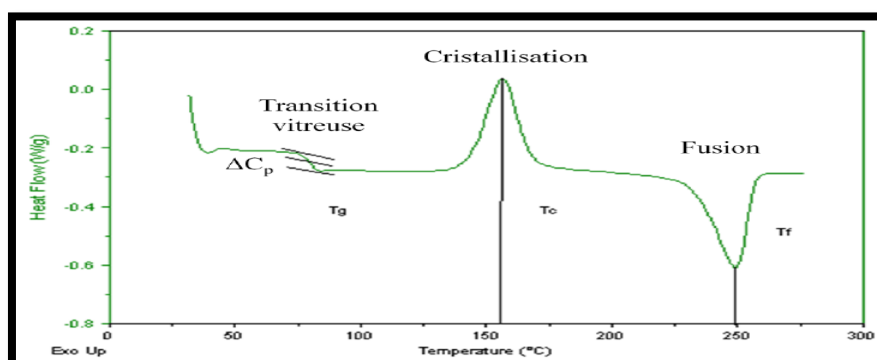


Figure II.12 : Courbe DSC de PET ^[132].

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

Si nous regardons la courbe de DSC, nous constatons une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

La fraction de la phase amorphe est calculée à partir de la différence de capacité thermique (ΔC_p) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

III.1. Courbes DSC pour les différents matériaux de travail

Les thermo grammes de cristallisation pour l'ensemble des composites ont été réalisé avec 3 vitesses de refroidissement : $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $V=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $V=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ On remarque que pour tous les composites y compris le PA 66 pur, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué un décalage de la température de cristallisation (T_c) vers les basses températures (voir tableau III.1). Cela implique que le processus de cristallisation, pour les matériaux composites, se passe plus vite que pour le PA 66 pur [57]

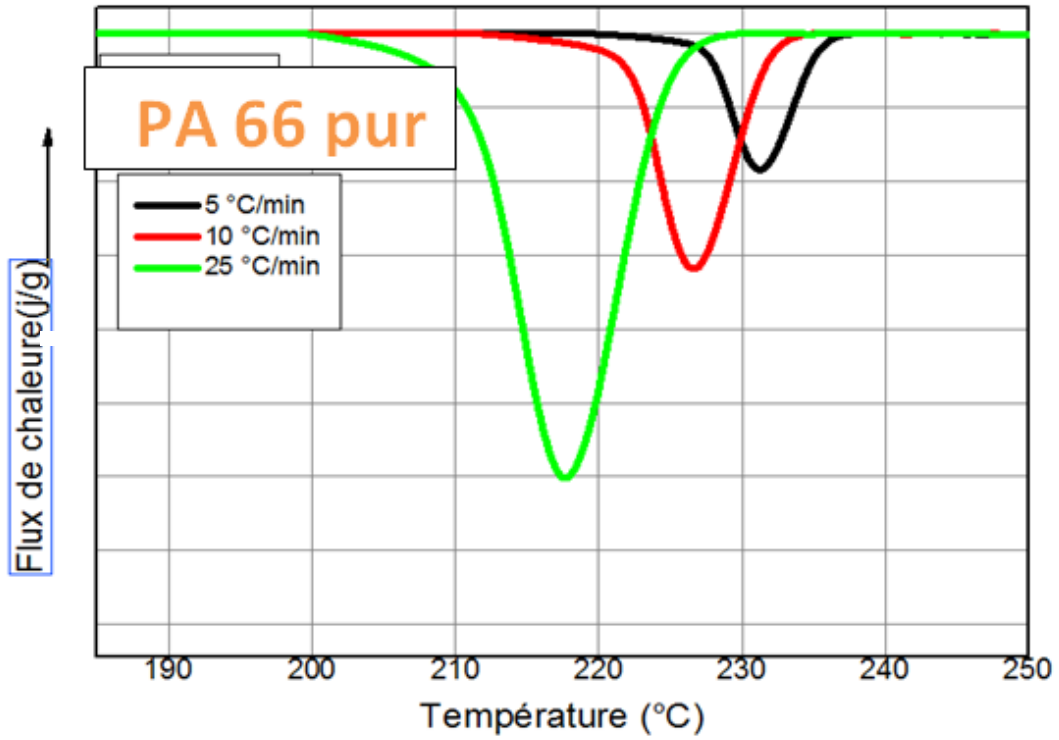


Figure III.1 : les courbes de DSC pour le PA 66 pur

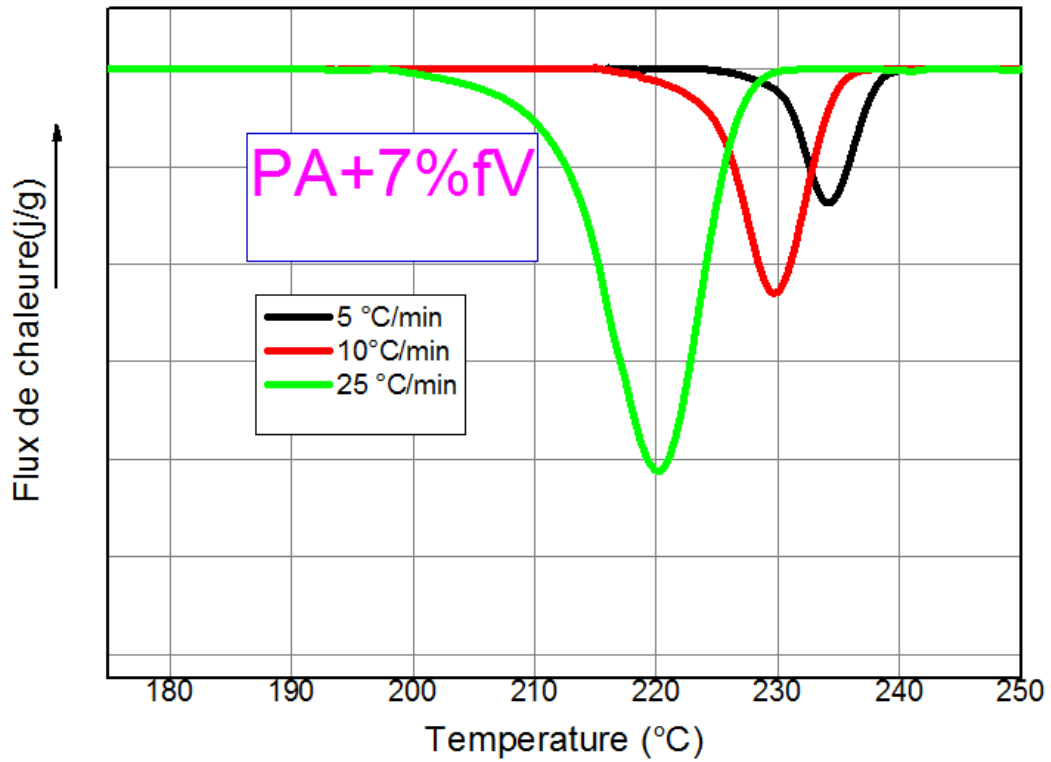


Figure III.2 : les courbes de DSC pour le PA 66 +7%FV

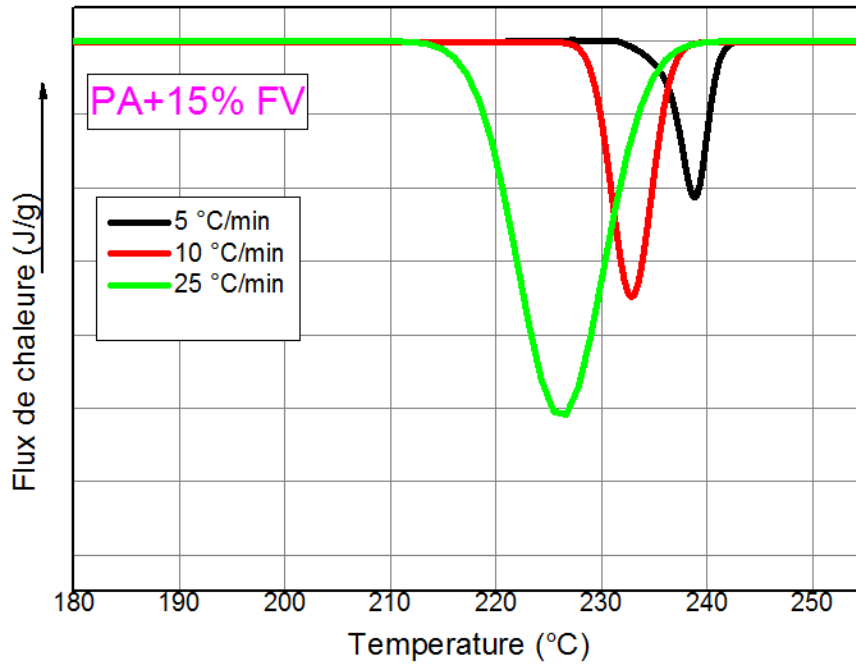


Figure III.3 : les courbes de DSC pour le PA 66 +30%FV

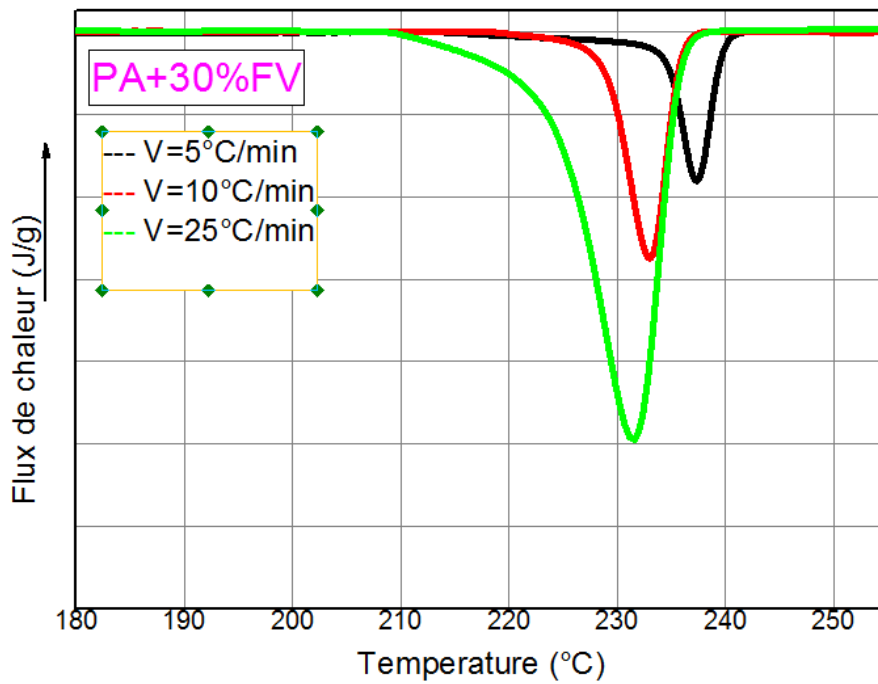


Figure III.4 : les courbes de DSC pour le PA 66 +30%FV

Tableau III.1 : les valeurs de température T_c et $t_{1/2}$ pour chaque composite

Echantillon	Vitesse (°C/min)	Onset	Offset
PA 66 pur	5	242.31	214.42
	10	238.15	221.50
	25	238.92	210.60
PA 66+7% FV	5	237.72	219.99
	10	235.25	213.81
	25	228.67	203.00
PA 66+15% FV	5	242.60	232.19
	10	238.67	227.31
	25	239.15	212.64
PA 66+30% FV	5	241.32	221.25
	10	237.43	222.73
	25	238.15	212.69

La vitesse d'évolution de la cristallinité relative est minimale au début de la transformation et passe par un maximum dans une période intermédiaire pour revenir ensuite vers des faibles valeurs.

La faible valeur des vitesses au début de la transformation peut être attribuée au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de germes apparaissent avant que la croissance ne commence réellement.

L'étape intermédiaire est stationnaire et elle dépend de la phase mère qui se développe par rapport à la germination. Lorsque la transformation s'approche de l'état final, la quantité de matière non transformée est faible et la production de nouveaux germes est ralentie, alors les particules existantes commencent à se toucher et forment ainsi une frontière où la croissance s'arrête.

III.2. Les courbes de cristallinité relative en fonction de la température

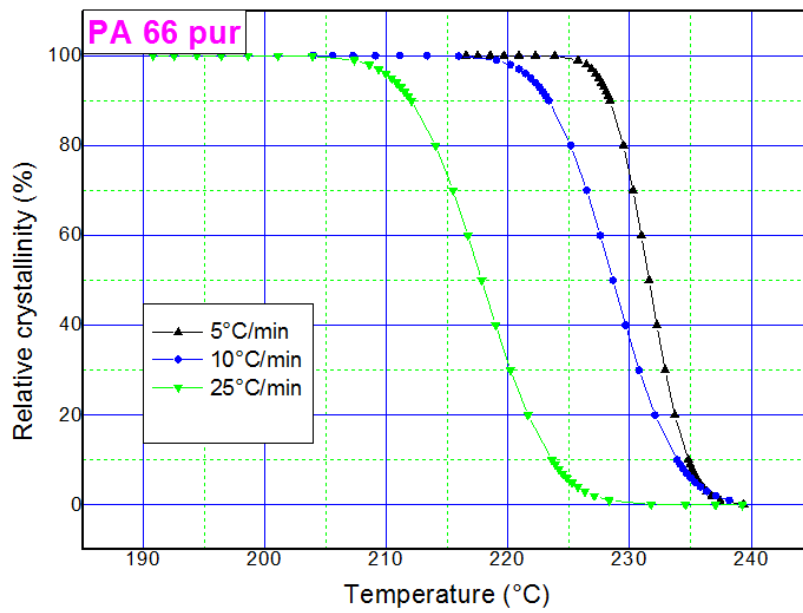


Figure III.5: les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour le PA 66 PUR

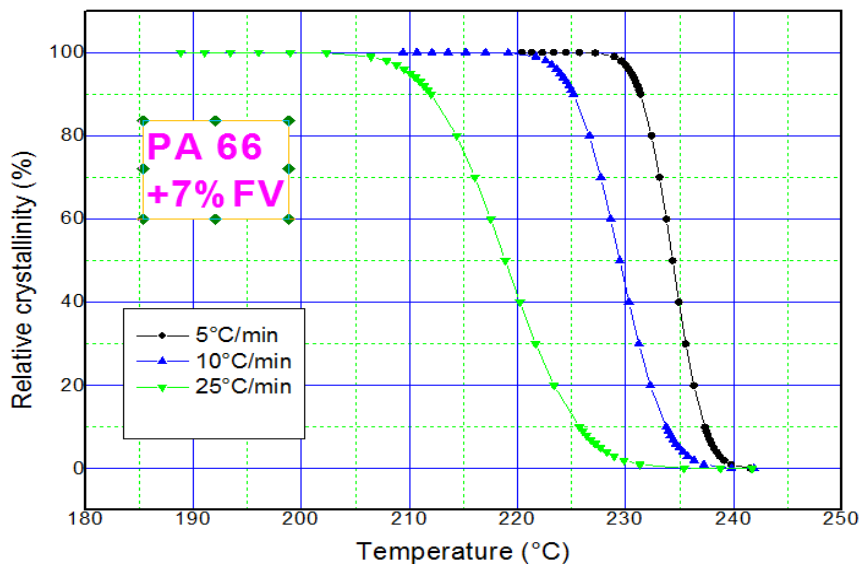


Figure III.6 : les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour PA 66 +7% FV

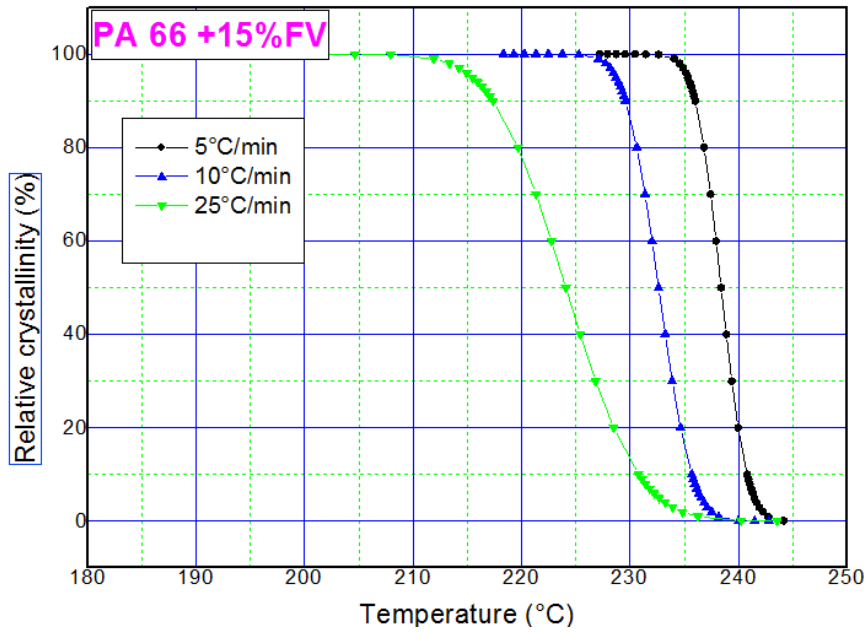


Figure III.7 : les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour le PA 66 +15% FV

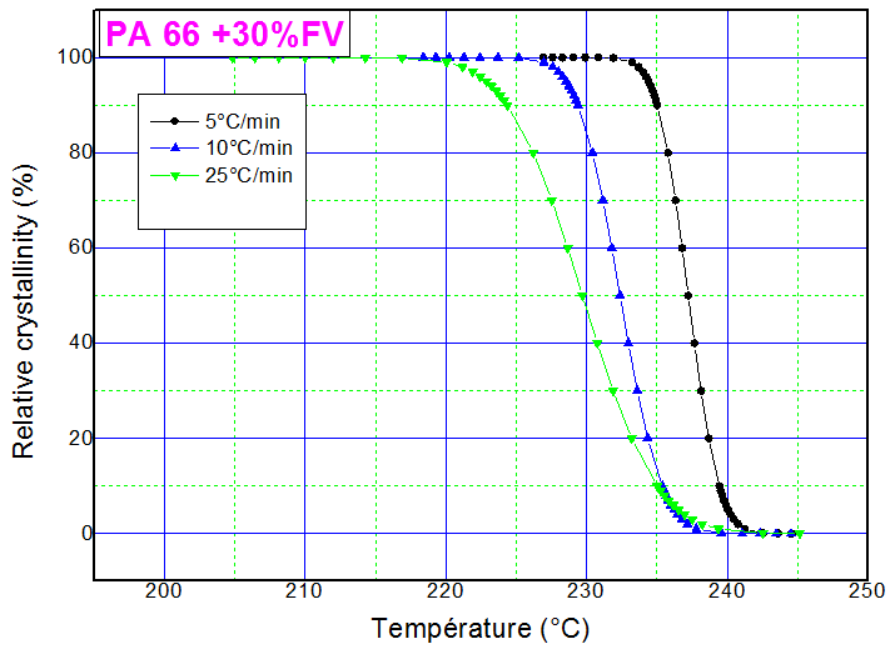


Figure III.8 : les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour le PA 66 +30% FV

La cristallisation relative $x(t)$ en fonction de la température de cristallisation peut être calculée par la formule ^[128]

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_{\infty}} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \dots\dots\dots(1)$$

Ou T_0 et T représentent l'onset et la température finale de cristallisation exothermique respectivement, ΔH_c : est enthalpie de cristallisation libérée durant un domaine minimal (dT).

Les figures III .5,6,7 et 8 représentent la cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température pour le PA 66 pur, PA 66+7% FV, PA 66+15% FV et PA 66+30% FV respectivement toutes les courbes ont une forme sigmoïde typique, qui reflète l'effet retardatif de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation.

Le temps de cristallisation à 50% de cristallinité relative ($t_{1/2}$) peut être obtenu de la figure III.3 et il est répertorié dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : les valeurs de température T_c et $t_{1/2}$ pour chaque composite

Echantillon	Vitesse (°C/min)	T_c (°C)	$t_{1/2}$
PA 66 pur	5	236.93	0.979
	10	233.00	0.812
	25	231.61	0.357
PA 66+7% FV	5	231.20	0.921
	10	226.75	0.655
	25	217.64	0.377
PA 66+15% FV	5	234.13	0.661
	10	229.60	0.415
	25	220.17	0.358
PA 66+30% FV	5	231.20	0.688
	10	226.56	0.468
	25	217.65	0.325

III.3. Les courbes de cristallinité relative en fonction du temps

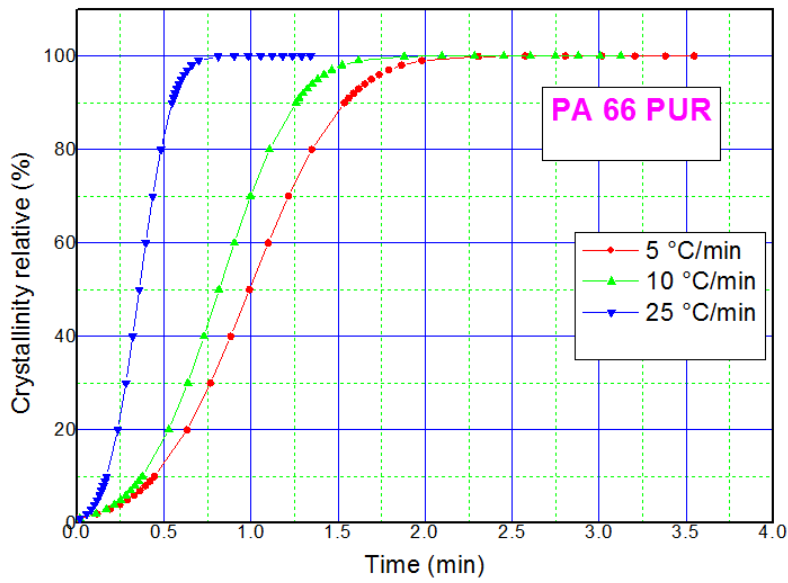


Figure III.9 : les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour le PA 66 PUR

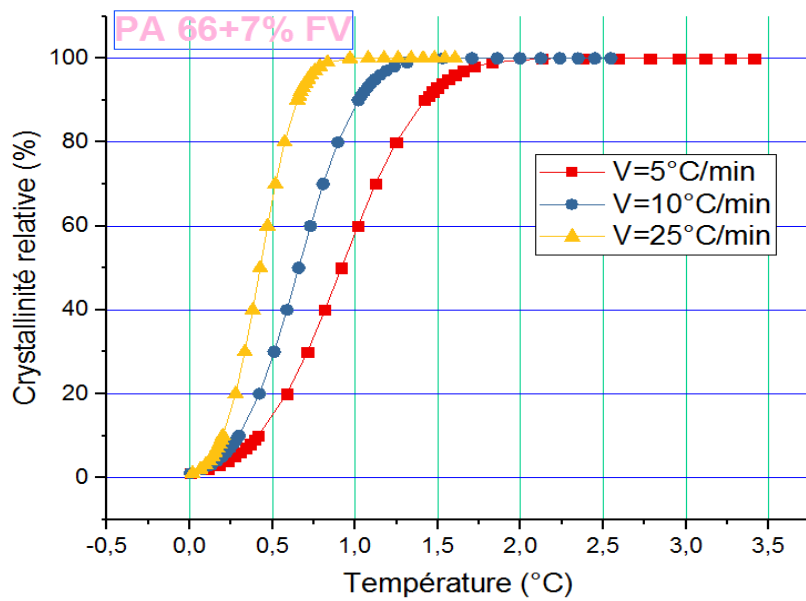


Figure III.10 : les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour le PA 66 +7%FV

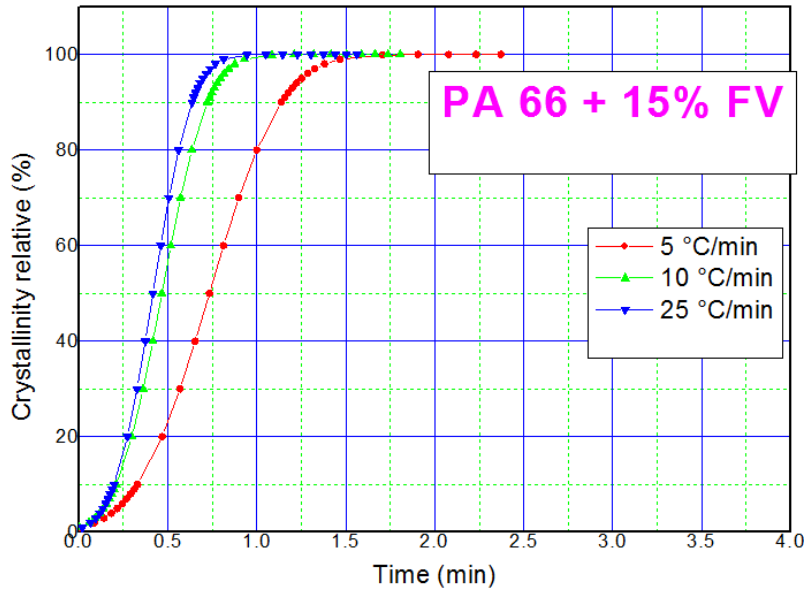


Figure III.11 : les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour PA 66 +7%FV.

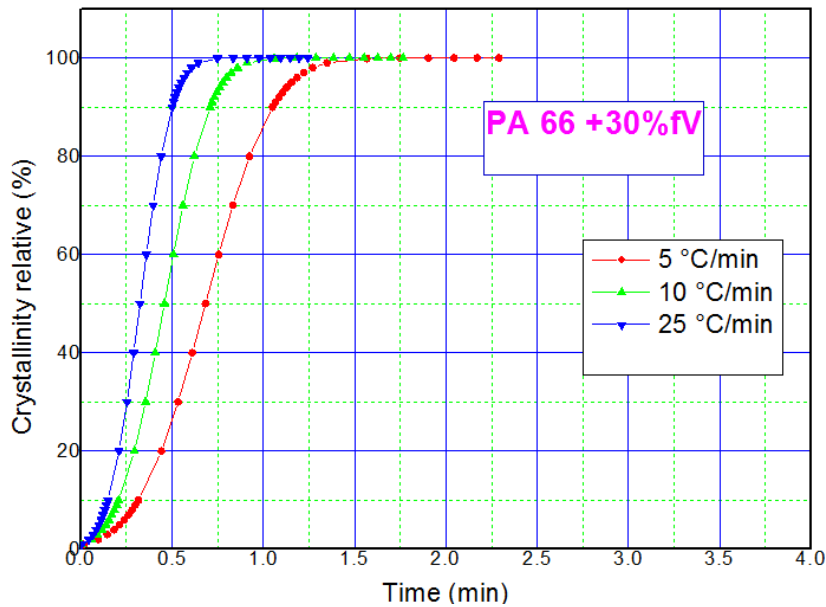


Figure III.12: les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour le PA 66 + 30% FV

La représentation des taux de transformation en fonction du temps passe obligatoirement par la relation entre le temps et la température.

$$t = (T_0 - T) / \Delta T \dots \dots \dots (2)$$

t : le temps

\emptyset : la vitesse de refroidissement.

$T_0 - T$: la température de fusion.

Sur ces figures on voit que toutes les courbes ont une forme sigmoïde similaire et la partie supérieure des courbes se trouve au même niveau en raison de l'impact des sphérolites.

Avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, les formes sigmoïdes sont décalées vers les basses températures pour finir la cristallisation à des temps courts.

On remarque également que les valeurs de $t_{1/2}$ de tous les échantillons diminuent avec l'augmentation des vitesses de refroidissement, indiquant un taux de cristallisation progressivement plus rapide ; et on voit de même que la vitesse de cristallisation, pour les différents composites, est plus élevée par rapport à celle de PA 66 pur ce qui nous permet de conclure que l'ajout des charges de fibres de verre agisse comme un agent de nucléation et accélère le processus de cristallisation globale [58].

III.4. Etude de cinétique de cristallisation anisotherme

III.4.1. Application de la théorie d'Avrami

Plusieurs modèles cinétiques tels que : Avrami, Ozawa et Mo peuvent être utilisés pour décrire le phénomène de cristallisation anisotherme des polymères semi-cristallins.

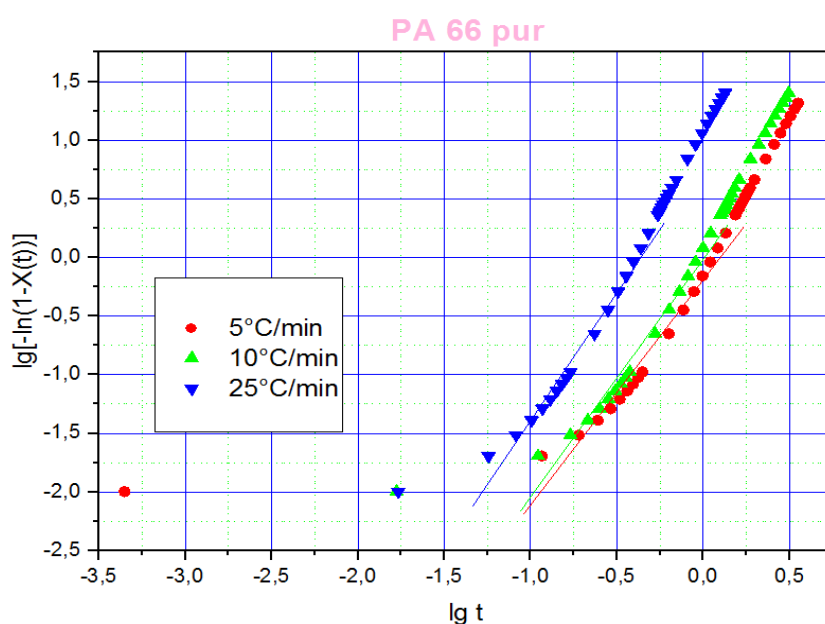


Figure III.13 :
courbes d'Avrami
pour le PA 66 pur

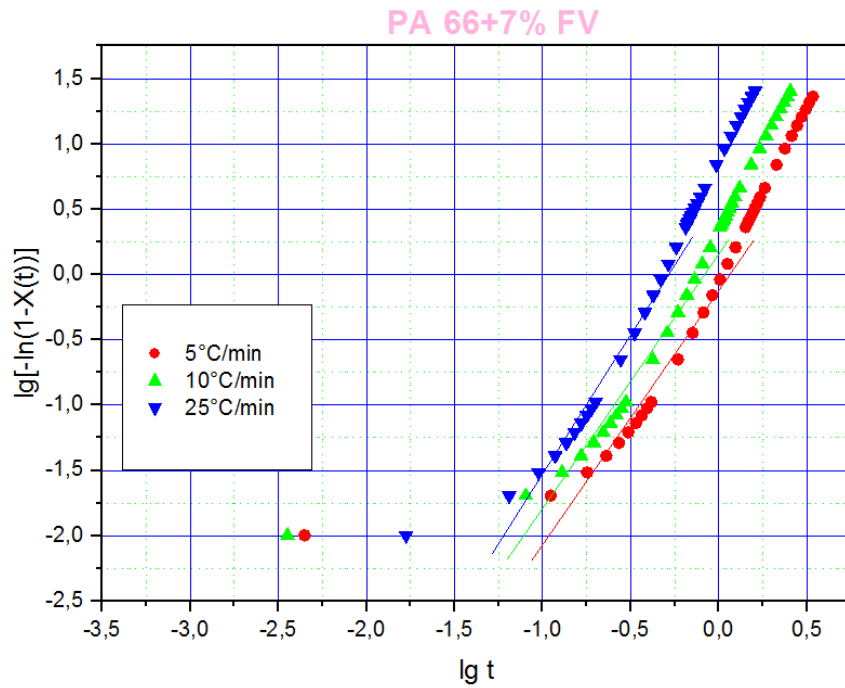


Figure III.14 : courbes d'Avrami pour le PA 66 + 7% FV.

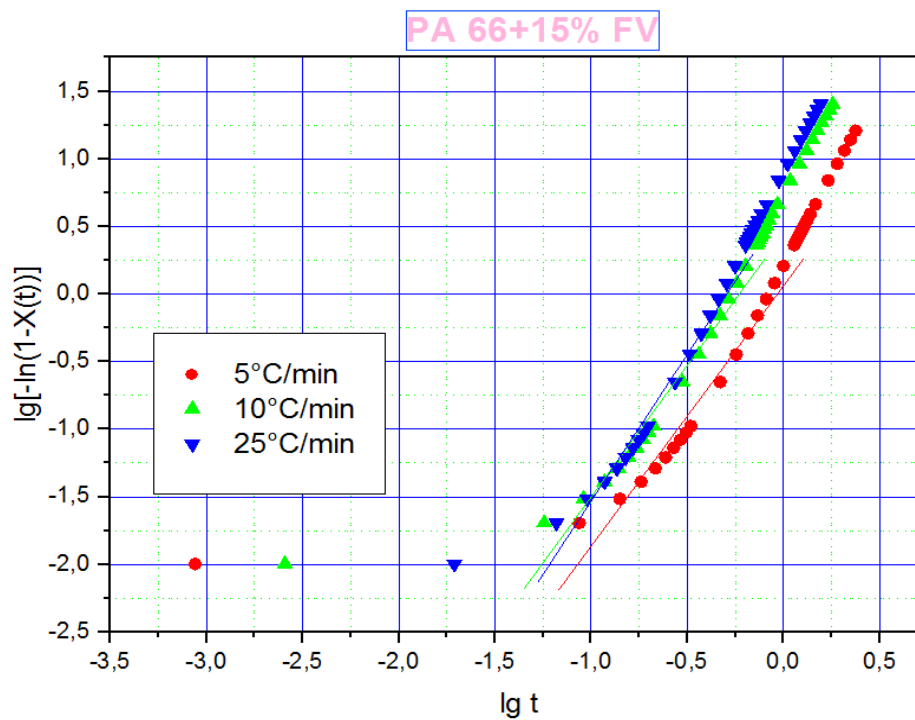


Figure III.15 : courbes d'Avrami pour le PA 66 + 15% FV

PA 66+30% FV

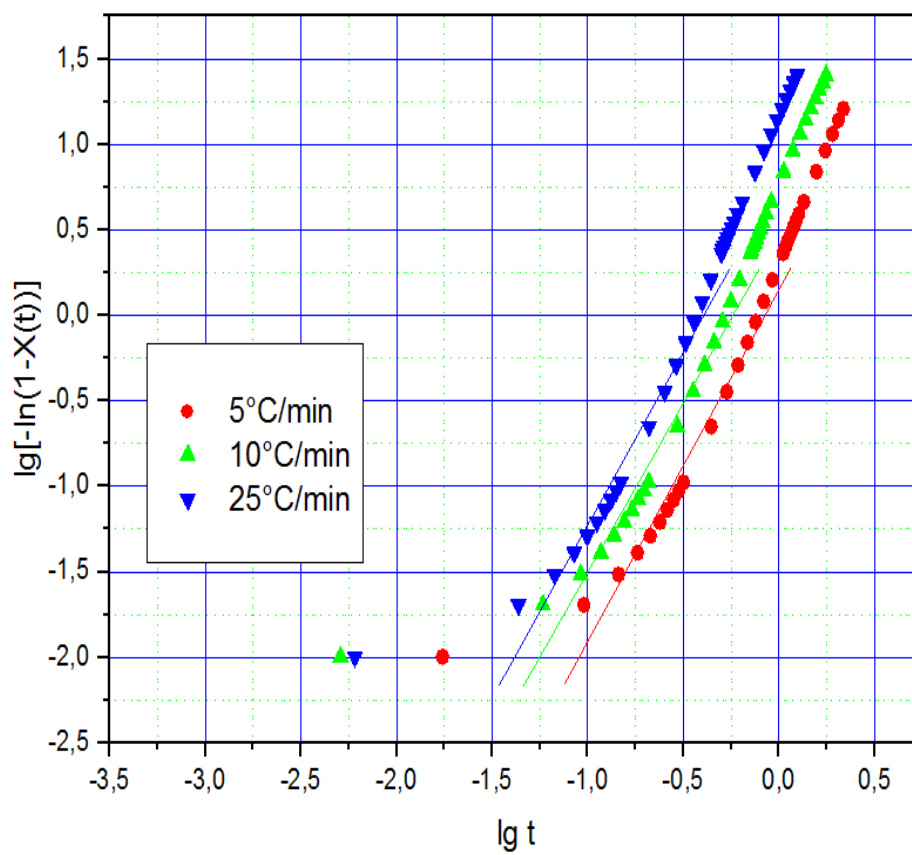


Figure III.16 : courbes d'Avrami pour le PA 66 + 30% FV.

Tableau III.3 : Zc, n et r²obtenus à partir des figures III.13,14, 15 et 16

	V de ref °C/min	lg Z	lgZc=			Moyenne de n	r ²
			lgZ/Vde ref	Zc	n		
PA66 pur	5	-0,19135	-0,03827	0,915651	1,92152	2,042746	0,98209
	10	-0,01443	-0,00144	0,996683	2,03015		0,98556
	25	0,78383	0,031353	1,074863	2,17657		0,98917
PA66 + 7% FV	5	-0,12388	-0,02478	0,944548	1,94557	2,008736	0,98292
	10	0,15659	0,015659	1,036714	1,94866		0,98303
	25	0,60391	0,024156	1,057198	2,13198		0,98818
PA66 +15%FV	5	0,05997	0,011994	1,028002	1,92557	2,019082	0,98223
	10	0,44727	0,044727	1,108478	1,94891		0,98303
	25	0,63902	0,025561	1,060622	2,17124		0,98905
PA66 + 30% FV	5	0,14885	0,02977	1,070952	2,05722	2,015240	0,98631
	10	0,47524	0,047524	1,11564	1,97951		0,98404
	25	0,79289	0,031716	1,075761	2,02011		0,98527

La théorie d'Avrami est généralement utilisée pour analyser la cinétique de cristallisation isotherme en utilisant la formule suivante[59]:

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \dots \dots \dots (3)$$

La forme logarithmique de la formule (3) est :

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \ln t \dots \dots \dots (4)$$

où n est l'exposant d'Avrami, Z est la constante de la vitesse de cristallisation, lg Z et n sont respectivement l'interception et la pente de la courbe : lg[- ln(1 - X(t))] en fonction de lg t.

Pour appliquer ce modèle sur le processus de cristallisation anisotherme, Jeziorny [56], a modifié (Z) avec la vitesse de refroidissement Φ :

$$\lg Z_c = \lg Z / \Phi \dots \dots \dots (5)$$

Les figures III.13,14,15 et 16 montrent l'évolution de $\lg[\ln(1-X(t))]$ en fonction $\lg t$ pour la cristallisation du PA 66 pur et des autres composites à différentes vitesses de refroidissement.

Les constantes cinétiques calculées par la méthode de Jeziorny [58] se trouvent sur le tableau III.3. On constate que pour tous les échantillons, Z_c augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. La valeur de n diminue évidemment, avec l'ajout de fibres de verre. Cela confirme que la présence de fibres de verre change le mécanisme de nucléation de la matrice PA 66.

A taux de renfort égal et pour une même vitesse de refroidissement, nous avons constaté une diminution de la constante cinétique Z_c par rapport à la constante n qui a enregistré une augmentation. Cela nous pousse à dire que pour un même taux de renfort et avec une géométrie différente les mécanismes de nucléation se diffèrent.

III.4.2. Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo

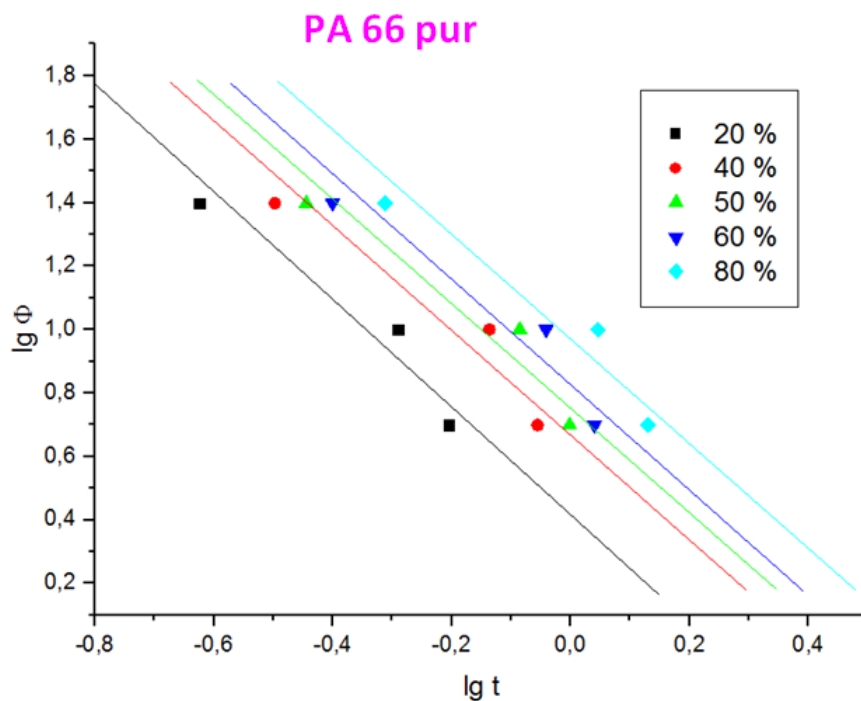


Figure III.17 : courbe de Mo pour le PA 66 pur

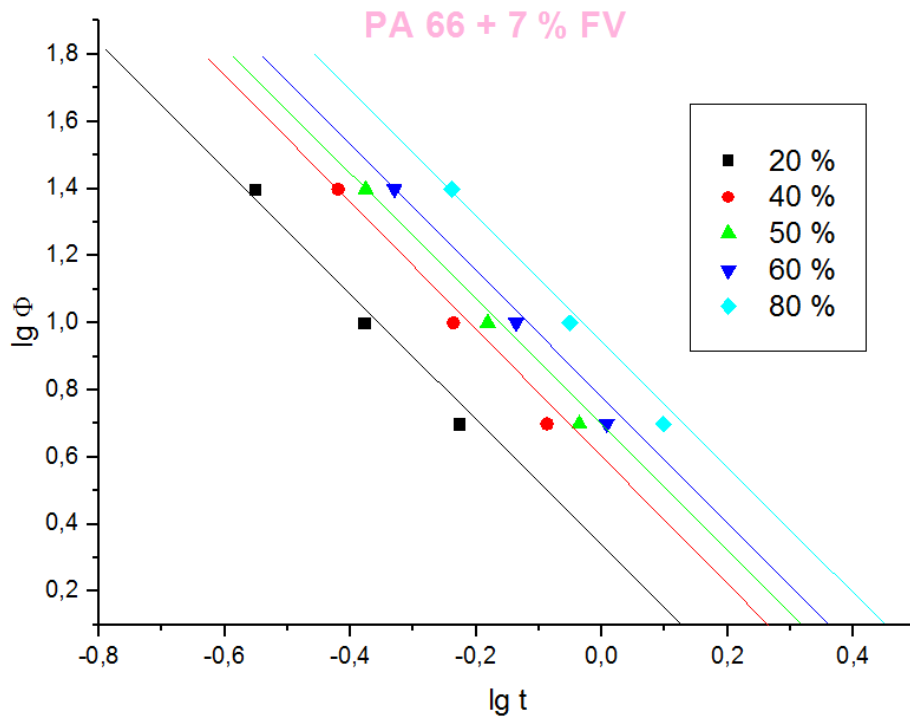


Figure III.18: courbe de Mo pour le PA 66 +7%FV

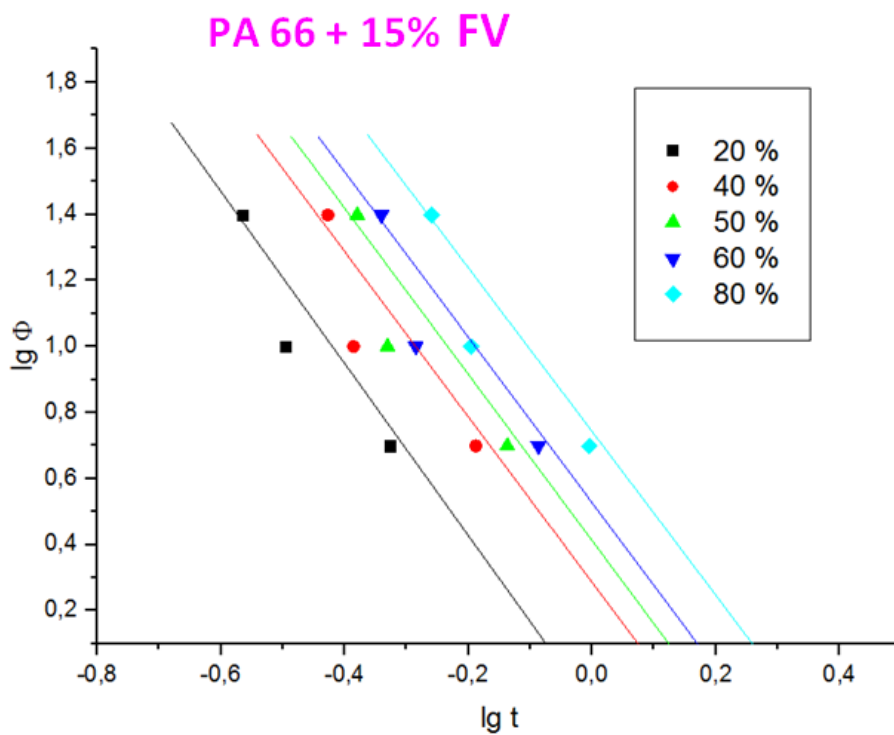


Figure III.19:
courbe de Mo pour le PA 66 +15%FV

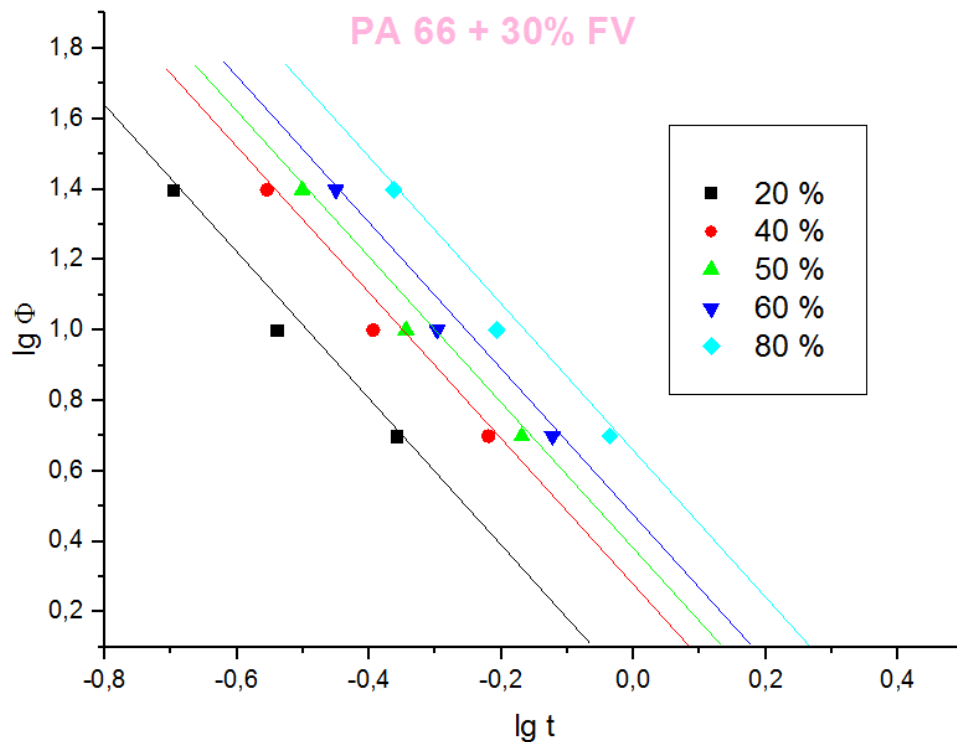


Figure III.20: courbe de Mo pour le PA 66 +30%FV

Liu et al.[59] ont proposé une deuxième équation cinétique, en combinant les équations d'Avrami et d'Ozawa et qui est donnée par : $\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi$

.....(6) $\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t$

.....(7)

Où $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$ et $\alpha = n/m$, n est l'exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny, m est l'exposant d'Ozawa et α est l'exposant de Mo.

Les constantes cinétiques calculées par la méthode Mo, $\lg F(T)$ et α sont estimées respectivement à partir de l'interception et la pente de la courbe de $\lg \Phi$ en fonction de $\lg t$ figure III.17,18,19 et 20 et sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4: F(T), α obtenus à partir la figure III. 4.

	Xc %	F(T)	α
PA 66 pur	20	2,60861508	1,69675
	40	4,6437625	1,65237
	50	5,64858931	1,64775
	60	6,7014688	1,66174
	80	9,33211324	1,64952
	Xc %	F(T)	α
PA 66 +7 % FV	20	2,17145083	1,87193
	40	3,9903409	1,89531
	50	4,96832503	1,87281
	60	6,01658422	1,87998
	80	8,79710954	1,87263
	Xc %	F(T)	α
PA 66 +15% FV	20	0,80450732	2,60583
	40	1,93001196	2,50382
	50	2,5802988	2,51741
	60	3,35969614	2,50622
	80	5,51988462	2,47725
	Xc %	F(T)	α
PA 66 +30 % FV	20	0,94019947	2,08094
	40	1,8920822	2,07201
	50	2,39817019	2,06829
	60	2,98318372	2,07511
	80	4,54527328	2,08384

Pour un même taux de cristallinité relative, F(T) diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur minimale pour le PA 66+ %FV indiquant que l'échantillon de PA 66 +% FV a besoin de plus d'une vitesse de refroidissement plus lente. Cela confirme que la présence de fibres de verre change la vitesse de cristallisation de la matrice du PA 66. Cette conclusion est similaire avec Z_c et $t_{1/2}$.

Pour tous les échantillons les valeurs de r^2 sont très proches de 1 suggérant la corrélation linéaire entre $\lg \Phi$ et $\lg t$, indiquant que la théorie de Mo définie bien la cristallisation an isotherme pour l'ensemble des matériaux étudiés.

Conclusion générale

Conclusion générale

La modélisation de la cinétique de cristallisation en régime anisotherme s'est basée sur les modèles d'Avrami et Mo, où nous avons procédé à la détermination des constantes cinétiques de ces modèles. Les principaux résultats tirés de cette étude peuvent se résumer comme suit :

1- Le temps de cristallisation ($t_{1/2}$) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

2- Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisations T_c du début de cristallisation ($T_{on set}$) diminuent.

3- La constante $F(T)$ du modèle de MO diminue avec l'ajout de fibre de verre ; cela confirme que la présence de cette charge fait augmenter le taux de cristallinité de la matrice du PA 66.

4- Pour un même taux de cristallinité relative, $F(T)$ diminue lorsque le taux de renfort augmente.

5- Cette étude a montré que la méthode MO décrit avec succès le processus de cristallisation an isotherme.

Références

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002). [2]: "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007
- [2] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
- [3]: F. Moingeon ; *Thèse de Doctorat* ; option chimie ; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [4]: D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, (2001).
- [5]: P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953). [6]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., *Synthesis* (1978), 155.
- [7]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., *Polym. J.* (1985), 17, 117.
- [8]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50, (2003) .
- [9]: S. Jouenne, *Thèse de Doctorat* ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [10]: "Différents types de matières plastiques" [http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [11]: "Aucun titre de diapositive " [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gcil16/notes_cours/5.2polymeres.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gcil16/notes_cours/5.2polymeres.pp6).
- [12]: M. Fontanille, P. Vairon ; *Polymérisation*; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040). 1
- [13] Cours Matériaux 2008, MICROSTRUCTURE DES POLYMERES, Jean-Marc HAUDIN, CEMEF.
- [14] C. OUDET, *Polymères Structure et propriétés Introduction*. Masson, Paris, (1993). [14] J. Noah Ngamveng, D.Olschwang, J. avom, *La matière, 1, Structure et modèle*, Presse universitaire, Yaoundé, 1995, IY
- [15] P. Wiess, *la chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [16] Mémoire présenté et soutenu par Jacques Nkongo Dim

- [17] C. Wippler dans Groupe Français d'Etudes et d'application des polymères. Initiation à la chimie et à la physico-chimie Macromoléculaire 2, Propriétés physiques des polymères mises en oeuvre, (1979) ,127
- [18]: Strobl, G. The Physics of Polymers, Springer, Berlin , 1989.
- [19] : Bowden 74, Haudin 82 et 95, Lin 94.
- [20] .Preparation, Properties and Applications of Nylon 66 Fibers, mufaddalbagwala, department of textile technology shrivaishnav, institute of technology and science, india.
- [21]. Zimmerman J.; Mark H. F.; Bikales N. M.; Overberger C. G.; Menges G.; Kroschwitz J. I. 2nd ed. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. Vol. 11. 1987: Wiley-Interscience: New York. 315-353.
- [22]. Kroschwitz J. I. and Howe-Grant M., Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed, ed. Kirk-Othmer. 1996, Brisbane: John Wiley & Sons.
- [23]. Grigg M. N., Thermo-oxydative degradation of polyamide 6. 2006, The School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology: Queenslan
- [24]. Volhardt K. P. C., Organic Chemistry. 1987, Freeman W.H. and Company: New York.
- [25]. Carey F. A. and Sundburg R. J., In Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms. 3rd ed. 1993, New York: Plenum Press.
- [26]. Odian G., Principles of Polymerization. 3rd ed. 1991: Wiley Interscience: New York.
- [27]. Kohan M. I., Nylon Plastics. 1973, Wiley-Interscience: New York.
- [28]. McGrath J. E., Ring Opening Polymerization. Vol. 286. 1985, Washington: ACS Symposium Series.
- [29]. Jacobs D. B.; Zimmerman J.; Schildknecht C. E.; Skeist I., In Polymerization Processes. 1977, New York: Wiley & Sons
- [30]. Gaymans R. J. and Sikkema D. J., Comprehensive Polymer Science, ed. Allen G. and Berington L. C. Vol. 5. 1989, Pergamon: Oxford. 357.
- [31]. Peebles L. H. and Huffman M. W., Thermal degradation of nylon 66. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1971. **9**(7): p. 1807-1822.
- [32]. Polk W. D., Polydimethylsiloxane containing block copolymers. 2001, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute Blacksburg, Virginia.
- [33]. Bunn C. and Garner E., The crystal structures of two polyamides (nylons). Proceedings of the royal society of London A 1947. **189**: p. 39-70.

- [34]. Korshak V. and Frunze T., Synthetic Hetero-Chain Polyamides. 1960, New York: D. Davey.
- [35]. Starkweather H. W.; Zoller P. J.; Glover A., The heat of fusion of 66 nylon. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984. **22**(9): p. 1615-1621.
- [36]. Haberkorn H.; Illers K.; Simak P., Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide). *Polymer bulletin* 1979. **1**(7): p. 495 - 490.
- [37]. Colclough M. L. and Baker R., Polymorphism in nylon 66. *Journal of Materials Science*, 1978. **13**(12): p. 2531.
- [38]. Mark J. E., *Polymer Handbook Data*. 1998: Oxford University Press.
- [39]. Puffr R. and Šebenda J., On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1967. **16**(1): p. 79-93.
- [40]. Kovacs A. J., La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. *Journal of Polymer Science*, 1958. **30**(121): p. 131-147.
- [41]. Lim L.T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **71**(2): p. 197-206.
- [42]. Thanki P. N.; Ramesh C.; Singh R. P., Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66. *Polymer*, 2001. **42**(2): p. 535-538.
- [43]. Putscher R. E., in *In Kirk-Encyclopedia of Chemical Technology*. 1978, Wiley: New York. p. 328.
- [44]. Guérin B., Polyamides. *Technique de l'ingénieur* 1994: p. A 3 360.
- [45]. Subbulakshmi M. S.; Kasturiya N.; Hansraj; Bajaj P.; Agarwal A. K., Production of Flame-Retardant Nylon 6 and 6.6. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2000. **40**(1): p. 85-104.
- [46]. Jellinek H. H. G. and Das A., HCN evolution during thermal-oxidative degradation of nylon 66 and polyacrylonitrile *Journal Polymer Science Polymer Chemistry*, 1978. **16**(10).
- [47]. Ellis T. S., Moisture-induced plasticization of amorphous polyamides and their blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988. **36**(3): p. 451-466.
- [48] YVES PERROT, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance –cas des résines polyester limitant les émissions de styrène, 2006, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud. (p.52).

- [49] GILBERT CHRETIEN, Matériaux Composites à Matrice Organique, Edition Technique et Documentation, 1986.
- [50] ABDOU KAMEL, Influence des fibres métalliques sur les variations dimensionnelles et pondérales d'une matrice cimentaire, 2007. Thèse de Doctorat, université de Constantine, Algérie. (pp.13, 28, 29).
- [51] AURELIEN MAZZONI, Comportement thermomécanique d'un béton réfractaire du renforcement par des fibres minérales, 2009, Thèse de doctorat, Université de Toulouse. (pp.7, 8,2, 27, 28,29).
- [52] Expertise Collective, Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante, Les Editions INSERM, 1999.
- [53] MALOU MALIKA, Influence de l'introduction Des Fibres Métalliques sur le Comportement Différé D'une Matrice Cimentaire, Octobre 2008, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie. (pp.18-19).
- [54] J-L.VIGNES, I.BOURROIES, Expériences sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau, Vol 91, Janvier 1997 : Bulletin de l'union des physiciens. (pp.205-206).
- [55] JAMES BARTON, CLAUDE GUILLEMENT, Le verre Science et Technologie, 2005.
- [56]- H.H Kausch, N.Heymans, C.J. Plummer et P .Decorly ,Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques : principes de mise on œuvre , presse polytechnique et universitaire Romandes , 2001.
- [57]-A. peterlin , « plasticdeformationofpolyethylenebyrollinganddrawing » ,Klloid Zeitschrift und Zeitschrift fur Polymere,233, 857-862 1969.
- [58]-Jeziomy . andrzej. « parametrs characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of polypropylene determind by DSC. » polymer 19.10 (1978) : 1142-1144.
- [59]- Ozawa , T, « kinetics of non – isothermal crystallization. » polymere 12.3 (1971) :150-1.