

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS



MEMOIRE

Présenté par
Melle Djelouah Radhia

Pour l'obtention du
MAGISTER

Spécialité : POLYMERES ET COMPOSITES

Thème

***Comportement mécanique résiduel de
polymères après vieillissement chimique en
présence de l'acide sulfurique***

Mme SERIER AICHA
Mr AHMED BENYAHIA ALI
Mr MAAMIR SEGHIR
Mr OUALI NOURDINE

Professeur UMBB
Professeur USTHB
Maître de conférences UMBB
Professeur USTHB

Présidente
Examineur
Examineur
Rapporteur

-Boumerdes 2009-

REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier, en premier lieu, Madame le professeur **A. Serier**, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (LRME), et d'avoir accepté d'examiner mon travail et de présider le jury de la soutenance. Aussi, je tiens à la remercier pour sa gentillesse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **N. Ouali**, professeur à l'USTHB, de m'avoir permis de réaliser ce travail au sein de son laboratoire de mécanique avancée (LMA), pour toutes les dispositions nécessaires qu'il m'a procuré et pour tous ces précieux conseils afin de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à remercier mon enseignant Monsieur **A. Ahmed BenYahia**, professeur à l'USTHB, pour ses précieux conseils, pour sa générosité et son assiduité qui m'ont donné beaucoup de volonté. Aussi, je tiens à la remercier vivement pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Z. Mamir**, maître de conférences à l'UMBB d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.*

*Monsieur **A. Benlefki**, maître assistant à l'UMBB vous avez su éveiller ma curiosité dans le domaine des polymères. Vous m'avez permis de rencontrer beaucoup de personnes et grâce à vos précieux conseils et aux remarques que vous m'avez faits, j'ai pu avancer dans ce travail. Je vous dis ici merci beaucoup.*

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de LMA de l'USTHB pour m'avoir si bien accueillie dans leur laboratoire. J'exprime ma profonde gratitude pour leur gentillesse.

*Mes remerciements vont aussi au personnel de l'atelier de construction mécanique de la faculté de génie mécanique de l'USTHB et à Madame **S. Belehcene** pour la réalisation du dispositif de vieillissement.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Mr le professeur **S. Boukebel** de l'I.A.P de Boumerdes de m'avoir bien accueillie au sein de son laboratoire, de m'avoir permis de réaliser des membranes et d'effectuer les tests de DSC.*

Toute ma gratitude va à Monsieur Ait Ouarabi et aux membres du laboratoire diélectriques de la faculté de physique de l'USTHB de m'avoir permis de réaliser les tests de DSC.

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à mon enseignant Monsieur **S. Yefsah**, professeur à l'UMMTO, de m'avoir permis de réaliser les tests de DRX.*

*Qu'elle en soit vivement remerciée Mademoiselle **S. Mensour** qui m'a fait visiter la société SAEL et de m'avoir permis de réaliser le test de densimétrie. Aussi, toute ma reconnaissance aux membres de la société **Irragris** de m'avoir fourni le polyamide vierge en granulés.*

*Que les membres du laboratoire de chimie pharmaceutique du département de pharmacie de l'UMMTO: Mr **S Nebhi**, maître assistant à l'UMMTO et toute son équipe: Madame **Lalami, Kissa, souad** et **soraya** trouvent ici ma sincère reconnaissance pour avoir passé ensemble une année de travail, riche en connaissances et de m'avoir procuré les produits chimiques nécessaires pour mes tests.*

*Mes sincères remerciements vont à Madame **O. Fezani** et aux membres du laboratoire valorisation des minerais de la faculté de chimie de l'USTHB pour m'avoir permis de réaliser les tests de l'FTIR.*

*Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du laboratoire LRME: **Lamia** pour sa disponibilité et tous ces conseils, **Samira** pour la réalisation des tests mécaniques, **Nawel** pour m'avoir accompagnée tout au long des tests.*

*Je ne saurais terminer mes remerciements sans adresser ma sincère reconnaissance à Monsieur **Korogli** pour sa disponibilité, Mesdames: **fatiha, nabila, saida** et sans oublier mes camarades de promotion: **khedoudja, ahmed** et **Ali**.*

DEDICACES

*Sans votre savoir faire, votre disponibilité sans égale, votre amour, votre engagement à mes cotés sans faille, votre sacrifice tout au long de votre vie, je n'aurais pu avancer dans ce travail. Mes très chers parents : **mama** pour ton fort caractère, ta bonté, **papa** pour ton courage, ta gentillesse j'ai pu m'inspirer pour la réalisation de ce travail.*

*A mon très cher beau frère Docteur **Seddi Abdelrezak**, merci de m'avoir accueillie comme un membre dans ta petite famille, de ta disponibilité et de ton soutien.*

*A ma très chère grande sœur **Rosa** qui était comme une seconde mère durant ces deux années, qui était là aux moments difficiles. Merci pour ton écoute.*

*A mes très chers neveux : **Nisso, Riadh** et surtout le petit filou **fidou** qui m'ont apporté une vraie bouffée d'oxygène. Que dieu vous garde.*

*A mon très cher frère **Aghiles**.*

*A ma très chère petite sœur **Rachida**.*

A toute ma famille.

*A mes anciens camarades **Yacine** et **Nadjib**.*

Radia

SOMMAIRE

Sommaire

Résumé.....	iii
Liste des tableaux et figures.....	iv
Abréviations.....	vii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I-1-Généralités sur les polymères.....	3
I-1-1-Definition.....	3
I-1-2-Les différents types de polymères.....	3
I-1-3-Thermoplastiques techniques : polyamides.....	4
I-1-4-Différentes propriétés des polymères	
I-1-4-1-Propriétés mécaniques.....	7
I-1-4-2-Propriétés chimiques.....	8
I-1-6-Influence de l'environnement sur les matériaux polymères.....	8
I-2 Vieillessement des polymères.....	8
I-2-1-Définition.....	9
I-2-2-Vieillessement physique.....	9
I-2-2-1-Par transfert de masse.....	9
I-2-3-Vieillessement chimique.....	10
I-2-4-Vieillessement photochimique.....	10
I-2-4-1-En milieu aérobie.....	10
I-2-5-Vieillessement radiochimique.....	11
I-2-6-Vieillessement par oxydation.....	11
I-2-7-Vieillessement thermique.....	12
I-2-8 Vieillessement thermo oxydant.....	12
I-2-9 Vieillessement par biodégradation.....	13
I-2-10-Vieillessement mécanique.....	13
I-2.11 Vieillessement hydrolytique.	
I-2.11.1 Hydrophilie.....	13
I-2.11-2- Diffusion des molécules d'eau.....	14
I-2.11.3-Diffusion des hydrocarbures.....	14
I-2.11.4 Diffusion d'un solvant polaire.....	16
I.2.11.5 Diffusion dans un système polymère semi cristallin.....	16
I-2.12 Les facteurs influençant la diffusion.....	18
I-2.13 Détermination de la cinétique de diffusion.....	
I.2.13.1 Caractérisation expérimentale de la diffusion.....	20
I.2.13.2 Modélisation de la diffusion.....	21
I.2.13.3 Détermination du coefficient de diffusion.....	22
I.3 Conclusion.....	23
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	
II-1-Matériaux et produits de base.....	
II-1-1-Polyamide6 vierge coloré.....	25
II-1-2-Polyamide 6 chargé.....	25
II-1-3-Acide sulfurique 28°Be.....	25
II-2-Principe des techniques expérimentales.....	27
II-2-1-A l'échelle micro structurale : diffraction des rayons X.....	27
II-2-1-1-Intérêt de la technique.....	29

II-2-2-A l'échelle moléculaire : FTIR.....	30
II.2.2.1 Préparation de l'échantillon.....	31
II-2-3-A l'échelle macromoléculaire : DSC.....	31
II-2-3-1 Applications de la DSC.....	32
II-2.3.2 Types d'appareillage utilisés.....	33
II-2-4-Calcination.....	33
II-2-5-Moulage- Compression.....	33
II.2.6 Caractérisation mécanique : Essais de traction.....	33
II.2.7 Densimétrie.....	34
II.2.8 Montage de vieillissement.....	34
II.2.9 Elaboration de la membrane en polyamide 6 vierge coloré.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Résultats et discussions.....	36
III.1.1 Comportement à la flamme.....	36
III.1. 2 Détermination de la densité.....	36
III.1. 3 Test de solubilité.....	36
III.2 Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	
III.2.1 Polyamide 6 chargé.....	36
III.2.2 Polyamide 6 chargé purifié.....	38
III.2.3 Echantillon du polyamide 6 vierge coloré.....	40
III.2.4 Calcul du taux de cristallinité.....	41
III.3 Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	41
III.4 Diffraction des rayons X (DRX).....	43
III.4.1 Polyamide6 chargé.....	45
III.4.2 Calcul du taux de cristallinité.....	45
III.5 Caractérisation physico chimique de charges obtenue par le test de calcination.....	45
III.6 Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 vierge coloré.....	
III.6.1 Protocole de vieillissement.....	47
III.6.2 Courbe de sorption par la méthode de Fick.....	47
III.7 Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane polyamide 6 chargé.....	52
III.8 Comparaison entre la cinétique de sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane polyamide 6 vierge et coloré.....	55
III.9 Résultats des tests mécaniques.....	56
III.9.1 Elaboration des éprouvettes.....	56
III.9.2 Résultats des tests mécaniques des éprouvettes vieilles et non vieilles.....	56
III.10 Conclusion.....	59
Conclusions et perspectives	62
Références bibliographique	65
Annexe I	AI
Annexe II	AII

Résumé

Ce travail consiste d'une part en une caractérisation expérimentale du matériau d'un réservoir d'huile de direction d'une voiture. Chaque type de technique de caractérisation employée nous renseigne soit qualitativement ou quantitativement sur la nature du matériau utilisé. La complémentarité de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées (diffraction des rayons X, DSC, FTIR, etc....) affirme la nature du matériau. Les tests chimiques faits sur les charges ajoutées au polymère lors du compounding confirment bien les résultats donnés par DRX. D'autre part, l'étude du vieillissement chimique du matériau polymère vierge et chargé a montré la complexité de la cinétique de diffusion du solvant acide sulfurique provenant de la batterie. Ainsi, par l'étude du comportement mécanique, la résistance du matériau diminue avec le temps d'immersion dans l'acide sulfurique. La cinétique de diffusion est influencée par le taux de charge, la température et la concentration du diffusant de charge.

Mots clés :

Vieillesse hydrolytique, vieillissement physique, diffusion, rigidité résiduelle, polyamide.

Abstract

This work is part of an experimental characterization of the material of an oil tank of part steering of a car. Each type of characterization technique employed informs us either qualitatively or quantitatively the nature of the material used. The complementarity of all the experimental techniques used (Angle X-ray diffraction, DSC, FTIR,...) emphasised the nature of the material used. Chemical tests done on the fillers added to the polymer during compounding confirm the results shown by XRD. On the other hand, the study of chemical ageing on virgin or filled polymer material showed the complexity of the kinetic diffusion of sulphuric acid solvent by the battery. Thus, it appears that the rigidity of the material decreases with the increase time of ageing. The diffusion kinetics is influenced by the concentration of fillers, temperature and the concentration of the diffused solvent

Keywords:

Hydrolytic ageing, physical ageing, diffusion, residual stiffness, polyamid.

ملخص:

يتضمن هذا العمل دراسة تجريبية لمادة خزان الزيت لمقود السيارة. كل تقنية تجريبية مستعملة تزودنا بمعلومات كمية أو نوعية على المادة. تتامية مجموعة التقنيات المستعملة (انكسار الأشعة السينية، الكالومترية... الخ) تؤكد لنا نوعية المادة. التحاليل الكيميائية المجرية على المقومات FTIR التفاضلية، التحليل الطيفي المضافة للمكثف تؤكد لنا ما أعطته لنا تقنية انكسار الأشعة السينية. من الناحية الأخرى قمنا بتتبع التدهور الكيميائي لمادة المكثف في حالة مقوم وبتول و رأينا تعقد سرعة حلول المذيب حمض الكبريت المتسرب من البطارية. من هنا ظهر لنا أن تجميد المادة يزداد عندما يزداد وفق الحلول، سرعة الحلول مؤثرة من طرف نسبة المقومات، درجة الحرارة و تركيز المذيب

كلمات المفتاح: التدهور التحليلي، التدهور الفيزيائي، الحلول.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre I : Partie bibliographique

Figure 1.1 : Evolution de flux de chaleur du polyamide 6 vierge en fonction de la température.

Figure 1.2 : Image du MEB de carbonate de calcium.

Figure 1.3 : Diffractogramme du polyamide 6 à 22°C.

Figure I.4 : Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et G' d'un polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constante lors d'une montée en température.

Figure 1.5 : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère.

Figure 1.6 : Classement des groupements chimiques des plus hydrophobes aux plus hydrophiles.

Figure I.7 : Courbe de sorption de l'iso-octane dans le PEHD.

Figure I.8 : Courbe de sorption du toluène dans le PEHD.

Figure I.9 : Courbe de sorption de l'éthanol dans l'EVOH.

Figure I.10 : Schématisation d'un polymère semi cristallin.

Figure I.12 : Evolution du taux massique de la membrane en polyamide 66 en fonction de la racine carrée du temps (h) à différentes concentrations d'acide sulfurique.

Figure I.12: La perte de masse d'une membrane type PA66 en fonction de la racine carrée du temps (h).

Figure I.13 : Comportement mécanique en flexion de la membrane en polyamide 66 à 50°C.

Figure I.14 : Schéma d'une plaque semi infinie.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Figure II.1 : Réservoir d'huile de direction placée dans la voiture.

Figure II.2 : Image du MEB de carbonate de calcium.

Figure II.3 : Schéma du principe de diffraction des rayons X.

Figure II.4 : Représentation schématique des plans diffractés suivant la loi de Bragg.

Figure II.5 : Diffractogramme d'un polymère amorphe.

Figure II.6 : Diffractogramme d'un polymère semi cristallin.

Figure II.7 : Différents domaines des radiations électromagnétiques.

Figure II.8 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température obtenue par la technique DSC.

Figure II.9 : Four à calcination Carbolite.

Figure II.10 : Machine d'essais universelle électromécanique de marque Zwick/Roell.

Figure II.11 : Dispositif du montage de vieillissement.

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Evolution de flux de chaleur du polyamide 6 chargé de masse égale à 6 mg en fonction de la température.

Figure III.2 : Evolution de flux de chaleur du polyamide 6 chargé de masse égale à $m=6,5000$ mg en fonction de la température.

Figure III.3 : Evolution de flux de chaleur du polyamide 6 chargé de masse égale $m=8$ mg en fonction de la température.

- Figure III.4 :** Evolution de flux de chaleur du réservoir d'huile purifié de masse égale à 6 mg en fonction de la température
- Figure III.5 :** Evolution de flux de chaleur du réservoir d'huile purifié de masse égale à 4,1000 mg en fonction de la température.
- Figure III.6 :** Evolution de flux de chaleur du polyamide vierge coloré en fonction de la temperature.
- Figure III.7 :** Analyse spectrale par FTIR du polymère purifié.
- Figure III.8 :** Spectre FTIR du polyamide 6 vierge coloré.
- Figure III.9 :** Diffractogramme du polyamide 6 chargé.
- Figure III.10 :** Diffractogramme du polyamide 6 purifié.
- Figure III.11 :** Diffractogramme du polyamide 6 coloré.
- Figure III.12:** Superposition des diffractogrammes du polyamide 6 vierge et du polyamide 6 coloré.
- Figure III.13 :** Diffractogramme de la charge obtenue après la calcination.
- Figure III.14 :** Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en polyamide 6 vierge coloré.
- Figure III.15 :** Variation du gain massique en fonction de la racine carrée du temps du polyamide 66 à 50°C.
- Figure III.17 :** Spectre FTIR de la membrane en polyamide 6 vierge dégradée en présence de l'acide sulfurique à 60°C.
- Figure III.16 :** Représentation schématique de sorption de l'acide sulfurique à différentes concentrations.
- Figure III.18 :** Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en polyamide 6 vierge à 60°C.
- Figure III.19 :** Evolution du gain massique (%), du pH en fonction de la racine carrée du temps ($h^{1/2}$) pour la membrane en polyamide 6 chargé.
- Figure III.20 :** Membrane en polyamide 6 chargé après 6h de vieillissement.
- Figure III.21 :** Membrane en polyamide 6 chargé après 10h de vieillissement.
- Figure III.22 :** Courbe de sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en polyamide 6 chargé à 60°C.
- Figure III.23 :** Sorption de l'acide sulfurique à travers les deux membranes à 60°C.
- Figure III.24 :** Représentation schématique d'une éprouvette de traction.
- Figure III.25 :** Courbe de contrainte déformation du polyamide 6 chargé non vieilli.
- Figure III.26 :** Courbe de contrainte déformation du polyamide 6 chargé vieilli pendant 2 heures dans l'acide sulfurique à 28°C.
- Figure III.27 :** Courbe de contrainte déformation du polyamide 6 chargé vieilli pendant 3 heures 30 minutes dans l'acide sulfurique à 28°C.
- Figure III.28 :** Courbe de contrainte déformation du polyamide 6 chargé vieilli pendant 6 heures dans l'acide sulfurique à 28°C.
- Figure III.29 :** Courbe de contrainte déformation du polyamide 6 chargé vieilli pendant 9 heures dans l'acide sulfurique à 28°C.
- Figure III.30 :** Courbe de contrainte de la contrainte maximale en fonction des différents temps de vieillissement par l'acide sulfurique 28°C.

Liste des tableaux

Chapitre I : Partie bibliographique

Tableau I. 1 : Les différents types de charges ajoutés au polymère.

Tableau I. 2: Quelques caractéristiques du PA6 vierge, chargé de fibres de verres et de charges minérales.

Tableau I. 3 : Energie de liaisons des différents types de liaisons covalentes.

Tableau I. 4 : Rendement radiochimique du polystyrène et polypropylène.

Tableau I. 5 : Sensibilité des hydrogènes à l'oxydation.

Tableau I. 6 : Tenue à l'oxygène du PP semi cristallin, du PS amorphe à une température égale à 110°C.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Tableau I. 1 : Propriétés physico chimiques des deux formes cristallines du carbonate de calcium.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs d'intensité des pics importants de la charge obtenue après calcination.

Tableau III.2 : Différentes valeurs du taux massique du solvant absorbé par la membrane en polyamide 6 vierge coloré.

Tableau III.3 : Différentes valeurs de masse absorbé par la membrane en polyamide 6 vierge, et du pH du compartiment contenant l'eau distillée.

Tableau III.4 : Différentes valeurs de masse absorbée par la membrane en polyamide 6 chargé en carbonate de calcium.

Tableau III.5 : Valeurs nécessaires pour le tracé de la courbe de sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en polyamide 6 chargé.

Tableau III.6 : Valeurs de contrainte de traction maximale pour les différents temps de vieillissement avec l'acide sulfurique 28°C.

Abréviations

Abréviations

°C	Degré celcius
Tg	température de transition vitreuse.
Tf	température de fusion.
P	Pression
Pa	Pascal.
d	densité.
S _o	aire de la zone amorphe.
S _c	aire de la zone cristalline.
X _c	taux de cristallinité.
Δ m	variation de la masse
%	pourcentage massique.
°Be	degré baumé.
PA	polyamide.
PET	polyéthylène terephthalate.
EVOH	copolymère éthylène/alcool vinylique.
PEHD	polyéthylène haute densité.
Co	copolymère.
PS	polystyrène.
PE	polyéthylène.
HNO ₃	acide nitrique.
H ₂ SO ₄	acide sulfurique.
Hcl	acide chlorhydrique.
H ₂ O	molécule d'eau.
NaOH	la soude.
EDTA	Hexadimethyltetra-amine.
PH	potentiel hydrogène.
ASTM	American Society of Testing and Materials.
DSC	calorimétrie différentielle à balayage.
IR	infra rouge.
FTIR	infra rouge a transformée de Fourier.
DRX	diffraction des rayons X.
δ	énergie dissipée par frottements internes.
G'	Partie réelle du module de conservation.
E	élasticité.
MPa	mega Pascal.
R	constante des gaz parfait.
M	molarité.

Introduction générale

Introduction générale

En 1972, Renault inaugure avec la R5 le premier parc-choc en polymère sur des automobiles de série. En 2005, les matières plastiques représentent environ 10% du poids d'une automobile et 100Kg de plastique remplacent entre 200 et 300Kg d'autres matériaux. On les retrouve autant dans les pièces de carrosserie, de l'habitacle intérieur que dans les câbles, tuyaux, réservoirs et conduits d'aération. Cette utilisation croissante de matières plastiques s'étend bien au delà de l'industrie automobile.

Les thermoplastiques tels que les polyoléfinés et les polyamides sont particulièrement intéressants pour leurs bonnes propriétés mécaniques (module de Young supérieur à 1GPa), leur tenue thermique (températures de fusion 100-200°C) et leur résistance aux solvants (non soluble dans les solvants organiques).

L'incorporation de charges dans les polymères est une technique couramment employée car elle permet de modifier et d'améliorer les propriétés finales du matériau, mais aussi d'élargir son domaine d'application. De plus, elle est un moyen économique pour développer de nouveaux matériaux répondant à des applications spécifiques. Ces charges peuvent être de différentes natures, le plus souvent ce sont des poudres métalliques, du noir de carbone ou des charges minérales comme le carbonate de calcium. Leur taille est, après dispersion, de l'ordre du micron. Leur présence améliore les propriétés mécaniques du matériau, sa tenue en température ou encore ses propriétés électriques, comme dans le cas du noir de carbone (NC) qui permet la fabrication de polymères conducteurs, les carbonates de calcium pour améliorer les propriétés mécaniques. L'incorporation de ces charges dans les matériaux polymères induit un vieillissement accéléré, et avant tout emploi, nous devons savoir d'abord ses caractéristiques chimiques que physiques pour éviter une éventuelle dégradation

Ainsi, et à la lumière de ce qui précède, nous montrons par la présente étude l'influence de la technique de mise en œuvre du polymère, du taux et de la nature des charges introduites lors de compounding, des paramètres environnementaux qui entourent le matériau sur la tenue en service.

Ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique qui se basera en premier lieu à faire quelques rappels sur les polymères, ses propriétés physiques et chimiques,

suiwi des différents types de vieillissement que peut subir un polymère. Enfin, nous spécifierons le vieillissement hydrolytique : le caractère hydrophile, la diffusion des solvants polaires et apolaires, les facteurs influençant la diffusion sans oublier de définir la diffusion Fickienne et des travaux effectués sur ce sujet.

Le chapitre II portera sur la présentation des matériaux et produits utilisés dans l'étude comme le montage de vieillissement ainsi qu'aux techniques de caractérisation à différentes échelles : structurelle, micro structurelle et macromoléculaire .et la machine de traction ZWICK pour l'étude du comportement mécanique.

Quant au chapitre III, il est consacré à l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation, la cinétique de diffusion de l'acide sulfurique à travers les deux membranes PA chargé et vierge. Le comportement mécanique des éprouvettes à base du polyamide chargé après vieillissement.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord la définition du polymère, ses différentes familles, ses propriétés mécaniques et chimiques suivi du développement des différents types de vieillissement qu'il peut subir une fois en service. Nous terminerons par la présentation de la diffusion de type fickienne développée dans la littérature.

I. 1 Généralités sur les polymères

Les polymères nous environnent et sont présents dans tous les domaines de notre vie, des plus visibles aux plus cachés, que sont-ils au juste ? Qu'ont-ils de particulier qui les rend différents des autres métaux? Quelles qualités sont à l'origine de leurs succès prodigieux ? À quoi ressemblent-ils au niveau macroscopique.

I.1.1 Définition

Un polymère est dérivé de la terminologie grecque poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux avec des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [1].

I.1.2 Les différents types de polymère

On peut classer les polymères en deux types en fonction de leur réaction à la chaleur :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables.

Nous nous intéressons dans ce qui suit aux thermoplastiques et plus exactement aux thermoplastiques techniques dont le polyamide objet de cette étude.

Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe. Leurs particularités structurales sont :La taille des molécules limitée et la structure linéaire ou ramifiée.

Ceci leur confère des propriétés comme la ductilité. Ils sont recyclables et fusibles à haute température. Les techniques employées dans leur mise en forme sont pour l'essentiel le coulage, l'injection et l'extrusion.

I.1.3 Thermoplastiques techniques : Polyamides

Le premier polyamide fut découvert par Carothers pendant la deuxième guerre mondiale ; il est nommé nylon. Ce dernier à une nomenclature type :

$-\text{[CONH-R1-NH-CO-R2]}-n$.

Avec R1 et R2 groupements diamine et diacide respectivement. A partir de là, d'autres polyamides sont nés comme PA 4 6, PA 6 10, PA 6 12.

Si le groupement est phényle, les deux groupements C-O sont en position para, le polyamide final est PA 6-T, en position Meta c'est PA 6- I. Si le groupement R1 est aliphatique, les polyamides sont dits semi -aromatiques et dans le cas où R1 et R2 sont tous les deux aliphatiques, les polyamides sont dits homopolymères.

Leurs synthèses se font par polycondensation. La polyaddition sur un caprolactame par exemple donne naissance au polyamide 6. De là, est venue l'idée de synthétiser les PA 11, PA 12. [2-4].

A cause de leurs propriétés mécaniques et chimiques, les polyamides sont utilisés dans différents domaines. La modification de ces propriétés par l'incorporation de charges confère au polyamide un champ d'utilisation encore plus grand [5,6]. Un exemple de caractérisation de ce dernier par la DSC est illustrée par le thermogramme de la figure I.1, 1 [7].

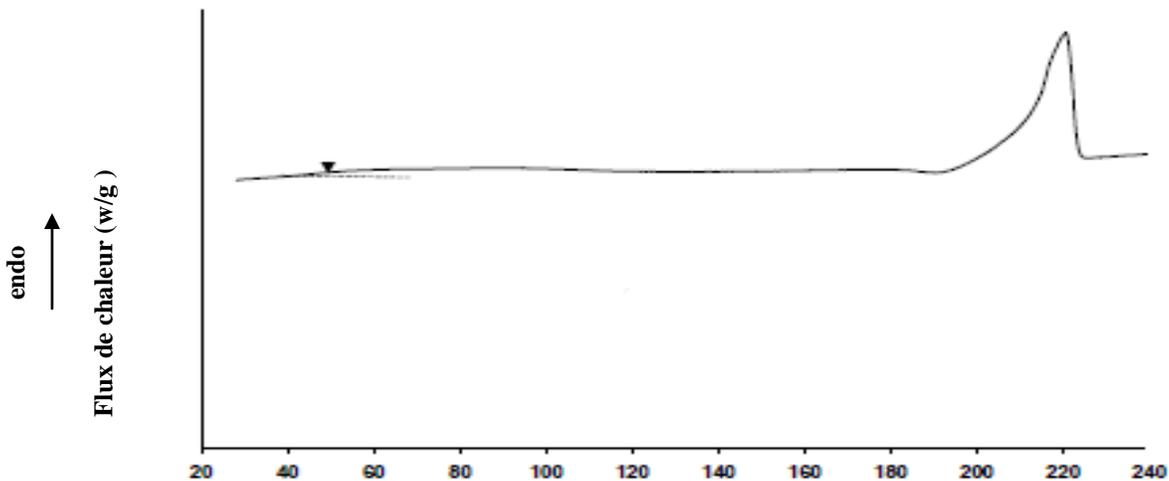


Figure I. 1 : Evolution de flux de chaleur du polyamide 6 vierge en fonction de la température [7].

Plusieurs charges sont incorporées au polymère, nous citerons quelques-unes de ces charges dans le tableau I. 1 [5,6]

Tableau I. 1 : Les différents types de charges ajoutés au polymère [5].

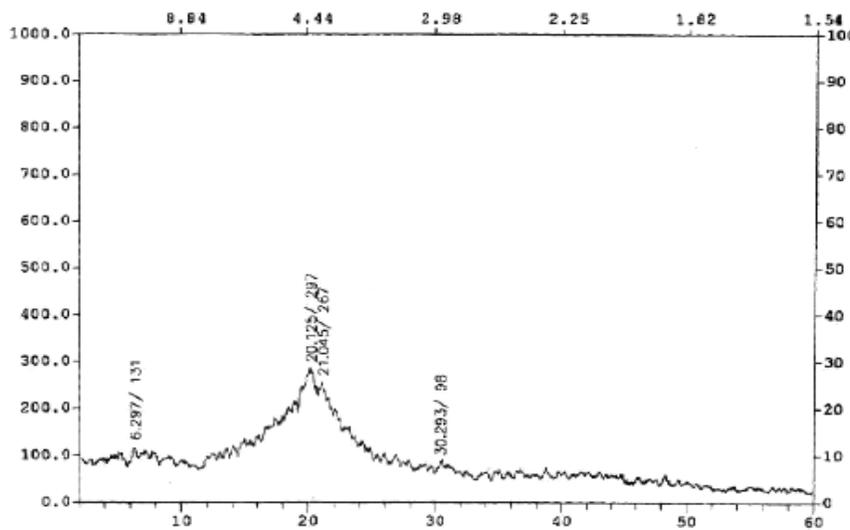
Charges	Exemples
Charges renforçantes	-Billes de verre (sphères, écailles, paillettes) -Organo-silicates (retarde le comportement à la flamme) [8]
Charges inertes	-Carbonates de calcium -Talc -Caolin
Charges fibreuses	-Utilisées dans le cas des composites

Le tableau I.2 regroupe quelques caractéristiques du polyamide 6 non chargé, polyamide 6 chargés de fibres de verre ou de charges minérales :

Tableau I. 2: Quelques caractéristiques du PA 6 vierge, chargé de fibres de verre et de charges minérales [4].

caractéristiques	Norme ISO	PA 6 ni charges ni renforts	PA 6 : charges minérales 40%	PA 6 : fibres de verre 50%
Masse volumique (g/cm³)	1183	1,13	1,46	1,56
Point de fusion (°C)	3146C	220	220	222
Contrainte à la rupture (MPa)		85/40	85/58	225/150
Allongement (%)		4,5/20	10/32	4/5

L'analyse du polyamide 6 par la technique de diffraction des rayons X est présentée sous forme de diffractogramme (figure I. 3) [10] :



Figure

I. 3 : Diffractogramme du polyamide 6 à 22°C.

I.1.4 Différentes propriétés des polymères

I.1.4.1 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques traduisent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que la traction par exemple.

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle, d'autres, comme les élastomères seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs [1]. De façon générale, les matériaux polymères sont soumis au phénomène de vitrification, caractérisé par la température de transition vitreuse. Cette température est définie à partir des évolutions du module réel G' et du frottement intérieur δ en fonction de la température obtenue à partir d'un essai mécanique dynamique [11] (figure I. 4). Au dessous de la température de transition vitreuse, ils sont durs et cassants, au-dessus, ils deviennent souples d'où leur plasticité.

Nous distinguons deux types de morphologie : amorphe et semi cristalline. Plus le taux de cristallinité est important, plus sa capacité d'adhésion est importante [12].

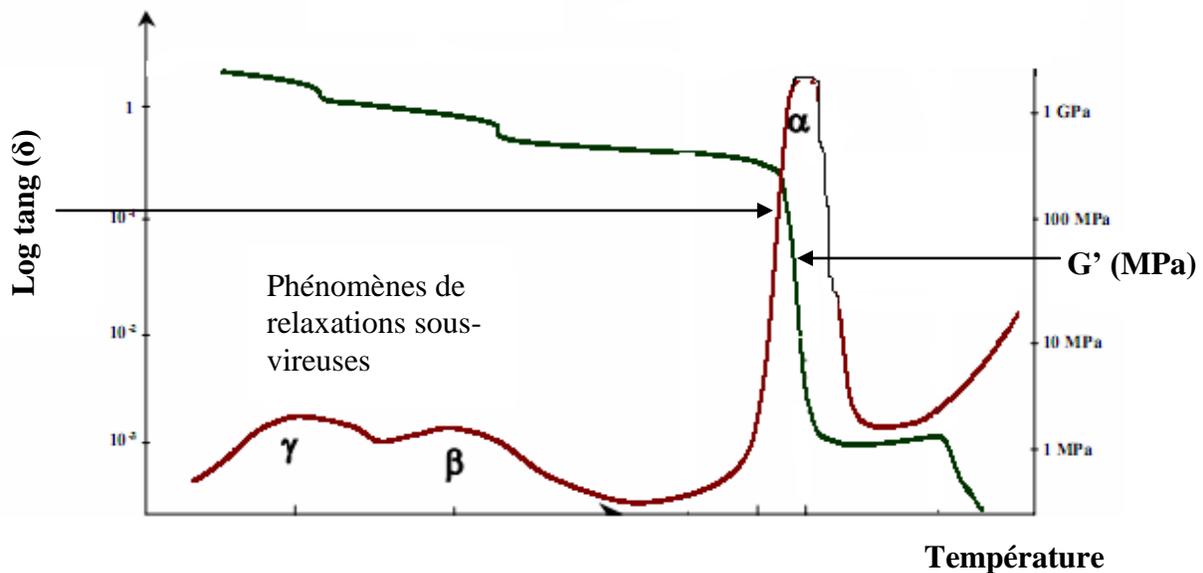


Figure I. 4 : Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et G' d'un polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constante lors d'une montée en température.

I.1.4.2 Propriétés chimiques

Etant donné que le polymère est constitué de groupements chimiques, les groupements aromatiques contrairement aux groupements aliphatiques apportent une résistance aux facteurs extérieurs. Aussi la nature du groupement influe sur les autres propriétés comme les propriétés optiques, électriques etc....

I.1.5 Influence de l'environnement sur les matériaux polymères

La durabilité des matériaux polymères revêt une importance primordiale. Ces matériaux se détériorent graduellement au cours de leur utilisation et le mécanisme de la dégradation dépend fortement de l'intensité et de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé séparément ou combiné aux différents facteurs : lumière, chaleur, humidité, oxygène, produit chimique.

Quelque soit l'origine de la dégradation, elle mène toujours à la détérioration des propriétés des matériaux polymères conduisant à la réduction de leurs durée de vie [13].

I.2 Vieillissement des polymères

Avant toute utilisation de polymère, nous devons avoir une idée sur le comportement aussi bien chimique, physique que mécanique dans son milieu de mise en service, sans oublier sa durabilité. En effet, le polymère peut subir des modifications ou transformations structurelles dues aux sollicitations de services associées aux sollicitations du milieu environnant. Ces transformations peuvent être réversibles ou irréversibles.

I.2.1 Définition

Le vieillissement est défini par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [14]. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes.

Cependant, cette définition est un peu erronée, parce qu'elle ne tient pas compte du vieillissement physique qui est un phénomène réversible. Ceci nous conduit à définir deux types de vieillissement.

I.2.2 Vieillissement physique

Un vieillissement physique est la modification de la morphologie du matériau. Il peut s'effectuer par transfert de masse

I.2.2.1 Vieillissement par transfert de masse

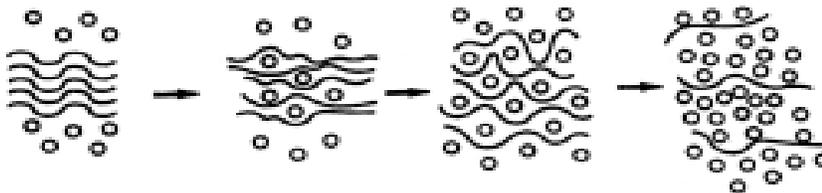


Figure I. 5 : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère

La figure I. 5 [15] schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les macromolécules en détruisant des

liaisons intermoléculaires. La cohésion du système polymère est par conséquent affaiblie et la mobilité moléculaire augmente. Cela se traduit par une diminution de la contrainte au seuil de l'écoulement et une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est appelé plastification. Une autre conséquence de l'absorption de solvant, visible sur le schéma est le gonflement du polymère. On appellera le taux du gonflement massique g^m la masse de solvant absorbée par rapport à la masse de polymère initiale. Ce gonflement joue sur l'élasticité du polymère. Lorsque le solvant a diffusé dans tout le volume, un équilibre s'installe entre le potentiel d'interaction solvant polymère et l'élasticité du polymère. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas où il existe des points de réticulation. Le gonflement est donc un phénomène réversible tant qu'il n'entraîne pas d'endommagement permanent du réseau polymérique, comme des ruptures de chaînes, des fissurations ou des craquelures [16,17,18].

I.2.3 Vieillessement chimique

Il se dit d'une dégradation destructive des liaisons chimiques qui peut provoquer des pertes de molécules ou une élévation du poids moléculaire, cela dépend des facteurs externes. Il faut rappeler qu'une liaison chimique covalente simple est l'association de deux électrons périphériques provenant de deux atomes différents. L'énergie de liaison des différents groupements sont donnés dans le tableau I. 4[19]. Quant à la dégradation, elle se produit lorsque l'énergie de sollicitation (énergie apportée par le milieu extérieur) est supérieure à l'énergie de liaison.

Tableau I. 3 : Energie de liaisons de différents types de liaisons covalentes.

Types de liaison	C-C	C-O	C=O	C-N
Valeur algébrique (KJ/mole)	250	295	624	270

I.2.4 Vieillessement photochimique

Une dégradation photochimique est dite dégradation effectuée en système anaérobie. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photochimique qui conduit soit à une coupure de chaîne qui est due aux vibrations créées autour de la molécule, ou bien à la formation d'insaturation. Celle-ci dépend de l'énergie de liaisons entre les monomères. Lorsqu'elle est faible, la chaîne se stabilise par une coupure β par rapport au radical libre. Si elle est forte, la double liaison apparaît

par le déplacement d'un hydrogène comme dans le cas de la terminaison par dismutation. Une apparition régulière d'insaturation conduit au jaunissement du polymère [13, 16, 20].

I.2.4.1 Vieillessement en milieu aérobie

La dégradation est dite photolyse. Elle est plus rapide en présence d'oxygène et réduit les propriétés physiques et mécaniques du matériau [21]. La photo oxydation ne touche que la couche superficielle du polymère. La réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène Norman et al [22], en travaillant sur un spécimen type PA 6.6 à une épaisseur de 50 μm , dans un intervalle de température variant entre 120 ° - 180 °C, ont montré que la structure et la concentration en polymère favorisent la dégradation par thermo oxydation à cause de la présence des groupements α et β insaturé ce qui produit des radicaux initiaux.

Récemment, un photo stabilisant contenant le groupe ortho hydroxybenzophenone été synthétisé pour réduire les effets de la photo dégradation [13].

I.2.5 Vieillessement radiochimique

Par définition, les radiations ionisantes sont [19]:

Les radiations électromagnétiques : comme les rayons X, les rayons γ , les rayons β ou les neutrons.

Les électrons accélérés qui sont produits dans les multiplicateurs de tension.

Les polymères aromatiques sont bien plus résistants à ce type de vieillissement que les polymères aliphatiques. Sasuga et seguchi [23] l'ont bien vérifié, en mesurant les rendements gazeux du PS (polymère aromatique) et du PE (polymère aliphatique) (voir le tableau I. 5). Par contre, d'après les travaux de Brown et al [24] l'hydrophilicité d'un groupement favorise la dégradation radiochimique.

Tableau I. 4: Rendement radiochimique du polystyrène et du polyéthylène.

Rendement chimique	Polystyrène	Polyéthylène
G (H ₂)	0,03	3,9
G (S)	0,01	0,2
G (X)	0,05	1

I.2.6 Vieillessement par oxydation

L'oxygène est l'un des paramètres le plus destructif du polymère. Il réagit avec les atomes hydrogènes des carbones tertiaires C—H. La vitesse de la réaction V est directement liée à la nature de l'hydrogène arraché (V radical primaire $<$ V radical secondaire $<$ V radical tertiaire) [17, 21, 23]. Le tableau I. 6 illustre bien la sensibilité des hydrogènes qui est liée directement à l'énergie de dissociation de la liaison C—H [25].

Tableau I. 5: Sensibilité des hydrogènes à l'oxydation.

Stabilité	Groupement	Energie de liaison (KJ/ mole)
Instable	CH en d'hétéro atome	< 377
	CH allylique	< 377
	CH tertiaire	$= 377 - 382$
±Stable	CH secondaire	$= 395$
Stable	CH primaire	$= 406 - 418$
	CH aromatique	> 450

Comme la température est un paramètre indissociable, en s'associant avec l'oxygène, une dégradation est appelée thermo oxydation.

I.2.7 Vieillessement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère.

I-2-8-Vieillessement thermo oxydant

Comme son nom l'indique, c'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Lequel est le plus prépondérant ? La température joue un rôle plus important par rapport à l'oxydation. Pour s'en convaincre, examinons le tableau I. 7 [16]. On pourrait penser qu'un polymère semi cristallin tel que le PE tient mieux à l'oxydation que le PS totalement amorphe. Il

en est rien, le phénomène d'oxydation va dépendre fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses.

Tableau I. 6: Tenue à l'oxygène du polyéthylène semi cristallin et du polystyrène amorphe à une température de 110 °C.

Polymère	Tenue a l'oxygène à 110°C en heures
Polyéthylène PE	40
Polystyrène PS	10000

I.2.9 Vieillissement par bio dégradation

Selon la littérature, une biodégradation est l'action de micro organismes (enzymes et bactéries, espèces vivantes) sur le polymère. Elle touche les polymères naturels et non les polymères synthétiques. Le matériau est totalement dégradé par l'action des micro organismes sous forme de dioxyde de carbone (conditions aérobies), ou de méthane (conditions anaérobies), d'eau, de sels minéraux et de nouveaux constituants cellulaires [26-28].

II.2.10 Vieillissement mécanique

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement ; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies L'analyse est d'autant plus difficile lorsqu'elle se déroule sur un temps plus long.

I.2.11 I.2.11.2 Diffusion des molécules d'eau

I.2.11.1 Diffusion des molécules d'eau

L'hydrophilie est définie comme l'affinité de l'eau avec les polymères tandis que la diffusivité est la vitesse de pénétration de l'eau dans la matrice polymérique [29]. Cette vitesse étant non nulle même pour les matériaux hydrophobes. C'est une fonction croissante de la polarité des groupes contenus dans un polymère et de leur concentration. La figure I. 6 donne un classement des groupements des plus hydrophobes aux plus hydrophiles.

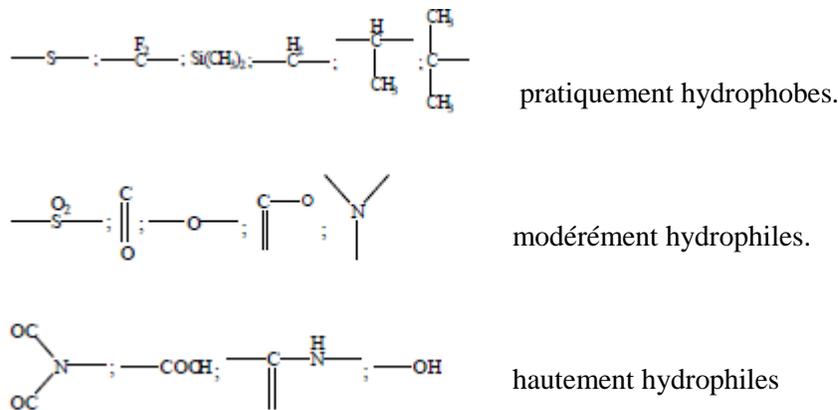


Figure I. 6 : Représentation schématique des groupements hydrophobes et hydrophiles.

Par définition : La molécule d'eau est une molécule diatomique, très polaire ayant un moment dipolaire égal à 1,8 De. En chimie analytique, elle participe aux réactions acido basique pour son caractère nivelant. Par contre, en chimie organique elle est très utilisée comme solvant.

Une fois synthétisé, le PA en contact avec de l'eau se dégrade à cause de la coupure heterolytique de la liaison C-N, ce qui nous amené à dire qu'il faut faire une opération de séchage des granulés des PA avant l'extrusion.

En milieu aqueux, la pénétration de l'eau dans la matrice polymère peut se traduire par la plastification de la matrice ou encore le gonflement. Les molécules d'eau peuvent pénétrer dans l'édifice moléculaire du polymère, détruisant localement les interactions entre chaînes, augmentant ainsi la mobilité. Ceci peut conduire à des réarrangements morphologiques importants en présence de contraintes mécaniques.

Ce phénomène réversible apparaît lorsque les molécules d'eau absorbées brisent les liaisons secondaires entre les groupements polaires voisins et établissent des liaisons hydrogènes avec eux. Elles détruisent alors partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire. Le glissement des chaînes macromoléculaires est ainsi facilité et il provoque une baisse de la température de transition vitreuse [16, 18, 19].

I.2.11.2 Diffusion des hydrocarbures

Les travaux effectués par Guiu [30] montrent (figures I. 7, I. 8) que le solvant apolaire dissout le groupement apolaire

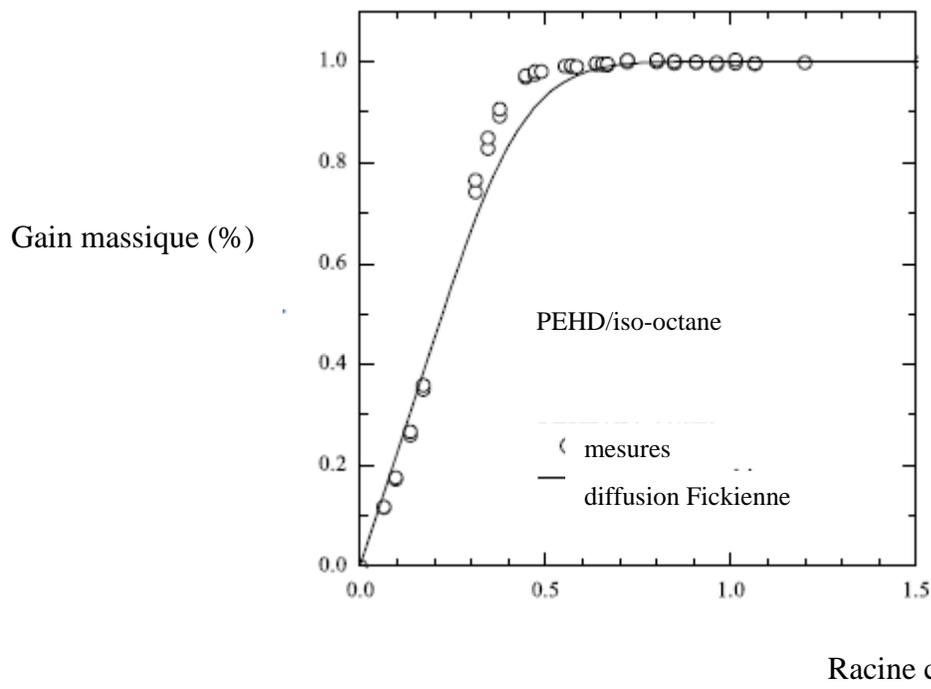


Figure I. 7 : courbe de sorption de l'iso-octane dans le PEHD.

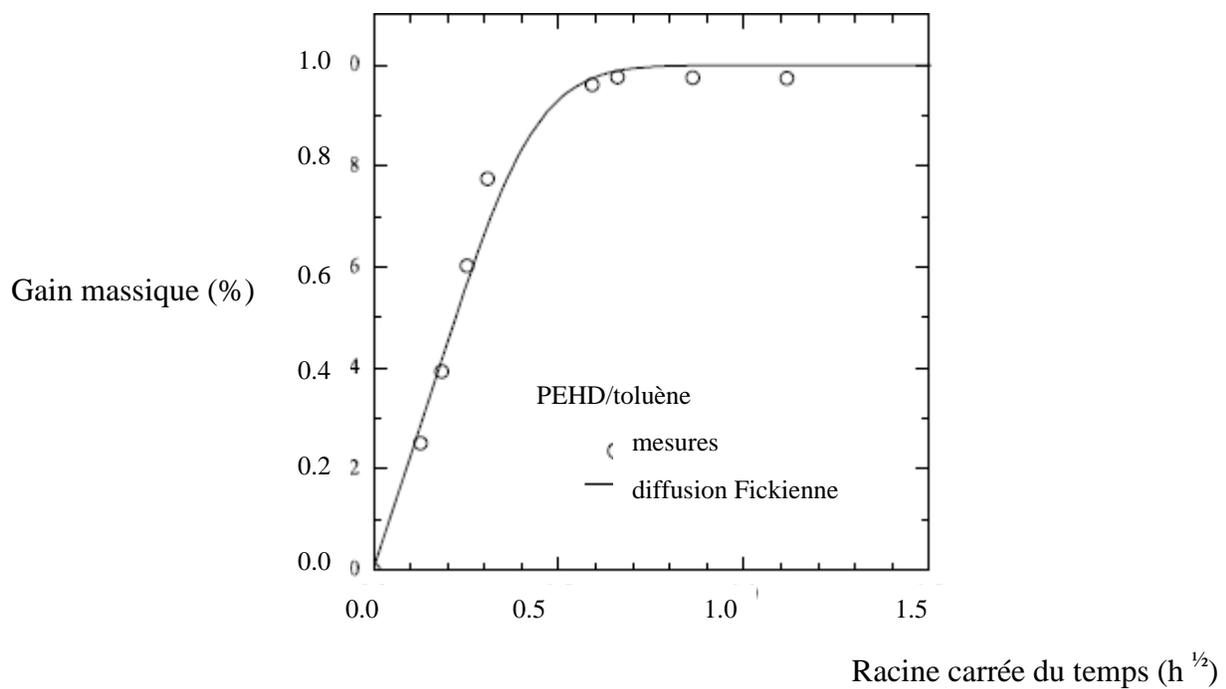


Figure I. 8 : courbe de sorption du toluène dans le PEHD.

Dans les deux figures, la courbe de sorption obtenue par gravimétrie, du toluène et de l'isooctane dans le PEHD à 60°C atteint un palier stable au bout d'un temps de l'ordre du temps caractéristique de diffusion. De plus, après un séchage sous vide à 60°C pendant un temps suffisamment long, la masse de l'échantillon retrouvait sa valeur initiale à 90% près. Le solvant ne donne pas lieu à une réaction chimique avec perte de masse, vu l'absence de toutes fonctions réactives entre les hydrocarbures et le PEHD. On se trouve bien dans le cas d'un vieillissement physique avec transfert de masse, sans modification de la structure chimique des matériaux.

I.2.11.3 Diffusion d'un solvant polaire

Lorsque la température de transition vitreuse est inférieure à la température de vieillissement, le matériau devient caoutchouteux, le réseau polymérique se relâche, la diffusion du solvant devient facile comme illustrée sur la figure 1-5[30]. En effet, la sorption de l'éthanol dans l'EVOH s'effectue en deux étapes, ceci peut être expliqué entre autre, par l'abaissement progressive de la température de transition vitreuse de l'EVOH au cours de vieillissement, qui passe de 60°C à l'état sec à environ 11°C lorsqu'il est saturé d'éthanol.

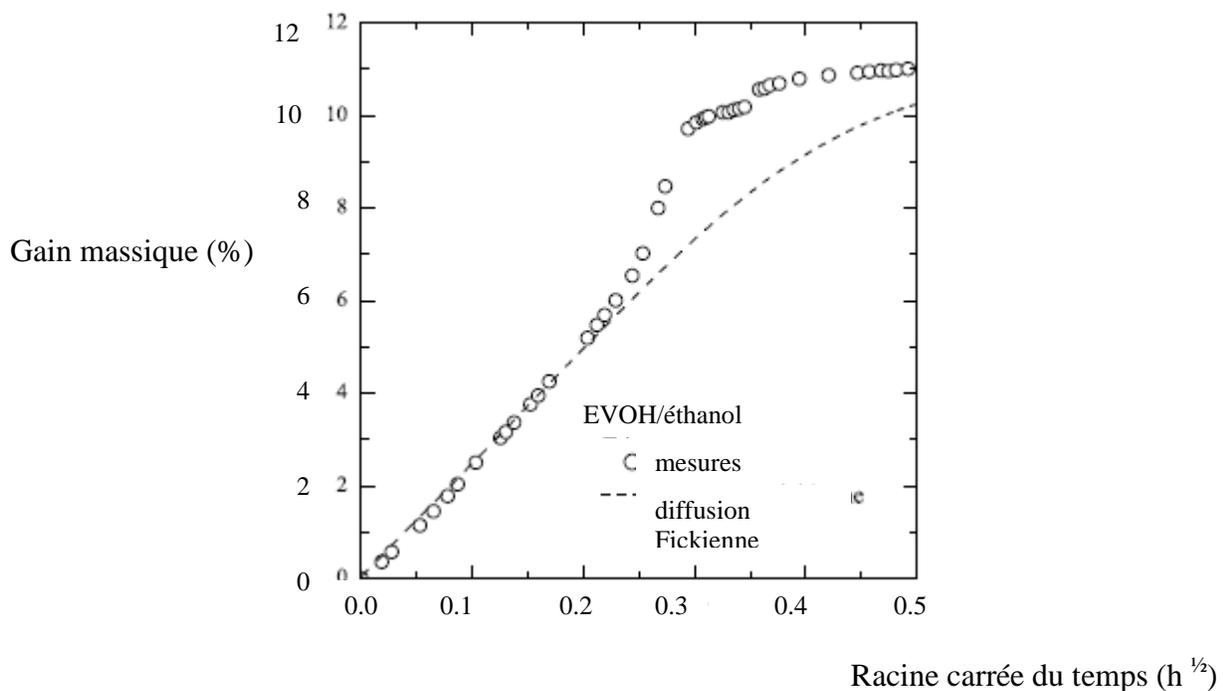
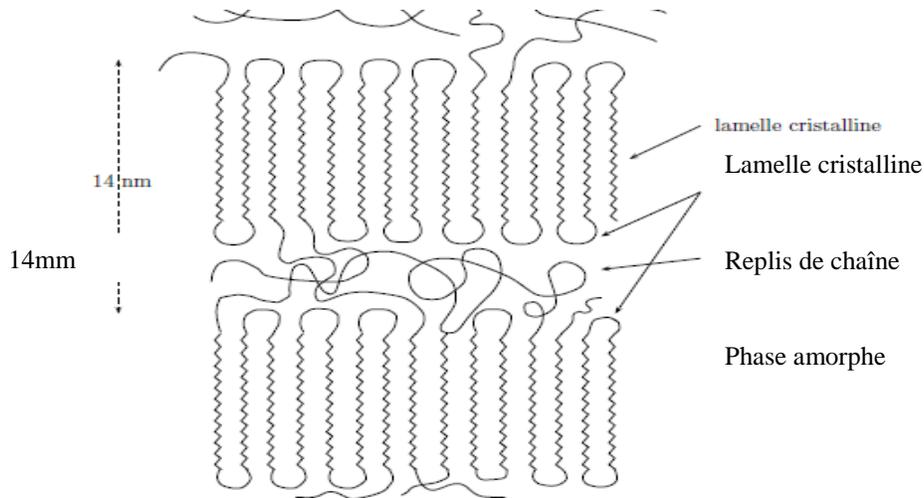


Figure I. 9 : courbe de sorption de l'éthanol dans l'EVOH.

I.2.11.4 Cas de diffusion dans un système polymère semi cristallin

Le système semi cristallin est schématisé en figure I. 10[31] :



FigureI. 10 : Schématisation d'un polymère semi cristallin.

Un polymère semi cristallin peut être modélisé en première approximation par un milieu hétérogène composé d'une phase amorphe, considérée comme perméable au flux de matière et d'une phase cristalline considérée comme imperméable [32].

Le modèle le plus performant permettant de décrire la diffusion de petites molécules dans un système polymère semi cristallin est fondée sur la théorie du volume libre dans laquelle on modélise la migration des composants du système par des sauts dans les volumes libérés par la fluctuations thermiques[33]. D'autres études ont aussi montré que: - le solvant peut avoir une influence sur la morphologie des cristallites, en fonction du système étudié et des conditions de sorption [34] ; les interfaces jouent un rôle particulier sur le processus de diffusion. Les phénomènes de piégeage d'espèces à l'interface et du gonflement différentiel entre les deux phases, provoquent les effets de tension de surface ce qui se manifeste par la fissuration du matériau [35].

Pour évaluer la cinétique de diffusion, nous utilisons souvent la relation suivante [36] :

$$\frac{\Delta M}{M_o} = \frac{M_t - M_o}{M_o}$$

Avec M_t : représente la masse de l'échantillon au temps t .

M_0 : la masse de l'échantillon à l'instant initial.

Dans le cas des milieux hétérogènes, le pourcentage d'eau absorbée varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps pour des valeurs de masses inférieures à 60% de la masse à saturation m_s et le coefficient de diffusion est déterminé à partir de la relation suivante : M

$$= \frac{4M_s}{h \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}}$$

La concentration du solvant au niveau de la plaque polymérique reste nulle au centre

de la plaque. Pour des valeurs de M supérieures à $0,6 M_s$, la diffusion n'est plus fickienne.

I.2.12 Facteurs influençant la diffusion

La diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité et de la forme de la molécule diffusante, aussi des facteurs externes [29] (Température, concentration du soluté, épaisseur de la matrice, la pression...). Nous détaillons ci après l'effet de quelques uns de ces facteurs.

- La température.

Le vieillissement est un processus thermiquement activé. Ainsi, en augmentant la température, on accélère le vieillissement et donc l'évolution des propriétés du matériau. De même, la diffusivité d'un polymère varie suivant la loi d'Arrhenius, ce qui accélère la pénétration du solvant dans le polymère à hautes températures. L'étude sur la cinétique sorption diffusion, effectuée récemment par Janickis et al [37] sur du polyamide 6, immergé dans une solution de dodécathionique acide a montré que la diffusion de l'acide au niveau du polymère augmente avec l'augmentation de la température et du temps de l'exposition.

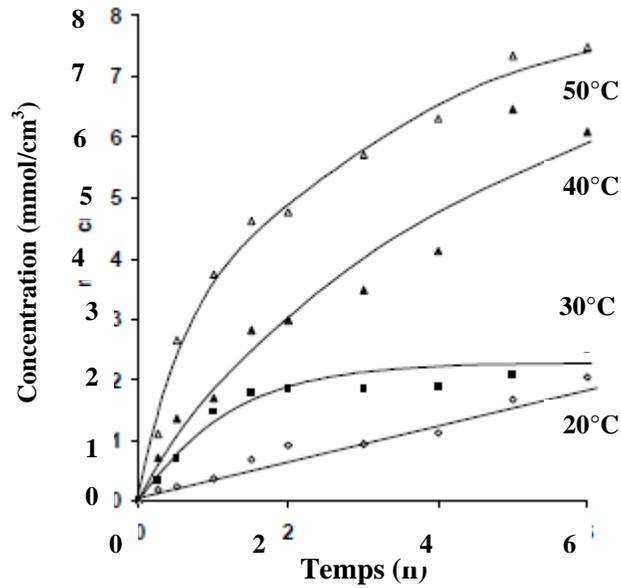


Figure I. 11 : Variation de la concentration de l'acide dodecathionique à l'intérieur du polymère PA6 en fonction de la température et du temps d'exposition.

Concentration du soluté : La concentration en eau d'une solution diminue lorsque la concentration en soluté est élevée. Par conséquent, le polymère absorbe généralement plus d'eau en milieu dé ionisé qu'en eau de mer [30, 38, 39].

- L'épaisseur de la matrice.
- La pression.
- La forme et la taille des charges ajoutées. Mederic et al [40] en travaillant sur le PA 6 et le PE, chargés par du talc sous formes de plaquettes, ont constaté que plus les plaquettes sont grandes, plus la diffusion est faible.

Pour mieux comprendre l'influence des points cités ci avant sur la diffusion, considérons les travaux de Meares [41] et Abastari [42] : Le premier montre que plus la concentration du diffusant est élevée, plus la diffusion suit la loi de Fick. Le deuxième, en travaillant sur le PA 66, en utilisant les solutions diffusantes acide chlorhydrique et acide sulfurique avec la technique de permeation, démontre le contraire : Plus la concentration du diffusant est faible, plus la diffusion suit la loi de Fick (voir figure I. 12). Par la même étude, Abastaria montré qu'en fonction du taux de concentration du solvant, les caractéristiques mécaniques connaissent une diminution avec le temps de contact (figure I.13).

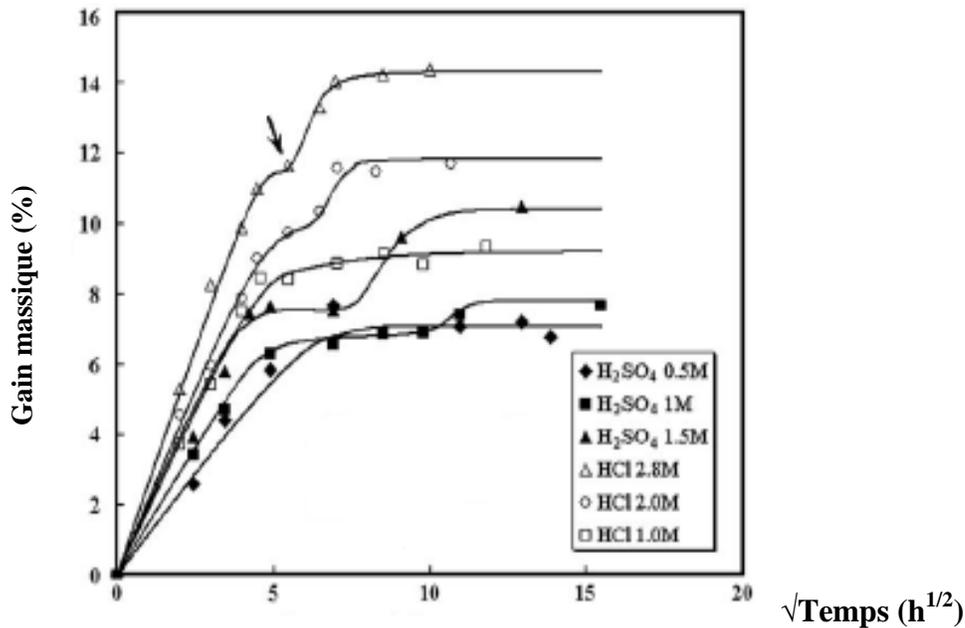


Figure I. 12 : La perte de masse d'une membrane type PA 66 en fonction de la racine carrée du temps à différentes concentrations de l'acide sulfurique.

- Il a trouvé aussi, que plus l'épaisseur de la membrane est faible, plus le solvant pénètre et la destruction de la membrane s'effectue plus rapidement.

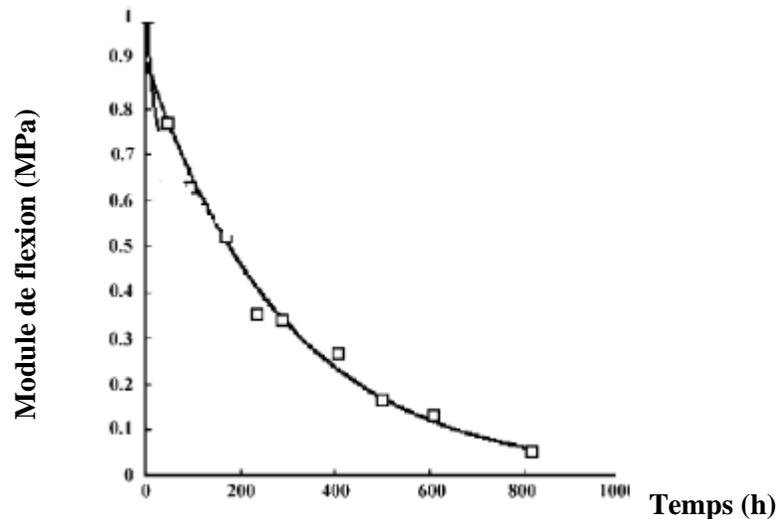


Figure I. 13 : Evolution du module d'élasticité en fonction du temps(h).

Pour savoir qu'une diffusion suit la loi de Fick, il faut que le coefficient de diffusion soit indépendant de la concentration. Cela est démontré par les travaux de Kosenko et al [43], sur le polyamide 6 en utilisant la technique de perméabilité avec la solution acide sulfurique. Pour les solutions acide chlorhydrique et l'acide nitrique, les travaux montrent que la diffusion n'est pas

fickienne. Ceci s'explique par le fait que les ions sulfates ont un rayon ionique égal à 2,3 Å, par contre pour les ions nitrates est de 1,8 Å.

I.2.13 Détermination de la cinétique de diffusion

I.2.13.1 Caractérisation expérimentale de la diffusion

Deux types d'essais sont possibles pour suivre la cinétique de diffusion

- **La gravimétrie :**

Très utilisée pour suivre l'absorption du solvant dans un matériau. Elle consiste à suivre l'évolution de la masse d'échantillons immergés dans ce milieu en fonction de la racine carrée du temps. La gravimétrie d'après [37] consiste à mesurer la masse $M_{(t)}$ d'un échantillon, de masse initiale M_0 , au cours du processus de diffusion et en déduire la masse de solvant absorbé $m(t) = M_{(t)} - M_0$. On peut alors déduire le taux de gonflement massique.

$$g^m(t) = \frac{m(t)}{M_0}$$

On notera m_{\max} la masse maximale de solvant absorbé au cours de l'expérience. Dans le cas d'une diffusion Fickienne, $m_{\max} = m(t \rightarrow \infty)$. On définit alors le taux massique de solvant absorbé :

$$\mu(t) = \frac{m(t)}{m_{\max}} = \frac{M_{(t)} - M_0}{M_{\max} - M_0} \quad (\times 100 \%) \quad (1.1)$$

Et le taux maximal de gonflement massique est :

$$g_{\max}^m = \frac{m_{\max}}{M_0} \quad (1.2)$$

Le temps caractéristique de la diffusion est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{h^2}{D}$$

Le temps caractéristique de la diffusion est une grandeur expérimentale qui permet d'estimer l'avancement de la réaction. Pour des temps de l'ordre de $\frac{\tau}{2}$ l'essentiel du processus de la diffusion a eu lieu.

- **Le pH :**

C'est la mesure du potentiel hydrogène des ions hydroniums contenus dans une solution. Expérimentalement, la valeur du pH est donnée par la relation [44]:

$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$. Si la concentration est supérieure à 1M, le pH prend la valeur négative.

Par ailleurs, par une caractérisation mécanique pourrait associer l'apparition de certains phénomènes à des phénomènes de vieillissement correspondant au type de diffusion donné (figureI.13).

I.2.13.2 Modélisation de la diffusion : Loi de Fick

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre, comme résultat des mouvements aléatoires des molécules. En fait, imaginons deux zones d'un même système avec des concentrations différentes ou les molécules se déplacent de façon aléatoire dans toutes les directions. [30]. La théorie de diffusion est basée sur l'hypothèse que le flux de la substance diffusante à travers l'unité de surface est directement proportionnel au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à cette unité de surface c'est à dire:

$$\vec{F} = -D \cdot \vec{\text{grad}} \cdot C$$

Avec :

F : flux ou quantité de matière diffusant à travers une surface unité, par unité de temps (g.m^{-2}).

C : concentration en soluté (g.m^{-3}).

D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Ce coefficient de diffusion est aussi appelé diffusivité [45].

Etant donné que la diffusion à lieu selon une seule dimension, c'est-à-dire un gradient de concentration uniquement selon l'axe x.

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle et que D est indépendant de la concentration, la première et la deuxième loi de Fick s'expriment comme suit :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial X}$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Il faut noter que les phénomènes de diffusion dans les polymères sont thermiquement activés. La vitesse de diffusion dépend de la température, et le coefficient de diffusion D varie suivant la loi d'Arrhenius [46].

$$D = D_0 \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}$$

Avec,

D_0 : facteur pré exponentiel ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

E_a : énergie d'activation apparente pour le processus de diffusion ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : température (K)

I.2.13.3 Détermination du coefficient de diffusion

Dans une plaque infinie d'épaisseur h plongée dans un milieu de concentration constante C_0 dans laquelle diffuse un flux de matière dans une direction x avec un coefficient de diffusion D indépendant de la concentration comme le montre la figure I. 14. L'expression de la concentration $C(x, t)$ en tout point et à chaque instant de la plaque est comme suit :

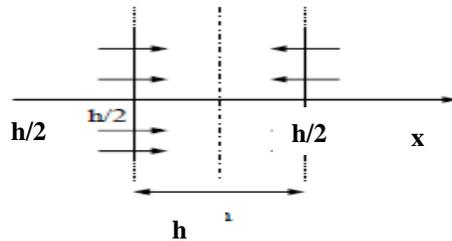


Figure I. 14 : Schéma d'une plaque semi infinie sous diffusion.

$$\frac{C(t, x)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \frac{-D \cdot (2n+1)^2 \cdot (\pi)^2 \cdot t}{h^2} \cos \frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{h}$$

Le taux massique de matière absorbée à chaque instant par rapport à la quantité de matière absorbée au bout d'un temps infini s'écrit alors :

$$\mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} = \int \frac{C \cdot dx}{C_0 \cdot h}$$

Où $m(t)$ est la quantité de matière absorbée au temps t et m est la quantité de matière absorbée après un temps infini.

$$\mu(t) = 1 - \frac{8}{\pi} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{\tau}\right]$$

On peut alors écrire que pour $t < \frac{\tau}{20}$ c'est-à-dire $\mu(t) \approx 0,5$

$$\mu(t) = \mu_0(t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \text{ à } 10^{-3} \text{ près} \quad (1.3)$$

et que pour $t > \frac{\tau}{15}$ c'est-à-dire $\mu(t) \geq 0,6$:

$$\mu(t) = \mu_\infty(t) = 1 - \frac{8}{\pi} \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2 \cdot t}{\tau}\right]^{1/2} \text{ à } 10^{-3} \text{ près}$$

Delà, on peut écrire l'équation de diffusion dans tous les cas en adoptant le temps caractéristique.

$$\tau = \frac{h^2}{D}. \quad \text{C'est le temps caractéristique de la diffusion.} \quad (1.4)$$

I.3 Conclusion

Nous avons débuté cette étude par un rappel des propriétés chimiques des charges, du polyamide et de la diffusion fickienne.

Bien que la littérature traitant de la diffusion du solvant à travers une membrane vierge hydrophile soit riche, l'effet des charges et de leurs taux dans le polymère, ainsi que l'effet de la concentration élevée du solvant sur la diffusion sont très peu abordés.

C'est pourquoi, nous cherchons dans cette étude, à relier l'influence de la concentration du solvant sur le comportement de diffusion pour du polyamide vierge et chargé ainsi d'étudier leur comportement mécanique.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre rassemble les techniques expérimentales employées pour mener à bien l'étude. Ces techniques consistent en une caractérisation physico chimique (Infra rouge, diffraction des rayons X et la calorimétrie différentielle à balayage). Ensuite, l'étude du vieillissement chimique du polymère vierge et chargé. Il débute par la présentation des matériaux utilisés

II.1 Matériaux et produits de base

II.1.1 Polyamide 6 vierge coloré

Grâce à l'industrie de Bordj Bouarrerdj, nous utilisons du polyamide 6 de marque ULTRAMID B fourni par la société française BASF sous forme de granulés. Afin de nous assurer de la structure, nous avons procédé à des analyses à l'échelle moléculaire et macromoléculaire.

II.1.2 Polyamide 6 chargé

Des échantillons de polyamide 6 chargés ont été découpés dans un réservoir d'huile de direction d'une voiture achetée dans le commerce.



Figure I.1 : Réservoir d'huile de direction placée dans la voiture

Des essais préliminaires par calcination et par diffraction aux rayons X nous ont permis de déceler des charges de CaCO_3 , dont les caractéristiques physico chimiques sont résumées dans le tableau II-1.

Les carbonates de calcium CaCO_3 existent sous deux formes cristallines : calcite et aragonite.

Tableau II.1: Propriétés physico chimiques des deux formes cristallines du carbonate de calcium.

	Calcite	Aragonite
Réseau cristallin	rhomboédrique	orthorhombique
Densité	2,71	2,93
Dureté Mohs	3,0	3,5
Forme	stable	Transformée en calcite par chauffage

Sous le microscope électronique à balayage (MEB) [6], le carbonate de calcium est illustré par la figure I. 2 :

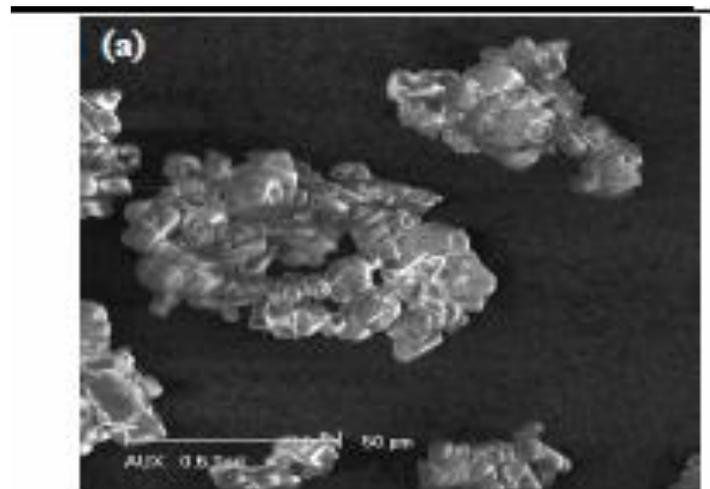
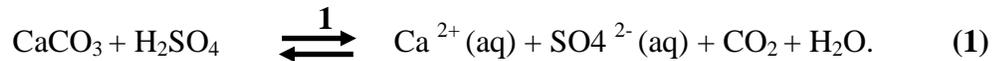


Figure II. 2 : Image du MEB de carbonate de calcium

La craie ou blanc de champagne peut contenir jusqu'à 99% de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. Le calcaire et le marbre contiennent 80 à 90% de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice.

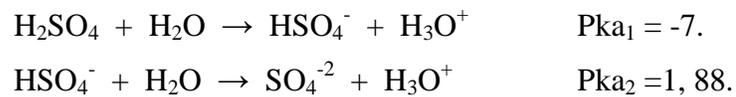
A part les charges, d'autres agents peuvent être ajoutés au polymère comme, les colorants (Master batch : colorant universel pour les thermoplastiques sous forme de granulés compatible avec une large gamme de plastiques souvent à base d'EVA ou autre (PA dans certains cas) et les pigments.

Le carbonate de calcium en contact avec l'acide sulfurique subit une réaction violente à la température ambiante. La réaction est comme telle [livre chimie de solution] :



II.1.3 Acide sulfurique 28 ° (Degré Baumé)

L'acide sulfurique est un liquide incolore; de densité égale à 1,84. Sa température de vaporisation est de 337°C, celle de fusion est de 10°C. Souvent la concentration est exprimée en degré Baumé, qui est une ancienne unité de mesure. Sa formule chimique est H₂SO₄ et deux constantes d'acidité lui sont attribuées suivant ces réactions :



Le degré baumé (en abrégé °Be) est une unité de mesure indirecte de concentration, via la densité, inventée par Antoine Baumé [47]. Pour les liquides plus lourds que l'eau (d > 1) :

$$d = (145/145 - \text{°Be}) \quad (1).$$

Pour les liquides plus légers que l'eau (d < 1) : $d = (140/130 + \text{°Be})$. (2)

Différents acides

Acide formique de densité égale à 1,18. Son pourcentage massique est de 80%, sa masse molaire est de 46g/mole. Aussi l'acide tartrique. Un indicateur coloré calcon.

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique très utilisée par les minéralistes, car elle permet de déterminer le degré de cristallinité d'un cristal, de montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière qui dépend de la faculté de cette dernière à réfléchir certaines lumières. Prenons l'exemple du ciment, la diffraction des rayons X pénètre peu, le signal rendu provient essentiellement de la surface [48, 49]. Les rayons X sont issus d'un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons. Le schéma du fonctionnement est comme tel représenté en figure II. 2 [50]

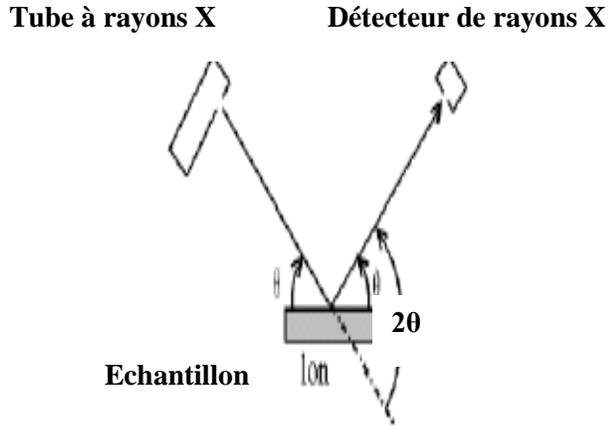


Figure II. 3 : Schéma du principe de diffraction des rayons X.

La raie de cuivre utilisée est dénommée $K\alpha$ ($\lambda = 15,4056 \text{ \AA}$). Pour que la diffraction s'effectue, deux conditions sont nécessaires :

- 1) Existence d'une cristallinité chez le matériau.
- 2) Les conditions de Bragg doivent être respectées, plus précisément : $2d_{hkl} = \lambda / \sin\theta$

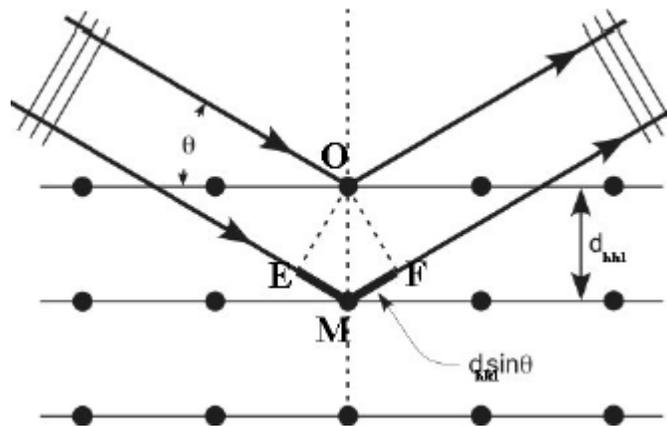


Figure II.4 : Représentation schématique des plans diffractés suivant la loi de Bragg.

Avec ,

λ : représente la longueur d'onde des rayons X.

θ : représente l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon.

La technique la plus utilisée par les minéralistes est celle de poudre. Le signal rendu après l'envoi des rayons x sur un polymère à un intervalle, lorsque le cristal est parfait, le pic est bien aigu avec une intensité élevée. Pour le polymère totalement amorphe, une bosse apparaît avec une très grande

largeur. Le diffractogramme d'un polymère totalement amorphe [51] (figure II. 5) ne possède aucun pic aigu sauf une bosse dite amorphe, pour un polymère semi cristallin, une superposition des pics aigus et de la bosse amorphe [51,52].

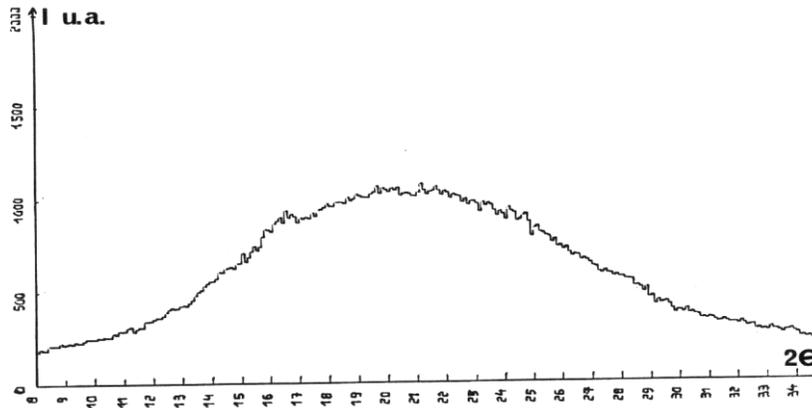


Figure II. 5 : Diffractogramme des rayons X d'un polymère amorphe.

Le traitement de ces diffractogrammes présentant les spectres obtenus s'effectue à l'aide d'un Logiciel basé sur les données des fiches ASTM, faisant correspondre les distances inter réticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique.

II.2.1.1 Intérêt de la technique

Elle nous renseigne sur :

- La maille cristalline.
- Le taux de cristallinité par application de la formule suivante :

$$X_c = S_c / S_a + S_c [51]$$

Avec,

S_c : surface du pic cristallin.

S_a : surface de la bosse amorphe. Ces surfaces sont déterminées à partir de la délimitation de la phase amorphe et la phase cristalline comme le montre la figure II. 6 :

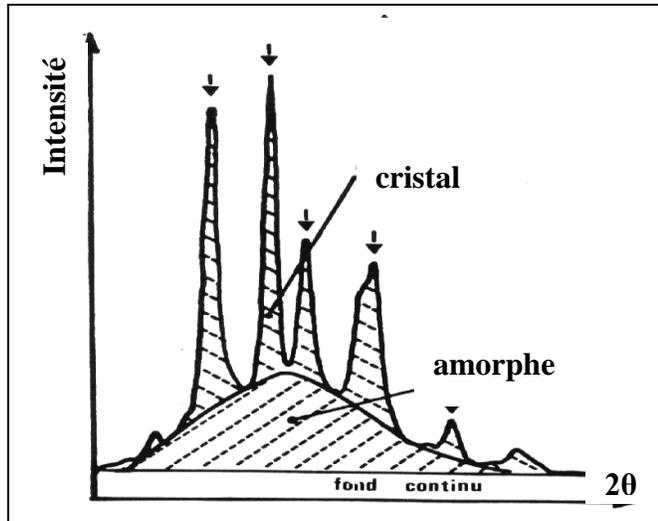


Figure II. 6 : Diffraction des rayons X d'un polymère semi cristallin.

- L'épaisseur des lamelles :

Les pics de diffraction sont théoriquement infiniment minces lorsque le cristal à des dimensions infinies.

L'élargissement des raies en dehors de celui du au dispositif expérimental, peut être relié aux dimensions des cristallites. L'ordre de grandeur de la dimension L du cristal peut être déterminé par la formule de Scherrer [48, 51]:

$$L = 0,9\lambda / \Delta (2\theta) \cos 2\theta \quad \text{avec :}$$

λ : longueur du rayonnement utilisé.

$\Delta (2\theta)$: Largeur à mi hauteur.

II.2.2 Infra rouge

La figure II.7 illustre les différents domaines des radiations électromagnétiques. [53]:

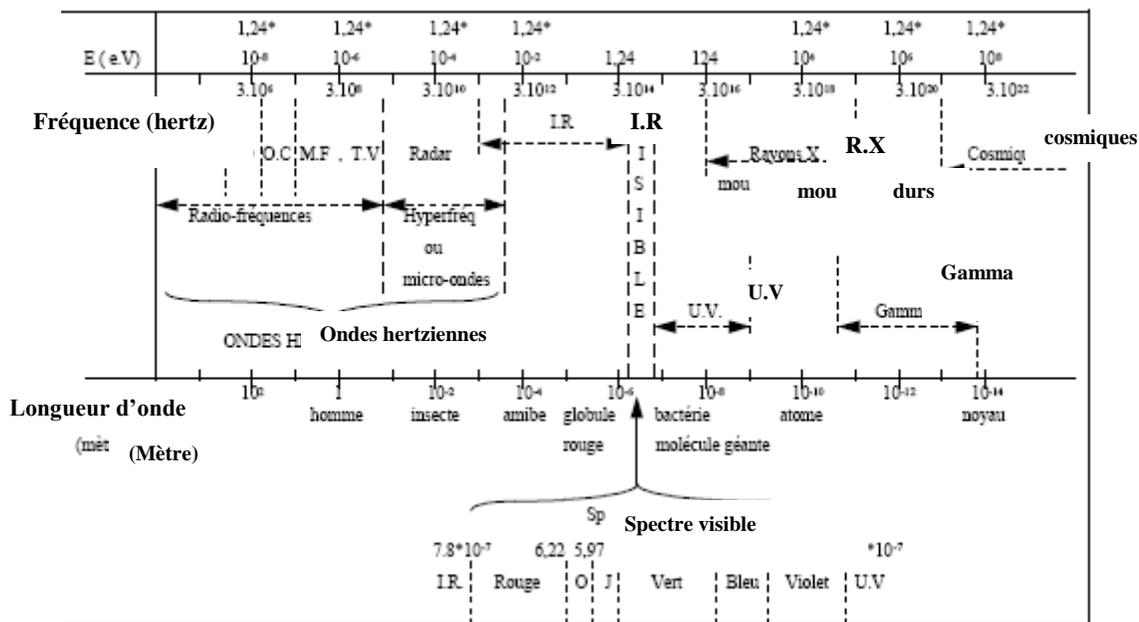


Figure II. 7 : Différents domaines des radiations électromagnétiques.

Les radiations infra rouges IR se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région du visible et celle de micro-onde ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Trois types d' IR : IR lointain ($15000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), IR proche ($4000 - 40 \text{ cm}^{-1}$) et moyen IR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Les radiations émises sont absorbées et converties par une molécule organique en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption est quantifiée, à travers un spectre de rotation moléculaire qui se compose de raies discrètes. Les intensités de ces spectres peuvent être exprimées en absorbance ou en transmittance [54, 55].

II-2-2-1-Préparation de l'échantillon

Différentes techniques sont utilisées, soit l'échantillon se trouve à l'état liquide, La nécessité de formation d'un film mince. A l'état solide : préparation d'une pastille (disque pressé) transparente, l'échantillon de 0,50 à 1, 0 mg est mélangé avec environ 100 mg de poudre sèche de KBr dans un mortier lisse. Soumis à une pression d'environ 1000 psi, un disque se forme, ce dernier est passé à la machine pour l'analyse.

Le polymère à l'état solide, vaut mieux qu'il soit sous forme de film, malheureusement, notre polymère ne peut pas se trouver ainsi. Nous avons utilisé la pastille même si c'est la technique la moins performante. (La poudre utilisée est le KBr).

II.2.3 Analyse par la calorimétrie différentielle à balayage (Scanning Differential Calorimetry DSC)

C'est une technique d'analyse, de quantification des phénomènes thermiques, son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de température ΔT entre l'échantillon à analyser(S) et l'échantillon de référence(R) en faisant varier la la température du four. Dans les systèmes de mesure de DSC à flux de chaleur, les creusets contenant l'échantillon et la référence reposent sur le disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Sur chaque creuset sont placés des thermocouples connectés en série permettant la mesure précise de ΔT Lorsque une transition à lieu, la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon (S) modifie le flux de chaleur.

Un simple changement de pente sans apport ou dégagement de chaleur indique le phénomène de transition vitreuse. La transition vitreuse dépassée, la mobilité des chaînes favorise ces dernières à s'organiser sous forme de cristallites, Cela se traduit par l'apparition d'un pic exothermique, le phénomène est appelé cristallisation. Le phénomène contraire est dit fusion. Pour que l'état ordonné des chaînes passe à un état désordonné, état fondu, un apport d'énergie doit être fourni au système, L'apparition d'un pic endothermique permet de déduire la température de fusion du polymère (comme le montre la figure II. 8) [56,57].

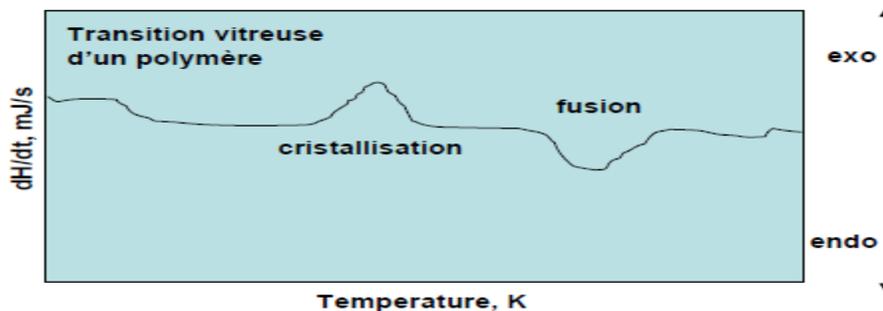


Figure II. 8 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température.

II.2.3.1 Applications de la calorimétrie différentielle à balayage

Avant l'application de la calorimétrie différentielle à balayage, la taille de l'échantillon doit être comprise entre $1\mu g$ et $30mg$, par contre la température peut aller jusqu' a $800^{\circ}C$ [56, 57].

La calorimétrie différentielle à balayage sert pour :

- L'identification de matériaux.
- Mesure de températures caractéristiques.
- Mesure de capacités calorifiques C_p .
- Mesure de la chaleur de changement d'état ΔH
- Températures de transitions vitreuses.
- Température de fusion, de cristallisation.

II.2.3.2 Types d'appareillage utilisés

Deux types de DSC : DSC Q10 V7.3 Build 249

V 4.10 Dupond instrument 910.

La DSC Q10 les échantillons polymère chargé sont purifiés par la technique de centrifugation, avec respectivement différentes masses (4,10 – 6 mg), une vitesse de rampe égale à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

L'appareil Dupond sur le polymère chargé directement avec des masses différentes respectivement (6,50000 – 8 – 6 mg), une vitesse de (respectivement 5 - 10 - $10^\circ\text{C}/\text{mn}$) sur un intervalle de température (50 – 400 $^\circ\text{C}$) .Même le polymère vierge est analysé par cette machine, la masse est de 6 mg, la vitesse est de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

II.2.4 Calcination

Le four à calcination est de type CARBOLITE est isolé thermiquement imposant un flux d'air constant et uniforme à l'intérieur du four et permettant ainsi une combustion rapide des échantillons. La température de travail maximale est de 1100°C et les fumées sont extraites par une cheminée.

II.2.5 Moulage par Compression

La compression est une technique de mise en forme des thermoplastiques qui consiste à déposer une quantité de granulés de polymère entre deux plaques de compression chauffées, de comprimer le tout jusqu'à à obtenir une fusion homogène du matériau, puis refroidir l'ensemble jusqu'à la température ou le polymère est suffisamment rigide et mis en contact avec le milieu ambiant. Afin d'obtenir un bon état de surface, un film de grande stabilité est inséré entre le matériau et la plaque de compression. Des précautions doivent être prises (surdosage en granulés, temps de contact prolongé), pour que le film obtenu à la fin de l'opération ne présente pas de défauts type bulles d'air

II.2.6 Caractérisation mécanique : Essais mécaniques

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/RoellZ050 La cellule de charge (Dynamomètre) est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement simultané du temps. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel **Textxpert V901**.

II.2.7 Densimétrie

Un densimètre électronique de marque Wallace est utilisé dans cette étude. L'appareil est composé d'une plaque pour mesurer le poids des échantillons, et d'un récipient rempli d'eau pour évaluer leurs volumes. La valeur de la densité est donnée avec une précision de 10^{-3} .

II.2.8 Montage de vieillissement

Le montage correspondant a été réalisé au laboratoire de construction mécanique de bab-ezzouar, deux compartiments en acier en été élaborés. La membrane d'épaisseur égale à 2mm rassemble les deux compartiments dont une ouverture est laissée pour celui contenant l'eau distillée qui permettra de mesurer le pH de cette dernière. Le schéma est montré en figure II. 9 :



Figure II. 9 : Dispositif du montage de vieillissement.

2.9 Elaboration de la membrane PA 6 vierge coloré

Verser une grande quantité de granulés après insertion d'une plaque en acier utilisé comme modèle entre les deux plaques de compressions chauffées. Comprimer le tout jusqu'à obtention d'une fusion homogène du matériau. La plaque est placée dans un bain d'eau afin de refroidir l'ensemble jusqu'à température ambiante avant démoulage.

Découper des membranes de 50 X 50 mm² et d'épaisseur 2mm et à l'aide d'un joint et des vices, fixer cette membrane est fixée entre les deux compartiments remplis simultanément d'acide sulfurique de pH égale à -2,80 et d'eau distillée de pH égale à 7,44. Enfin, placer le tout dans l'étuve à la température 60°C.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux suivi de leurs discussions.

III.1 Résultats et discussions

Nous avons effectué d'abord quelques tests préliminaires pouvant nous renseigner sur la nature du matériau constituant le réservoir d'huile de direction :

III.1.1 Comportement à la flamme

Le matériau est très peu combustible avec un dégagement d'une mauvaise odeur.

III.1.2 Détermination de la densité

La mesure de densimétrie que nous avons effectué a donné la valeur : $d=1,33$.

III.1.3 Test de solubilité

La dissolution totale du matériau dans une solution d'acide formique de densité égale à 1,18 et de concentration de 2,05M est constatée après 10 heures d'immersion. On note la formation de films sur la paroi de la fiole.

En conclusion, nous pouvons noter que notre matériau du fait de sa combustion, de sa solubilité dans l'acide formique avec apparition des fibres est de la famille des polyamides. Ces derniers, ont une densité égale à 1,1 à l'état vierge et de 1,3 dans le cas où ils sont chargés (par des charges minérales) le matériau utilisé est du polyamide chargé par des charges minérales.

III.2 Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III.2.1 Polyamide chargé

Trois échantillons de masses différentes : 6mg, 6,5000mg et 8mg ont été testés respectivement à des vitesses de chauffe de 5°C/mn, 5°C/mn et 10°C/mn. Les thermogrammes sont donnés en figures III. 1, III. 2 et III. 3.

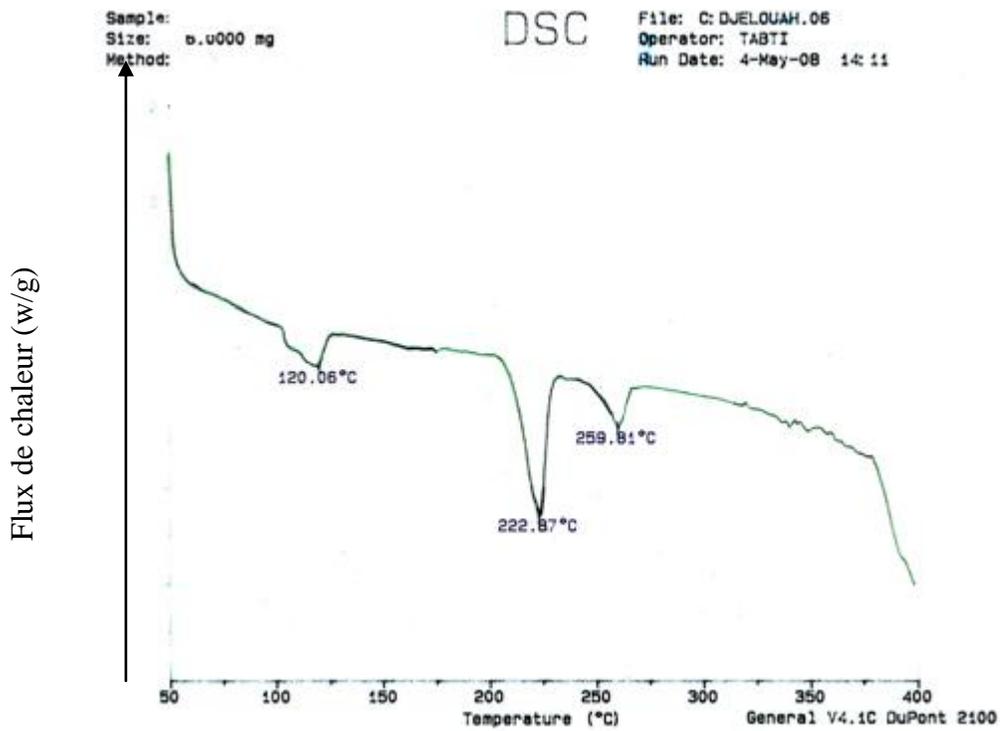


Figure III. 1 : Evolution du flux de chaleur du polyamide chargé de masse égale à 6mg en fonction de la température.

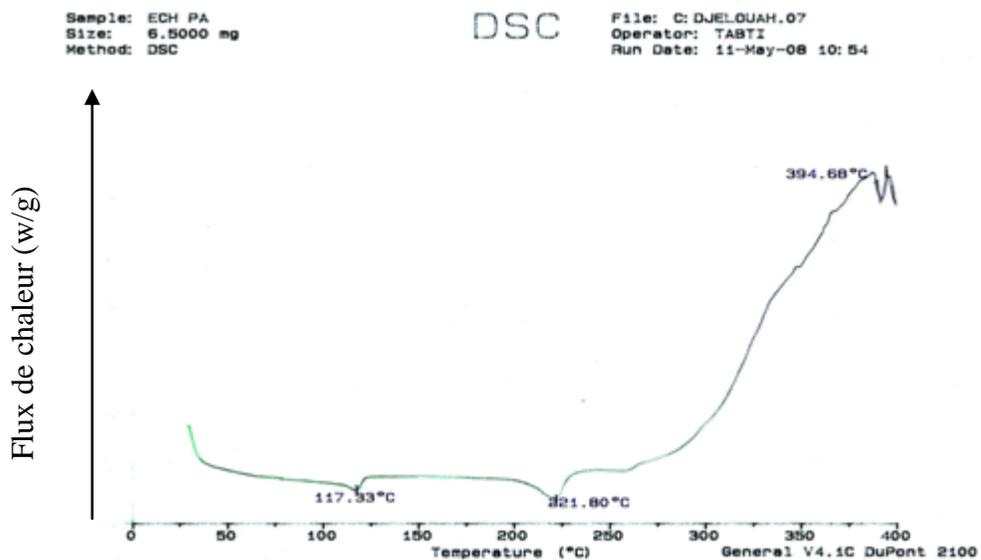


Figure III. 2 : Evolution du flux de chaleur du polyamide chargé de masse égale à 6,5000mg en fonction de la température.

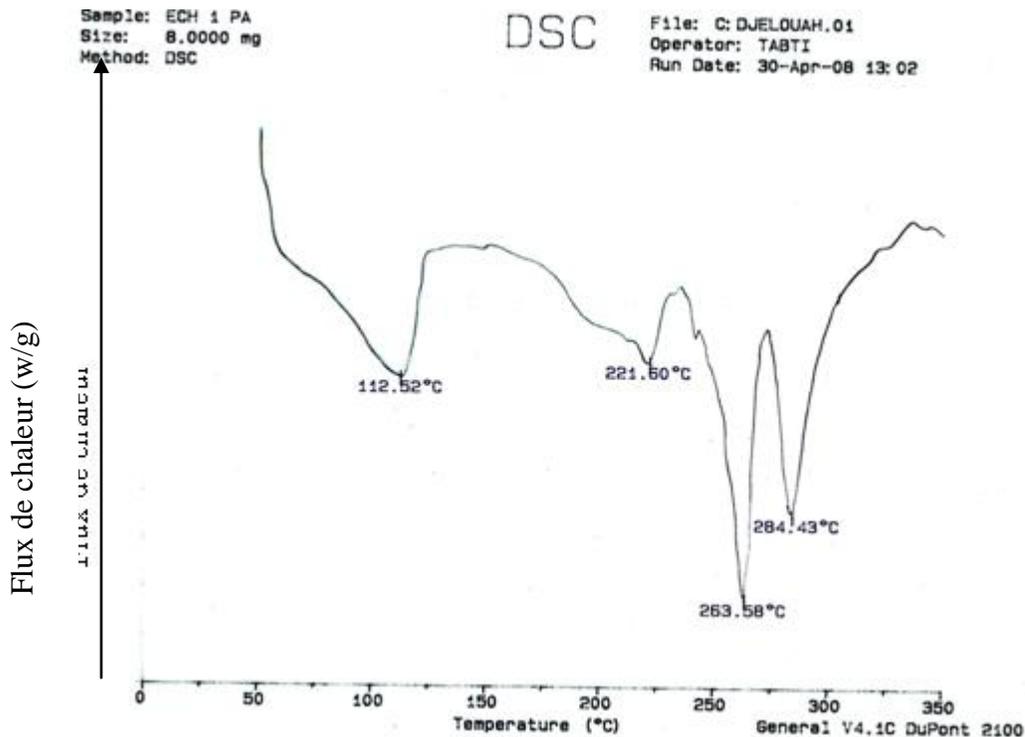


Figure III. 3 : Evolution du flux de chaleur du polyamide chargé de masse égale à 8mg en fonction de la température.

Nous remarquons l'existence de plusieurs pics.

Les pics observés dans la gamme de température (100-120)°C correspondent à la présence d'eau dans le matériau. D'autres pics apparaissent aux hautes températures : à 222°C environ ; à 260°C environ et à 284°C. Cela, nous laisse supposer que :

-Le matériau provient d'un mélange de polymère présentant des fusions de cristallites.

Afin de déterminer la source de ces pics, nous avons procédé à la purification de notre matériau que nous avons testé en DSC.

III.2.2 Polyamide chargé purifié

Deux essais ont été conduits sur le polyamide purifié de sa charge par centrifugation de la solution obtenue après test de solubilité. Les thermogrammes donnés en figures III. 4 et III.5, sont obtenus de masses d'échantillon respectivement de 6mg et 4,1000mg à une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

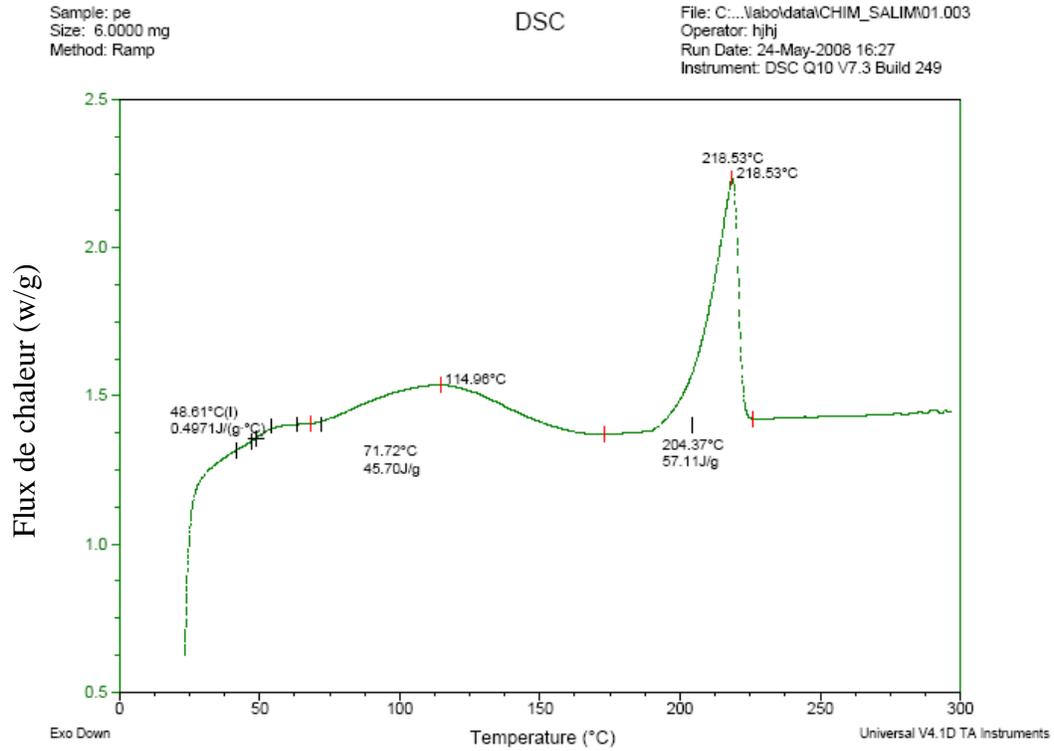


Figure III. 4:

Evolution de flux de chaleur du polyamide purifié de masse égale à 6mg en fonction de la température.

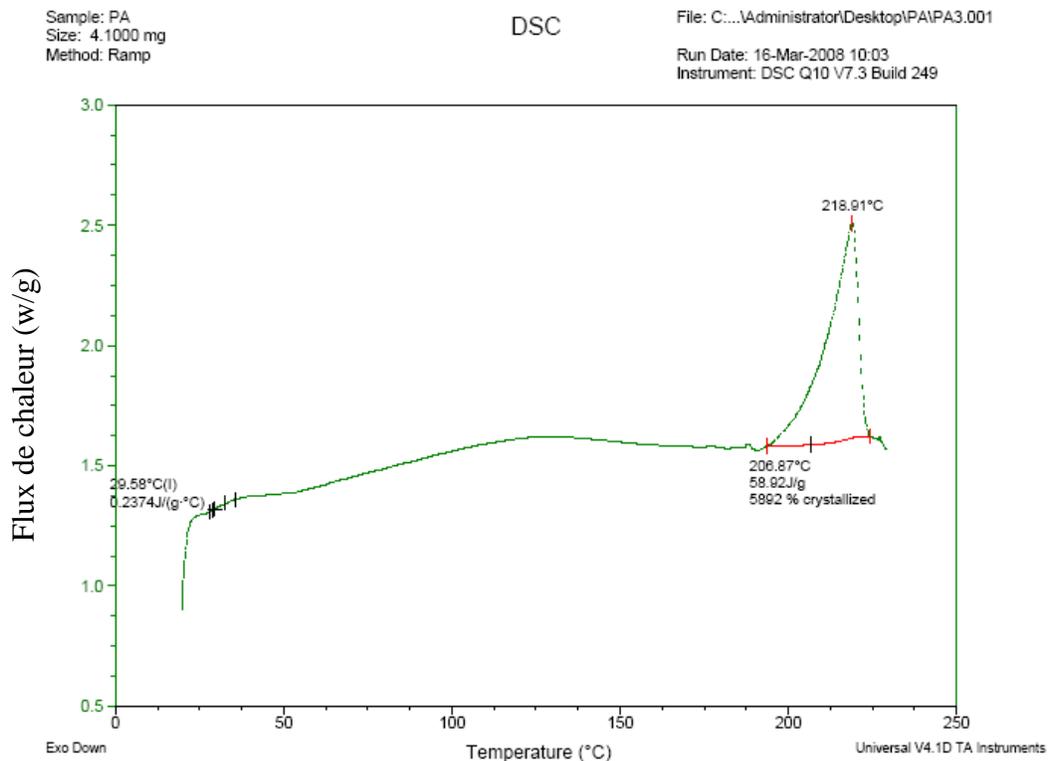


Figure III. 5 :

Evolution du flux de chaleur du polyamide purifié de masse égale à 4,1000 mg en fonction de la température.

Nous remarquons sur ces deux thermogrammes, la présence d'un pic endothermique, situé à $T=218^{\circ}\text{C}$ environ, qui correspond à la fusion des cristallites. Cela nous amène à dire que les pics observés sur les figures III. 1, III. 2 et III. 3 à $T = 222^{\circ}\text{C}$ environ correspondent à la température de fusion des cristallites. Du tableau I. 2 et de la figure I. 1 du chapitre I, nous déduisons que le matériau de notre étude est le PA 6 contenant des charges minérales.

Nous relevons un pic assez large situé, dans le cas de la figure III. 4, à $T=115^{\circ}\text{C}$ environ. Ce pic correspond à l'hygroscopicité du matériau et confirme l'interprétation donnée pour les pics observés en figures III. 1, III. 2 et III. 3 dans la gamme de température (100-120) °C.

Dans le but d'appuyer la conclusion faite sur la nature du matériau, nous avons préparé des films de PA 6 vierge coloré et testé en DSC.

III.2.3 Echantillon de polyamide 6 vierge coloré

Le thermogramme de la figure III. 6 est obtenu en utilisant une masse de 6mg et une vitesse de chauffe de 10°C montre deux pics : l'un à T=120°C environ correspondant, à l'hygroscopie et l'autre à 229°C environ correspondant à la fusion des cristallites.

Le matériau se dégrade à environ 375°C.

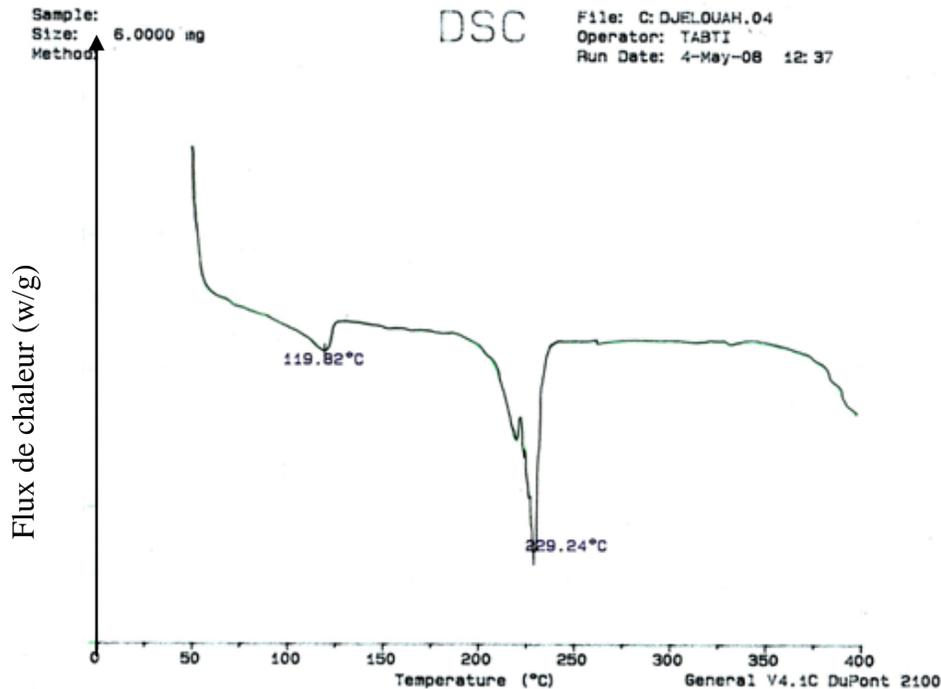


Figure III. 6 : Evolution du flux de chaleur du polyamide 6 vierge en fonction de la température.

III.2.4 Calcul du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité est obtenu par la relation suivante :

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_0) 100.$$

Avec :

$\Delta H_0 = 190$ J/g : enthalpie de fusion du PA6, totalement cristallin [58]

$\Delta H_f = 58$ J/g (Valeur moyenne déterminée à partir des thermogrammes III. 4 et III. 5).

Donc

$$X_c = (58 / 190) 100$$

Soit

$$X_c = 30,5 \%$$

III.3 Infra rouge à transformée de fourrier FTIR

Par transmittance

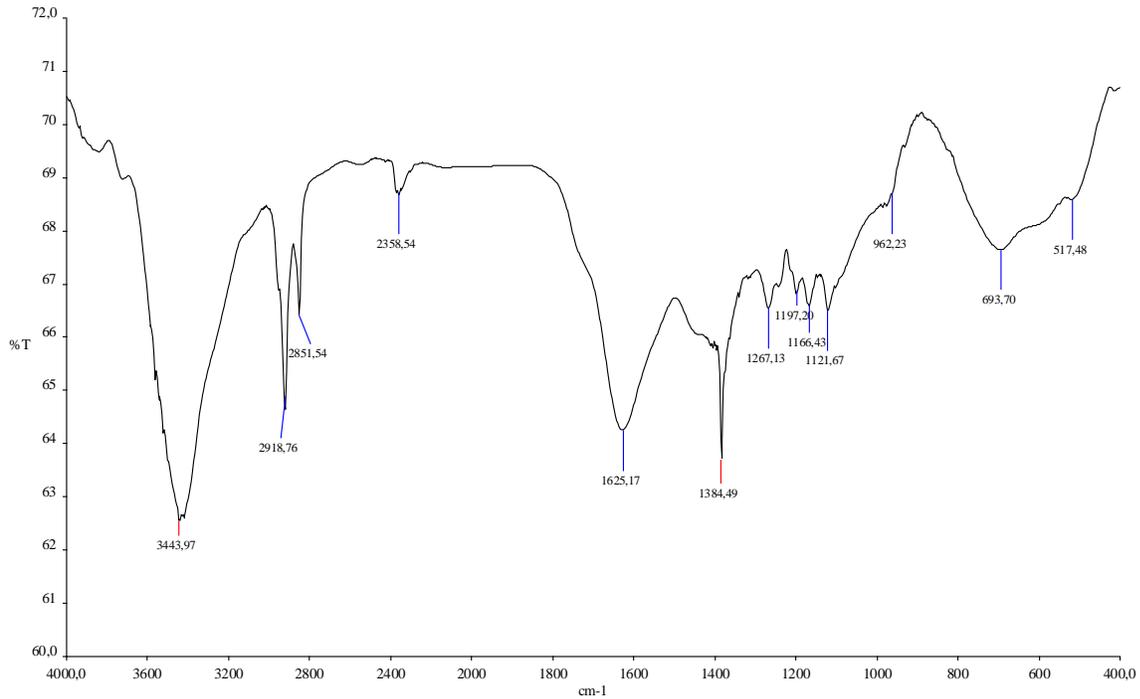


Figure III. 7 : Analyse spectrale par la technique FTIR du polyamide purifié.

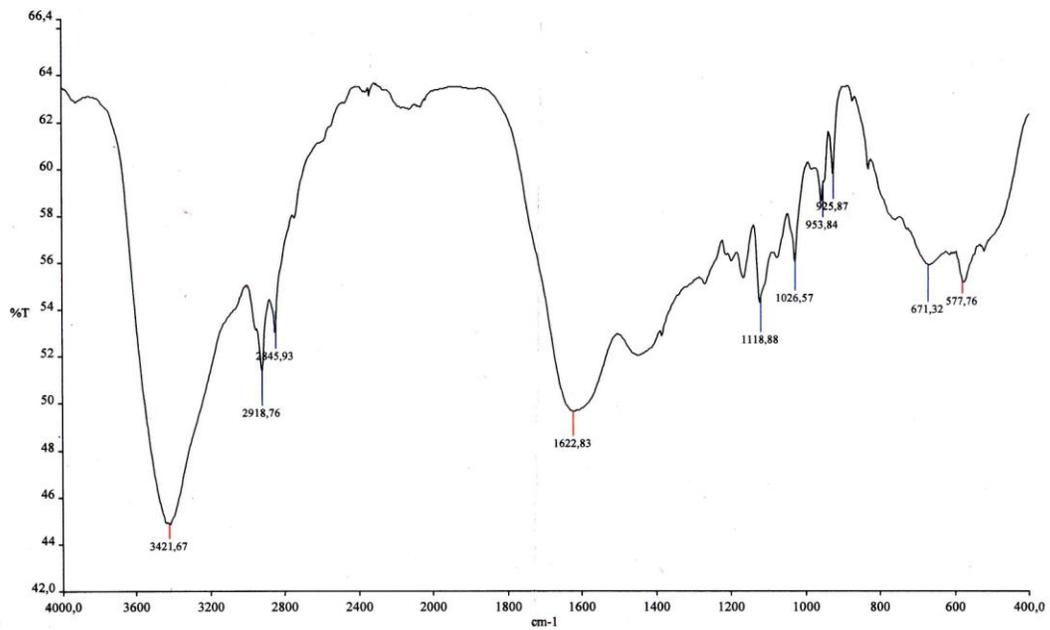


Figure III. 8 : Analyse spectrale par la technique FTIR du polyamide vierge.

En se referant aux valeurs d'intensité des vibrations moléculaires présentées en annexe I [59], le spectre du polyamide purifié (figure III. 8) comparé au spectre du PA 6 vierge (voir figure III. 9) présentent :

A. Une région des groupes fonctionnels (4000-1200) cm^{-1}

- Apparition de fortes bandes de transmittance, montrant l'existence des groupements fonctionnels tels que : NH, C=O. Pas de faibles bandes ce qui exclue l'existence des liaisons SH et des liaisons tertiaires du carbone C.
- Apparition d'un pic à $3443,97 \text{ cm}^{-1}$ ce qui exclue l'existence d'un groupement amide primaire, et confirme la présence d'un amide secondaire.
- Présence d'un groupement amide secondaire, implique la présence de la fonction C=O. Celle ci subit une vibration d'élongation à 1640 cm^{-1} .
- Un pic à $1625,17 \text{ cm}^{-1}$. D'ou nous déduisons la présence d'un amide secondaire à chaînes aliphatiques avec des ponts hydrogènes faibles.
- Les pics situés dans la plage ($2918,78 - 2851,54$) cm^{-1} confirment bien l'existence de groupement méthylène.

B. Dans la région (1720 -1700) cm^{-1}

- Des pics à fortes bandes à ($1625,17 - 1384,49$) cm^{-1} soit une déformation d'élongation de la fonction carbonyle.
- Pas de présence de fortes bandes entre ($900 - 650$) cm^{-1} (zone de faibles fréquences) ce qui appuie l'idée de non existence d'une structure aromatique.
- La bande ($900 - 650$) cm^{-1} ne s'étale pas jusqu'à 1000 cm^{-1} . Ce qui exclue l'existence d'une structure alcène.
- Apparition d'une bande large à $693,70 \text{ cm}^{-1}$ due à un balancement hors du plan de la liaison NH.

C. Dans la partie d'empreinte digitale (1250 -1020) cm^{-1}

- On observe un pic causé par la vibration d'élongation de la liaison C – N.

En conclusion, le fait de retrouver sur le spectre FTIR du PA chargé tous les pics observés sur le spectre du PA vierge confirme que le polyamide constituant notre matériau est du polyamide 6 ce qui confirme les résultats obtenus par DSC.

III. 4 Diffraction des rayons X

III.4.1 Polyamide 6 chargé

Le diffractogramme obtenu dans le cas du PA 6 chargé est présenté en figure III. 9.

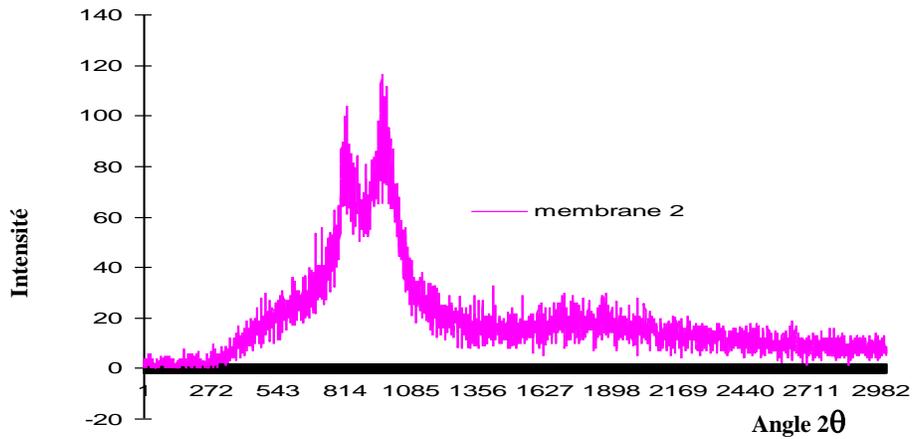


Figure III. 9 : Diffractogramme du polyamide 6 chargé.

Le polyamide 6 purifié donne le diffractogramme suivant (figure III. 10) :

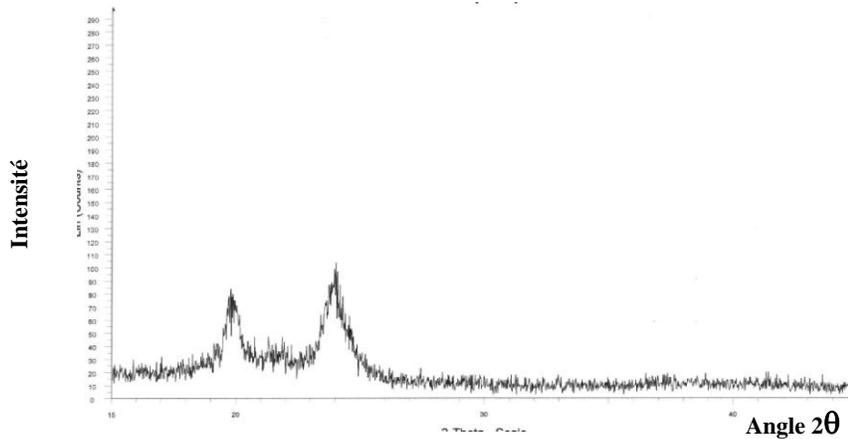


Figure III. 10 : Diffractogramme du PA 6 purifié.

Le diffractogramme du polyamide vierge coloré est illustré par la figure III. 11 :

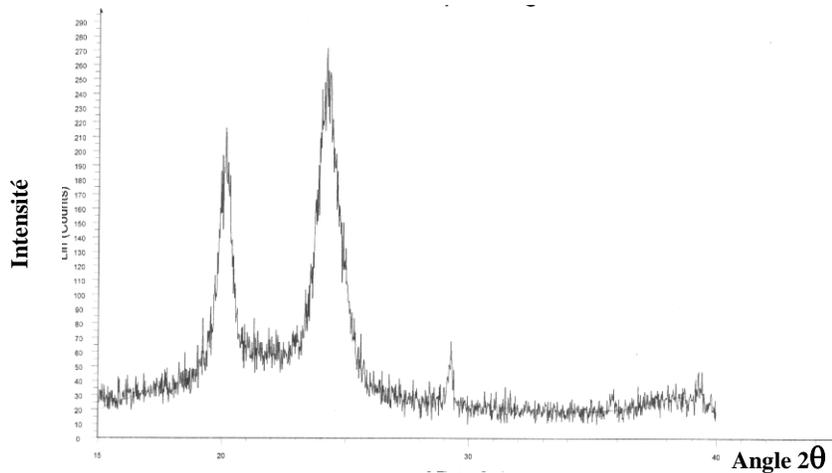


Figure III. 11 : Diffractogramme du PA 6 vierge coloré.

En comparaisant les diffractogrammes (polymère purifié et polymère vierge), nous observons l'existence de trois pics cristallins plus denses pour le vierge : à 20° environ, à 24° environ et à 29° environ et seulement deux pour le purifié qui se situent à 20° environ, et à 24° environ. L'identification, indique que notre polymère est du PA 6.

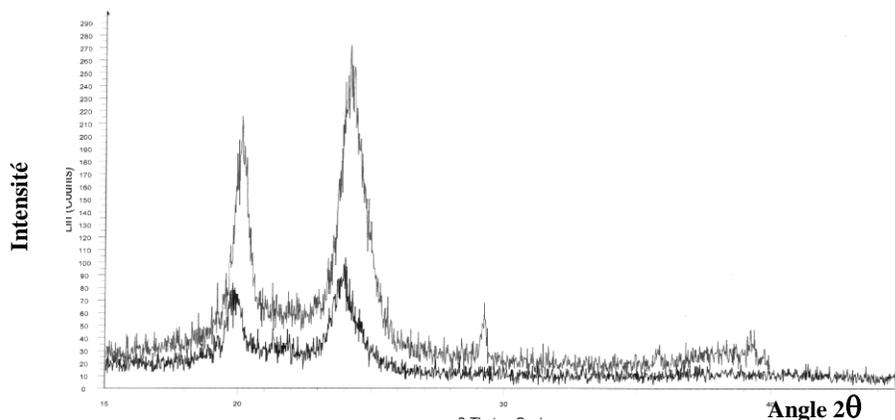


Figure III. 12 : Superposition des diffractogrammes du PA 6 vierge et du PA 6 purifié.

III.4.2 Calcul du taux de cristallinité

En calculant l'aire des pics cristallins et l'aire de la bosse amorphe du PA 6 purifié, nous obtenons un taux de cristallinité de :

$$X_c = S_c / (S_c + S_a)$$

$$S_a = 0, 2485, S_c + S_a = 0, 3561$$

Ce qui donne :

$$X_c = 30, 2\%.$$

Pour du PA 6 vierge coloré, nous trouvons $S_c = 0,3125$, $S_a = 0,3368$

Ce qui donne :

$X_c = 48,1\%$.

III.5 Les résultats obtenus par calcination

Le taux massique de charge obtenu après calcination est égal à 19,53 %.

Le fait que le matériau est de couleur noir, laisse supposer l'existence du noir de carbone utilisé soit comme colorant ou pigment.

III.5.1 Caractérisation physico chimique des charges obtenues par calcination

La poudre de couleur blanche grise obtenue par calcination est testée par diffraction des rayons X. La figure III.13 montre le diffractogramme :

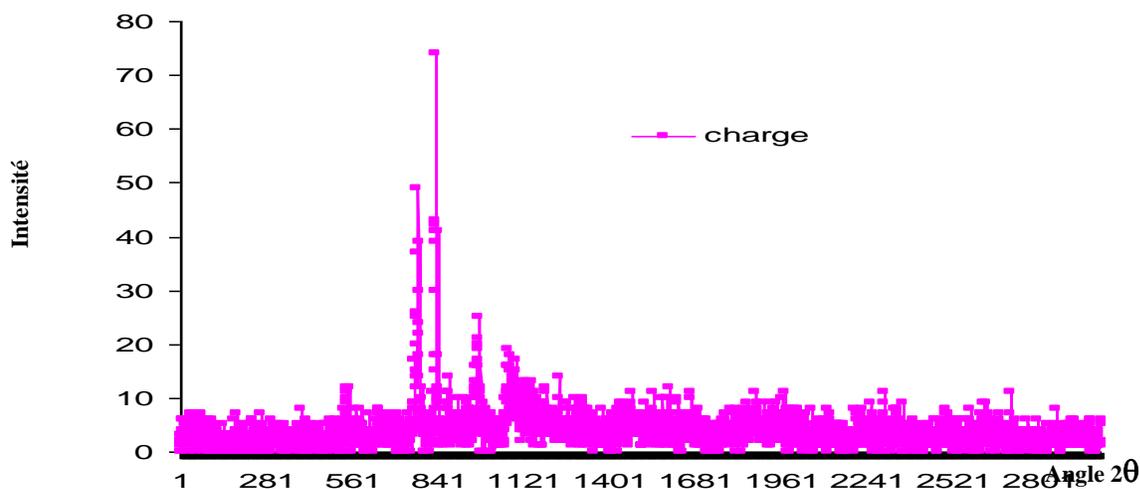


Figure III. 13 : Diffractogramme de la charge obtenue après la calcination.

Le tableau III. 1 récapitule pour chaque valeur l'angle 2θ diffracté, la valeur d'intensité.

Tableau III.1 : Valeurs de l'intensité des pics importants

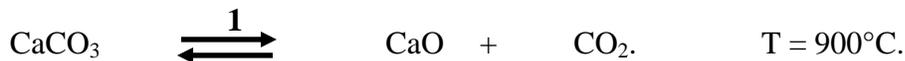
Intensité	74	49	43	42	41	39	49	39	37
2θ (°)	26,64	25,46	26,66	26,68	26,72	26,62	25,46	25,5	25,44

D'après la loi de Bragg : $d_{hkl} = \lambda / 2\sin\theta$.

On recherche dans la liste d'hanawalt (fiche ASTM) la ou les fiches pouvant correspondre aux intensités des trois pics les plus intenses. Il faut prendre cependant en compte dans le dépouillement la superposition des pics.

Des fiches ASTM de l'annexe II nous déduisons l'existence du calcium, de l'oxygène et du silicium. Cela, présume que la charge présente dans le PA 6 est le carbonate de calcium. Et pour le vérifier, nous avons procédé à des tests chimiques sur la poudre obtenue après calcination :

D'une manière générale [44], la réaction de transformation du carbonate de calcium est comme suit :



La poudre donne :

- Une effervescence en contact avec l'acide sulfurique
- Des traces jaunes après combustion
- Un trouble blanc dans une solution contenant de l'acide tartrique.

Ces constatations confirment que le produit analysé est l'oxyde de calcium. Notre charge est bien du carbonate de calcium.

Pour confirmer l'existence d'autres éléments dans la poudre, nous avons procédé au test de complexométrie de tronchet [60]. Malheureusement, les résultats obtenus ne nous ont pas permis de tirer une conclusion sur l'existence ou pas d'autres éléments dans la poudre.

III.6 Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 vierge coloré

III.6.1 Protocole expérimental de vieillissement

- Découpage des membranes de dimension (50x50x2) mm³.
- Nettoyage les membranes avec de l'eau et du savon afin de les débarrasser des huiles.
- Mise des membranes dans une étuve à une température de 60°C pendant 48 heures.
- La membrane est placée entre les deux compartiments du dispositif (figure II. 10), l'un rempli d'acide sulfurique 28° Be, et l'autre d'eau distillée.
- Introduction du montage à l'intérieur de l'étuve et le sortir une heure après.
- La membrane est retirée et nettoyer délicatement puis placée à l'intérieur d'une boîte hermétique pendant une heure.

- La membrane est ensuite pesée à l'aide d'une balance (La précision de mesure est de 10^{-4} mg), mesurer la valeur du pH de l'eau distillée à l'aide d'un pH mètre.

III.6.2 Courbe de sorption par la méthode de Fick

Les différents taux massiques du solvant absorbé par la membrane de masse initiale $m_0 = 3,4569\text{g}$ (eau acidulée à 34%) calculés à partir de la relation (1.1) donnée au chapitre I sont mentionnés dans le tableau III. 2 :

Tableau III. 2 : Différentes valeurs du taux massique du solvant absorbé par la membrane en polyamide 6 vierge coloré.

Temps de vieillissement ($h^{1/2}$)	0	1,41	4,58	4,80	5	6,93	7,07	7,21
M_t (g)	$M_0=3,4569$	3,5183	3,7894	$M_{max}=3,7998$	3,7524	3,1480	2,9935	3,2458
μ (%)	0	17,91	96,9	100	86,18	-91,1	-135,14	-61,56

La variation du taux massique en fonction de la racine carrée du temps est illustrée en figure III. 14 :

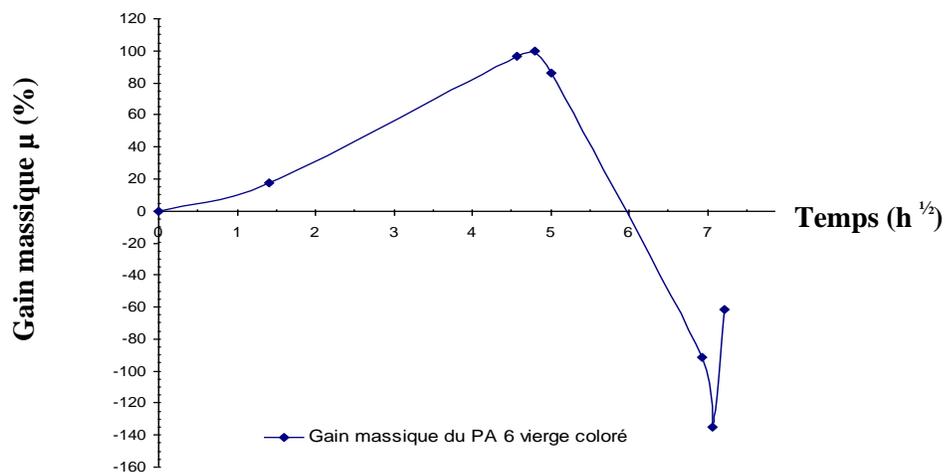


Figure III. 14 : courbe de sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en PA 6 vierge à 60°C .

Le taux de gonflement maximal par application de la relation 1.2 du chapitre I est de **9,92%** et le coefficient d'absorption obtenu à partir de la relation (1.3 chapitre I) est : $D=222.10^{-13} \text{ m}^2.\text{S}^{-1}$ qui dans la relation 1.4 donne un temps caractéristique de diffusion $\tau=180,54\text{S}$.

Pour un temps caractéristique correspondant à $\frac{\tau}{2} = 90,27 \text{ S}$ la diffusion suit la loi de Fick.

La figure III. 14 montre que la sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane de PA 6 vierge coloré est similaire dans sa partie Fickienne à celles données en figures III. 15 et figure III. 16 par Abastari [42].

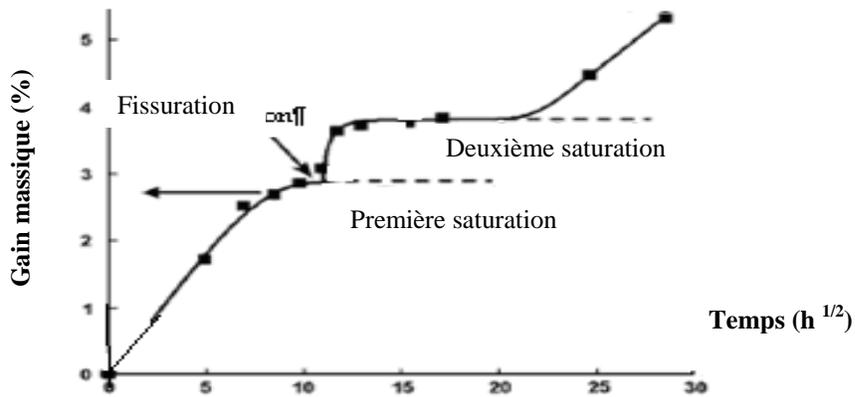


Figure III. 15 : Variation du gain massique en fonction de la racine carrée du temps du PA 66 à

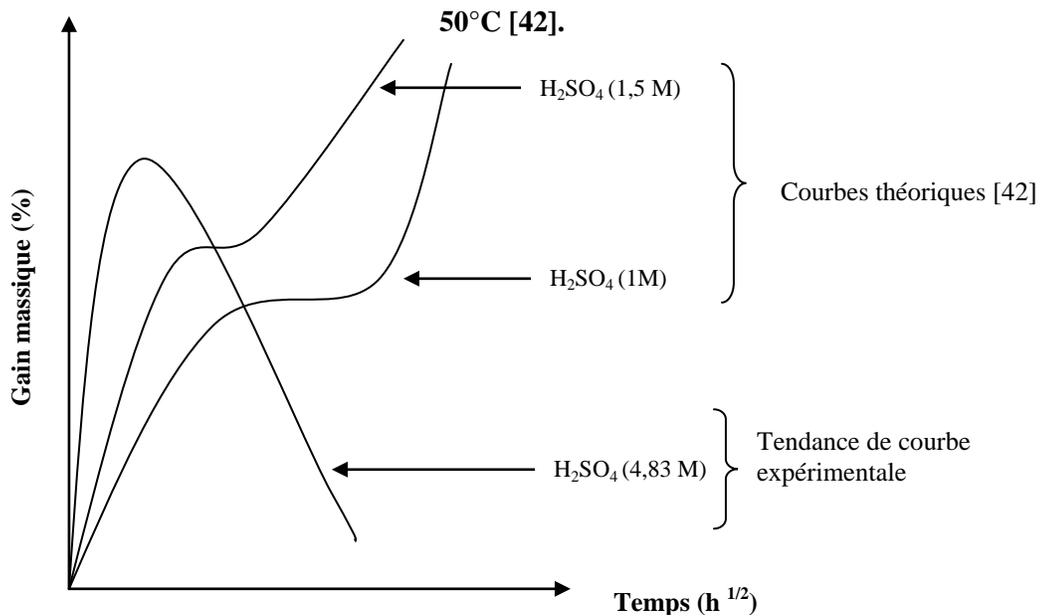


Figure III. 16: Représentation schématique de sorption de l'acide sulfurique à différentes concentrations.

Au delà, on observe un comportement différent :

- Absence de palier de saturation de la diffusion des molécules d'eau.
- Absence de la reprise du gain massique due aux ions hydroniums provenant de l'acide.
- Diminution du gain massique.

Ces différences sont dues à la concentration de l'acide [5%(1M) et 10%(1,5M) pour les courbes théoriques, 34%(4,83M) pour l'acide utilisé pour cette étude] : Le palier de saturation est d'autant plus court que la concentration est élevée. Il disparaît pour les valeurs de concentrations très fortes (34%), qui provoquent la dégradation de la membrane causant une perte de masse empêchant la reprise de la diffusion.

Les molécules du diffusant occupent les sites soit du volume libre ou les vides créés par moulage par compression tout en causant un gonflement ceci est vrai vu que le taux maximal du gonflement est de plus de 9%.

Par la mesure du pH, nous observons sur la figure III. 18 une constance des valeurs dans l'intervalle de temps t (0-6) heures, cela, laisse à supposer que les molécules diffusantes sont celles provenant de l'eau distillée et non de l'acide. Ce fait est confirmé par les travaux d'Abastari [44]. Une nette craquelure apparaît au niveau de la membrane après un temps de vieillissement de 25 heures. La couleur de la membrane passe du rouge au rose, le gain massique tend vers des valeurs négatives et le pH dans le compartiment contenant de l'eau distillée atteint la valeur -1,22 ; L'acide est passé à travers la membrane trouée.

La diminution du gain massique (diminution de la concentration du diffusant acide sulfurique) laisse supposer que l'acide en pénétrant à l'intérieur de la membrane cause soit la dégradation par élimination de fragments de chaînes macromoléculaires ou/et d'additifs ajoutés ou/et du colorant master batch.

Pour vérifier que la dégradation a bien modifié la structure du polymère par réaction d'hydrolyse, nous avons analysé la membrane par FTIR (technique film). Le résultat est montré en figure III. 17.

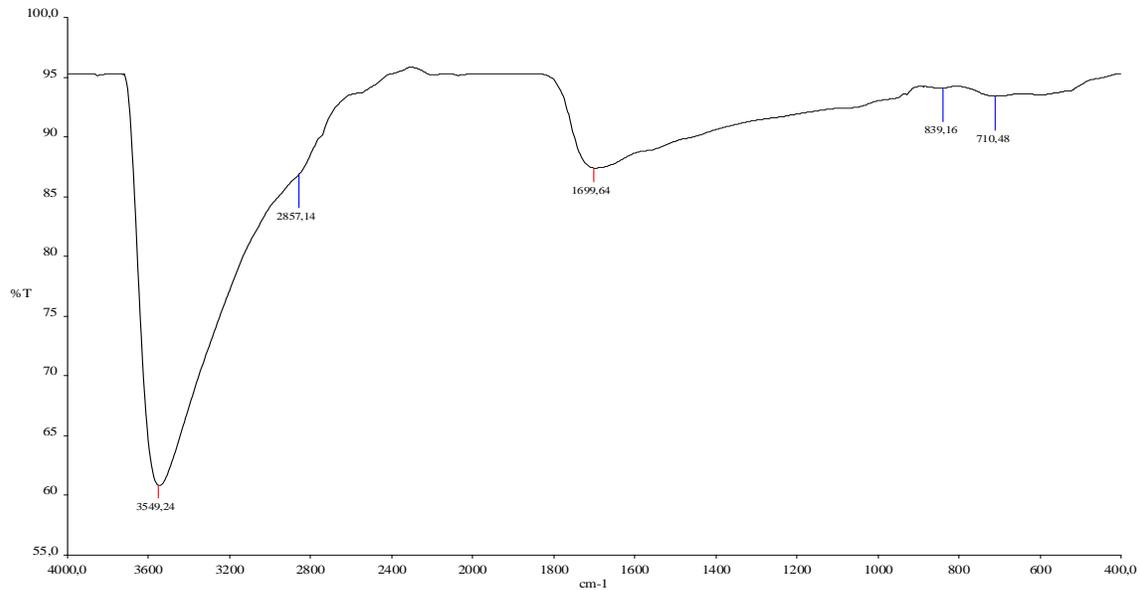


Figure III. 17 : Spectre FTIR de la membrane PA 6 vierge dégradée en présence de l'acide sulfurique à 60°C.

Par comparaison avec la figure III. 9, nous remarquons :

- Un taux de groupement amide beaucoup plus élevé (5649 cm⁻¹).
- Une disparition des pics due à la saturation de la membrane en acide sulfurique se situant à 2918,76 cm⁻¹, à 1118,88 cm⁻¹, à 1026,57cm⁻¹, à 953,84 cm⁻¹ et à 925,87 cm⁻¹.

- Afin de vérifier la valeur du coefficient de diffusion D, nous avons déterminé à partir des résultats gravimétriques : $\frac{\Delta M}{M_0}$ en fonction de la racine carrée du temps (tableau III. 3), et

pour les taux massiques inférieurs à 0,6 M_s (La diffusion suit la loi de Fick), nous avons

déterminer en utilisant la relation $M = \frac{4M_s}{h \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}}$ (en se référant au chapitre I) avec

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{M_t - M_0}{M_0}, \text{ la valeur du coefficient de diffusion D.}$$

Tableau III. 3 : Les différentes valeurs de masse absorbée par le PA 6 vierge coloré, et du pH du compartiment contenant de l'eau distillée.

Temps de vieillissement (h^{1/2})	0	1,41	4,58	4,80	5	6,93	7,07	7,21
$\frac{M_t - M_0}{M_0}$	0	0,0178	0,0962	0,0992	0,0855	-0,0893	-0,1340	-0,0611
gain massique (%)	0	1,78	9,62	9,92	8,55	-8,93	-13,40	-6,11
pH	7,44	6,93	6,63	2,98	-1,22	/	/	/

La variation du gain massique, du pH en fonction de la racine carrée du temps est :

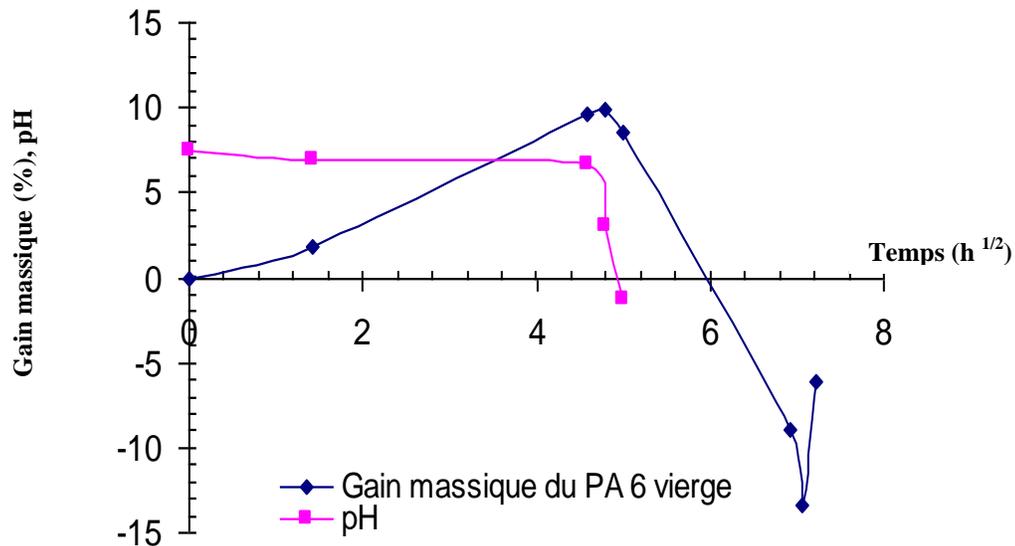


Figure III. 18: Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 vierge coloré et le pH du compartiment d'eau à 60°C.

Nous trouvons une valeur de $D=229.10^{-13} \text{ m}^2.\text{S}^{-1}$. Cette valeur est identique à celle déjà calculée ($D=222 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2.\text{S}^{-1}$).

III.7 Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane en polyamide 6 chargé

Nous suivons le même protocole que précédemment. Les résultats sont illustrés dans le tableau III. 4 :

Tableau III. 4: Les différentes valeurs de masse absorbée par la membrane PA 6 chargé en carbonate de calcium.

Temps de vieillissement (h ^{1/2})	0	1,41	2	2,45	2,83	3,16	3,46	3,74	4
M _t (g)	M ₀ = 6,4854	M _s =6 ,4209	6,1698	5,9387	5,4704	5,2748	5,0427	4,8629	5,1532
Gain massique (%)	0	-0,99	-4,87	-8,43	-15,65	-18,67	-22,24	-25,02	-20,54
pH	7,44	7,44	2,66	3,13	3 ,63	3,48	3,45	3 ,35	-2,81

La variation du gain massique, du pH en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement est représentée en figure III. 19 :

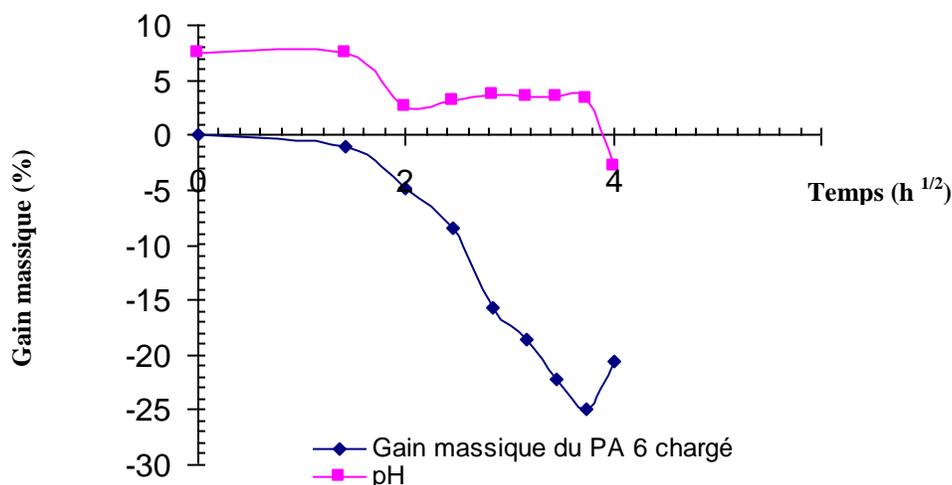


Figure III. 19: Evolution du gain massique (%), du pH en fonction de la racine carrée du temps (h)^{1/2} pour la membrane PA 6 chargé en carbonate de calcium.

La figure III. 19 montre que la sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 chargée entraîne une perte de masse qui augmente avec le temps de vieillissement, cela s'explique qu'une réaction chimique est effectuée à l'intérieur de la membrane chargée soit une élimination des fragments de chaînes macromoléculaires ou/et une réaction violente avec le carbonate de calcium. Comme la technique des rayons X détecte l'élément calcium. Ce dernier est un élément appartenant au deuxième groupe du tableau périodique, l'une de ses caractéristiques est sa réaction violente avec les acides, son existence dans notre PA 6 est assez importante vu un taux massique de plus de 19%.

Le carbonate de calcium réagit violemment avec l'acide sulfurique. La réaction (1) du chapitre II se produit donc dans notre étude. L'élévation de la température (60°C) favorise la réaction dans le sens 1.



De la courbe pH, nous observons que le pH est celui de l'eau distillée. La valeur de ce pH est proche de 3 et constante. La réaction de dégradation effectuée au niveau de la membrane chargée (la couleur noire est beaucoup moins accentuée avec le temps de dégradation) dégage des groupements acides vers le compartiment eau distillée. La membrane s'est complètement dégradée et laisse passer l'acide librement pour $\text{pH} = -2,81$.

Les photos prises de la membrane polyamide 6 chargée après 6 heures et 10 heures d'attaque d'acide sont présentées ci-dessous :

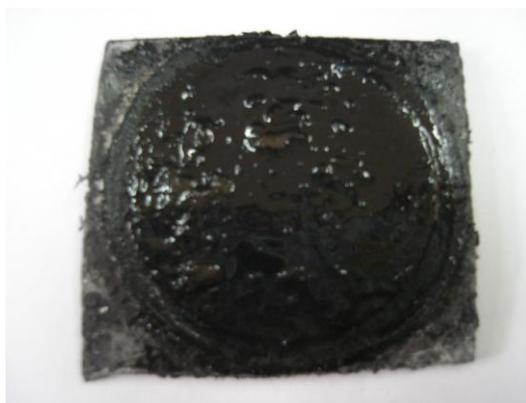


Figure III. 20: Membrane en PA 6 chargé après 6 heures de vieillissement.

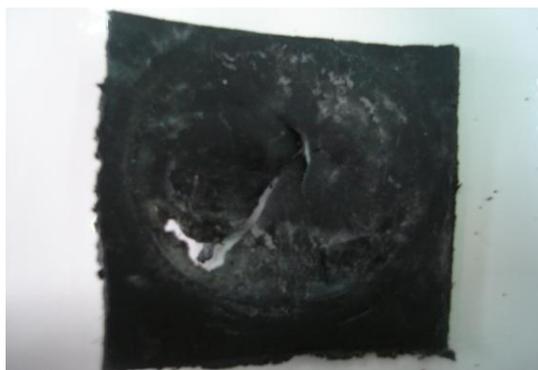


Figure III. 21 : Membrane PA 6 chargé après 10 heures

Pour déterminer le coefficient de diffusion D, le taux maximal du gonflement massique. Pour cela, nous avons procédé comme suit :

Les valeurs sont portées dans le tableau III. 5 :

Tableau III. 5 : Les valeurs nécessaires pour le tracé de la courbe de sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 chargé.

Temps de vieillissement (h ^{1/2})	0	1,41	4,58	4,80	5	6,93	7,07	7,21	7,28
M _t (g)	M ₀ =6,4854	M _S = 6,4209	6,1698	5,9387	5,4704	5,2748	5,0427	4,8629	5,1532
μ (%)	0	100	489,30	847,60	157,37	187,69	223,67	251,55	206,54

Le tracé est comme suit :

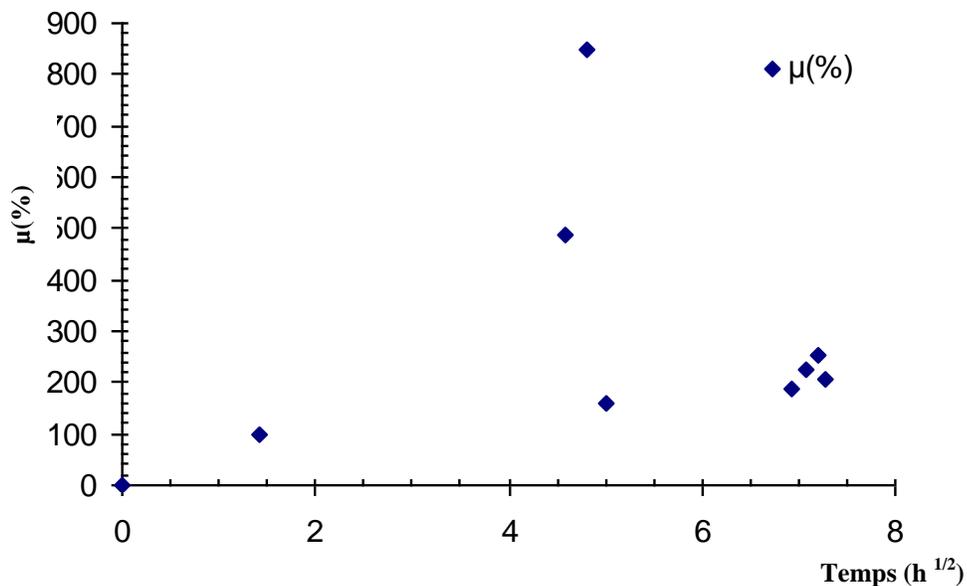


Figure III. 22 : Sorption de l'acide sulfurique à travers la membrane PA 6 chargé à 60°C.

A partir des valeurs obtenues, et en appliquant les relations précédentes pour la détermination du taux maximal de gonflement, du coefficient de diffusion et du temps caractéristique de diffusion, nous obtenons :

- Un taux de gonflement maximal est de **0,99%**.

Comme le taux massique de gonflement est supérieur à 1, nous ne pouvons pas déterminer le coefficient de diffusion.

La dégradation est donc très rapide cela ne nous a pas permis de suivre le phénomène de diffusion.

III.8 Comparaison entre la cinétique de sorption de l'acide sulfurique a travers le PA 6 vierge coloré et le PA 6 chargé en carbonate de calcium

La variation du gain massique des deux membranes est donnée en figure III. 23 :

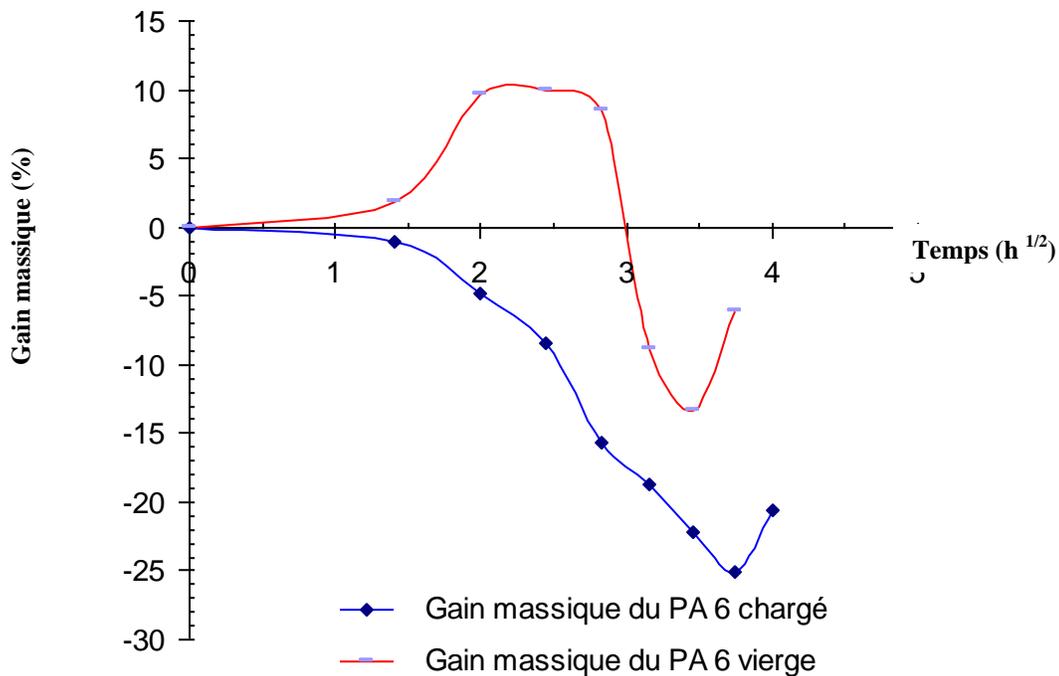


Figure III. 23 : Sorption de l'acide sulfurique (34%) à travers les deux membranes à 60°C.

Notre suivi gravimétrique est effectué à la température $T=60^{\circ}\text{C}$. La concentration relevée est de 34%. Pour la membrane en PA 6 vierge coloré, la diffusion des molécules d'eau est fickienne, un gonflement de 9% environ, puis une nette diminution de la perte de masse. Par contre, pour la membrane en PA 6 chargée la dégradation est beaucoup plus prédominante que la diffusion de l'acide sulfurique avec une perte de masse beaucoup plus élevée que celle du PA 6 vierge. Le gonflement est bien inférieur à celui du polyamide 6 vierge coloré, ceci confirme que la technique de mise en œuvre à son rôle car le moulage par compression favorise la production de produits beaucoup plus poreux que l'injection.

Tout au début de la diffusion, le gain massique de la membrane en PA6 vierge réalisée manuellement est beaucoup plus grande que celle du polyamide chargé obtenu par l'injection.

Cela confirme que la technique moulage compression a permis l'obtention d'une membrane poreuse. Nous observons bien, qu'après contact de l'acide avec le polyamide 6 chargé la perte est beaucoup plus rapide.

Par la technique pH, nous remarquons la valeur négative du pH, cela nous laisse faire quelques suppositions :

L'acide a migré vers le compartiment de l'eau.

Existence de groupements acides issus du polymère après avoir subi l'attaque.

III.9 Résultats des tests mécaniques

Nous rappelons que les essais sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/mn, sans l'utilisation d'extensomètre. D'où l'évolution du module d'élasticité E est exclue dans cette étude.

III.9.1 Elaboration des éprouvettes

Réalisée des éprouvettes d'une dimension comme suit :

Epaisseur $e = 2,1$.

Largeur $L = 8,76$.

La représentation d'une éprouvette est donnée par la figure III. 24 :

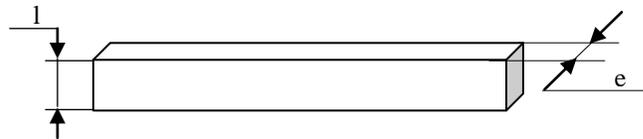


Figure III. 24 : Représentation schématique d'une éprouvette de traction.

III.9.2 Résultats des tests mécaniques des éprouvettes vieilles et non vieilles

Parmi les 21 éprouvettes testées, seules cinq ont données des résultats plus au moins acceptables. Ceci est entre autre du au glissement des éprouvettes sur les mors de la machine de traction. Nous avons discuté l'effet de vieillissement chimique en termes de contrainte maximale à la traction, qui caractérise comme son nom l'indique, la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction

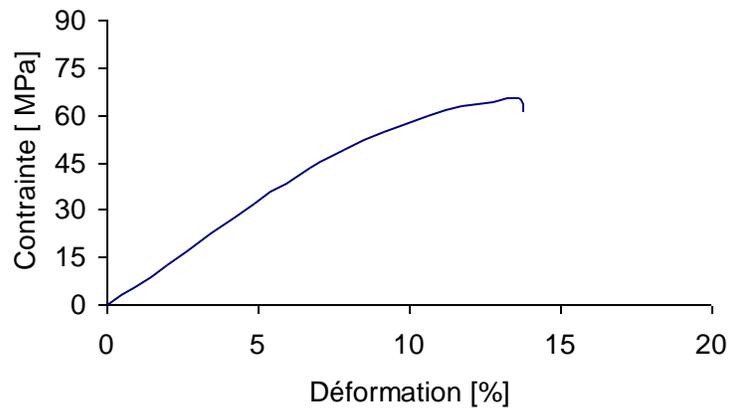


Figure III. 25 : Courbe contrainte déformation du PA 6 chargé non vieilli

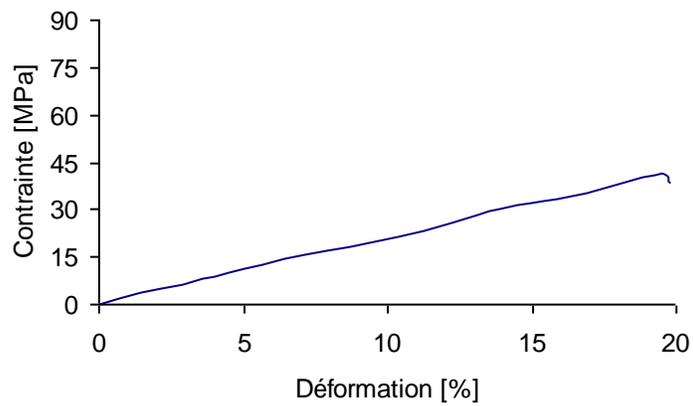


Figure III. 26 : Courbe contrainte déformation du PA 6 chargé vieilli pendant 2 heures dans de l'acide sulfurique à 28° Be

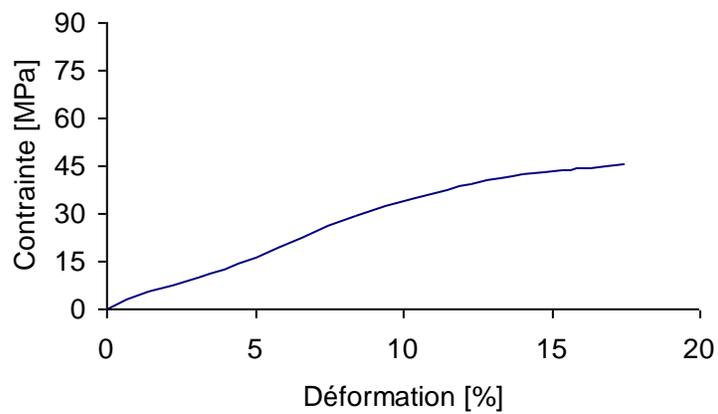


Figure III. 27 : courbe contrainte déformation du PA 6 chargé vieilli pendant 3h30mn dans de l'acide sulfurique à 28° Be

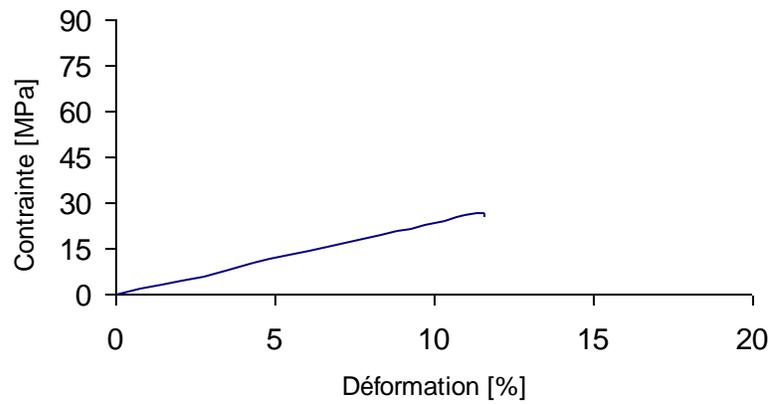


Figure III. 28: Courbe contrainte déformation du PA 6 chargé vieillit pendant 6 heures dans de l'acide sulfuriques à 28° Be

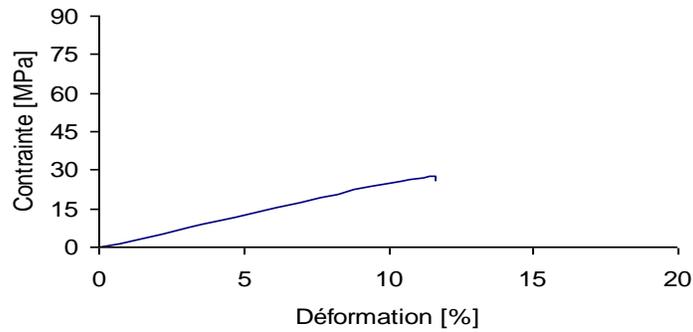


Figure III. 29 : Courbe contrainte déformation du PA 6 chargé vieillit pendant 9heures dans de l'acide sulfurique à 28° Be

Nous avons discuté l'effet de vieillissement chimique en terme de contrainte maximale à la traction, qui caractérise comme son nom l'indique, la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction, dont les valeurs sont regroupées dans le tableau III. 6.

Tableau III. 6 : Valeurs de contrainte de traction maximale pour les différents temps de vieillissement avec l'acide sulfurique 28° Be.

Temps de vieillissement (heure)	0	2	3,5	6	9
Contrainte maximale (MPa)	86,32	63,07	44,51	38,15	26,21

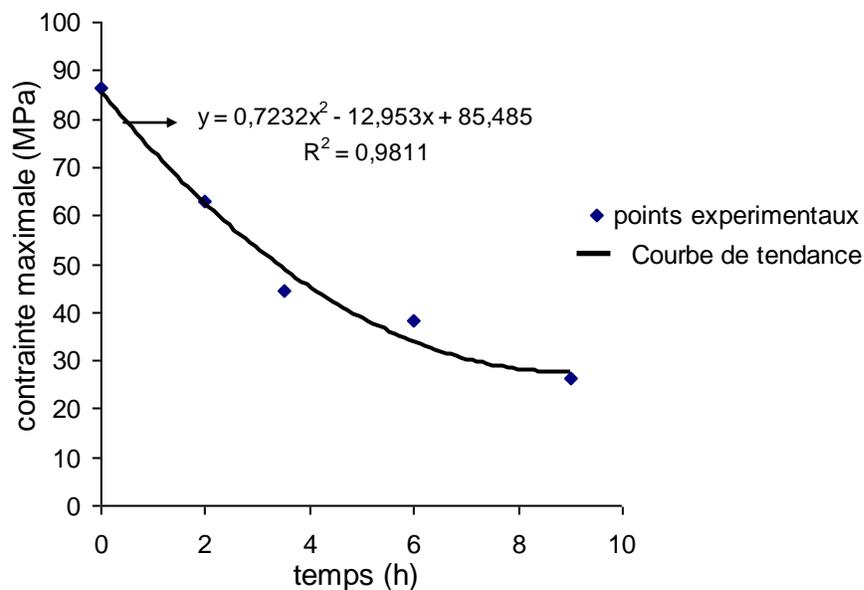


Figure III. 30: Variation de la contrainte maximale en fonction des différents temps de vieillissement par l'acide sulfurique 28°Be

La courbe de tendance de la variation de la contrainte maximale en fonction du temps suit l'équation :

$$Y = 0,7232 x^2 - 12,953 x + 85,485$$

avec un coefficient de correction $R^2=0,9811$.

Nous constatons que la contrainte est maximale pour l'éprouvette non vieillie, elle est de 86,32MPa, et elle diminue au cours du vieillissement jusqu'à un temps de 9 heures ou elle atteint la valeur de 26,21 MPa, la contrainte maximale à la traction diminue d'environ 70%.

Lorsqu'on immerge les éprouvettes extraites du polyamide 6 chargé, la solution acide sulfurique attaque puis pénètre entre les chaînes moléculaires provoquant ainsi le gonflement, suivi d'une attaque acide (dégradation) continue sur les chaînes moléculaires ou/et les charges.

La dégradation se présente sous forme de vides (trous) apparents sur la surface de l'éprouvette en contact avec l'acide, qui favorisent la rupture lors de l'essai de traction, et plus on laisse l'éprouvette immergée dans l'acide, plus il y a dégradation (formation de trous), ce qui explique la diminution de la résistance max à la traction au cours du vieillissement.

III. 10 Conclusion

De chaque technique utilisée, nous avons pu soustraire une information sur la nature composante notre polyamide chargé.

A l'échelle moléculaire, nous avons détecté l'existence de groupement amide, d'hydrogène.

A l'échelle macromoléculaire : l'existence de charges organiques, notre polymère est un homopolymère type polyamide 6.

A l'échelle micro structurale : notre polyamide est semi cristallin vu l'obtention d'un diffractogramme ayant la bosse amorphe et des pics cristallins avec un taux de cristallinité presque similaire à celui trouvé par la DSC. ($X_c = 27,9\%$).

Toujours par la diffraction des rayons X, nous avons détecté l'existence du calcium, d'oxygène et du silicium. Par quelques tests chimiques, nous confirmons que notre charge est le carbonate de calcium.

Par le test de calcination, nous affirmons que le carbonate de calcium est immergé à l'intérieur du polymère et utilisée comme charge et non comme additif.

La densité calculée est supérieure à 1,14, cela confirme bien que notre polyamide 6 est chargé avec des charges minérales.

La concentration de l'acide sulfurique influe sur la cinétique de diffusion. Celle ci engendre une dégradation du polyamide pour des concentrations égales à 5%, 10% (pourcentage massique). Pour un pourcentage beaucoup plus élevé (34%), la cinétique de diffusion est identique à la précédente sauf que le deuxième palier n'est pas atteint dans le cas du polyamide vierge. Par contre, dans le cas où il est chargé, la dégradation s'effectue rapidement et la diffusion est beaucoup plus rapide. La technique de mise en œuvre joue son rôle, plus la technique est sophistiquée, plus la porosité diminue ce qui ralentit la diffusion. Le comportement mécanique confirme bien que Les carbonates de calcium diminuent la rigidité du polyamide en contact avec l'acide sulfurique malgré que ces dernières soient renommées pour leur résistance mécanique.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

L'objectif fixé pour ce travail est la détermination des mécanismes de dégradation du matériau de réservoir d'huile de direction d'une voiture, et de donner les moyens d'améliorer sa durée de vie de service.

- Des essais de caractérisation physicochimiques par DSC ont révélé l'hygroscopicité du polyamide 6.
 - Les analyses structurales de diffraction des rayons X et calorimétriques par DSC ont pu nous renseigner sur la semi cristallinité du polyamide.
- Les pics correspondant au calcium, oxygène et silicium observés par diffraction des rayons X nous ont permis de déterminer que la charge utilisée est le carbonate de calcium.
- L'analyse spectrale FT-IF appuyée par les résultats de DSC montre que notre polymère est du polyamide 6, et elle donne une approximation du taux de groupement amide présent (environ 18% pour du polyamide 6 chargé).
- Des essais de vieillissement, nous avons déduit que la technique de mise en œuvre du polymère est importante. Une technique peu élaborée induit une forte porosité et une diffusion élevée.
- Toujours par les essais de vieillissement, nous dirons que la température de transition vitreuse de notre polyamide6 est beaucoup plus inférieure à la température d'utilisation qui est égale à 60°C car la dégradation s'effectue très rapidement.
- Le vieillissement chimique du polyamide 6 s'effectue d'une manière accélérée vu que :
 1. La température d'utilisation (60°C) environ est supérieure à la température de transition vitreuse T_g .
 2. La concentration de l'acide sulfurique de la batterie est forte

- L'acide sulfurique peut causer au sein du polyamide 6 trois types de dégradation :
 1. Une réaction chimique avec le carbonate de calcium.
 2. Une réaction chimique avec la chaîne polymérique.
 3. Une désorption des additifs ajoutés, du colorant master batch ou de fragments de chaînes polymériques.

En perspective, ce travail peut être complété par :

- Une caractérisation chimique plus poussée afin d'identifier tous les additifs existants. Cela peut se faire par la fluorescence X, ou encore par la spectrométrie de résonance magnétique.
- Une analyse thermogravimétrique TGA, afin de déterminer le taux de charge utilisé.
- La fabrication de la membrane en polyamide 6 vierge par la technique d'injection, et en polyamide 6 chargé par du talc pour améliorer la résistance aux acides.
- Une analyse spectrale FT-IR de la solution contenue dans le compartiment d'eau afin de savoir les types de groupements migrés, ou bien par un dosage chimique.
- Une analyse spectrale FT-IR, des membranes dégradées afin de savoir si les groupements amides du polyamide 6 ont subi la dégradation.
- Un suivi gravimétrique du polyamide 6 vierge coloré pour des concentrations différentes de l'acide sulfurique, et à des températures différentes afin de déterminer l'énergie d'activation et appliquer les mêmes conditions pour du polyamide 6 chargé avec du talc puis comparer les résultats.
- Une analyse mécanique dynamique DMA.

References Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Boureghda Hichem " Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation, les propriétés physiques des polymères" Mémoire, Université Hadj Lakhdar. Batna. 2006. P3.
- [2] Marc Correga et Coll "Matériaux industriels-Matériaux polymères". Technique et Ingénierie série Matériaux. Dunod. 2000. P249-267.
- [3] Goltfried W. Ehrenstein, Fabienne Montagne "Matériaux polymères, structure, propriétés et applications". Hermès Science publications, Paris, 2000. P305.
- [4] Peter William Atkins, Monique Monnet, Julio de Paula "Chimie Physique". 2^{ème} édition. De boeck. 2004. P794.
- [5] Techniques de l'ingénieur A 3220. 2007.
- [6] Zabata Massot Céline "Synthèse de matériaux composites par cobroyage en voie sèche, Caractérisation des propriétés physicochimiques et d'usage des matériaux". Thèse 2004. P92.
- [7] V. Miri, O. Depecker, A. Stroecks et J-M Lfebvre " Propriétés thermiques, mécaniques et transitions de phases cristallines dans des mélanges à base de polyamide 6". Matériaux 2002. P3.
- [8] Mingjin Yuan- Lih Sheng Turng-Shaqin Gongand-Andréas Winardi "Crystallisation Behaviour of Polyamide6 Microcellular nano Composites." Polymer Engineering Center. Journal of Cellular Plastics. V40. 2004
- [9] Maurice Rouleau Jean Marie Gagnon. " Chimie des solutions". 2^{ème} édition. De boeck université. P440.
- [10] M. Mekawy, A.A. Abd ElMegeed "Induced charges in structural and thermal properties of polyethylene, polyamide 6 and their conjoint at high environmental temperature". International Journal of Pure Applied Physics ISSN0973-1776 V1. N2. 2005. P207-225.
- [11] Lionel Vignoud "Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation". Thèse. INSA. Lyon. 2001. P17.
- [12] Claire Larence- Raymond Aubert- Liliane Léger- Constantino Creton "Adhésion entre Polymères Semi Cristallins : rôle de la Cristallinité Interfaciale". Proceedings of the 11eme journées d'étude sur l'adhésion. 2001. P21-24.
- [13] Boutandja Mabrouka "Synthèse et Caractérisation d'un Absorbant U.V: Le 2-Hydroxy-4-Vinyl Benzophénone". Mémoire, Université Hadj Lakhdar. Annaba. 2006. P72.

- [14] Antoine Congieras "Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte". Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne. 2005. P 65.
- [15] Bruno Fayolle, Jacques Verdu "Vieillissement physique des matériaux polymères. Techniques de l'ingénieur. AM3150. P1-18.
- [16] Lionel Vignoud "Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation". Thèse, INSA, Lyon. 2001. P12.
- [17] F. Boullaert - A. Lemaçon "Analyse de défaillance pièces plastiques, élastomères ou composites" Guide pratique, centre technique des industries mécaniques (CETIM), 1999.
- [18] Fabienne Poulard "Adhésion du polyamide 11 : Mécanismes et vieillissement hygrthermal". Thèse, école des mines, Paris. P52. 1998.
- [19] Jean Pierre Mémoriser- Ernest Maréchal "Traité des matériaux 12. Chimie des polymères- Synthèses-Réactions-dégradations". Presses Polytechnique Romandes H1015. Lausanne. 1996. P392-438.
- [20] Xavier Colin – Jacques Verdu "Vieillissement Thermo Oxydant des Composants à Matrice Organique". Prédiction des durées de vie RCMA. 2002.
- [21] Thomas Devanne "Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde." Thèse ENSAM, Paris. 2003. P34.
- [22] Norman S Allen "Thermal and photo chemical oxidation of NYLON 66 .Some Aspects of importance of α , β unsaturated carbonyl groups and Hydroxides". Polymer degradation and stability .1984
- [23] Claude Becker –David Ruch–Frederic Aubriet–François Muller "Influence d'un traitement UV sur les propriétés thermoplastiques du PVC". P3.
- [24] L. Brown, H.W Bonin, V.T. Bui "Mixed field radiation effects on dry and acidic solution saturated polyamide 66. Journal of Nuclear Materials 341. 2005. P115-123.
- [25] X Collin "Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances Thermomécaniques". Thèse ENSAM. 2001. P42.
- [26] Antoine Congieras "Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte". Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne. 2005. P 65.9.
- [27] Abraham J. Domb "Handbook of Biodegradable Polymers». Joseph Kost. David M. Wisenan. OPA Amsterdam B. V. 1997.
- [28] J. Verdu "Vieillissement biochimique". A3152. P11. 1990.

- [29]Nadège Bouchonneau"Etude du Comportement des Systèmes d'isolation Thermique pour les Grandes Profondeurs D'eau". ThèseIFP, Lyon.2007.P30-53.
- [30]Antoine Guiu "Assemblage Multicouches de Polymères Semi Cristallins.Adhésion et Vieillessement".Thèse.ENSAM, Paris.P112, 119.
- [31]Myriam Bastard "Etude de la durabilité des pièces thermoplastiques. Application au polyoxymethylene". Thèse ENSAM, Paris.2006.P8.
- [32]Barrer R.M"Diffusion and penetration in heterogeneous system".J.Cranck etG.Park (Eds).Diffusion of Polymers.AcademicPress, London.1968.
- [33]Vrentas J.S et Vrentas C.M"Fickian diffusion in glassy polymer-solvent systems".J.Polymers.Sci-B: Phys.30.1992.P1005-1011.
- [34]Litzow.N, Tihminlioghu.A, Danner.R.PDuda, J.LDehann; A.Warnier.G ET Zielinski, J.M"Diffusion of toluene and n heptane in polyethylene of different cristallinity".Polymer40.1999.P2797-2803.
- [35]Zanni Deffarges, M.PShanahan"Diffusion of water into an epoxy adhesive.Comparaison between bulk behaviour and adhesive joints.Int.J.Adhésion and Adhésives15, 1995.P137-142.
- [36]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".Thèse, Université de Bretagne sud.2006.P94.
- [37]Vitalijus Janickis, Ruta Stokiéré, Renigijus Ivanauskas and Nijolé Kreivėniėnė"Modification of polyamide 6 films by copper sulfide layers using dodécathionic acid".CHEMIJA,2006,Vol7,N4.P7-12.
- [38]J.Verdu"Action de l'eau sur les plastiques, techniques de l'ingénieur-AM3156.2000.P1-8.
- [39]Gimenez N"Vieillessement hydrolytique de mousses syntactiques epoxyde-amine/verre pour l'isolation thermique sous hautes pressions : mécanismes de dégradation et simulation de la prise en eau".Thèse INSA, Lyon.2006.
- [40]Pascal Médéric-Michel Moan-Marie Hélène Kloffer-Yanik Saint Gérard"Influence de la morphologie sur les propriétés rhéologiques et la perméabilité aux fluides de systèmes chargés PE/Talc et PA/Talc".Université de Bretagne occidentale.Matériaux2002.P1-5.
- [41]P.Meares"Sorption and diffusion in polymers". European Polymer Journal, V2, 1966.Pergamon Press LTD.Printed in England.P95-106.

- [42] Abastari, T. Sakai, H. Sembokuya, M. Kubouchi, K. Tsuda "The reciprocal influence between ion transport and degradation of PA66 in acid solution". *Polymer Degradation and Stability* 91.2006.P2595-2604.
- [43] R. Yu. Kosenko, A. YE. Chalykh, A. L. Iodonskhand. G. YE. Zaikou "Steady diffusion of acids in polyamide6". *Polymer Science USSR*. V28, N12. Printed in England. 1986. P2776-2781
- [44] A. Fournier .M. Servant .M. Tournier "Equilibres chimiques et équilibres ioniques en solution oxydo réduction". *Chimie 2. Centre Educatif et Culturel Lnc* .Montréal. 1971 P 45.
- [45] Y. Meduia-Gonzaliz "Etude des phénomènes de solubilisation de pré polymères de résine Epoxy dans les esters d'acide gras comme bio solvants". Thèse INP, Toulouse. P72
- [46] Keu Hoo Park "Contribution à la modélisation, à l'identification et à la simulation d'un procédé de teinture des microsphères de polyester". Thèse, Université de Lille I. 2004. P100.
- [47] Antoine Baumé : <http://www.utc.fr/~ttomas/Themes/Unites/index.html>
- [48] Samuel Solarski "Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites". Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille. 2006. P50
- [49] Asmaa Gaborne "Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nano composites de polyéthylène/Montmorillonte". Thèse, Université Laval Quebec. 2006. P36.
- [50] Travaux pratiques de matériaux de construction "Etude de matériaux cimentaires par diffraction des rayons X. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2008. P2.
- [51] Abdelmadjid Benatmane "Etude du vieillissement physique du poly (éthylène- terephthalate), amorphe et semi cristallin. Thèse INSA, Lyon. 1991. P 55, 71.
- [52] Cyril Millon "Contribution à l'étude des procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques. Thèse INSA, Lyon. 2003. P93-119.
- [53] Spectroir Axe "Méthodes spectroscopiques d'analyse et de caractérisation". Génie des procédés centre SPIN. Ecole des veines de saint Etienne. P6
- [54] G. Socrates "Infrared Characteristic Group Frequencis. John Willey Sons New-York. 1980.
- [55] Antonietta Garcia Murillo "Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol gel scintillants de Gd_2O_3 et LuO_3 dopés Eu^{3+} ". Thèse, Université Claude Bernard. Lyon I. 2002. P59.

[56]Zhor Amalou"Contribution à l'étude de la structure semi cristalline des polymères semi rigides.Thèse, Université Libre de Bruxelles.2006.P19.

[57]Analyse thermique URL: www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm.

[58]Khalid Lemnawar"Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion." Thèse INSA, Lyon.2007.P71.

[59]Philippe Galez"Techniques spectroscopiques et nucleaires spectrometrieIR".Mesures physiques.2006.P24

[60]Raymond Gaywe"Dosage de calcium dans les feuilles".Thèse, Université Cheik hanta Diop.Dakar (SN).1987.P15.

Annexes

Spectroscopie infra rouge :



Figure1 : Presse pour préparation de pastilles fines avec mélange de substance à analyser et sel peu absorbant (FTIR)

Voici un tableau récapitulant les groupements fonctionnels, type de vibration et les caractéristiques de l'absorption.

Tableau1 : Quelques caractéristiques des groupes fonctionnels.

Groupe fonctionnel	Type de vibration	Caractéristiques de l'absorption (cm-1)
Alcanes : C-H C-H	Elongation Déformation	2800-3000 1350-1480
Amine : N-H C-N N-H	Elongation Elongation Déformation	3300-3500 1080-1360 1600
Aromatiques : C-H C-C	Elongation Elongation	3000-3100 1400-1600
Carbonyles : C-O	Elongation	1670-1820

Acides : C=O O-H C-O	Elongation Elongation Elongation	1700-1725 2500-3300 1210-1320
Amides : C-O N-H N-H	Elongation Elongation Déformation	1640-1690 3100-3500 1550-1640

Diffraction des rayons X :**Oxygène O₂ : Système cubique (norme ASTM)**

2θ	Intensité	h	k	l
18,492	1	1	1	0
26,268	264	2	0	0
29,434	999	2	1	0
32,317	699	2	1	1
42,112	7	2	2	0
46,353	2	3	1	0
48,365	13	2	2	2
50,314	18	3	2	0
54,060	31	3	2	1
55,866	11	4	0	0
57,635	9	4	1	0
61,074	3	4	1	1
62,751	4	4	2	0
64,403	6	4	2	1
67,641	1	3	3	2
69,231	1	4	2	2
70,805	1	4	3	0
75,444	1	5	1	0
76,967	1	5	2	0
79,986	1	5	2	1
82,978	1	4	4	0
84,466	1	5	3	0
85,950	1	5	3	1
87,432	1	1	0	0
88,912	1	1	1	0

Oxyde de silicium SiO₂ : Quartz système hexagonal (norme ASTM)

2θ	Intensité	h	k	l
20,870	215	1	0	0
26,645	999	0	1	1
36,565	61	1	1	0
39,464	67	1	0	2
40,307	28	1	1	-1
42,475	44	2	0	0
45,815	29	2	0	1
50,604	108	1	1	-2
55,315	28	0	2	2
57,265	15	0	1	3
59,989	2	2	1	0

64,033	71	2	1	-1
65,824	11	1	1	-3
67,766	4	3	0	0
68,146	42	2	1	-2
73,445	53	2	0	3
75,690	55	0	3	1
77,718	17	1	0	4
79,896	20	3	0	2
80,089	11	2	2	0
81,157	20	1	2	3
81,157	13	2	2	1
81,514	16	1	1	4
83,885	18	1	3	0