

Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage

Said Lotfi Hafsaoui

▶ **To cite this version:**

Said Lotfi Hafsaoui. Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; École Militaire Polytechnique (Alger), 2013. Français. NNT : 2013ENAM0011 . pastel-00997118

HAL Id: pastel-00997118

https://pastel.hal.science/pastel-00997118

Submitted on 27 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

2013-ENAM-0011

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech
T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement
par

Said lotfi HAFSAOUI

Le 09 sepembre 2013

ETUDE ET MODELISATION DE LA STABILITE THERMIQUE ET DES PROPRIETES DES POLYAMIDES AU COURS DU ROTOMOULAGE

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**
Co-encadrement de la thèse : **Saad LAMOURI**

Jury :

M. A. BENABORA, Professeur, Université USTHB, Algérie	Président
M.KACI, Professeur, Université Bejaïa, Algérie	Rapporteur
M. F.BAKIR, Professeur, ENSAM, Paris, France	Examinateur
M. X.COLIN, Professeur, ENSAM, Paris, France	Examinateur
M.R.CHERIF, M.C, EMP, Bordj El Bahri, Algérie	Examinateur
M.A.TCHARKHTCHI, Professeur, ENSAM, Paris, France	Examinateur
S. LAMOURI, Professeur, EMP, Bordj El Bahri, Algérie	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Laboratoire Procédé Ingénierie Mécanique des Matériaux

Avant-propos

Ce présent travail rentre dans le cadre d'une thèse de doctorat en co-tutelle entre l'Ecole Militaire Polytechnique et Arts et Métiers Paritech, sous la direction du professeur Abbas TCHARKHTCHI et du professeur Saad LAMOURI, à qui je voudrais bien exprimer tous mes remerciements pour leur confiance. Ils m'ont laissé une liberté dans l'organisation de mon travail tout en veillant à maintenir le cap et sans qu'ils s'en désintéressent un seul instant. Je ne saurai les remercier assez pour leur rigueur scientifique et pour avoir su trouver le temps nécessaire pour contribuer à compléter ce travail.

Je me faillirai à la tradition si je n'exprime ici mon gratitude envers l'Ecole à travers son Commandement.

Ma reconnaissance va tout naturellement à M. Ahmed BENABOURA, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de participer à ce Jury et d'en être le président. Il en est de même pour M. Farid BAKIR, Professeur à l'ENSAM de Paris, M. Xavier COLIN, Professeur à l'ENSAM de Paris, M. Mustapha KACI, Professeur à l'universié de Béjaia, M. Reda CHERIF, Maître de Conférences A à l'EMP, pour le temps qu'ils ont accordé à l'examen de ce travail, malgré un emploi du temps surchargé. Je leur exprime tous ma gratitude.

Mes vifs remerciements vont aux Professeurs, Maitres de conférence, Docteurs (ou futurs), Ingénieurs et Techniciens pour ces cinq ans en votre compagnie : Alain, Albert et Paulo, Bardia, Celine, Eskandar, Floraine, Manu, Monir, Nung, Nirina, Odile, Salah, Veronique, Abdou, Sofiane, Nawel, Karim, Amine, Fateh, Ahmed et Achraf. Je vous souhaite a tous une reussite professionnelle.

Enfin, je dois de la reconnaissance à mes Parents, ma femme, mes enfants, mes frères et sœurs et à ma Patrie.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES……..... i

LISTE DES TABLEAUX …….. v

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES ……..... vi

INTRODUCTION GENERALE…….……..... 1

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Notion sur le procédé du rotomoulage……...……... 4

I.1.1. Principales étapes du rotomoulage ……... 5

I.1.2. Les différentes phases d'un cycle de rotomoulage…… 6

I.1.3. Comportement du polymère dans le moule ……. 7

I.1.4. Principaux avantages et inconvénients du rotomoulage…….. 9

I.1.4.1. Avantages du rotomoulage ……. 9

I.1.4.2. Inconvénients du rotomoulage …….. 9

I.2. Généralités sur les polyamides…….. 10

I.2.1. Historique des polyamides ……... 10

I.2.2. Préparation des polyamides …… 11

I.2.3. Propriétés des polyamides …….. 12

I.2.3.1. Propriétés physiques …….. 13

I.2.3.2. Propriétés chimiques …….. 14

I.2.3.3. Propriétés électriques et thermiques ……... 14

I.2.3.4. Addition de charges, renforts et adjuvants…… 14

I.2.3.5. Propriétés dimensionnelles……. 15

I.2.3.6. Stabilisants thermiques utilisés dans le polyamide 6 …… 15

I.2.4. Domaines d'application des polyamides……. 16

I.2.4.1. Emploi du polyamide 6 (PA6) …… 16

I.2.4.2. Emploi du polyamide 11 (PA11) …… 16

I.2.4.3. Emploi du polyamide 12 (PA12) …… 17

I.2.5. Polyamides et rotomoulage……... 17

I.3. Morphologie et cristallisation des polymères……. 18

I.3.1. Morphologie cristalline…… 18

I.3.2. Cristallisation des polymères ……... 20

I.3.2.1. Germination……. 20

I.3.2.2. Croissance cristalline……... 21

I.3.2.3. Cristallisation secondaire……. 22

I.3.3. Théorie de la cinétique globale de cristallisation ……. 23

I.3.3.1. Cas d'une cristallisation isotherme …… 25

I.3.3.2. Cas d'une cristallisation anisotherme…….. 25

I.3.3.3. Expression de la vitesse de croissance…… 27

I.3.3.4. Expression de la vitesse de germination et de la densité initiale des germes…… 27

I.3.3.5. Détermination expérimentale de la cinétique globale de cristallisation …….. 28

I.4. Dégradation des polymères ……..... 29

I.4.1. Vieillissement thermo-oxydatif……. 31

I.4.2. L'auto-oxydation……... 34

I.4.2.1. L'initiation …….. 34

I.4.2.1.1. Décomposition unimoléculaire ……. 36

I.4.2.1.2. Décomposition biomoléculaire ……. 36

I.4.2.2. La propagation …… 37

I.4.2.3. La terminaison ……..…….. 37

I.4.3. Application aux polyamides aliphatiques……. 38

I.5. Modélisation de la dégradation thermo-oxydative en conditions isothermes ……. 40

Chapitre II : MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

II.1 Matériaux…… 42

II.1.1. Elaboration des films……... 42

II.2. Méthodes de caractérisation…… 45

II.2.1. Analyse granulométrie…… …… 45

II.2.2. Analyse viscosimétrique ……...…….. 45

II.2.3. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier ……..…… 46

II.2.4. Spectrophotométrie UV- visible……..…… 47

II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX) ……. 47

II.2.6. Calorimétrie différentielle à balayage ……. 48

II.2.7. Microscopie optique……... ……. 48

II.2.8. Analyse thermogravimétrique…… ……. 49

II.2.9. Analyse mécanique dynamique……. ……. 49

Chapitre III: CRISTALLISATIONS ET INTERPRETATIONS

III.1 Caractérisation physico-chimique ……..…… 51

III.2. Analyse viscosimétrique…… 51

III.3. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier ……..…… 53

III.4. Spectrophotométrie UV- visible ……..……. 54

III.5. Diffraction des rayons X ……..……. 56

III.6. Analyse par DSC ……..…… 58

III.7. Analyse thermogravimétrique……... 60

III.8. Analyse dynamique mécanique…… 61

Chapitre IV : CRISTALLISATION ANISOTHERME DES POLYAMIDES

IV.1. Procédure expérimentale……. 63

IV.2. Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation des polymères …… 64

IV.3. résultats et discussion …….. 65

IV.3.1. Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa …… 70

IV.3.2. Détermination de la fonction de refroidissement selon l'approche de Duffo….. 74

IV.3.3. Validation de la théorie d'Ozawa……. 75

IV.3.4. Modèle d'Avrami modifié……..…… 77

IV.3.4.1. Théorie de Jeziorny……. 77

IV.3.4.2. Théorie de Mo……. 80

IV.3.5. Validation du modèle d'Avrami modifié …… 82

IV.3.6. Comparaison entre le modèle d'Ozawa et le modèle d'Avrami modifié…… 85

Chapitre V : LA MODELISATION THERMIQUE

V.1. Description du modèle appliqué……. 87

V.1.1. Equations de transfert de chaleur…….. 87

V.1.2. Simulation des étapes de fusion et de refroidissement…… 89

V.1.2.1. Modélisation de la cristallisation en fonction des paramètres cinétiques…… 90

V.1.2.2. Méthode enthalpique (théorie de la couche par couche) …… 91

V.1.3. Quelques paramètres caractérisant le polymère solide ou liquide ……. 93

V.1.4. Hypothèses établies dans la modélisation thermique…….. 93

V.1.5. Méthode de résolution…… 94

V.2.Paramètres du modèle thermique et résultats expérimentaux…… 95

V.2.1. Détermination des paramètres du modèle…… 95

V.2.2. Paramètres d'Ozawa et cinétique de cristallisation anisotherme …… 95

V.2.2.1. Fonction de refroidissement …… 95

V.2.2.2. Nombre d'Avrami…… …… 96

V.2.3. Paramètres de simulation du procédé de rotomoulage……. 96

V.3. Processus opératoire et validation du modèle thermique…….. 97

V.3.1. Protocole expérimental …….. 97

V.3.2. Application du modèle thermique …… 98

V.3.3. Simulation par le modèle de la cinétique de cristallisation…….. 101

Chapitre VI : Etude de la dégradation thermo-oxydative du polyamide 6

VI.1. Procédure expérimentale…… 104

VI.1.1. Analyse par thermogravimétrie …… 104

VI.1.2. Analyse par infrarouge (FTIR) ……. 104

VI.2. Discussion des résultats ……..……. 104

VI.2.1. Perte de masse (ATG) ……..…… 104

VI.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge ……...…… 106

VI.2.2.1. Influence de la température de vieillissement ……. 106

VI.2.2.2. Influence du temps de vieillissement …….. 107

VI.2.3. Analyse par FTIR...……. 109

VI.2.3.1. Mise en évidence des groupements C=O …… 109

VI.2.3.2. Mise en évidence des groupements OH …… 111

VI.2.4. Modélisation cinétique de la thermo-dégradation…….. 112

VI.2.4.1. Choix du modèle ……... 112

VI.2.4.2. Réajustement du modèle de Prout-Tompkins…… 115

CONCLUSION GENERALE……. 119

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figures du Chapitre I

Figure I.1 : Étapes du rotomoulage : (a) chargement du moule, (b) chauffage et rotation, (c) refroidissement et rotation, (d) démoulage…… 5

Figure I.2 : Cycle température/temps du polyamide 11 au cours du rotomoulage…… 6

Figure I.3 : Formation et disparition des bulles……. 8

Figure I.4 : Structures cristallines du PA12. (a) Modèle de Inoue et Hoshino, (b) Modèle de Cojazzi et al…….. 12

Figure I.5 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides……. 13

Figure I.6 : Photo illustrant des exemples d'applications du PA11……... 17

Figure I.7 : Applications des tubes en PA12: **(a)** Lignes de carburant mono et multicouches (durites), **(b)** Tubes de frein à air comprimé pour camions, **(c)** Systèmes de refroidissement…….. 17

Figure I.8 : Représentation schématique d'un sphérolite…….. 19

Figure I.9 : Micrographie de la structure sphérolitique d'un PA12, prise par microscopie optique en lumière polarisée……..... 19

Figure I.10 : Morphologie d'un nylon 6.12 en forme de comète……... 20

Figure I.11 : Types de germes cristallins: **(**a) germe primaire, (b) germe secondaire, (c) germe tertiaire……... 21

Figure I.12 : Régimes de croissance des lamelles cristallines : (a) Régime I, (b) Régime II, (c) Régime III…… 21

Figure I.13 : Juxtaposition du résultat expérimental typique de cristallisation isotherme (ligne continue) et celui (ligne pointillée) issu de l'application de la loi d'Avrami……. 22

Figure I.14 : Evolution de ln $\chi(T)$ avec la température pour le PA12…… 28

Figure I.15 : Evolution du nombre de germes en fonction de la température……. 29

Figure I.16 : Le mécanisme de Russell pour la terminaison……... 38

Figure I.17 : Mécanisme de dégradation thermo-oxydative du polyamide 6……. 40

Figures du Chapitre II

Figure II.1 : Démarche suivie pour la préparation des films……..……..... 44

Figures du Chapitre III

Figure III.1 : Distribution granulométrique du PA6, PA11 et PA12……... 51

Figure III.2 : Variation de la viscosité réduite du PA6 en fonction de la concentration.... 52

Figure III.3 : Variation de la viscosité réduite du PA11 en fonction de la concentration... 52

Figure III.4 : Spectre IRTF obtenu pour un film de PA6……. 53
Figure III.5 : Spectre IRTF obtenu pour un film de PA11…….. 53
Figure III.6 : Spectre IRTF obtenu pour un film de PA12……... 54
Figure III.7 : Spectre UV obtenu pour un film de PA6……... 55
Figure III.8 : Spectre UV obtenu pour un film de PA11……. 55
Figure III.9 : Spectre UV obtenu pour un film de PA12…… 55
Figure III.10 : Diffractogramme expérimental DRX du PA6…….. 56
Figure III.11 : Diffractogramme DRX du PA6……. 56
Figure III.12 : Diffractogramme expérimental DRX du PA11…….. 57
Figure III.13 : Diffractogramme expérimental DRX du PA12……. 57
Figure III.14 : Diffractogramme DRX du PA12…… 57
Figure III.15 : Thermogramme DSC du PA6. …….. 58
Figure III.16 : Thermogramme DSC du PA11…….. 58
Figure III.17 : Thermogramme DSC du PA12…….. 59
Figure III.18 : Thermogrammes obtenus pour une poudre de PA6 pour 3 vitesses de chauffe 5, 10, 20 °C/min……. 60
Figure III.19 : Thermogrammes DTG pour trois vitesses de chauffe 5, 10, 20°C/min…… 60
Figure III.20 : Diagramme représentant le module de perte ainsi que le module de stockage pour un film de PA6 analysé en DMA…… 61

Figures du Chapitre IV

Figure IV.1 : Cycle thermique proposé dans le cadre de l'analyse calorimétrique (DSC).. 64
Figure IV.2 : Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA6…….. 65
Figure IV.3 : Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA11…… 65
Figure IV.4 : Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA12…… 66
Figure IV.5 : Variation du taux de transformation PA6 en fonction de la température….. 68
Figure IV.6 : Variation de taux de transformation PA6 en fonction de temps…… 68
Figure IV.7 : Domaines de variation du taux de transformation de la cristallinité……. 69
Figure IV.8 : Evolution de $\mathrm{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de $\log(\dot{T})$ du PA6…….. 70
Figure IV.9 : Evolution de $\mathrm{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de $\log(\dot{T})$ du PA11…… 71
Figure IV.10 : Evolution de $\mathrm{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de $\log(\dot{T})$ du PA12…… 71
Figure IV.11: visualisation des sphèrolites durant la cristallisation du PA 12 à une température de 168°C et à différents temps de maintient. (a) 120min, (b) 130min, (c) 140min, (d) 150min, (e) 160min, (f) 170min…….. 72
Figure IV.12: visualisation des sphèrolites durant la cristallisation du PA 12 à une temps de 15min et à différentes températures de maintient. (a) 120min, (b)

130min, (c) 140min, (d) 150min, (e) 160min, (f) 170min…….. 73
Figure IV.13 : Evolution de lnχ (T) en fonction de la température…….. 75
Figure IV.14 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA6…… 76
Figure IV.15: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA11….. 76
Figure IV.16 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA12….. 76
Figure IV.17 : Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA6…….. 78
Figure IV.18: Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA11……. 78
Figure IV.19 : Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA12……. 78
Figure IV.20: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA6……. 80
Figure IV.21: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA11…….. 81
Figure IV.22: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA12…….. 81
Figure IV.23: Evolution du taux de transformation en fonction du temps du PA6…….. 83
Figure IV.24: Evolution du taux de transformation en fonction du temps du PA11…… 83
Figure IV.25: Evolution du taux de transformation en fonction du temps du PA12…… 83
Figure IV.26: Evolution du taux de transformation du PA6 en fonction de temps…….. 84
Figure IV.27: Evolution du taux de transformation du PA11 en fonction de temps…… 84
Figure IV.28: Evolution du taux de transformation du PA12 en fonction de temps…… 85

Figures du Chapitre V

Figure V.1: Représentation schématique du système à modéliser……. 87
Figure V.2: Schéma relatif à la loi simple de cristallisation…….. 90
Figure V.3: Loi d'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température…… 92
Figure V.4: Scénario couche par couche de la fusion des grains…….. 93
Figure V.5: Ecriture matricielle du problème thermique dans un cas général…….. 94
Figure V.6: Position des thermocouples pour la détermination des profils des températures…….. 98
Figure V.7: Températures du PA6 et du four lors du chauffage et du refroidissement… 98
Figure V.8: Evolution de la température mesurée dans le four et la température calculée…….. 99
Figure V.9 : Histoire thermique de la pièce en PA6…….. 99
Figure V.10 : Simulation des pseudos paliers de fusion par la méthode enthalpique……. 100
Figure V.11 : Simulation des pseudos paliers de cristallisation par la méthode enthalpique……. 100
Figure V.12 : Pseudos paliers de fusion de la couche N°11 selon la méthode enthalpique. 101
Figure V.13 : Pseudos paliers de la couche N°11 selon le modèle cinétique de cristallisation…….. 101

Figure V.14 : Pseudos paliers de cristallisation des couches N° 11, 12, 15 et 20 selon le modèle cinétique de cristallisation……. 102

Figures du Chapitre VI

Figure VI.1 : Températures du PA6 et du four lors du chauffage et du refroidissement dans le cas du rotomoulage……... 103

Figure VI.2 : Variation de la fraction massique restante pendant le vieillissement thermique de poudre de PA6 exposé à 250, 260 et 270°C (isotherme)…… 105

Figure VI.3 : Spectre IR du PA6 à T=230, 240, 250, 260 et 270°C pour t=0 min……. 106

Figure VI.4 : Spectre IR du PA6 à T=230, 240, 250, 260 et 270°C pour t=20 min……... 107

Figure VI.5 : Spectre IR du PA6 à t=0, 10, 20, 30 min pour T=230°C…… 108

Figure VI.6 : Spectre IR du PA6 à t=0, 10, 20, 30 min pour T=240°C……. 108

Figure VI.7 : Spectre IR représentant l'évolution des pics de C=O à T=240°C et t=0, 10, 20 et 30 min…….. 109

Figure VI.8 : Spectre IR représentant l'évolution des pics de C=O à T=270 °C et t=0, 10 min…….. 110

Figure VI.9: Spectre infrarouge représentant l'évolution des pics de OH à T=240°C et t=0, 10, 20 et 30 min…… 111

Figure VI.10 : Spectre infrarouge représentant l'évolution des pics de OH, (a) PA6 non vieilli, (b) PA6 vieilli à 240°C et t= 10 min, (c) PA6 vieilli à 270°C et t= 10 min…… 112

Figure VI.11 : Variation de α en fonction du temps pour T=250, 260 et 270°C…… 114

Figure VI.12 : Variation de g(α) en fonction du temps pour T=250, 260 et 270 °C…… 114

Figure VI.13 : Droites de moindres carrés de la partie linéaire de g(α) en fonction du temps à différentes températures……. 115

Figure VI.14 : Variation de $\ln k\,(T)$ en fonction de 1/RT……. 116

Figure VI.15 : Evolution de g(αa) en fonction de la température…… 117

Figure V.16 : Simulation du modèle isotherme de dégradation pour des températures de : (a) 250, (b) 260 et (c) 270°C…… 118

Liste Des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX du Chapitre I

Tableau I.1 : Principaux polyamides usuels …… 12

Tableau I.2 : Valeurs de l'exposant n et expressions du coefficient K (Avrami)……. 25

Tableau I.3 : Tableau les énergies de liaison des groupements C-H ……. 33

TABLEAUX du Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés thermiques des polyamides étudiés (valeurs théoriques et expérimentales)……. 59

Tableau III.2 : Récapitulatif des températures de dégradation……. 61

Tableau III.3 : Valeurs de la Tg trouvée par DSC et DMA…… 62

TABLEAUX du Chapitre IV

Tableau IV.1 : Résultats expérimentaux caractéristiques des polyamides étudiés…… 67

Tableau IV.2 : Enthalpie de fusion de chaque polyamide à 100 % cristallin …… 67

Tableau IV.3 : Résultats expérimentaux : m, log (χ(T)) et m_{moy} …… 73

Tableau IV.4 : Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance…… 74

Tableau IV.5 : Coefficients du polynôme de Duffo ……. 75

Tableau IV.6 : Résultats expérimentaux obtenus pour log(Zc), n, $t_{1/2}$ et n_{moy} …….. 79

Tableau IV.7 : Résultats expérimentaux obtenus: δ, log(F(T) et δ_{moy} …….. 81

Tableau IV.8 : Exposants d'Avrami selon les théories d'Ozawa et de Mo …… 85

TABLEAUX du Chapitre V

Tableau V.1: Principales caractéristiques des polymères PA6, PA11 et PA12…….. 95

Tableau V.2: Principales caractéristiques du moule …… 95

Tableau V.3: Principales caractéristiques de l'air extérieur …… 95

Tableau V.4: Coefficient calculés pour le polynôme de Duffo …….. 96

Tableau V.5: Paramètres relatifs à la cinétique de cristallisation anisotherme ……. 96

TABLEAUX du Chapitre VI

Tableau VI.1 : Différents paramètres calculés par DTG…….. 105

Tableau VI.2 : Valeurs de K(T) et de $g(\alpha_a)$ à différentes températures de maintien…….. 115

Tableau VI.3 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel.…… 116

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Table des notations

$\mathbf{T_c}$: Température de cristallisation (°C)

$\mathbf{T_g}$: Température de transition vitreuse (°C)

$\mathbf{T_f}$: Température de fusion (°C)

$\mathbf{T_M}$: Température de maintien (°C)

$\mathbf{T_{amb}}$: Température ambiante (°C)

$\mathbf{T_{four}}$: Température de four (°C)

$\mathbf{X_c}$: Taux de cristallinité

$\mathbf{\Delta H_f}$: Enthalpie de fusion (J/g)

$\mathbf{\Delta H_c}$: Enthalpie de cristallisation (J/g)

$\mathbf{\Delta H°_f}$: Enthalpie de fusion du polymère à 100% cristallin (J/g)

n : Exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny

m : Exposant d'Avrami utilisé dans la théorie d'Ozawa

$\dot{T}$: Vitesse de refroidissement (°C/min)

$\mathbf{V_{ref}}$: Vitesse de refroidissement (°C/min)

$\mathbf{Z_t}$: Fonction de refroidissement globale utilisé dans le modèle D'Avrami modifié = f(temps, vitesse de refroidissement) (°C/min)

$\mathbf{Z_c}$: Fonction de refroidissement globale = f(temps)

V(t) : Volume transformé à l'instant t (m^3)

V_T : Volume disponible (m^3)

K : Constante d'Avrami = f(température) (°C/min)

K(T) : Fonction de refroidissement utilisée dans la théorie de Nakamura (°C/min)

q : Fréquence d'activation (s^{-1})

G : Vitesse de croissance (m/s)

$\mathbf{N_A}$: Nombre de germes activés au cours du temps

$\mathbf{N_0}$: Nombre initial de germes potentiels

Kg : Paramètre caractéristique du mécanisme de dépôt interfacial (K^2)

Y : Constante caractéristique du régime de croissance

$\mathbf{U^*}$: Energie d'activation pour le transport des chaînes (J/g)

R : Constantes des gaz parfaits (J/g.K)

b : Epaisseur du segment macromoléculaire déposé (m)

$\dot{N}_A$: Vitesse de germination (s^{-1})

$N_0^{'}$: Densité initiale de germes potentiels

M_v : Masse molaire moyenne viscosimétrique (g/mol)

k : Constante de Boltzmann

t* : Temps au bout duquel la cristallisation primaire est terminée (s)

h_{aif} : Coefficient de convection de l'air dans le four (wm^2K)

k_m : Conductivité thermique du moule ($w.m^{-1}k^{-1}$)

Cp_m : Capacité calorifique du moule ($J.kg^{-1}k^{-1}$)

k_p : Conductivité thermique du polymère ($w.m^{-1}k^{-1}$)

Cp_p : Capacité calorifique du polymère ($J.kg^{-1}k^{-1}$)

Cp_{ai} : Capacité calorifique du l'air interne ($J.kg^{-1}k^{-1}$)

Hm : Enthalpie de la fusion (J/Kg)

Hc : Enthalpie de la cristallisation (J/Kg)

X_{fm} : Interface four-moule (m)

X_{pai} : Interface polymère-air intérieur (m)

ΔH : Enthalpie de changement d'état du polymère

h_{ai} : Coefficient de convection de l'air intérieur (wm^2K)

T_{ai} : Température de l'air intérieur (°C)

A_{pa} : Surface de l'interface sphérique entre le polymère et l'air intérieur (m^2)

m_{ai} : Masse de l'air intérieur (Kg)

d_m : Diamètre du moule (m)

ρ_{ps} : Masse volumique du polymère solide (Kg/m^3)

C_{ps} : Chaleur spécifique du polymère solide ($J.kg^{-1}k^{-1}$)

ρ_{pl} : Masse volumique du polymère liquide (Kg/m^3)

C_{pl} : Chaleur spécifique du polymère liquide ($J.kg^{-1}k^{-1}$)

T_{DF} : Température de transition ductile/fragile (°C)

H_0 : Valeur de référence de l'enthalpie à la température de référence à T = 298 K (J/g)

ρ_{298} : Masse volumique du polymère à 298 K (Kg/m^3)

α_L : Coefficient de dilatation volumique de la phase amorphe à la température ambiante

T_D : Température de dégradation (°C)

T_{ll} : Température de transition liquide/liquide (°C)

M_C : Masse molaire critique (g/mol)

M_D : Masse molaire critique au-delà de laquelle il y a dégradation thermique (°C)

D_T : Diffusivité thermique du polymère (m^2/s).

Past : Pas de temps (s)

Lettres grecques

θ : Angle d'incidence des RX avec la surface de l'échantillon (degrés).

λ : Longueur d'onde des RX (A°)

η(t) : Viscosité (Pa.s)

η_{sp} : Viscosité spécifique

η_{rel} : Viscosité relative

η_{red} : Viscosité réduite (ml/g)

η : Viscosité intrinsèque (ml/g)

σ_e : Energie de surface d'extrémité (J/mol)

σ : Energies de surface latérale (J/mol)

α' : Fraction volumique étendue

$\dot{\alpha}$: Taux de cisaillement

χ(T) : Fonction de refroidissement globale utilisé dans le modèle D'Ozawa = f(température) $(°C/min)^n$

$\chi(T)_{th}$: Fonction de refroidissement obtenue à partir des points théoriques $(°C/min)^n$

$\chi(T)_{exp}$: Fonction de refroidissement obtenue à partir des points expérimentaux $(°C/min)^n$

α : Taux de transformation

α(t) : Taux de transformation utilisé dans le modèle d'Avrami = f(temps)

$\alpha(T, \dot{T})$: Taux de transformation utilisé dans le modèle d'Ozawa = f(température, vitesse de refroidissement)

α_t : Fraction cristallisée à l'instant t

δ : Exposant de Mo

ρ_m : Masse volumique du moule (Kg/m^3)

ρ_p : Masse volumique du polymère (Kg/m^3)

ρ_{ai} : Masse volumique du l'air interne (Kg/m^3)

ε : Fraction volumique du vide dans la structure du polymère.

Liste des abréviations

PA : Polyamide

PA6 : Polyamide 6

PA11 : Polyamide 11

PA12 : Polyamide 12

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

NUM : Résultat numérique

EXP : Résultat expérimental

UV : Ultra-violet

MHS : Mark-Houwink-Sakurada

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction par rayon X

T-t : Température-temps

HR : Humidité relative

PE : Polyéthylène

PEhd : Polyéthylène haute densité

PEbd : Polyéthylène basse densité

PVC : Polyvinyle chlorure.

Irgafos 168: phosphite de tri(2,4-di-tert-butylphényl),

Ultranox 626: diphosphite de bis (2,4-di-tert-butylphényl) et de pentaérythritol,

Irgafos PEPQ : 4,4'- (biphényl) diphosphonite de tétrakis (2,4-di-tert-butyphényl).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les années vingt, un nouveau matériau macromoléculaire a été découvert. Ce dernier est utilisé dans divers domaines tels la chimie, la mécanique, l'électronique, ou l'optique. C'est la nature particulière de ces molécules sous forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

L'usage des matériaux polymères dans la vie courante s'est considérablement répandu ces dernières années. Depuis 1970, les tonnages produits dans le monde ont été quintuplés alors que ceux de l'aluminium ont été multipliés par 3 et ceux de l'acier par 1,6. Les applications sont également variées grâce à leurs propriétés intéressantes. Ainsi, la facilité de mise en œuvre de ces matériaux et leur faible coût constituent deux facteurs favorisant leur développement industriel ; ils trouvent de ce fait, des applications dans tous les grands secteurs industriels.

La mise en forme des polymères se fait à l'aide de plusieurs méthodes et techniques dont le rotomoulage, procédé de transformation des matières plastiques propre et peu consommateur d'énergie. Il permet la réalisation de pièces creuses de dimensions pouvant être importantes (plusieurs m^3) et avec des formes pouvant être complexes. Ce procédé est connu depuis une cinquantaine d'années, mais son utilisation est généralement restreinte à des pièces peu ou pas techniques : silos, balises, jouets.

Un cycle de rotomoulage se déroule en quatre étapes principales ; la première est le chargement du moule avec de la poudre à température et pression ambiantes. Le moule peut éventuellement avoir été préchauffé avant cette phase, il est ensuite introduit dans un four où il est chauffé en tournant autour de deux axes perpendiculaires. La vitesse de rotation des deux axes est assez faible (moins de 20 tours/min). Le chauffage entraîne la fusion de la poudre et celle-ci commence à adhérer par gravité à la surface du moule, il est maintenu afin de permettre aux particules de coalescer puis aux bulles de disparaître. La troisième étape consiste au refroidissement du moule et ceci après que la coalescence soit complète et que les bulles se soient dissoutes, ou juste avant une éventuelle dégradation du matériau. Le moule continue à tourner durant cette étape et le refroidissement se fait généralement grâce à de l'air pulsé et/ou de l'eau pulvérisée à sa surface. Enfin, le démoulage de la pièce intervient et le moule peut être rechargé et un autre cycle sera lancé.

De nombreux obstacles technologiques limitent le développement du rotomoulage. Les phénomènes physiques qui se déroulent lors du rotomoulage comme la fusion, la

coalescence des particules, la densification du volume à l'état fondu et la solidification, sont encore parfois mal compris. Il semble que ces phénomènes conditionnent les propriétés finales des pièces. Par conséquent, la compréhension des mécanismes qui régissent les évolutions morphologiques et structurales du matériau pourrait expliquer les défauts qui apparaissent dans les pièces finales.

Les inconvénients majeurs du rotomoulage, par rapport aux autres techniques de mise en œuvre, sont aujourd'hui le temps de cycle et la non maîtrise du procédé. En effet, le polymère est porté à l'état fondu et en présence d'air pendant plusieurs dizaines de minutes. Ayant une stabilité thermique limitée, le risque de dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre est élevé.

Le polyamide, le polyéthylène et le polypropylène sont les matériaux les plus rotomoulés. Les thermoplastiques tels les polyamides sont particulièrement intéressants pour leurs bonnes propriétés mécaniques (module de Young supérieur à 1GPa), leur tenue thermique (température de fusion entre 100 et 200°C) et leur résistance aux solvants (non solubles dans les solvants organiques) justifient donc cette étude.

Les principaux facteurs de vieillissement des polymères sont l'agressivité du milieu (oxygène, acides, bases, solvants), la fatigue dynamique, la température et les rayonnements UV ; tous ces facteurs pouvant évidemment être combinés. Lors de la mise en forme par rotomoulage, le polymère subit une fusion et est maintenu comme tel pendant un certain temps au cours duquel il est en contact avec l'oxygène. La présence de ce dernier à haute température peut provoquer une dégradation thermo-oxydative du polymère.

Il sera donc nécessaire de réaliser en premier lieu des vieillissements thermo-oxydatifs du polymère dans des conditions opératoires parfaitement contrôlées et qui reproduisent aussi fidèlement que possible celles du rotomoulage (température isotherme) afin d'étudier la dégradation thermo-oxydative.

L'objectif final sera d'élaborer un modèle général de dégradation thermique des polyamides, au cours de leur mise en œuvre par rotomoulage.

Cette étude se décompose en **six chapitres** organisés et dont le **premier** contiendra une synthèse bibliographique sur le procédé de rotomoulage, sur les polyamides utilisés en l'occurrence les polyamides 6, 11 et 12, la théorie globale de cristallisation, et la thermodégradation avec les modèles utilisés. Nous nous intéresserons dans le **second chapitre** à l'étude des matériaux avec les différentes méthodes de caractérisation, tel que

l'étude de la distribution granulométrique, la spectrophotométrie IR, UV-visible, diffraction RX, analyse viscosimétrique, calorimétrie différentielle à balayage, analyse themogravémétrique, microscopie optique et analyse DMTA.

Nous verrons que le choix des polyamides étudiés est dicté par l'augmentation significative de leur utilisation ces dernières années, à cause de la demande provenant de l'industrie, avec une large gamme d'applications, en particulier dans les secteurs de l'automobile, câbles, pétrochimie, emballages médical et alimentaire, grâce à leurs propriétés intéressantes du point de vue stabilité thermique, résistance aux agressifs chimiques et à la fissuration sous contrainte et enfin, la sensibilité aux chocs et à la friction.

Le **troisième chapitre**, sera consacré aux différents résultats de caractérisation. L'accent sera mis dans le **quatrième chapitre** qui sera réservé à l'étude de la cinétique de cristallisation en mode anisotherme et à la détermination des différents paramètres nécessaires à la modélisation thermique du procédé considéré, en se basant sur le modèle d'Ozawa et sur celui de Mo. Le **cinquième chapitre** sera dédié à la modélisation thermique de ce procédé et à la modélisation des changements de phase par une méthode enthalpique et par la théorie d'Ozawa. **Le sixième chapitre** sera consacré à la modélisation de la thermodégradation du polyamide 6 par une méthode thermique et par la théorie décrivant la cinétique de dégradation des polymères en mode isotherme.

Les deux volets, théorique et expérimental, étant étroitement liés, cela permettra de valider l'approche théorique adoptée par les résultats expérimentaux à obtenir.

La conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et des recommandations seront suggérées dans le cadre d'une extension de ce travail.

Chapitre 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. NOTION SUR LE PROCEDE DU ROTOMOULAGE

Le rotomoulage est un procédé de mise en œuvre des polymères thermoplastiques, utilisant uniquement l'effet de la chaleur et de la vitesse, sans aucune pression, ni collage, ni soudure. Il permet la fabrication des pièces creuses complètement fermées ou ouvertes à parois simples ou multicouches, ayant des contenances courantes de 0,5 à 50000 litres et des épaisseurs de 0,5 à 20 mm [1].

Le procédé du rotomoulage a été développé dans les années 40 mais au commencement, il a attiré peu d'attention et il est resté longtemps un procédé marginal en raison des deux principaux handicaps qu'il présentait : un temps de cycle important en comparaison aux autres procédés, ce qui le cantonnait aux petites séries et une gamme très limitée de polymères utilisables. En effet, il était surtout destiné à des pièces peu techniques (jouets, balises, silos, etc.) [2]. Cependant vers la fin des années 50, la situation a nettement changé avec l'introduction des poudres en polyéthylène et depuis vingt ans, les progrès dans les matériaux transformables ainsi que dans les moyens de contrôle du procédé, ont conduit les concepteurs à considérer cette technologie comme une intéressante alternative à d'autres procédés de fabrication.

Pendant la décennie passée, un certain nombre d'améliorations significatives ont été apportées à cette technique et à l'heure actuelle, de nouveaux types de machines, de moules et de matériaux sont disponibles pour pouvoir fabriquer par rotomoulage différentes pièces techniques à l'exemple des pièces en polymères renforcés (chargés) ou des pièces multicouches (polymère/polymère, polymère/mousse/polymère) [3].

Le développement de ce procédé est tel qu'aujourd'hui, il est devenu possible d'envisager la réalisation de pièces techniques économiquement attractives, répondant aux exigences de nombreux secteurs comme l'automobile, le génie civil ou encore le sport et les loisirs. Dans certains cas, le rotomoulage est devenu une alternative intéressante à l'extrusion-soufflage [4].

Le principal inconvénient du rotomoulage par rapport aux techniques de mise en œuvre conventionnelles (extrusion, injection, etc.) est le temps de cycle relativement long. Le polymère est porté à l'état liquide à haute température en présence d'air pendant plusieurs dizaines de minutes [5]. Or, les polymères sont caractérisés par l'existence d'un plafond de dégradation thermique dans l'espace (température, temps). Il existe donc des risques de

dégradation thermique importants et le choix d'un système de stabilisation efficace, protégeant le polymère pendant toute la durée de l'opération de mise en œuvre, apparaît comme particulièrement cruciale pour ce procédé.

I.1.1. Principales étapes du rotomoulage

Les diverses étapes dans le procédé de rotomoulage sont montrées en figure I.1 [6].

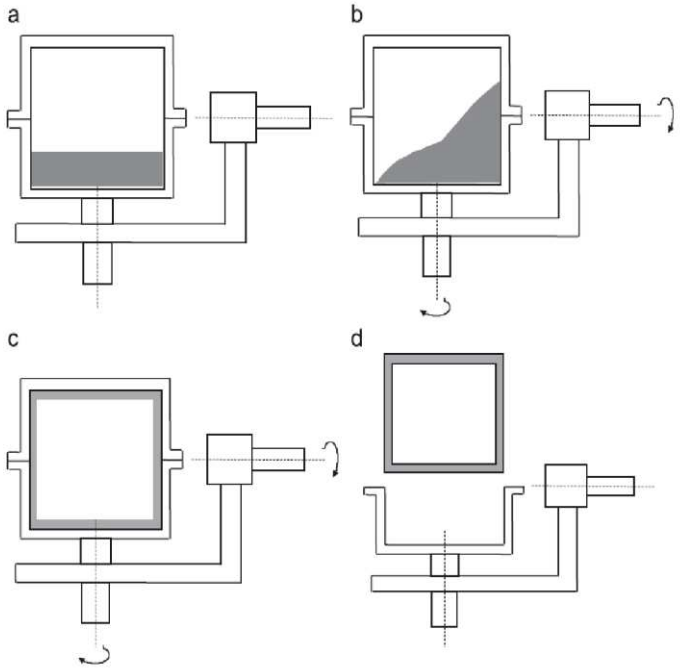


Figure I.1 : Étapes du rotomoulage : (a) chargement du moule, (b) chauffage et rotation, (c) refroidissement et rotation, (d) démoulage.

- **Chargement du moule** : un moule creux est chargé d'une quantité prédéterminée de polymère en poudre. La taille de la charge peut être déterminée sur la base de la superficie du moule, de l'épaisseur voulue et de la densité du matériau.

- **Chauffage :** on ferme le moule qui commence à tourner dans un environnement chaud. C'est souvent un four de convection d'air chaud où la température est supérieure à la température de fusion, T_f, du polymère. Le moule tourne autour de deux axes orthogonaux dont la vitesse de rotation est relativement faible, en général jusqu'à 40 tours/min. Le chauffage entraîne la fusion de la poudre et celle-ci commence à adhérer à la surface du moule. La chauffe est maintenue afin de permettre aux particules de coalescer puis aux bulles de disparaître.

- **Refroidissement :** quand le polymère fondu est bien distribué de façon homogène sur la paroi du moule, ce dernier sort du four et se déplace dans la zone de refroidissement. Pendant cette étape, le moule continue à faire sa rotation jusqu'à la solidification de la pièce. Le refroidissement est assuré par la ventilation ou par un jet d'eau.

- **Démoulage :** une fois que la pièce s'est refroidie suffisamment, le moule peut alors être ouvert et la pièce retirée. Après démoulage, le processus peut être répété. Pour faciliter le démoulage, on utilise assez souvent un agent de démoulage. Dans ce cas, on couvre la surface interne du moule par une couche d'agent de démoulage avant le chargement du moule par le polymère.

I.1.2. Les différentes phases d'un cycle de rotomoulage

La température de consigne du four est assez différente de celle à l'intérieur du moule et la température de ce dernier ou de son contenu, sont très dépendantes de celle du four, mais elles dépendent également d'autres facteurs tels la quantité et la nature du polymère, le rapport surface/volume du moule, la matière avec laquelle est fabriqué le moule et enfin, son épaisseur. La température de l'air à l'intérieur du moule donne une idée assez précise des changements d'état physique du polymère, en particulier en début et fin de fusion, ou quand il commence à cristalliser.

La figure I .2 présente un exemple de diagramme T-t obtenu (avec le système *Rotolog*) pendant le rotomoulage d'un polyamide 11 industriel fourni par la société Icopolymers.

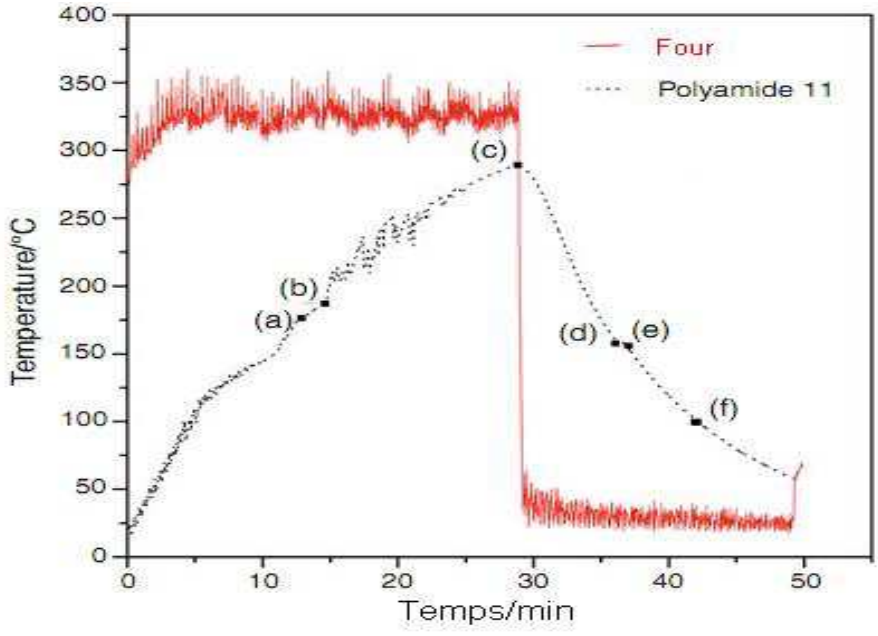


Figure I.2: Cycle température/temps du Polyamide 11 au cours du rotomoulage [7].

- Première phase : Au début, le moule et le polymère sont froids et la poudre est en mouvement libre. La chaleur passe donc directement à travers le moule pour chauffer l'air intérieur et la poudre de polymère. Tant que le polymère n'atteint pas son point de fusion, la température intérieure augmente à vitesse quasi constante.

- Deuxième phase : Au point « a », la première couche de polymère adhère au moule. La réduction de la vitesse de montée en température s'explique par l'absorption d'énergie à cause de la chaleur latente de fusion. La chaleur doit alors traverser la couche de polymère fondu; l'énergie est absorbée et le taux de transfert de chaleur diminue.

- Troisième phase : Au point « b », toute la poudre est fondue. La température continue à augmenter pendant que le mélange s'homogénéise. La température maximale (point « c ») est imposée par celle du moule et par le temps mis par le polyamide à l'intérieur de ce moule ; l'intensité du pic est fonction de la résistance thermique du produit moulé. Entre « b » et « c », l'homogénéisation du liquide-visqueux a lieu et l'air piégé dans la masse fondue migre vers l'extérieur. Les bulles entre les particules disparaissent progressivement, la surface interne devient lisse et la densité de la pièce augmente.

- Quatrième phase : Le moule sort du four, mais la température de l'intérieur du moule continue à augmenter du fait de l'inertie thermique. Si la vitesse de refroidissement est trop élevée, cela peut causer des problèmes de retrait; il peut alors y avoir des différences de dilatation marquées entre le polymère et le moule. A ce niveau, le polymère est sous forme de couches fondantes, non encore solidifiées.

- Cinquième et sixième phases : Près du point « d », la solidification a lieu et est mise en évidence par l'inflexion de la courbe sur la figure I.2. Au voisinage de « e », la pièce se décolle du moule.

I.1.3. Comportement du polymère dans le moule

Quand le moule tourne dans le four, sa paroi métallique devient chaude et la surface des particules de poudre devient visqueuse. Les particules se collent aux parois de moule et entre eux, de ce fait une couche de polymère fondu se forme contre les parois de moule.

Les poches irrégulières de gaz emprisonnées entre les particules de poudre se transforment lentement en sphères. Au cours de la fonte, la viscosité est trop grande pour que les bulles puissent s'échapper. Ainsi, elles demeurent emprisonnées là où elles sont formées et leur taille diminue lentement sous l'effet de la diffusion du gaz dans le polymère fondu.

Elles disparaissent sous l'influence de la chaleur et la diminution de la viscosité. La figure I.3 illustre la formation et la disparition des bulles.

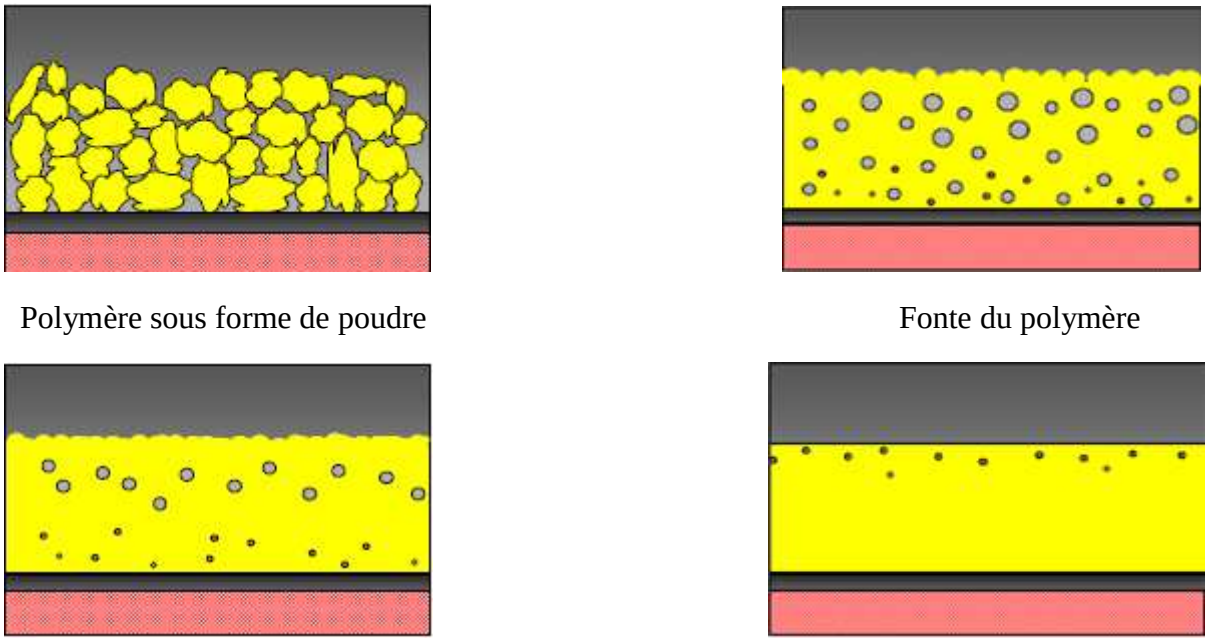


Figure I.3 : Formation et disparition des bulles [2].

Les paramètres de contrôle du processus sont : la température du four, le temps de séjour du polymère et la vitesse de refroidissement. Chacune de ces variables à un effet principal sur les propriétés du produit final.

- Si le temps de chauffage est trop court ou la température du four est basse, alors la fusion et la consolidation du plastique n'auront pas le temps pour s'effectuer. Ceci a comme conséquence une faible rigidité et un manque de dureté dans le produit final.
- Réciproquement, si le polymère est chauffé trop longtemps, une dégradation du polymère peut se produire et ceci a comme conséquence la fragilité du produit final.
- Si le temps de chauffage est bien optimisé on peut obtenir une pièce performante en sachant que le mode de refroidissement peut avoir un effet significatif sur la qualité du produit final.

En dernier lieu la masse molaire, la stabilité thermique et la vitesse de cristallisation [3,6] sont des caractéristiques qui jouent un rôle majeur dans le procédé de moulage par rotation.

I.1.4. Principaux avantages et inconvénients du rotomoulage

I.1.4.1. Avantages du rotomoulage

Parmi les nombreux avantages concurrentiels du rotomoulage, on notera que [8-10] :

- Ce procédé est particulièrement bien adapté pour les grosses pièces de forte épaisseur, pour des pièces techniques multi-couches et des pièces de formes complexes, ou bien d'épaisseur quasi uniforme.
- Les moules sont relativement peu coûteux ; ceci résulte du fait que le rotomoulage est un processus de basse pression. La haute résistance des moules n'est pas exigée.
- Les pièces ont une bonne uniformité d'épaisseur de paroi, comparée à celles produites par le soufflage.
- Aucune ligne ou joints de soudure.
- C'est un procédé compétitif particulièrement pour les petites et moyennes séries.
- En rotomoulage, il n'y a pas de perte du matériau.
- Des inserts en plastique ou en métal peuvent être facilement fixés sur le moule et rotomoulés.
- Il est possible de rotomouler des matériaux composites et les polymères chargés.
- On peut utiliser le moule comme un réacteur pour la polymérisation (thermodurcissables ou élastomères,…) et pour la modification chimique des systèmes réactifs.

I.1.4.2. Inconvénients du rotomoulage

- Les coûts matériels sont relativement élevés puisque la plupart des polymères sont disponibles comme granulés et doivent être réduits en une poudre fine. L'étape de micronisation ajoute au coût du matériel.
- Le processus est non approprié pour des grandes cadences de production de pièces de petite taille.
- Les matériaux indiqués au rotomoulage sont limités actuellement : le polyéthylène PE est utilisé à plus de 90% des matières employées, mais la recherche actuelle développe la gamme des polymères qui peuvent être rotomoulés.
- Le temps de cycle du rotomoulage étant élevé, le risque de dégradation du polymère n'est pas négligeable.

I.2. GENERALITES SUR LES POLYAMIDES

Un polymère comme l'explique son étymologie grecque est constitué de molécules comprenant un nombre important de mêmes entités chimiques. Les motifs élémentaires ou les monomères sont associés par des liaisons covalentes pour former des macromolécules. Si ces dernières sont constituées de plusieurs monomères différents, on parlera de copolymères.

Il existe trois grandes familles de polymères : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Nous, nous trouvons aujourd'hui devant un regain d'intérêt pour les polymères thermoplastiques qui présentent une phase liquide à haute température. Ces derniers sont composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramification. Ils se ramollissent au chauffage et donnent après refroidissement le matériau solide. Ce phénomène est réversible et cette caractéristique permet de recycler ces matières [11].

Dans cette catégorie se trouvent les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), les vinyliques (polychlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyamides et les styréniques (polystyrène, polystyrène expansé) [11].

Par le volume annuel de production, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles citées précédemment [12].

Les thermoplastiques, appelés communément matières plastiques, sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : depuis des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation comme produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des leurs modes d'assemblage, qui est à l'origine de cette diversité [13].

I.2.1. Historique des polyamides

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA 6,6) et le polyamide 6 (PA 6) pour des raisons historiques.

La première synthèse du poly (ε-caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que la recherche de voies de synthèse des polyamides a réellement suscité de l'intérêt. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques filables [14].

Aux États-Unis, chez Dupont de Nemours, les travaux de W.H. Carothers aboutirent au dépôt de nombreux brevets concernant la synthèse de polyamides à base d'aminoacides aliphatiques et en particulier en 1936, avec la mise au point du polyamide 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine [14]. En Allemagne chez IGFarbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du polyamide 6 par polymérisation de l'ε-caprolactame, en présence d'une faible quantité d'eau [14].

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires, notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA 6,6) faisait son apparition sur le marché américain, suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des polyamides 6 et 6,6 à des domaines autres que textiles, s'est opérée. Retrouvé notamment dans la fabrication de :

- Mono filaments pour pinceaux, brosses et filtres industriels ;
- Pièces moulées en substitution des métaux et des résines thermodurcissables ;
- Pièces extrudées sous forme de films, de feuilles, de tubes et de tuyaux ;
- Adhésifs thermofusibles ;
- Poudres pour revêtements de pièces métalliques.

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

I.2.2. Préparation des polyamides

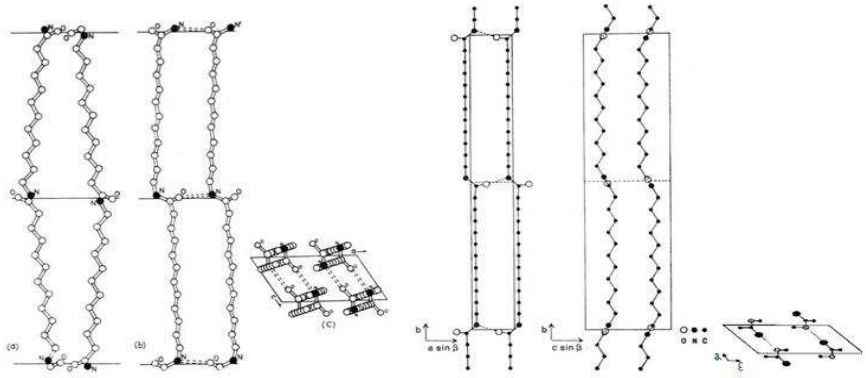
Les polyamides sont préparés, soit par polyaddition du monomère, ils sont alors désignés par le nombre d'atomes de carbone dans le monomère, soit par polycondensation à partir de diamines et de diacides (tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux polyamides usuels (norme T 50-001, 1972).

Préparation	Polyamides		
	Nom	Symbole	Formule
Polymérisation	Poly (caprolactame)	PA6	-NH-$(CH_2)_5$-CO-
Polycondensation d'un acide aminé	Poly (undécanamide)	PA11	-NH-$(CH_2)_{10}$-CO-
	Poly (lauroamide)	PA12	-NH-$(CH_2)_{11}$-CO-
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	Poly (hexaméthylène adipamide)	PA 6-6	-NH-$(CH_2)_6$-NH-CO-$(CH_2)_4$-CO-
	Poly (hexaméthylène sébaçamide)	PA 6-10	-NH-$(CH_2)_6$-NH-CO-$(CH_2)_8$- CO-
	Poly (dodécandioate hexaméthylène diamine)	PA 6-12	-NH-$(CH_2)_6$-NH-CO-$(CH_2)_{10}$-CO-

I.2.3. Propriétés des polyamides

Les polyamides sont des polymères semi cristallins ; ils se composent d'une phase cristalline et d'une autre amorphe. La cristallinité résulte des groupes amides polaires, qui proviennent de la liaison hydrogène entre les groupements carbonyliques et les groupes NH dans les sections adjacentes des chaînes du PA. Ils présentent en effet, la particularité de pouvoir former des liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires, au niveau des groupements amides (figure I.4). Ces interactions électrostatiques se font entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (atome d'azote) et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (oxygène) : -C=O --- NH-.



(a) (b)

Figure I.4 : Structures cristallines du PA12.
(a) Modèle de Inoue et Hoshino [7], (b) Modèle de Cojazzi et al. [15].

Ces liaisons sont très énergétiques car elles font intervenir des moments dipolaires importants ; l'énergie cohésive des polyamides est ainsi beaucoup plus élevée que celle d'autres polymères tels que le PET, le PS, le PVC, ou encore le PE. Cette caractéristique est à l'origine des bonnes propriétés des polyamides (résistance aux solvants, tenue en fatigue, résistance au choc ou à l'abrasion) et notamment de leur résistance intrinsèque aux huiles et graisses, même à température élevée ; l'utilisation intense au niveau des moyens de transports en est la preuve.

I.2.3.1. Propriétés physiques

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

Une trop grande absorption d'eau altère les propriétés mécaniques, thermiques et électriques ainsi que la stabilité dimensionnelle (gonflement) du PA. La plage des températures de fusion est étroite (10°C) et toute augmentation de la température au-delà d'une limite maximale entraîne la dégradation du matériau. Les PA fondus sont d'une grande fluidité.

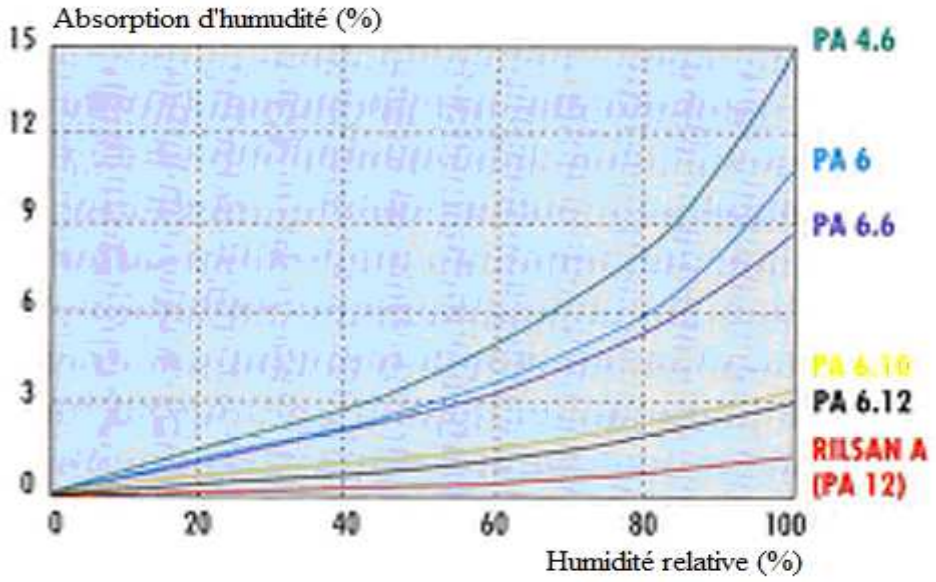


Figure I.5 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides [15].

Les polyamides sont parmi les thermoplastiques les plus résistants et sont de plus en plus utilisés pour des applications techniques. Ils possèdent de bonnes propriétés d'endurance en fatigue et d'excellentes propriétés contre le frottement. Les facteurs de frottement sont à peu près constants pour une utilisation entre 23 et 120°C. Au PA, peuvent être ajoutées des charges autolubrifiantes telles les huiles, le graphite ou le bisulfure de molybdène (MoS_2).

I.2.3.2. Propriétés chimiques

Les polyamides ont une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de produits chimiques et sont insensibles aux huiles de lubrification, graisses, fluides hydrolytiques et de transmission, hydrocarbures, fuels, peintures, laques, produits cosmétiques ou alimentaires, aldéhydes, cétones ou esters. Cependant, ils sont solubles dans l'acide formique, les phénols, les acides minéraux et les alcools fluorés (2.2.2-trifluoroéthanol). Les PA sont fortement attaqués par des sels métalliques [16].

I.2.3.3. Propriétés électriques et thermiques

Les PA sont utilisés comme isolants pour des tensions allant jusqu'à 600 volts et des fréquences inférieures à 400 Hz. La teneur en humidité affecte les pertes diélectriques. La fusion des PA est franche et à l'état fondu ils sont très fluides. Les PA sont classés auto-extinguibles et sont largement utilisés dans l'industrie automobile malgré des tests et contrôles drastiques. Les points de fusion élevés de PA6 (225°C) et PA66 (255°C) sont fonction de la force de la liaison d'hydrogène entre les chaînes. Le PA6 et le PA66 sont des isomères ayant la même formule, la même densité ainsi que d'autres propriétés mais les températures de fusion sont différentes [16].

I.2.3.4. Addition de charges, renforts et adjuvants

Les additifs de PA sont de divers types et permettent de protéger ces polymères contre par exemple le soleil (par adjonction d'agents anti-UV), et d'améliorer les propriétés contre le frottement (par ajout de MoS_2, graphite et huiles). En plus, ces additifs sont utilisés pour l'amélioration de la résistance aux chocs et des propriétés électriques par un renforcement de fibres de verre courtes (200 μm à 3 mm) et pour le renforcement de la stabilité dimensionnelle avec des charges minérales telles le talc, la wollastonite ($CaSiO_3$) ou le kaolin calciné.

I.2.3.5. Propriétés dimensionnelles

Les PA, comme tous les polymères semi-cristallins, sont caractérisés par un retrait important au moulage. Ainsi, le recuit qui tend à réduire les contraintes résiduelles, permet également d'augmenter le retrait. La reprise d'humidité provoque un gonflement des pièces, ce qui gêne le fonctionnement mécanique de ces pièces.

I.2.3.6. Stabilisants thermiques utilisés dans le polyamide 6

Les stabilisants sont des molécules pour protéger, ralentir et retarder la dégradation chimiques des polymères. Il existe deux familles d'antioxydants thermiques [5], couramment employées dans l'industrie. Ces additifs sont complémentaires car ils agissent à deux stades distincts de dégradation. Cette complémentarité génère un réel effet synergique.

1) les antioxydants préventifs sont capables de réduire la vitesse d'amorçage. Ils sont donc utilisés pour empêcher le démarrage de l'oxydation. Les plus courants sont les décomposeurs d'hydroperoxydes POOH par voie non radicalaire. Dans les polyoléfines, il s'agit en général de sulfures organiques du type thio-di-propionate ou de phosphites organiques. Ces derniers sont réputés efficaces à haute température dans les conditions de mise en œuvre (typiquement quand $T > 200°C$), alors que les sulfures sont plutôt efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme.
2) les antioxydants interrupteurs de chaîne sont capables d'augmenter la vitesse de terminaison. Les interrupteurs de chaîne les plus courants sont les donneurs d'hydrogène. Il s'agit de phénols encombrés ou d'amines aromatiques secondaires. On peut citer également les antioxydants de type niroxyl (donneur des radicaux libres) utilisés comme antioxydants photo et radiochimique.

Ces deux types d'antioxydants sont particulièrement efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme. Ils contiennent un (ou plusieurs) hydrogène(s) plus labile(s) que ceux d'un substrat polymère (PH).

Ces deux familles d'antioxydants thermiques sont rarement utilisées seules. Les effets synergiques entre les antioxydants préventifs et les antioxydants interrupteurs de chaîne sont connus depuis longtemps dans les polyoléfines et les élastomères. Jusqu'à une date relativement récente [5], cette synergie était interprétée en termes d'interactions chimiques entre les stabilisants et leurs sous-produits, par exemple :

– la régénération du phénol par réaction du sulfure avec les produits de réaction du phénol *;*

– ou plus simplement, par le fait que le sulfure réduit l'hydroperoxyde résultant d'un acte de stabilisation par le phénol.

I.2.4. Domaines d'application des polyamides

Les PA sont utilisés dans une large gamme d'applications, de par leurs propriétés ; ce sont les matériaux thermoplastiques techniques les plus largement utilisés et sont principalement utilisés dans trois secteurs que sont l'automobile, l'électronique et l'emballage.

I.2.4.1. Emploi du polyamide 6 (PA6)

Le secteur possédant la plus forte consommation en polyamides est l'automobile. La demande n'a cessé durant ces vingt dernières années grâce au remplacement du métal. Ainsi les collecteurs d'admission d'air des véhicules, autrefois fabriqués en métal, sont désormais réalisés en PA6 renforcé par 30 à 35 % en fibres de verre, ce qui permet une réduction des coûts de production de 30 %. Le cache du moteur est également réalisé en PA6.

A cause d'une masse molaire relativement faible comparée à celles des polyoléfines, les PA ont une viscosité faible à l'état fondu. Cette faible viscosité est favorable pour les procédés de moulage, puisque cela permet d'obtenir des parois plus fines, un meilleur aspect de surface et une large gamme des processus de mise en œuvre. Les airbags sont maintenus par un cadre en PA6 qui s'intègre bien dans l'habitacle et son faible poids par rapport au métal est un avantage. Des parties extérieures des véhicules sont également fabriquées en PA6, en particulier les portières, les rétroviseurs, le bouchon d'essence et les enjoliveurs. La demande mondiale dans ce secteur devrait donc continuer à croître jusqu'à 4 % par an, même dans le cas de la stabilité de l'industrie automobile [17].

I.2.4.2. Emploi du polyamide 11 (PA11)

Produit à partir d'un produit bio-sourcé (huile de ricin), le PA11 est utilisé dans une large gamme d'applications, de par ses propriétés [18]: résistance chimique, facilité de mise en œuvre, possibilité d'utilisation dans une large gamme de températures (-40 à +130°C). Le PA11 trouve son emploi entre autres (figure I.6) dans le secteur des véhicules et de l'industrie automobile (câbles, circuits d'essence, transfert de fluides pour le refroidissement et les freins, connecteurs), le pneumatique, le domaine spatial (câbles électriques, tuyaux hydrauliques, réservoir d'essence), l'industrie du câble, la pétrochimie (flexibles,

tubes), l'emballage médical, l'agro-alimentaire, le textile ou le sport (raquettes, semelles, outils à skier).



Figure I.6 : Photo illustrant des exemples d'applications du PA11.

I.2.4.3. Emploi du polyamide 12 (PA12)

Les tubes en PA12 sont largement employés dans l'industrie automobile, en l'occurrence dans trois applications principales [15]: les durites d'essence, les canalisations de freins à air comprimé pour poids lourds et les systèmes de refroidissement (figure I.7).



(a) (b) (c)

Figure I.7 : Applications des tubes en PA12: **(a)** Lignes de carburant mono et multicouches (durites), **(b)** Tubes de frein à air comprimé pour camions, **(c)** Systèmes de refroidissement.

I.2.5. Polyamides et rotomoulage

Il est connu que le polyéthylène (PE) est le matériau le plus rotomoulé et suscitant un intérêt dans de nombreuses applications techniques. Cependant les faibles propriétés mécaniques de PE ne permettent pas l'utilisation de ce matériau pour la fabrication des pièces de haute technicité. Il faut utiliser les matériaux avec les propriétés mécaniques plus intéressantes. Parmi les différents polymères, les PA sont des bons candidats dans ce

domaine. La matière doit être micronisée sous azote liquide, séchée et conditionnée dans des sacs étanches. Le prix des PA est très élevé et ne peut concurrencer les autres matières rotomoulables dans les applications classiques. Toutefois, le PA est relativement facile à mettre en œuvre, résistant généralement aux agressions des produits chimiques, en particulier les hydrocarbures et permet l'obtention d'un module de flexion élevé. Le PA6 constitue une alternative intéressante et économique à l'acier et à certains thermoplastiques injectés pour la fabrication de réservoirs de carburants, conteneurs de produits chimiques, coques de voiliers et autres pièces creuses utilisées dans les milieux agressifs. Relativement au PE, le PA6 assure également une meilleure résistance à la chaleur et aux chocs, une meilleure tenue aux carburants, huiles et produits chimiques aromatiques tels les solvants, en particulier à haute température. Il présente en outre l'avantage de pouvoir être peint et de bien résister à l'abrasion et à l'usure. Relativement à l'acier, le PA6 est plus léger, facilement mis en œuvre, avec une bonne résistance à la corrosion, aux produits chimiques, aux chocs, aux vibrations et à l'explosion.

I.3. MORPHOLOGIE ET CRISTALLISATION DES POLYMERES

I.3.1. Morphologie cristalline

La morphologie des polymères semi-cristallins peut être décrite par la hiérarchie structurale suivante : les liaisons dans la chaîne macromoléculaire qui sont de l'ordre du dixième du nanomètre, la maille cristalline avec des dimensions comprises entre 0,1 et 1 à 2 nm, les lamelles avec des épaisseurs de l'ordre de 10 nm.

Finalement, les dimensions des structures supramoléculaires peuvent varier entre 1µm et quelques mm. Dans le cas d'une cristallisation statique (en l'absence de contraintes), les structures supramoléculaires généralement formées sont des sphérolites, alors que sous contraintes, il peut y avoir des structures différentes. Les sphérolites sont principalement des structures lamellaires qui tendent à croître de façon radiale à partir d'un point de départ central (figure I.8). Ce point de départ peut être un germe individuel du polymère lui-même ou un agent externe, à l'exemple d'une impureté, d'un agent nucléant, d'une charge ou d'une surface externe.

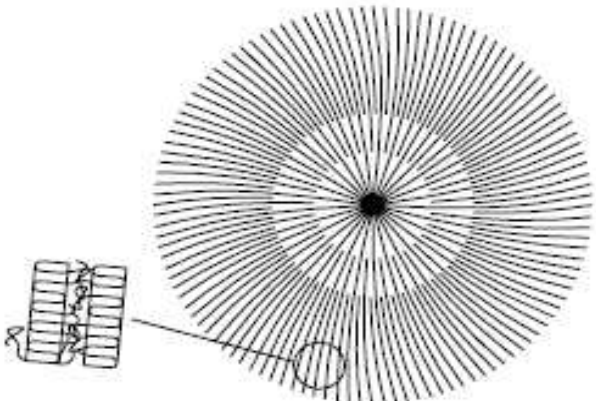


Figure I.8 : Représentation schématique d'un sphérolite [19].

Les sphérolites possèdent des propriétés optiques particulières qui permettent de les identifier et procéder aisément à leur étude par microscopie optique en lumière polarisée (figure I.9).

L'espace entre les lamelles des sphérolites est formé de la fraction du polymère qui n'arrive pas à cristalliser (phase amorphe) et parfois, de lamelles cristallisées par épitaxie, pendant la cristallisation dite secondaire.

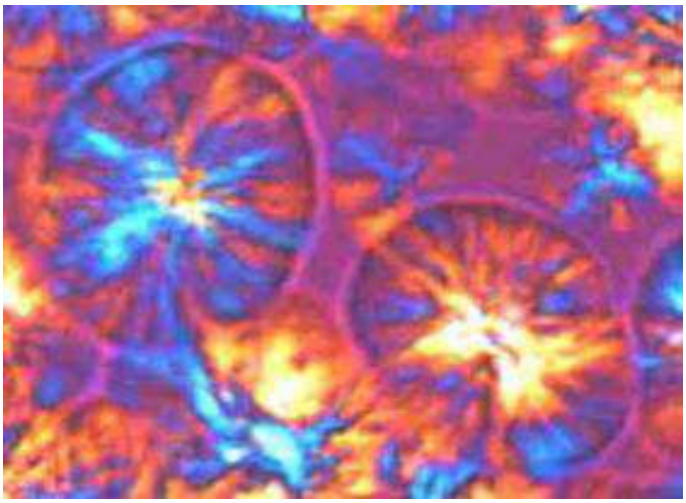


Figure I.9 : Micrographie de la structure sphérolitique d'un PA12, prise par microscopie optique en lumière polarisée [15].

La taille des sphérolites est liée au nombre de centres de germination existant dans le matériau, qui dépend principalement de la cinétique de refroidissement, de la présence ou non d'agents de nucléation et du type de germination [15].

La surfusion, qui varie avec la cinétique de refroidissement, influe sur la taille des lamelles et sur la morphologie ; l'épaisseur des lamelles augmente si la température de cristallisation augmente.

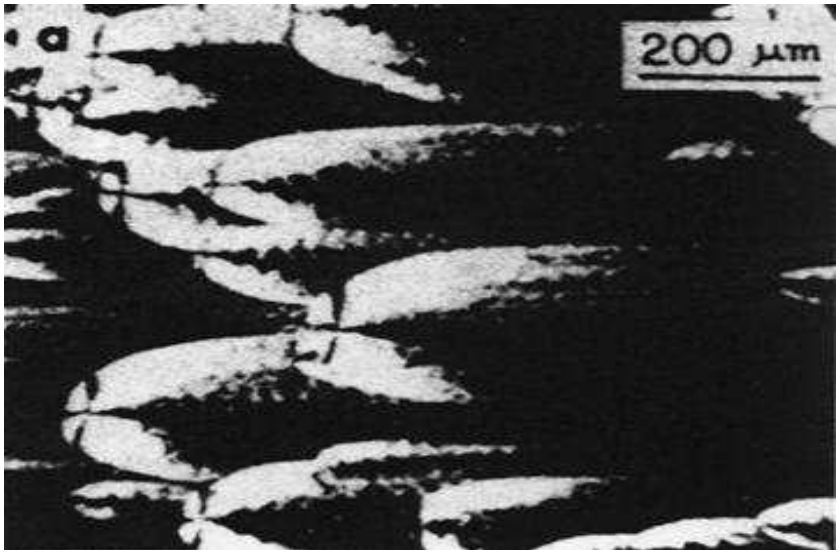


Figure I.10 : Morphologie d'un nylon 6.12 en forme de comète [20].

I.3.2. Cristallisation des polymères

La cristallisation des polymères peut être subdivisée en plusieurs étapes: la germination pendant laquelle les germes de cristallisation sont formés, la croissance au cours de laquelle les cristaux se développent et éventuellement, une étape de cristallisation, dite secondaire, dans laquelle les entités cristallines déjà formées, se perfectionnent et où il peut même y avoir une cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées.

I.3.2.1. Germination

La germination est dite homogène quand les germes sont constitués à partir du polymère fondu ; elle ne nécessite alors pas de substrat. A contrario, dans le cas d'une germination hétérogène, le germe se forme à la surface d'un agent extérieur ou d'un cristal du même polymère. Le germe peut être de trois types selon l'endroit où il est déposé. Il est dit primaire, quand il croit sans le support d'un substrat, secondaire quand il est déposé sur la surface du substrat et finalement tertiaire, quand ce germe est déposé sur une *marche* du substrat (figure I.11)

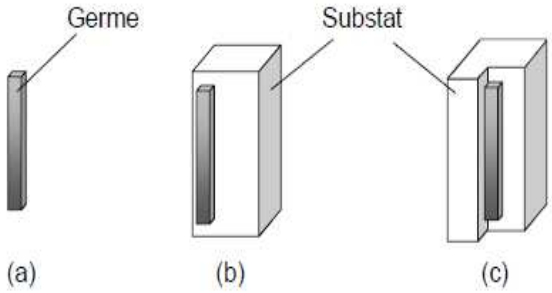


Figure I.11 : Types de germes cristallins [19]: **(a)** germe primaire, **(b)** germe secondaire, **(c)** germe tertiaire.

I.3.2.2. Croissance cristalline

La théorie de Lauritzen-Hoffman [15] décrit la croissance des cristaux à l'échelle microscopique. Celle-ci s'établit par les dépôts successifs de segments de chaînes sur le front de la croissance cristalline. Ce phénomène est régi par la vitesse, i, de dépôt des germes secondaires sur le front de croissance et par la vitesse, g, de complétion de la couche. En fonction de ces paramètres, il se dégage trois régimes de croissance :

- Régime I : La vitesse de complétion est beaucoup plus grande que la vitesse de dépôt des germes (g >> i). Le dépôt des germes tertiaires est prédominant et la croissance se réalise de façon ordonnée, en complétant une couche du front de cristallisation. Dans ce cas (figure I.12a), la vitesse de croissance des lamelles est proportionnelle à la vitesse de dépôt ; ce régime est présent aux températures élevées (faible surfusion).

- Régime II : La vitesse de complétion est alors comparable à la vitesse de dépôt des germes. Dans ce cas, il n'y a pas un type de germination prédominant ; ce régime est typique des températures de surfusion intermédiaires (figure I.12b).

- Régime III : A des faibles températures de cristallisation, la surfusion est très élevée. Par conséquent, la vitesse de dépôt est également très élevée (i >> g). La croissance se réalise par le dépôt de germes secondaires sur le front de croissance. La vitesse de croissance est à nouveau imposée par la vitesse de dépôt (figure I.12c).

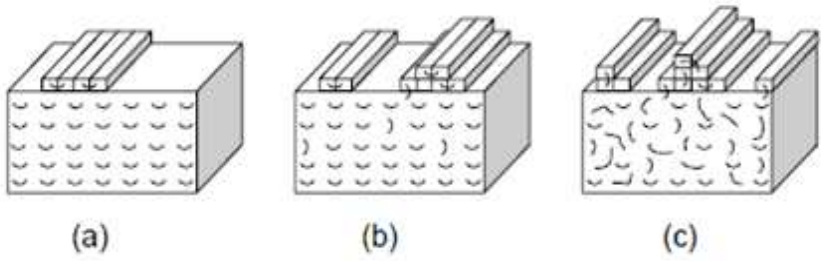


Figure I.12 : Régimes de croissance des lamelles cristallines [19]: **(a)** Régime I, **(b)** Régime II, **(c)** Régime III.

I.3.2.3. Cristallisation secondaire

Les modèles théoriques supposent qu'il n'y a aucune évolution du taux de cristallinité au cours du temps. Cependant, pour différentes raisons, la réalité peut être différente: épaississement des lamelles cristallines, cristallisation tardive des molécules de la phase amorphe intra-cristalline et réorganisation dans les zones déjà transformées (perfectionnement des cristallites). La cristallisation secondaire correspond à ces différents phénomènes ; elle peut être définie comme un processus se produisant sans germination, ni accroissement de la taille des sphérolites. Selon certains auteurs [21], elle apparaît en même temps ou après la cristallisation primaire, mais dans tous les cas, elle devient prédominante dans la partie finale de la transformation. En effet, la cristallisation secondaire fait appel à des phénomènes intra-sphérolitiques. Elle ne suit plus la loi d'Avrami (cristallisation primaire), mais obéit à une loi de type :

$$\alpha_t = b.\,\mathrm{Log}(t) \qquad (I.1)$$

α_t étant la fraction cristallisée à l'instant t et b une constante.

Ce phénomène de cristallisation secondaire permet d'expliquer la déviation du coefficient d'Avrami observée en fin de cristallisation primaire [22]. Ce processus de cristallisation est divisé en trois zones (figure I.13).

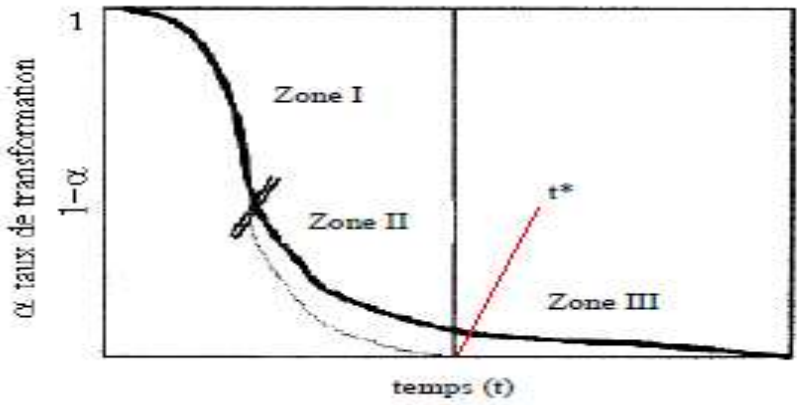


Figure I.13: Juxtaposition du résultat expérimental typique de cristallisation isotherme (ligne continue) et celui (ligne pointillée) issu de l'application de la loi d'Avrami [23].

Zone I : Début de la cristallisation se produisant à vitesse élevée ; la cristallisation secondaire est négligeable.

Zone II : La cristallisation commence à ralentir. Dans cette zone, la cristallisation secondaire n'est plus négligeable et les cristallisations, primaire et secondaire, se poursuivent simultanément.

Zone III : La cristallisation primaire est terminée et le taux de transformation donné par la loi d'Avrami vaut 1. Seule la cristallisation secondaire se poursuit (t > t*), t* étant le temps au bout duquel la cristallisation primaire est terminée [21,24].

Lors de la cristallisation, à haute température (faible surfusion) donc en régime de croissance I (figure I.12), la phase cristalline se caractérise par une complétion lente et ordonnée des lamelles. Il y a peu de molécules entre les lamelles, ce qui minimise la germination épitaxiale des branches à des angles faibles. Pour ce régime de croissance, la formation des structures macromoléculaires de forme polygonale est appelées axialites, est favorisée. L'ordre de ces structures est intermédiaire entre le monocristal et les sphérolites.
A des températures de cristallisation intermédiaires (en régime II de croissance), les lamelles sont connectées les unes aux autres par des chaînes moléculaires et sont empilées les unes sur les autres. La germination épitaxiale à des angles faibles est alors possible, ce qui favorise la création des sphérolites.

A des températures faibles (forte surfusion), c'est-à-dire en régime III de croissance, la complétion est dominée par la germination, ce qui empêche les chaînes moléculaires de se replier de façon régulière. Dans ce régime, la formation de sphérolites déformés est favorisée.
Lovinger et Gryte [20] ont, en 1976, expliqué la croissance sphérolitique dans un gradient thermique ; ils ont trouvé que lorsque la germination du polymère est en avant du front de solidification, la variation de la vitesse de croissance des lamelles (liée aux différences de températures induites par le gradient thermique) modifie le contour des sphérolites qui prennent alors une forme de comète. La micrographie en figure I.10 est prise par Lovinger et Gryte [20], par microscopie optique en lumière polarisée, après cristallisation dans un fort gradient thermique.

I.3.3. Théorie de la cinétique globale de cristallisation

Les modèles de la cinétique de cristallisation sont des équations mathématiques qui prédisent l'évolution de ce phénomène dans les deux conditions suivantes cristallisation isotherme et cristallisation non-isotherme. Les lois de la cristallisation proposées dans la littérature [25,26] sont issues des travaux d'Avrami et d'Evans. Leur approche est encore considérée comme l'une des plus importantes dans le domaine de la cristallisation ; elle s'appuie sur le fait que la cristallisation est amorcée à partir de l'activation de germes potentiels, puis les entités cristallines ainsi formées croissent en occupant un volume V

jusqu'à ce que le volume disponible V_T soit rempli. La fraction volumique transformée, α, est alors définie selon la relation I.2.

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_T} \qquad \text{(I.2)}$$

Le taux de cristallinité n'est jamais de 100%, compte tenu de la présence de phases amorphes entre les lamelles cristallines. Par contre, le taux de transformation tel que défini par Avrami [26,27] tend vers l'unité quand le polymère est totalement transformé. Dans leurs formulations initiales, les lois de la cristallisation globale reposent sur les hypothèses suivantes : la répartition des germes potentiels initiaux N_0 est uniforme, le volume total V_T est constant, la transformation du polymère est supposée iso-cinétique $\frac{G(T)}{q(T)} = C$, G étant la vitesse de croissance des entités, q la fréquence d'activation et C, une constante), les germes ne peuvent disparaître que par activation ou par absorption par une entité cristalline et enfin, la géométrie des entités est une forme connue (bâtonnets, disques ou sphères). Ainsi, le taux de transformation α, et le nombre de germes activés N_A varient en fonction du temps selon les relations I.3 et I.4.

$$\alpha(t) = 1 - \exp[\alpha'(t)] \qquad \text{(I.3)}$$

$$N_A(t) = N_0(1 - \exp[-\eta(t)]) \qquad \text{avec} \qquad \eta(t) = \int_0^t q(u)du \qquad \text{(I.4)}$$

α' est la fraction volumique étendue et N_0 le nombre initial de germes potentiels.

Dans le cas d'une croissance tridimensionnelle des entités (sphères), le paramètre α' a pour expression:

$$\alpha'(t) = \frac{1}{V_T}\frac{4\pi}{3}\int_0^t R^3(t,\tau)\frac{dN_A}{dt}(\tau)d\tau \qquad \text{(I.5)}$$

R est le rayon à l'instant t d'une entité cristalline apparue à l'instant τ.

En utilisant dans la relation I.3, l'expression de $N_A(t)$, l'équation I.5 devient:

$$\alpha'(t) = 8\pi N_0'\left[\frac{G}{q}\right]^3\left(\exp[-\eta(t)] - 1 - \eta(t) - \frac{\eta(t)^2}{2} + \frac{\eta(t)^3}{6}\right) \qquad \text{(I.6)}$$

N'_0 est la densité initiale des germes ($N_0' = N_0/V_T$). A partir de cette équation générale, il est possible de déterminer les expressions de α'(t) pour des conditions isothermes ou non-isothermes.

I.3.3.1. Cas d'une cristallisation isotherme

Dans ce cas, η(t) = qt et nous retrouvons la théorie d'Avrami sous sa forme simplifiée :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K.t^n) \quad \text{(I.7)}$$

Le coefficient n prend des valeurs entières dans les deux cas limites de la cristallisation : germination sporadique et germination instantanée (tableau I.1).

- Germination sporadique (N_0 grand, q faible) :

les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation et la transformation en consomme peu ? ($N(t) \approx N_0$ avec N, le nombre de germes activés). En réalisant un développement limité à l'ordre 4 de l'entité $\exp(-\eta(t))$, on établit l'expression I.8 pour $\alpha'(t)$:

$$\alpha'(t) \approx \frac{\pi}{3} N_0' \left(\frac{G}{q}\right)^3 \eta(t)^4 \quad \text{(I.8)}$$

- Germination instantanée (q élevée) :

$$\alpha'(t) \approx \frac{4\pi}{3} N_0' \left(\frac{G}{q}\right)^3 \eta(t)^3 \quad \text{(I.9)}$$

N'_0 est la densité initiale des germes potentiels et G, la vitesse de croissance des entités sphériques.

Tableau I.2 : Valeurs de l'exposant n et expressions du coefficient K (Avrami).

Dimension	Germination instantanée		Germination sporadique	
	n	K	n	K
Sphère	3	$4\pi N'_0 G^3/3$	4	$\pi N'_0 G^4/3$

I.3.3.2. Cas d'une cristallisation anisotherme

Ozawa a proposé une théorie [28] pour calculer le taux de cristallinité dans le cas d'une cristallisation à vitesse de refroidissement constante. L'hypothèse réside dans le fait que le rapport entre la vitesse de croissance G et la fréquence d'activation des germes est constante tout le long de la cristallisation. Cette théorie permet d'arriver à l'expression générale notée I.10.

$$\alpha(T,\dot{T}) = 1 - \exp\left[\frac{\chi(T)}{|\dot{T}|^m}\right] \quad \text{(I.10)}$$

$\dot{T}$ est la vitesse de refroidissement ($\dot{T} < 0$), $\chi(T)$ un paramètre dépendant de la température et m le coefficient d'Avrami.

Le formalisme d'Ozawa est bien adapté à la description de la cristallisation dans des procédés non-isothermes comme le rotomoulage.

Certains auteurs [27] utilisent la loi d'Avrami modifiée pour analyser la cristallisation non-isothermes, en la considérant sous une autre forme :

$$1 - \alpha(t) = \exp(-Z_t t^n) \quad \text{(I.11)}$$

$$\log[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \log t + \log Z_t \quad \text{(I.12)}$$

L'exposant n d'Avrami et Z_t dépendront ainsi du type de germination et de la dimension de croissance. Jeziorny [27] a apporté dans ce sens, des corrections à l'équation Avrami :

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{|\dot{T}|} \quad \text{(I.13)}$$

A contrario, Mo et al. ont proposé une équation cinétique différente, en combinant les équations d'Avrami et d'Ozawa [29].

$$\log Z_t + n \log t = \log \chi(T) - m \log|\dot{T}| \quad \text{(I.14)}$$

$$\log \phi = \log F(T) - b \log t \quad \text{(I.15)}$$

avec $F(T) = [\chi(T)/Z_t]^{1/m}$ et $b = n/m$,

D'autres auteurs utilisent la loi de Nakamura [30,31] issue également d'autres travaux d'Avrami [26, 27], principalement pour modéliser la cristallisation en injection [32, 33]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t K(T)ds\right]^n \quad \text{(I.16)}$$

Il est aisé de montrer, dans le cas de la cristallisation iso-cinétique, que la loi de Nakamura est équivalente à celle proposée par Ozawa:

$$K(T) = -\frac{d\chi[T]^{1/n}}{dT} \quad \text{I.17)}$$

Ces deux lois permettent de décrire l'évolution du taux de transformation, α, en fonction de la température, du temps ou de la vitesse de refroidissement. Elles reposent sur la détermination des paramètres K(T) ou χ(T) à partir de données expérimentales. En fait, ces deux lois diffèrent d'un point de vue pratique, car le paramètre K(T) pour la loi de Nakamura, est déterminé à partir de cristallisations isothermes contrairement au paramètre χ(T), déterminé à partir de cristallisations non-isothermes. Plusieurs solutions ont été proposées pour donner une expression mathématique aux deux paramètres en question. Pour celui d'Ozawa, Duffo et al. [34] ont proposé d'utiliser un polynôme d'ordre 4 pour approximer l'entité ln [χ(T)] :

$$\ln[\chi(T)] = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad \text{(I.18)}$$

- Cas de la germination instantanée

$$\chi(T) = \frac{4\pi}{3} N_0'(T) \left[\int_T^{T_0^F} G(\Gamma) d\Gamma\right]^3 \quad (I.19)$$

Le calcul théorique de $\chi(T)$ nécessite la connaissance des expressions de la vitesse de croissance G, de la vitesse de germination N_0^A ou de la densité initiale des germes potentiels $\dot{N}_A$ en fonction de la température.

- Cas de la germination sporadique

$$\chi(T) = \frac{\pi}{3} \frac{\dot{N}_A(T)}{G(T)} \left[\int_T^{T_F^0} G(\Gamma) d\Gamma\right]^4 \quad (I.20)$$

$\dot{N}_A$ étant la vitesse de germination et G, la vitesse de croissance des entités.

I.3.3.3. Expression de la vitesse de croissance, G (T)

La théorie de Hoffmann et al. [35,36] montre la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température:

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_F^0 - T)}\right) \quad \text{avec } T_\infty = T_g - 30 \quad (I.21)$$

Le terme en exponentiel dans l'expression I.21 correspond au terme de transport: G_0 est un facteur pré-exponentiel, U^* est l'énergie d'activation pour le transport des chaînes vers les sites de cristallisation et Tg, la température de transition vitreuse. L'équation I.22 rend compte de la germination cristalline: K_g est un paramètre caractéristique du mécanisme de dépôt interfacial :

$$K_g = \frac{Y.b.\sigma.\sigma_e.T_F^\circ}{k.\Delta H_F^\circ} \quad (I.22)$$

Y étant une constante caractéristique du régime de croissance, ΔH°_F est l'enthalpie de fusion d'un cristal, k la constante de Boltzmann, b l'épaisseur du segment macromoléculaire déposé, σ et σ_e, les énergies de surface latérale et d'extrémité.

I.3.3.4. Expression de la vitesse de germination et de la densité initiale des germes

La thermo-dépendance de la densité initiale des germes et de la vitesse de germination en fonction des caractéristiques des matériaux est très complexe. Comme la germination est majoritairement hétérogène, à partir d'un substrat, la densité initiale des germes dépend fortement des impuretés présentes dans le polymère (résidus de catalyse, agents de germination, etc.), de la nature des polymères dans le cas de mélanges et de l'histoire

thermomécanique (paramètre internes et externes). Alors que la vitesse de croissance dépend essentiellement de la nature du polymère.

En première approximation, certains auteurs stipulent que le nombre initial de germes varie linéairement en fonction de la température [37]. Néanmoins, d'autres auteurs décrivent les variations de N_0 et $\dot{N}_A$ en fonction de la température de cristallisation, par des lois exponentielles [38, 39,40].

$$\ln\left(\dot{N}_A(T)\right) = aT + b \qquad \text{(I.23)}$$

$$\ln(N_0(T)) = bT + c \qquad \text{(I.24)}$$

Ces lois, parmi tant d'autres dans la littérature, sont considérées, comme des ajustements de résultats expérimentaux obtenus dans une certaine gamme de températures, généralement élevées, où l'on peut réaliser des cristallisations isothermes dans de bonnes conditions.

I.3.3.5. Détermination expérimentale de la cinétique globale de cristallisation

Tenant compte du formalisme d'Ozawa, les valeurs de $\chi(T)$ sont obtenues expérimentalement par calorimétrie et ajustées, en général, par un polynôme de degré 4 [37, 41].

$$\ln[\chi(T)] = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \qquad \text{(I.25)}$$

A, B, C, D et E sont des constantes.

La figure I.14 illustre les points expérimentaux obtenus dans le cas du PA12 en considérant l'entité ln $\chi(T)$ = f(T), par un calorimètre DSC, à partir de cristallisations anisothermes.

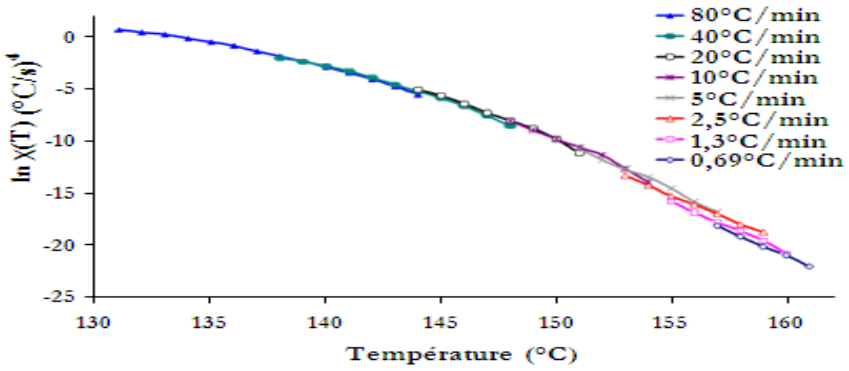


Figure I.14 : Evolution de ln $\chi(T)$ avec la température pour le PA12 [15].

En utilisant le formalisme d'Ozawa, Duffo [37] a proposé une démarche afin d'étendre la gamme des températures, par des expériences basées sur une germination instantanée. La

densité volumique des germes initiaux, N'_0, est calculée [42] à partir de l'équation I.25 puis une valeur est extrapolée linéairement à une température proche des conditions du procédé expérimental, à partir des points expérimentaux de ln $\chi(T)$ en fonction de la température, puis de l'équation I.21 exprimant la vitesse de croissance (figure I.15).

Une valeur de N'_0 est déterminée pour une température opératoire cohérente, puis des valeurs théoriques de l'entité $\chi(T)_{th}$ sont recalculées à partir des équations I.19 et I.21. Les coefficients dans l'expression de ln $\chi(T)$ selon l'équation I.25, sont obtenus en opérant une régression polynomiale à partir des points théoriques de ln $\chi(T)_{th}$ aux faibles températures et à partir des points expérimentaux de ln $\chi(T)_{exp}$ aux hautes températures.

$$N_0'(T) = \frac{\chi(T)_{exp}}{\frac{4\pi}{3}\left[\int_T^{T_F^0} G(\Gamma)d\Gamma\right]^3} \qquad (I.26)$$

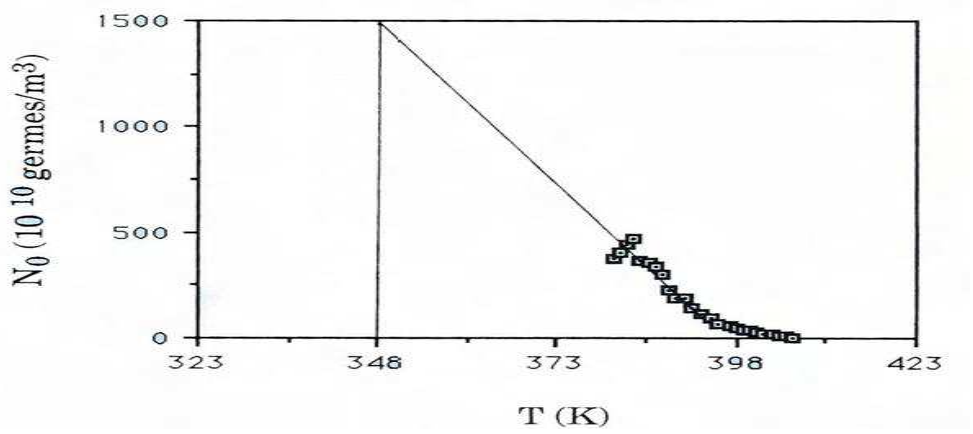


Figure I.15 : Evolution du nombre de germes en fonction de la température [42].

I.4. DEGRADATION DES POLYMERES

La dégradation est le processus de détérioration de la structure des polymères qui induisent des changements de leurs propriétés physicochimiques. Ce processus est dû aux réactions chimiques, responsable de la rupture des liaisons sur les macromolécules [43].

Les réactions des chaînes principales linéaires et ramifiées des polymères des zones amorphes et réticulées conduisent à la création de nouvelles parties fonctionnelles.

La dégradation du polymère implique les changements du poids moléculaire par la fragmentation de la chaîne principale, la séparation des molécules à faibles poids moléculaires, cycliques, ramifiés et réticulés.

Les structures inhomogènes des polymères résultant des impuretés non-polymères (comme les résidus de la polymérisation catalytique, transformation des produits et des additifs), les charges ou les colorants affectent la résistance à la dégradation.

Pendant la production, le stockage, le traitement et l'application à l'intérieur ou à l'extérieur, les polymères sont exposés à des facteurs physiques (la chaleur, rayonnement), chimiques (l'oxygène et ses formes actives, polluants atmosphériques) ou biologiques (les micro-organismes, l'environnement physiologique) [44]. La dégradation se reflète dans les changements des propriétés spécifiques du polymère tels les que les caractéristiques physiques, mécaniques ou optiques et l'apparition de la fissuration ou de la décoloration [20].

La cause principale de dégradation reconnue depuis longtemps est l'oxygène, qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions ou au contraire des ramifications parasites [46]. Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la déformation à la rupture [23].

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO.

L'oxydabilité des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la quantité, de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [24].

La dégradation thermo-oxydante des polymères est largement dominée par des coupures de chaînes et la formation de groupes polaires tels que les: cétones, aldéhydes, alcools et acides. Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges. L'oxydation a pour effet d'introduire des dipôles électriques dans les macromolécules provoquant ainsi une augmentation du facteur de pertes diélectriques et une diminution de la rigidité diélectrique du matériau polymère.

D'autres conséquences peuvent être induites lors du processus d'oxydation des polymères, nous pouvons citer l'apparition de bandes d'absorption diélectriques (augmentation de pertes) et l'abaissement du seuil de température au-delà duquel la dégradation démarre [45].

La cinétique d'oxydation est fréquemment caractérisée par la présence d'un temps d'induction pendant lequel les propriétés évoluent peu. Ce temps d'induction augmente avec les performances du système d'antioxydant [25]. La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physico-chimiques tels que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

(IRTF), qui permet d'identifier les produits de décomposition [26]. La stabilité à l'oxydation des matériaux polymères est évaluée par le temps d'induction de l'oxydation. L'énergie d'activation liée à l'oxydation thermique varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le matériau [27].

I.4.1. Vieillissement thermo-oxydatif

Les matériaux polymères sont utilisés dans notre milieu naturel ou atmosphérique, ils sont donc en contact avec l'oxygène et leur durée de vie est limitée par leur dégradation. Leur caractère organique et la nature des agressions qu'ils subissent, thermiques, photo ou radiochimiques, causés par un certain nombre de facteurs environnementaux, par exemple : température, humidité, impuretés, charge, irradiation, micro-organismes, produits chimiques et l'air, font par ailleurs qu'ils sont le siège de processus radicalaires. Or, les radicaux libres ont la propriété de réagir très rapidement avec l'oxygène, d'où l'importance des processus d'oxydation dans le vieillissement.

La dégradation est un processus irréversible dans la majorité des applications polymères qui mène généralement à un changement dans la structure chimique et physique du polymère, ce qui a pour résultat la perte de beaucoup de propriétés utiles, telles que le poids moléculaire, résistance mécanique et la couleur.

On distingue différents types de dégradations ou de vieillissements résultant des conditions auxquelles est confronté le polymère.

L'oxydation peut se produire dans chaque étape du cycle de vie d'un polymère, pendant la fabrication et le stockage, aussi bien que pendant la période de mise en œuvre et l'utilisation finale de la pièce ; ce qui a pour effet un affaiblissement des propriétés mécaniques.

Le mécanisme responsable de cette dégradation dépend de l'environnement dans lequel le polymère est employé.

Une caractéristique du procédé de moulage par rotation est le chauffage du polymère à l'intérieur d'un moule tournant en présence d'air pendant relativement long temps, ce qui favorise les réactions chimiques d'oxydation, en particulier sur la surface intérieure de la pièce où le polymère fondu entre en contact directement avec l'oxygène

La plupart des auteurs conviennent que la dégradation thermo-oxydative des polymères commence par l'attaque de l'oxygène sur l'éthylène voisin de l'azote du groupement amine. Les publications liées à la dégradation de ces polymères à l'état fondu sont

rares. De plus, il n'y a aucun mécanisme admis pour expliquer le comportement des différents types de polyamides lors de la dégradation.

Hoffman a fait le premier rapport sur la dégradation oxydante des polymères en 1861. Il a constaté que la détérioration du caoutchouc implique l'absorption de l'oxygène. Dès lors, l'oxydation des polymères a été le sujet d'études étendues [33].

Pour traiter l'oxydation de matériaux organiques, la plupart des chercheurs ont basé leur analyse sur le schéma cinétique simplifié suivant, dérivé des travaux de Bolland il y a environ soixante ans [34], le mécanisme correspondant est représenté comme suit ;

- Initiation:

Polymer $\longrightarrow$ P•

- Propagation:

P• + O_2 $\longrightarrow$ POO•

POO• + PH $\longrightarrow$ POOH + P•

POOH $\longrightarrow$ PO• + •OH

POOH + POOH $\longrightarrow$ PO• + POO• + H_2O

PH + •OH $\longrightarrow$ P• + H_2O

PH + PO• $\longrightarrow$ P• + POH

- Terminaison:

P• + P• $\longrightarrow$ produit inerte

P• + POO• $\longrightarrow$ produit inerte

POO• + POO• $\longrightarrow$ produit inerte + O_2

L'oxygène réagit avec les atomes hydrogènes des carbones tertiaires C—H. La vitesse de la réaction est directement liée à la nature de l'hydrogène arraché (vitesse radical primaire < vitesse radical secondaire < vitesse radical tertiaire) [35,36]. Le tableau I.3 illustre bien la sensibilité des hydrogènes qui est liée directement à l'énergie de dissociation de la liaison C─H [37].

Tableau I.3 : Tableau des énergies de liaison des groupements C-H.

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

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

Comme son nom l'indique, c'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Le phénomène d'oxydation va dépendre fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transition vitreuse [46].

La réaction de propagation est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale d'oxydation sauf si l'oxygène fait défaut. Il s'agit d'un arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère [18].

La réaction de propagation fait intervenir deux actes :

L'addition de l'oxygène sur le radical : réaction très rapide, généralement plus rapide que n'importe quelle autre réaction susceptible de rentrer en compétition avec elle. Le radical résultant est un peroxyde.

L'arrachement d'un hydrogène au substrat conduisant a un hydroperoxyde (POOH). Cette réaction est plus ou moins rapide selon que les hydrogènes sont plus ou moins arrachables.

La propagation s'arrête lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives (terminaison). L'acte de propagation est d'autant plus court que la probabilité relative de cette dernière réaction est élevée.

La réaction en chaine conduit donc a deux types de produits : les hydroperoxydes POOH, et les produits de la réaction de terminaison [45].

Les réactions d'oxydation peuvent donc former des espèces réputées instables comme les peroxydes POOP et surtout les hydroperoxydes POOH [38].

Les hydroperoxydes en présence d'énergie photonique sont en effet capables de former des radicaux hydroxyles, ces radicaux peuvent par la suite réamorcer des réactions en chaîne qui entretiennent la cinétique de photo-oxydation [18].

I.4.2. L'auto-oxydation

La définition de l'auto-oxydation est l'oxydation auto-amorcée par l'oxygène moléculaire, le mot est généralement employé pour décrire la réaction de l'oxygène avec les matériaux organiques par un processus radicalaire.

A température ambiante, l'oxydation des polymères est habituellement lente, ainsi ces derniers restent physiquement et chimiquement intacts pour une période relativement longue.

L'auto-oxydation est souvent initiée thermiquement, photo chimiquement ou mécaniquement. En présence d'impuretés, ou quand le polymère contient un degré élevé de groupements fonctionnels ou insaturés, le taux d'oxydation augmente nettement.

Ainsi, la structure du polymère et la teneur en impuretés sont des facteurs importants qui déterminent la susceptibilité du polymère à subir une oxydation.

Les défauts structuraux et les impuretés ne peuvent pas être exclus d'un échantillon de polymère. Durant la mise en œuvre (fusion, extrusion, injection ou rotomoulage) les radicaux peroxy peuvent se former par réaction avec l'oxygène moléculaire dans des conditions de températures élevées et de contraintes mécaniques.

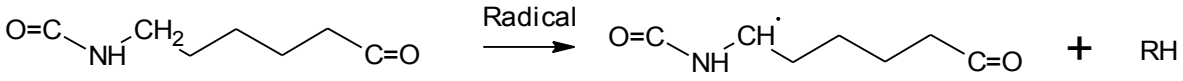
Quand un polymère est exposé à l'oxygène il passe d'abord par une période d'induction où le taux de formation d'hydroperoxydes ne semble pas augmenter, jusqu'à atteindre une certaine concentration qui va amorcer une dégradation accélérée du polymère. Les processus responsables de la production des hydroperoxydes pendant la période d'induction ne sont pas encore entièrement définis [34].

I.4.2.1. L'initiation

La réaction par laquelle le radical alkyl primaire P• est produit n'a pas été entièrement déterminé. L'interaction directe du polymère avec l'oxygène moléculaire n'est pas favorisée et ceci est dû à des considérations thermodynamiques et cinétiques.

Au cours de la polymérisation, des catalyseurs tels que les métaux de transition, les radicaux initiateurs, les impuretés dans les monomères ainsi que d'infimes quantités d'oxygène réagissent et forment les radicaux peroxy POO• qui arrachent l'hydrogène labile du polymère pour former un radical d'alkyle et un hydroperoxyde.

L'oxydation thermique de polyamide se produit principalement par la scission homolytique des liens carbone-hydrogène (C-H) des groupements méthylène voisins de l'azote du groupement amide (–CONH–CH_2–) [39] comme le montre la réaction suivante :



Les hydroperoxydes produits pendant la décomposent une fois le polymère chauffé ou irradié engendrant des radicaux libres qui peuvent initier l'auto-oxydation.

Quand la concentration augmente pendant l'oxydation, la décomposition des hydroperoxydes devient l'étape de lancement prédominante dans les réactions de propagation [34].

La décomposition peut procéder par voie unimoléculaire ou bimoléculaire selon la concentration des hydroperoxydes et la température de la réaction.

L'examen de la littérature montre qu'en vieillissement thermo-oxydant, deux types de mécanismes d'amorçage sont possibles :

- Amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de structure. Il s'agit principalement d'impuretés liées à la synthèse du polymère, comme des restes de catalyseurs.
- Amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère hydroperoxydes [40]. Cette décomposition est la source principale d'amorçage de la thermo-oxydation en rotomoulage. Dans le cas ou les hydroperoxydes sont stables, ils s'accumulent dans l'échantillon.

A partir d'un certain seuil de concentration, ils peuvent cependant se décomposer mutuellement à partir de [POOH]=1,5 à 2 mol/kg.

Cette réaction réinjecte deux radicaux dans la chaîne d'oxydation, il y'a donc accélération du processus de consommation d'oxygène. La cinétique présente alors une période d'induction.

Cette décomposition peut se faire de deux manières différentes [45]:

I.4.2.1.1. Décomposition unimoléculaire

Dans le cas d'un amorçage unimoléculaire trois cas coexistent [5] :

- Coupure de la liaison PO-OH (Ed = 140-150 $kJ.mol^{-1}$)
- Coupure de la liaison POO-H (Ed = 464 $kJ.mol^{-1}$)
- Coupure de la liaison P-OOH (Ed = 292 $kJ.mol^{-1}$).

On voit bien que la coupure de la liaison PO-OH ayant la plus faible énergie de liaison est majoritaire par rapport aux deux autres.

On obtient donc les réactions suivantes :

$POOH \longrightarrow PO\bullet + OH\bullet$

$OH\bullet + PH \longrightarrow H_2O + P\bullet$

$PO\bullet + PH \longrightarrow POH + P\bullet$

$PO\bullet \longrightarrow P{=}O + P\bullet$

Les réactions des radicaux PO• et OH• sont tellement rapides qu'elles n'interviennent pas dans la cinétique.

On peut considérer que la décomposition des POOH conduit directement à des radicaux P• [18].

I.4.2.1.2. Décomposition biomoléculaire

On obtient donc les réactions suivantes [5] :

$2\ POOH \longrightarrow PO\bullet + POO\bullet + H2O$

$PO\bullet + PH \longrightarrow P\text{-}OH + P\bullet$

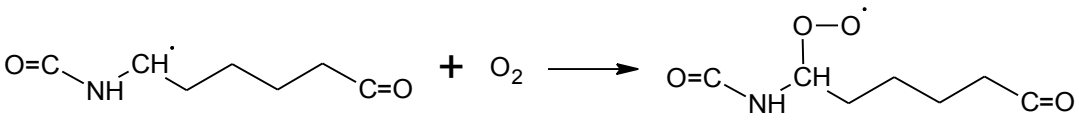
$PO\bullet \longrightarrow P{=}O + P\bullet$

La décomposition homolytique ou unimoléculaire des hydroperoxydes a une énergie d'activation plus élevée que la décomposition bimoléculaire et est favorisée à températures élevées quand la décomposition peut se produire avant que deux groupements hydroperoxyde aient l'occasion d'agir l'un sur l'autre. Cependant, la décomposition bimoléculaire est favorisée lorsqu'il y'a accumulation des hydroperoxydes.

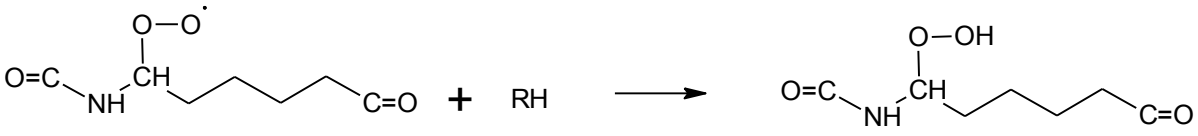
La concentration en hydroperoxyde passera par un maximum quand le taux de leur décomposition égalera le taux de leur formation [41].

I.4.2.2. La propagation

Les radicaux alkyles produits durant l'étape d'initiation réagissent presque immédiatement avec l'oxygène moléculaire afin de former des radicaux peroxy.



Cette réaction a peu ou pas d'énergie d'activation et est presque indépendante de la température. Cependant, la réaction dépend de la pression de l'oxygène et de la structure des radicaux. Le radical peroxy produit peut arracher un atome d'hydrogène du polymère ayant pour résultat un hydroperoxyde et un nouveau macro-radical, qui peuvent commencer un autre cycle de propagation.



Cet arrachement peut être intramoléculaire par abstraction d'un atome d'hydrogène de la même chaîne de polymère ou intermoléculaire par abstraction d'une molécule adjacente ayant pour résultat un hydroperoxyde et un nouveau macro-radical qui peuvent commencer un autre cycle de propagation [33].

Puisque la production des hydroperoxydes a une énergie d'activation élevée, une augmentation de la température augmentera le taux de la réaction d'oxydation. Le rendement en hydroperoxydes a comme conséquence une augmentation du nombre des cycles de propagation.

I.4.2.3. La terminaison

Les réactions de terminaison sont bimoléculaires. En effet, l'arrêt du cycle de propagation se produit quand deux radicaux se recombinent pour donner des produits inactifs.

- Quand la pression de l'oxygène est haute, les réactions finales se produisent presque exclusivement par la recombinaison des radicaux peroxy, Ceci procède habituellement par l'intermédiaire d'une intermédiaire de tetroxide selon le mécanisme de Russel [33].

- Si la pression de l'oxygène est basse, la concentration en oxygène est limitée à sa diffusion, alors les radicaux peroxy se terminent également avec les radiaux allyliques formant les réticulations [33].
- Si l'oxygène est absent, alors la réaction dominante est celle mettant en jeu la recombinaison de deux radicaux allyliques
- Enfin si la concentration en oxygène est intermédiaire alors on aura contribution des trois réactions à la fois [33].

En présence de suffisamment d'air, qui est normalement le cas de la dégradation à long terme des polymères, seule la réaction de deux radicaux peroxy doit être considérée. La réaction dépend du type du radical peroxy présent.

Pour les radicaux peroxy secondaires comme ceux formé dans le PE, le PA6 et le PBT, la réaction se fait selon le mécanisme de Russel, ayant pour produit un alcool et une cétone comme suit [42] :

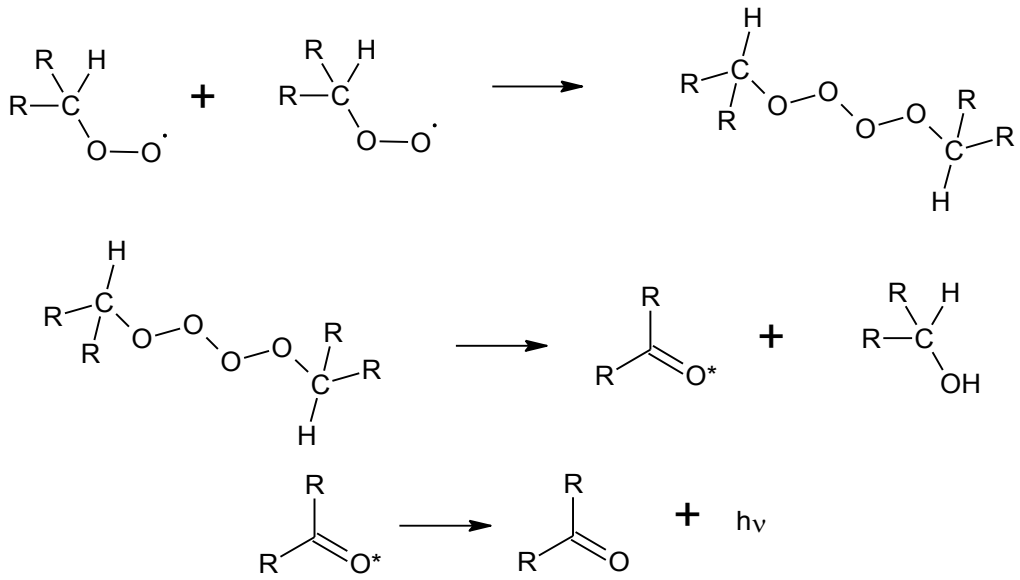


Figure I.16 : Le mécanisme de Russell pour la terminaison.

I.4.3. Application aux polyamides aliphatiques

Pour les polyamides aliphatiques, la liaison C-H des groupements méthylène voisins de l'azote sont les liens les plus faibles, donc la plupart des réactions d'oxydation procèdent sur ces carbones.

Les hydroperoxydes obtenus par oxydation peuvent se décomposer, ce qui mène à des radicaux alcoxy qui peuvent soustraire un atome d'hydrogène et donner des alcools instables, ces derniers se décomposent en amides primaires et aldéhydes par β- scission.

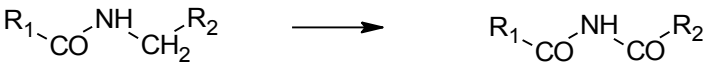
Ces réactions ont comme conséquence une diminution du poids moléculaire et une réduction des propriétés mécaniques.

Pour le PA6, le radical alcoxy N-alkyl amide produit un composé hydroxyle instable, qui se décompose en aldéhydes et amides primaires. Les aldéhydes formés peuvent subir une oxydation et donner de l'acide carboxylique.

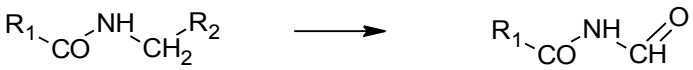
La terminaison se fait par une réaction bimoléculaire de deux radicaux peroxydes menant aux imides et les hydroperoxydes [29].

Les études initiales sur l'oxydation des PA ont été créditées à Sharkley et Mochel, Levantovskaya, serrure et Sagar. Ces investigations ont montré qu'il y avait trois principales réactions :

(i) Formation de N-acylamides (imides):



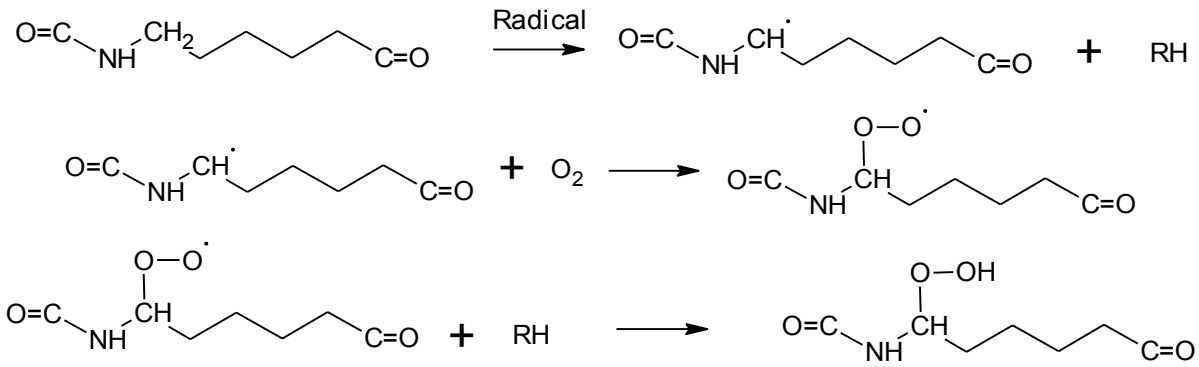
(ii) Formation de N-formamides (formimides) comme résultat de rupture C1-C2:



(iii) dé-alkylation rapportant des composés carbonyliques [34]:



Afin de proposer un mécanisme décrivant le plus fidèlement possible la dégradation du polyamide 6, on a procédé a un suivi méticuleux du mécanisme de dégradation généralisé décrit précédemment, et qui permet d'aboutir aux trois principaux produits cités ci-dessus.



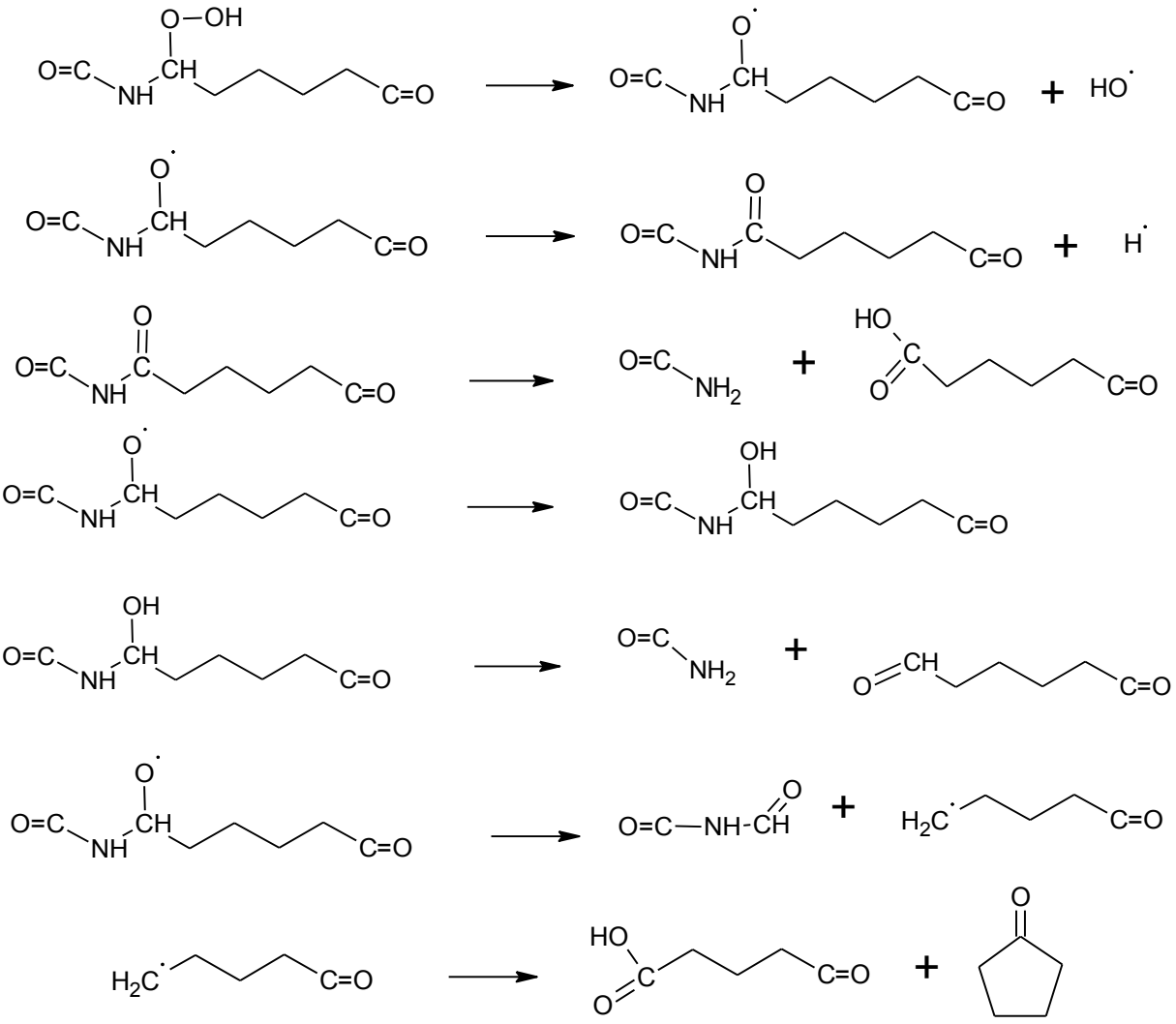


Figure I.17: Mécanisme de dégradation thermo-oxydative du polyamide 6 [33, 41,42].

I.5. MODELISATION DE LA DEGRADATION THERMO-OXYDATIVE EN CONDITIONS ISOTHERMES

La détermination des paramètres cinétiques, et principalement de l'énergie d'activation de la dégradation thermique s'appuie sur différents modèles [47,48]. Tenant compte de la nature complexe de la dégradation des polymères, les réactions sont généralement caractérisées par un taux de transformation α. En supposant que la vitesse de dégradation, dα/dt est une fonction, *f*, de l'avancement α, cette formulation s'écrit :

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \qquad \text{(I.27)}$$

Où α = ([C_0]-[C])/[C_0] le taux de transformation ; [C_0] est la concentration initiale, [C] est la concentrant à l'instant t et k est la constante de vitesse, à une température donnée, elle suit la loi d'Arrhenius.

Arrhenius [49] a proposé une loi dans laquelle, il met en évidence l'influence de la température sur la constante de vitesse ; elle est sous forme exponentielle :

$$k(\mathrm{T}) = \mathrm{A}\exp(-\mathrm{Ea}\ )/\mathrm{RT} \qquad \text{(I.28)}$$

Dont A est le facteur pré-exponentiel qui tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques dans le matériau [50], E_a représente l'énergie d'activation apparente, T est la température et R est la constante des gaz parfait.

La combinaison des deux équations précédentes donne l'équation suivante [49] :

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{dt} = \mathrm{A}[\exp\ ((-\mathrm{Ea}\ )/\mathrm{RT})]\ f(\alpha) \qquad \text{(I.29)}$$

La forme différentielle de l'équation (III.3) devient :

$$\mathrm{d}\alpha/f(\alpha)\ = \mathrm{A}[\exp\ ((-\mathrm{Ea}\ )/\mathrm{RT})]\ dt \qquad \text{(I.30)}$$

Où la forme intégrée du rapport du taux de dissociation sur la fonction de l'avancement peut s'écrire :

$$g(\alpha) = \int (\mathrm{d}\alpha/(f(\alpha)) = \int k(\mathrm{T})\ \mathrm{dt} \qquad \text{(I.31)}$$

Chapitre II :

MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

II.1 MATERIAUX

Les trois polyamides (PA6, PA11 et PA12) ont été fournis par les groupes *Total* et *Rhodia* par l'intermédiaire du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (France). Ces matériaux se présentent sous forme de poudre blanche stabilisée thermiquement. Pour passer de la poudre à la pièce finale, il conviendra de les chauffer à une température supérieure à leur point de fusion.

Les caractérisations expérimentales des polyamides étudiés nécessitent un soin particulier quant à la préparation des échantillons. En effet, pour espérer obtenir des résultats satisfaisants, il est préférable de travailler sur des films minces, de quelques nanomètres à quelques microns. Dans notre cas, les échantillons se présentent sous forme de poudre blanche et de films microtomés de 60 micromètres.

II.1.1 Elaboration des films

Etant donné la sensibilité du polymère à l'humidité, les granulés de PA6 sont étuvés pendant 4h à 80°C. Ils sont alors placés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

Afin d'élaborer des films, on a logiquement besoin de faire fondre la poudre de polyamide 6 et pour éviter que le polymère ne colle au support, ce dernier doit être en téflon ou recouvert d'une couche de téflon. En effet, le téflon permet d'avoir une surface non adhésive et permet d'avoir une température de fusion très supérieure à celle du polyamide.

Le tout est ensuite mis dans un four à des températures bien déterminées. L'ajout de poids permet d'avoir des films de faible épaisseur. Diverses méthodes ont été ainsi testées pour l'élaboration de ces films, après moult essais :

- ***Amélioration de l'état de surface des supports en téflon***

Afin d'obtenir des films de PA6 exempt de défauts et ayant un bon état de surface, on procède au polissage des bouchons en téflon en utilisant des appareils Mecapol qui assurent un polissage parfait à l'aide de disques en pâte diamantée, ainsi que le polissage de finition qui permet de lustrer les surfaces.

- ***Premier dispositif***

Nous avons utilisé un premier dispositif (annexe 1)

L'inconvénient de cette technique est que le bouchon en téflon du haut glisse lors de la fusion du polyamide sous l'effet du poids du cylindre en acier et tombe entrainant avec lui une partie du polymère fondu, ce qui détruit l'état de surface du film.

- ***Deuxième dispositif***

Fait en acier et qui a été poli également (annexe 1)

L'inconvénient de cette technique est que le chauffage du cylindre en acier se fait de manière progressive ; il pourrait exister un gradient de température entre la surface externe du dispositif et la surface interne. Lorsque le thermocouple du four indique une température de 220°C, on fait sortir le dispositif.

Le polymère étant placé à l'intérieur du dispositif et vu le gradient de température, il reste toujours sous forme de poudre.

Afin de déterminer le temps au bout duquel le centre du dispositif arrive à la température du four, nous avons perforé le centre du cylindre où nous avons placé la sonde d'un thermocouple de type K. Nous avons mis le tout dans le four et on a procédé au chauffage.

Nous avons remarqué que le centre du cylindre atteint la température du four au bout de 40 minutes, mais que l'évolution de la température ne se fait pas de façon linéaire, ce qui ne nous permet pas d'effectuer le suivi du vieillissement.

- ***Troisième dispositif***

Afin d'éviter le problème du chauffage progressif de l'acier, Nous avons utilisé le troisième dispositif (annexe 1)

De même que pour l'acier, le téflon met du temps pour se chauffer et donc le polymère reste sous forme de poudre, même après que le four ait atteint la température voulue.

- ***Quatrième dispositif***

Afin de remédier au problème de chauffage des supports, nous avons utilisé des plaques en verre recouvertes de papier en aluminium (annexe 1) pour que le film de polymère ne s'y colle pas.

Nous avons mis le polymère en poudre entre les plaques en verre recouvertes puis nous avons enroulé le tout dans du papier en aluminium et mis sur un support.

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que le dispositif ne contient pas d'éléments exerçant une pression, donc les films obtenus contiennent une quantité non négligeable de bulles d'air qui peuvent affecter les analyses faites par spectroscopie infrarouge.

- ***Utilisation de presses de vulcanisation***

Pour étudier l'effet du vieillissement thermo-oxydatif sur le PA6, nous avons procédé à l'élaboration de 20 films. Nous avons procédé selon l'organigramme présenté sur la figure II

.1.

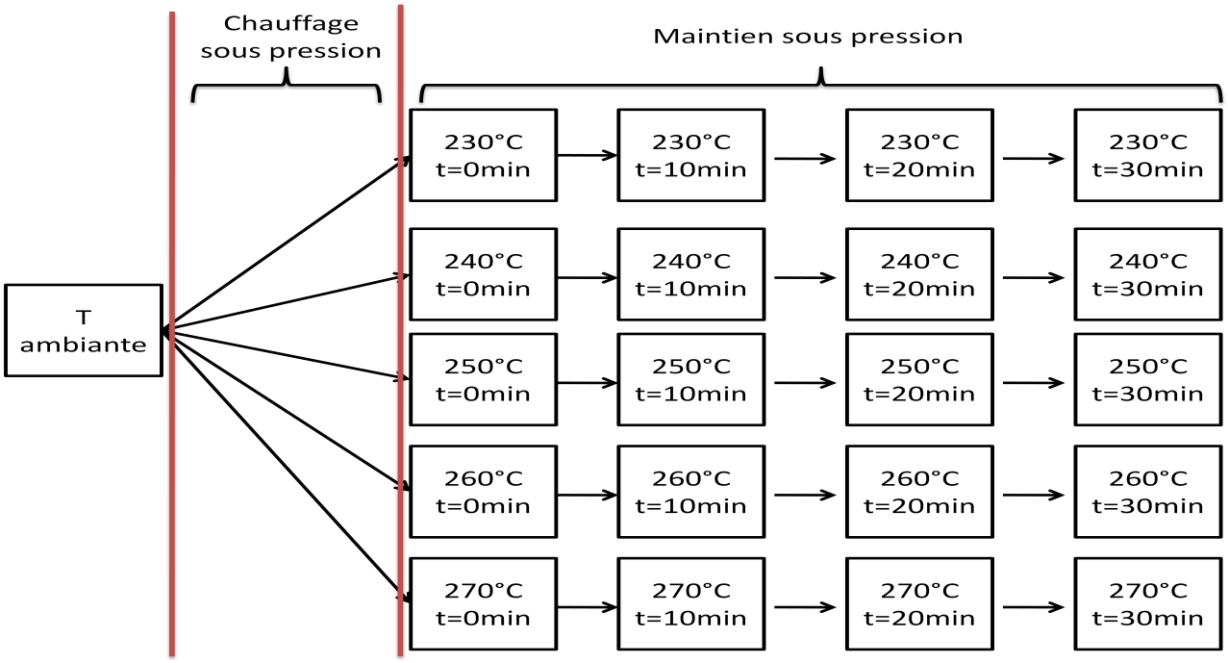


Figure II.1 : Démarche suivie pour la préparation des films.

Afin de reproduire aussi fidèlement que possible les conditions expérimentales du procédé du rotomoulage, nous avons suivi ces étapes :

- Chauffage de la poudre, sous pression de 10 bar, de la température ambiante jusqu'aux températures 230, 240, 250, 260 et 270°C.
- Maintien durant trente minutes à ces mêmes températures.
- Un échantillon est recueilli chaque dix minutes.

Pour cela, nous avons utilisé des machines de vulcanisation de marque GUMIX au niveau de l'ERMA Dar-El-Beida. Ces dernières sont munies de plateaux amovibles verticalement, chauffés par des résistances électriques.

- ***Utilisation de moules en acier***

Nous avons commencé par utiliser des moules en acier.

L'inconvénient de cette technique est que les moules en acier provoquait le dédoublement des films après refroidissement, ainsi que la présence d'une importante quantité de bulles d'air en dépit de la pression appliquée. De plus, malgré le polissage des moules nous avons remarqué que l'acier provoquait une coloration marron sur le polymère.

Enfin, dans certains cas le polymère restait sous forme de poudre, ce qui conforte l'hypothèse du gradient de température dans l'acier.

- ***Utilisation de téflon et d'aluminium***

Pour remédier aux problèmes causés par les moules en acier, nous avons utilisé à la place des feuilles de papier en aluminium recouvertes de rubans de téflon pour ses caractéristiques anti-adhésives.

L'inconvénient de cette technique est que le téflon, sous l'effet de la pression et de la chaleur s'infiltre au sein du polymère fondu et après refroidissement, on ne peut plus le dissocier du polymère.

- ***Utilisation d'aluminium***

A l'issue de tous ces essais, nous avons opté pour le papier en aluminium seul. Malgré l'obtention de films très fins comparativement aux autres dispositifs et exempts de bulles d'air, nous avons été confrontés à un problème majeur d'adhérence de l'aluminium sur le polymère.

Comme solution nous avons essayé sans succès de décoller l'aluminium du polymère, dans un premier temps. Par la suite, nous avons remarqué que le fait de le tremper dans l'eau permettait de le décoller sur le champ ou à défaut de le laisser quelques jours à l'air libre (sans le mouiller) pour parvenir à le décoller. Nous avons procédé de même pour le reste des échantillons.

II.2. METHODES DE CARACTERISATION

II.2.1. Analyse granulométrique

La granulométrie de la poudre est un paramètre essentiel dans la mise en œuvre des polymères. En rotomoulage, les grains doivent être assez fins pour des raisons pratiques : faciliter la fusion homogène de la totalité de la matière, éviter une forte rétention d'air dans la matière et enfin, éviter que les grains ne collent les uns aux autres, mis à part en surface, ce qui pourrait causer une fragilité de la pièce finie. Pour éviter de produire des pièces fragiles en rotomoulage, la taille moyenne des particules doit se situer entre 100 et 500 µm. La micronisation est la technique appropriée pour réduire la taille moyenne des graines.

L'étude de la granulométrie des polyamides PA6, PA11, PA12 a été réalisée au moyen d'un tamiseur.

II.2.2. Analyse viscosimétrique

La viscosité en solution diluée est une caractéristique des monomères linéaires. La viscosité η dépend de la masse, de la forme et des dimensions des molécules.

La dissolution d'un polymère dans un solvant augmente la viscosité de la solution. A partir de mesures de la viscosité de cette solution, pour différentes concentrations en polymère dissous, il est possible de calculer la viscosité relative : $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$ avec η la viscosité de solution, η_0 la viscosité de solvant pur et t_0 étant le temps de chute pour le solvant et t, le temps de chute pour la solution de concentration c.

On définit également la viscosité spécifique est représentée par la formule suivante :

$$\eta_{sp} = \left(\frac{\eta - \eta 0}{\eta 0}\right) = \left(\frac{t}{t0}\right) - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \qquad \text{(II.1)}$$

La viscosité intrinsèque notée [η] est par définition la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro. La viscosité intrinsèque a également la dimension de l'inverse d'une concentration :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) \qquad \text{(II.2)}$$

La masse molaire moyenne viscosimétrique notée M_v, valeur non absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température opératoire. La loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque [η] à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_V.

$$[\eta] = K \times (MV)^a \qquad \text{(II.3)}$$

Il s'agit d'une relation semi-empirique où les coefficients *K* et *a* varient avec la nature du couple solvant/polymère considéré et de la température de la solution.

Les essais de viscosimètre ont été réalisés à l'aide d'un viscosimètre d'Ubbelohde de marque Schott Instruments, Les mesures de viscosité ont été réalisées sur la poudre de polyamide à une température bien définie (23°C pour le PA6 et 30°C pour le PA11et le solvant) [53].

II.2.3. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau ; il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque Shimadzu 204S. Le dépouillement du spectre est effectué dans la zone 4000-400 cm^{-1} de nombre d'onde (60 scans, résolution $1cm^{-1}$).

II.2.4. Spectrophotométrie UV- visible

La spectrophotométrie UV permet de relever des informations sur la présence d'éventuels additifs et plus particulièrement, des antioxydants dans les polymères traités. A chaque longueur d'onde correspond, une espèce chimique spécifique. Dans notre étude, cette technique nous permettra de connaitre les types de stabilisants utilisés, malgré les systèmes antioxydants de plus en plus complexes, avec un mélange synergique de deux ou trois stabilisants. Cependant, il est difficile de quantifier par cette technique, la teneur du stabilisant utilisé. C'est pourquoi nous nous sommes orientés tout simplement, à identifier les fonctions chimiques des systèmes antioxydants utilisés.

Les spectres ultraviolets ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV de marque Shimadzu, modèle UV-2401 PC. Les spectres obtenus ont été enregistrés en mode absorbance avec une longueur d'onde s'étalant de 900 à 250 nm.

II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer le degré de cristallinité et de montrer l'orientation préférentielle des grains constituant la matière. Cette orientation dépend de la faculté de la matière à réfléchir la lumière.

Le principe de la diffractométrie RX est d'envoyer deux rayons parallèles, en phase sur le cristal. Ceux-ci vont être diffractés par les plans rencontrés. Si ces plans sont parallèles, ils vont diffracter en phase. C'est alors que l'on mesure leur angle de réfraction afin d'établir la distance entre les plans.

Grâce à la position des pics, les caractéristiques cristallographiques des polyamides étudiés peuvent être déduites en utilisant l'équation de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \times sin(\theta)} \qquad \text{(II.4)}$$

d représente la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde du rayon incident et θ l'angle d'incidence.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur un diffractomètre type X-RD-3003-TT-Seifert ($\lambda(Cu_{K\alpha})$ = 1,5418 Å).

Le spectre de diffraction est réalisé pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 45°, à une vitesse de balayage de 0,02°/sec [50].

II.2.6. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisations des matériaux ; la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une de ces techniques permettant de relever la température de transition vitreuse, T_g, la température de fusion, T_f, et la température de cristallisation, T_c, des matériaux semi-cristallins.

Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la quantité de chaleur, absorbée ou dégagée, par un matériau subissant un changement d'état physique initié par le chauffage ou le refroidissement de ce matériau. Le dispositif est muni d'un porte creuset contenant l'échantillon à analyser et une référence. Lorsqu'une différence de température se produit, une boucle de contrôle ajuste la puissance de chauffe de la référence de manière à réduire cette différence. Le flux de chaleur est alors enregistré puis représenté en fonction de la température, cela se traduit par l'apparition d'un thermogramme.

Les essais ont été réalisés sur un DSC 204 F1 Phoenix de Netzsch, en effectuant deux passages [15]: le premier est effectué afin de s'affranchir de l'histoire thermique des matériaux; le second permet la mesure des différentes transitions au sein des polyamides étudiés. Les vitesses de chauffage et de refroidissement en température sont fixées à 10°C/min, sous un débit de 20 ml/min d'azote. Les échantillons de PA6, PA11 et PA12 d'une masse de 5 mg sont placés dans un creuset en aluminium scellé par un couvercle embouti. Un creuset vide de même poids est utilisé comme référence. L'appareil est étalonné en température et en puissance avec un échantillon d'indium, de température et d'enthalpie de fusion connues : T_f = 156,6 °C et ΔH_f = 28,4 J/g.

Les conditions opératoires pour les échantillons sont :

- Montée en température de 20 à 250°C ;
- Maintien d'un palier isotherme à 250 °C pendant 5 minutes ;
- Refroidissement depuis la température de 250°C jusqu'à l'ambiante ;

II.2.7. Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour l'observation des morphologies lors de cristallisations isothermes du polyamide 12. Les granulés, préalablement étuvés pendant 4h à 80°C sous vide dynamique, sont chauffés jusqu'à 220°C avec une vitesse de 20°C/min suivie d'un maintien isotherme de 10 minutes sur une platine chauffante Mettler FP 80 central processor située dans la zone d'observation du microscope (Olympus BH 12), puis un refroidissement avec une vitesse de 10°C/min est appliqué jusqu'à la température d'étude. Le

microscope est couplé à un appareil photographique qui enregistre des photographies de l'échantillon à intervalles de temps réguliers.

II.2.8. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de la perte de masse en fonction de la température et (ou) du temps.

Elle mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain (fixation de gaz, oxydation). Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte.

La thermomicrobalance est la TG 209 F3 Tarsus utilisée pour les mesures thermogravimétriques relatives à la dégradation en mode isotherme. Elle possède une résolution de 0.1 µg. Elle fonctionne entre la température ambiante et 1000°C, avec des vitesses de chauffe librement ajustables entre 0.001 et 100°C/min.

La température précise est mesurée par un thermocouple en contact direct avec le creuset de l'échantillon. De part sa construction verticale fiable avec un système de levage du porte échantillon, cette thermo-balance à chargement par le haut est facile et sûre d'utilisation, sans fil suspendu ni aucune partie fragile exposée.

La thermo balance de type Setaram MTB 10^{-8}, d'une sensibilité relative de 4.10^{-8} a été utilisée pour l'étude de la température de dégradation totale du polyamide 6 pour différentes vitesses de chauffage.

II.2.9. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) enregistre les propriétés viscoélastiques en fonction de la température et détermine le module d'élasticité et les valeurs d'amortissement en appliquant une force oscillante sur l'échantillon.

Un viscoanalyseur ou analyseur mécanique dynamique (**AMD**) fait partie de la famille des appareils d'analyse thermique de DMA ou DMTA (en anglais *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*). Cet instrument scientifique est dédié à l'étude et à la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux généralement viscoélastiques (exemple : les polymères).

Lors d'un essai mécanique dynamique, un échantillon subit une déformation oscillatoire. La contrainte résultante de l'échantillon est mesurée.

Contrairement aux métaux et aux matériaux structuraux rigides, les polymères thermoplastiques et les élastomères présentent des modules d'élasticité et des facteurs de perte qui varient fortement avec la température et la fréquence. Par ailleurs, ces propriétés dynamiques dépendent beaucoup de leur composition et du procédé de fabrication. La technique DMA permet dès lors de caractériser finement un échantillon de matériau viscoélastique.

La DMA utilisée (type 242 C, Netzsch) peut analyser des échantillons qui peuvent être solides, (film, fibre, gel) ou sous la forme d'un bloc de liquide visqueux. Des montages interchangeables sont utilisés pour permettre la mesure de différentes propriétés, incluant entre autres les modules de perte et de stockage, ainsi que la transition vitreuse.

Chapitre III :

CARACTERISATIONS

ET

INTERPRETATIONS

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS ET INTERPRETATIONS

III.1 Caractéristiques physico-chimique

Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme en figure III.1 pour une masse totale de 300 g de matière, la taille moyenne de la poudre est située entre 100 et 500 µm.

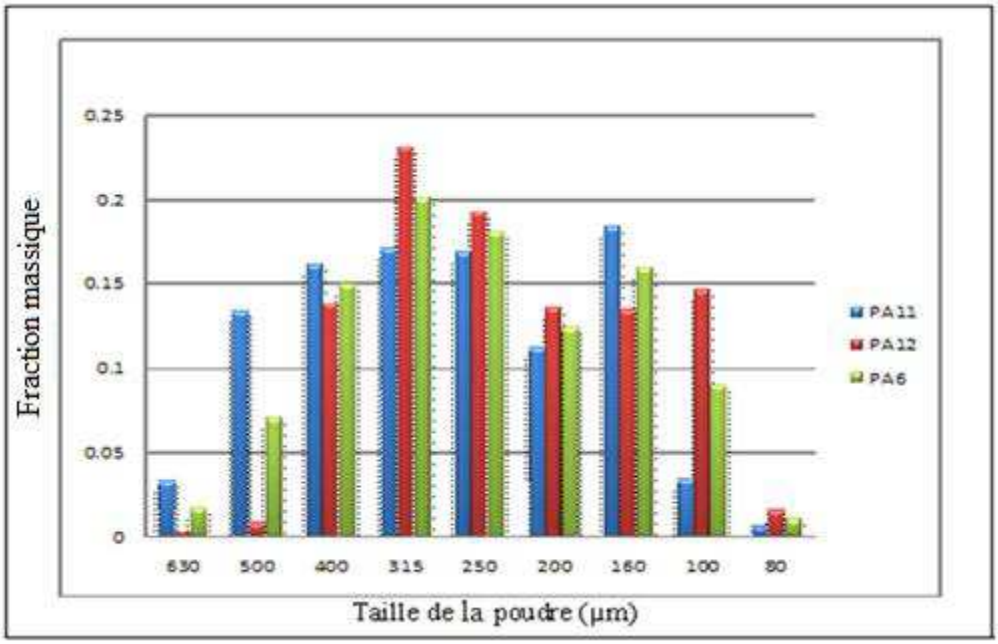


Figure III.1: Distribution granulométrique du PA6, PA11 et PA12.

La granulométrie des poudres étudiées parait intéressante et répond de ce fait, aux conditions essentielles du procédé de rotomoulage. De plus, la poudre est à la fois composée de grains de grandes et de faible dimensions, afin d'homogénéiser le mélange et obtenir un meilleur état de surface.

III.2. Analyse viscosimétrique

Les figures III.2 et III.3 montrent la variation de la viscosité réduite η_{red} respectivement, du PA6 et du PA11, en fonction de la concentration du PA11 dans le métacrésol et de celle du PA6 dans l'acide formique**.**

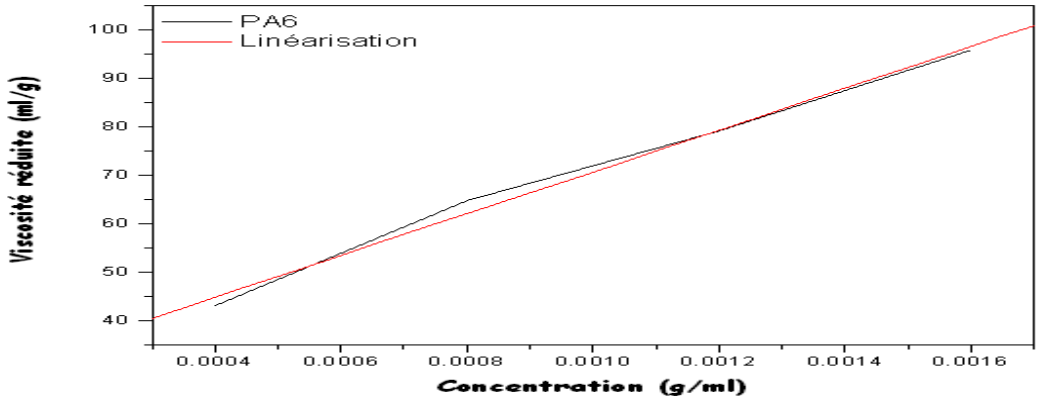


Figure III.2 : Variation de la viscosité réduite du PA6 en fonction de la concentration.

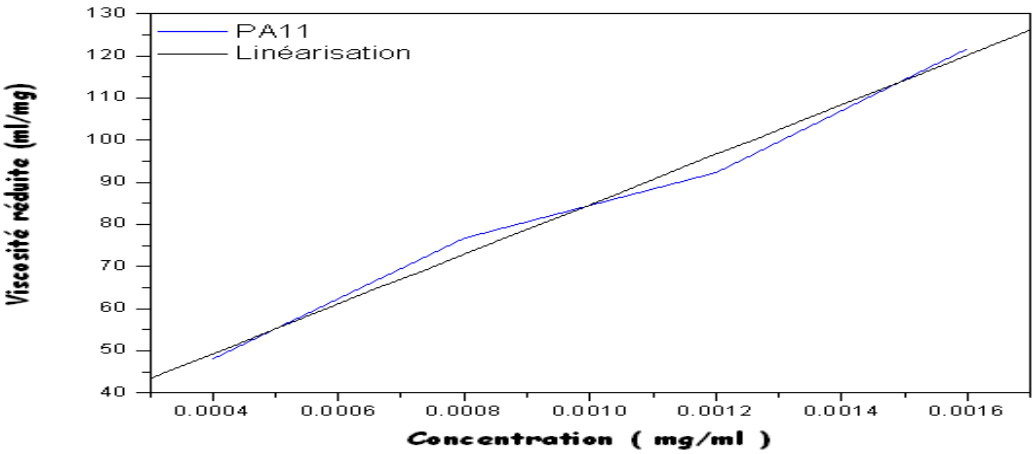


Figure III.3 : Variation de la viscosité réduite du PA11 en fonction de la concentration.

Après linéarisation de la courbe représentant l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration, nous avons obtenus les équations linéaires suivantes:

Pour le PA6 : y = 43081,74 x + 27,67 => $[\eta] = \lim_{c\to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ = 27,67 ml/g.

Pour le PA11 y = 47581,74 x + 34,67 => $[\eta] = \lim_{c\to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ = 34,67 ml/g.

L'utilisation de l'équation III.1 permet de déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique :

M_V (PA6) = 5708 g/mol et M_V (PA11) = 5502 g/mol.

Les résultats obtenus montrent que les polyamides PA6 et PA11 possèdent, l'un et l'autre, une masse molaire moyenne viscosimétrique appropriée pour pouvoir subir le procédé de rotomoulage. Cette analyse n'est cependant pas suffisante pour conclure ; cela doit être confirmé par des analyses de rhéologie, en suivant la variation de la viscosité en fonction de la température [54].

III.3. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les figures III.4, III.5 et III.6 représentent les spectres FTIR obtenus sur des films de PA6, PA11 et PA12, respectivement.

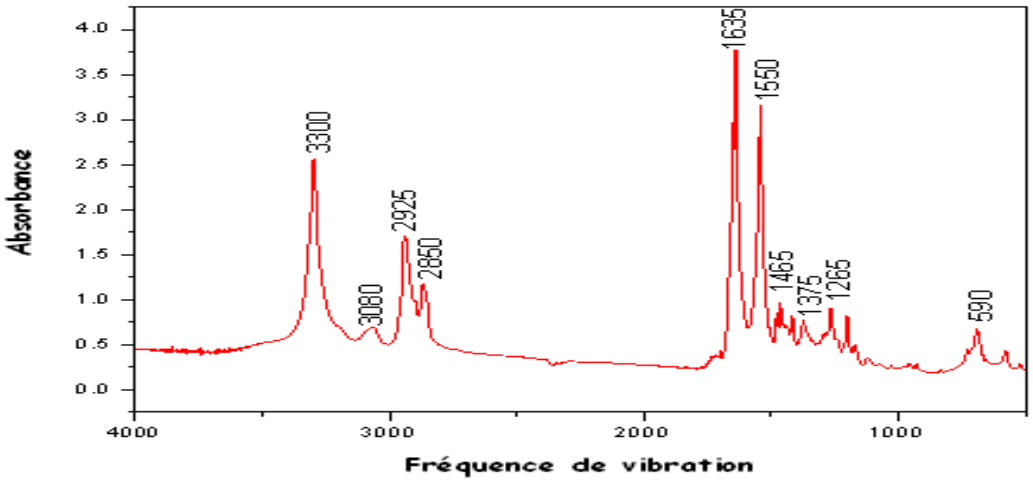


Figure III.4: Spectre FTIR obtenu pour un film de PA6.

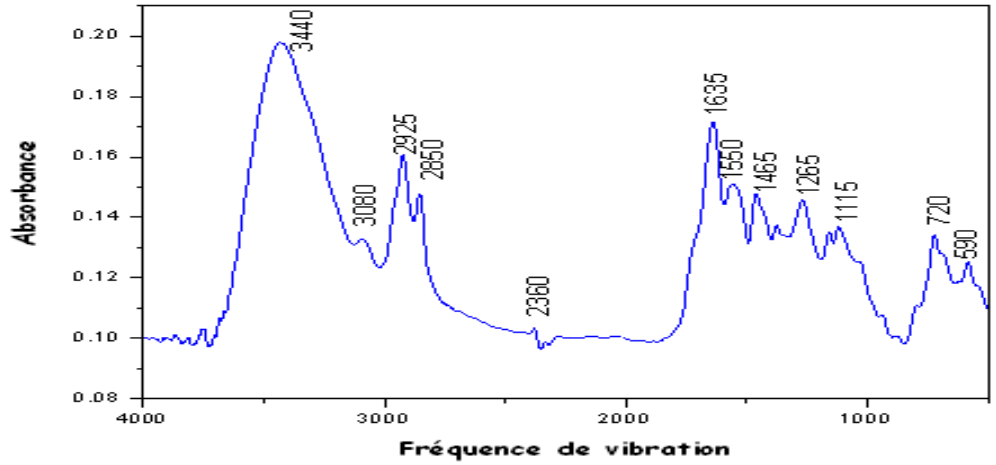


Figure III.5: Spectre FTIR obtenu pour un film de PA11.

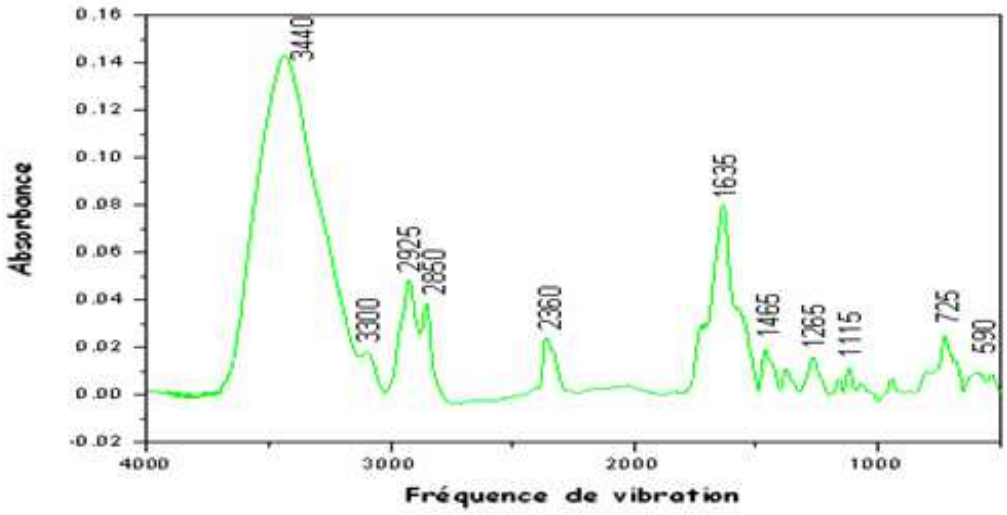


Figure III.6: Spectre FTIR obtenu pour un film de PA12.

La section de gauche, au-delà de 1500 cm^{-1}, comporte la majorité des bandes caractéristiques de groupes fonctionnels. Les matériaux analysés sont des polyamides et leurs bandes IR caractéristiques sont présentées dans le tableau A2.1 en Annexe 2.

Zone I: < 1500 cm^{-1} et caractérisée par des pics à fortes bandes à 1465-1265 cm^{-1}, avec une déformation d'élongation de la fonction carbonyle [47].

Zone II: > 1500 cm^{-1} et caractérisée par l'apparition de fortes bandes d'absorbance montrant l'existence de groupements fonctionnels tels NH et C=O. Présence d'un groupement amide secondaire impliquant de ce fait la présence de la fonction C=O. Celle-ci subit une vibration d'élongation à 1635 cm^{-1} [55] et enfin, apparition d'un pic à 3440 cm^{-1}, ce qui écarte l'existence d'un groupement amide primaire et confirme la présence d'un amide secondaire [47].

III.4. Spectrophotométrie UV- visible

Les spectres UV présentés en figures III.7, III. 8 et III.9 ont été obtenus sur les films de PA6, PA11 et PA12. La finalité de cette analyse est d'identifier la nature chimique des stabilisants (fonction principale).

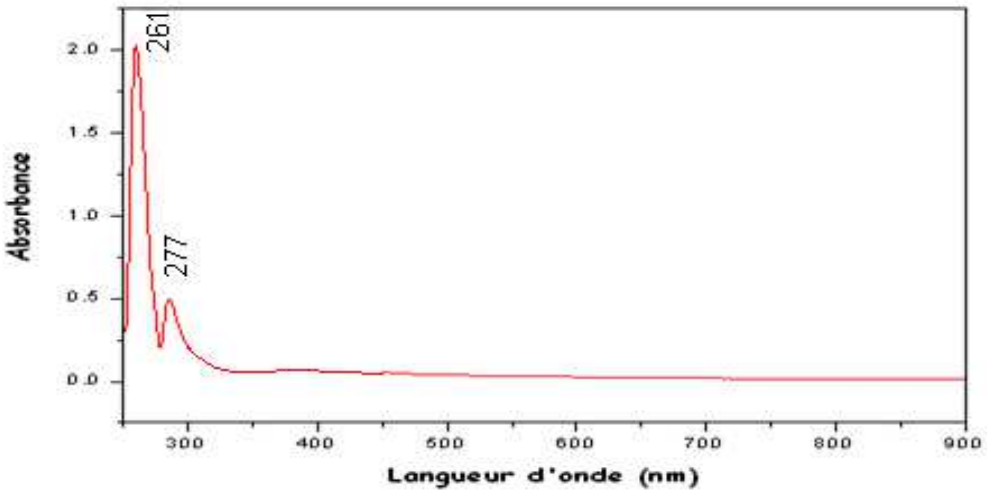


Figure III.7: Spectre UV obtenu pour un film de PA6.

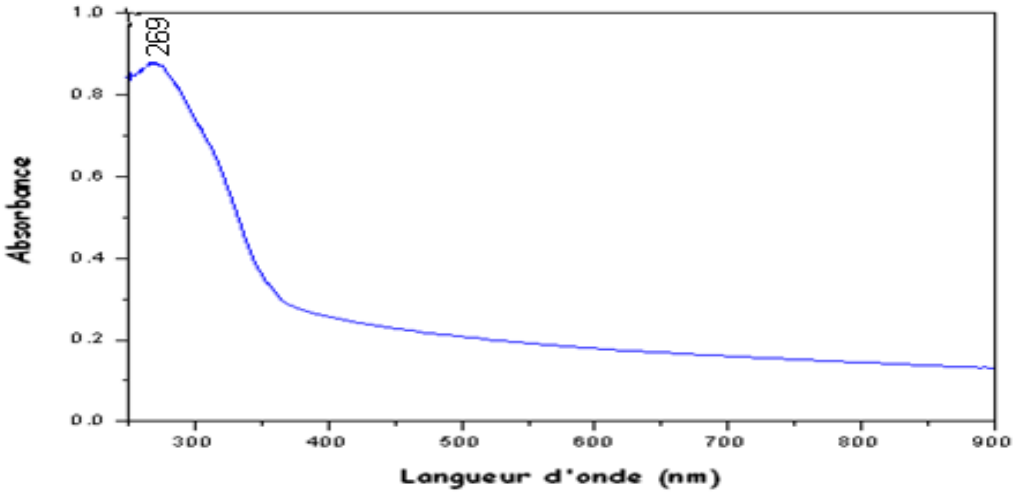


Figure III.8: Spectre UV obtenu pour un film de PA11.

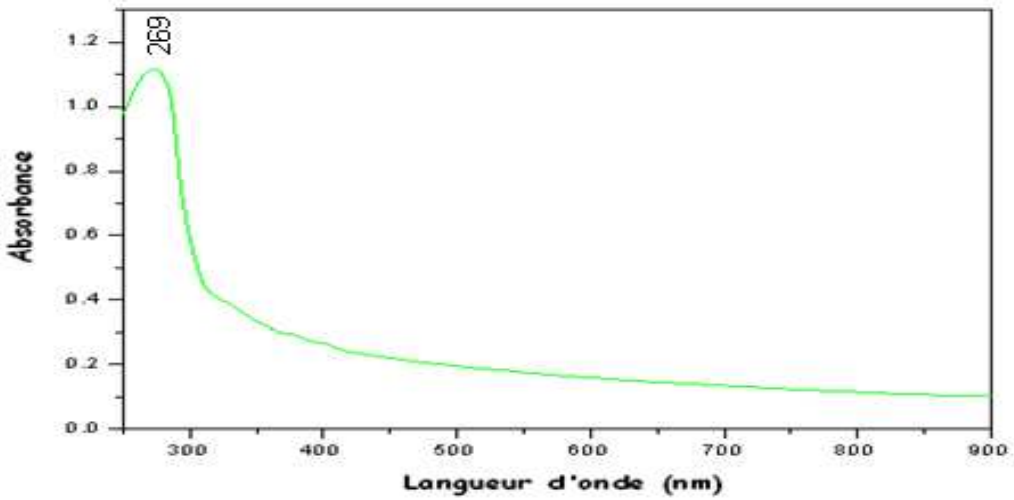


Figure III.9 : Spectre UV obtenu pour un film de PA12.

Ces trois polyamides présentent un maximum d'absorption à 261, 269 et 277 nm. L'apparition des spectres d'absorption à ces longueurs d'ondes permet de prévoir l'existence de composés antioxydants phosphites, même si la confirmation n'a pu être réalisée en l'absence de produits de référence de type antioxydants phosphites tels Irgafos 168, Ultranox 626 et Irgafos PEPQ [56].

III.5. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés en figures III.10, III.12 et III.13 ont été obtenus sur les poudres de PA6, PA11. Les distances réticulaires et les indices de Miller correspondants, sont consignés dans l'annexe 3.

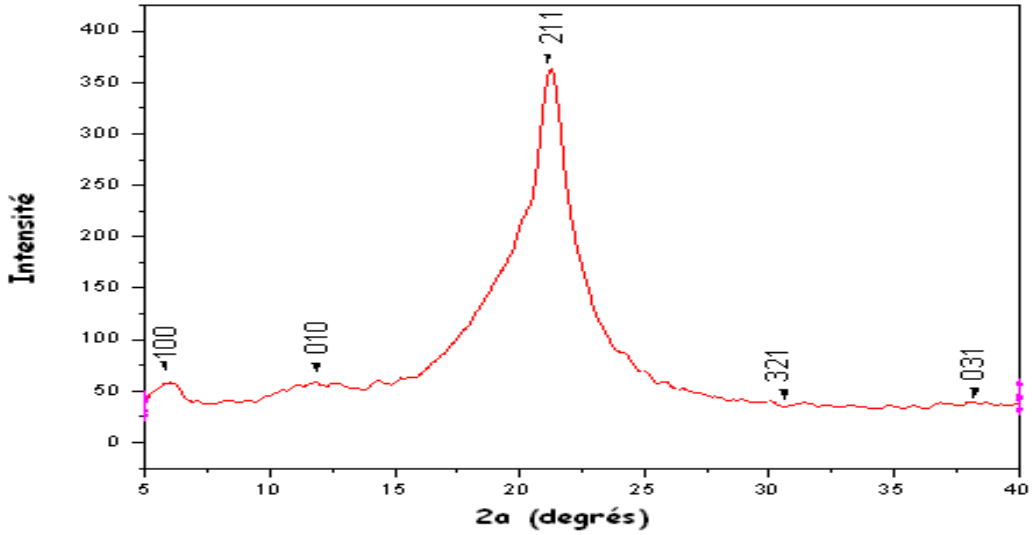


Figure III.10: Diffractogramme expérimental DRX du PA6.

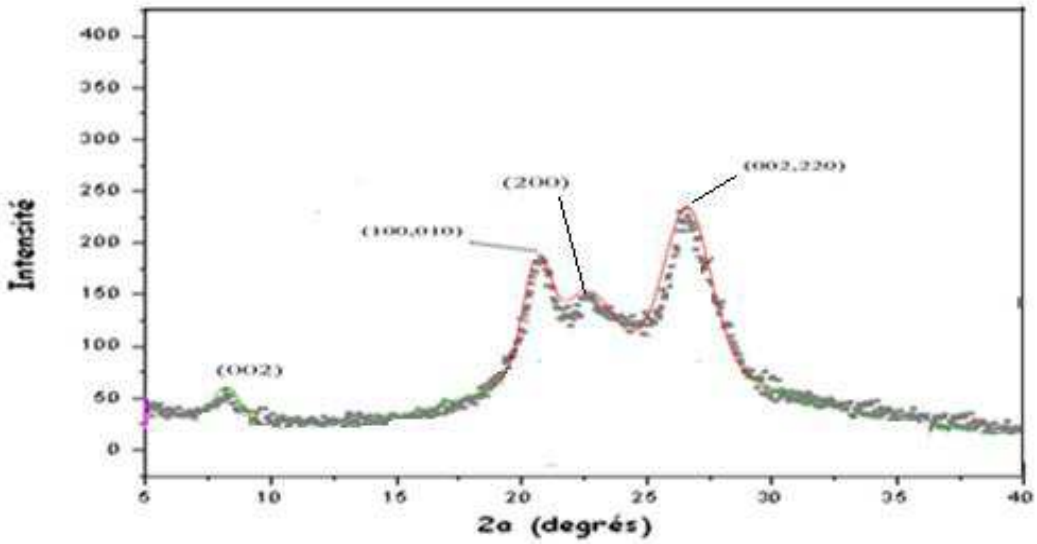


Figure III.11: Diffractogramme DRX du PA6 [50].

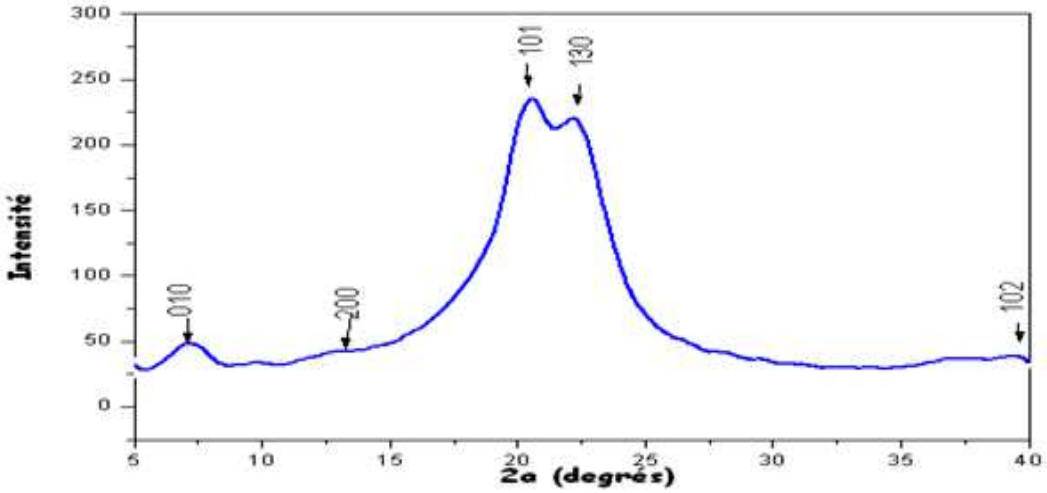


Figure III.12: Diffractogramme expérimental DRX du PA11.

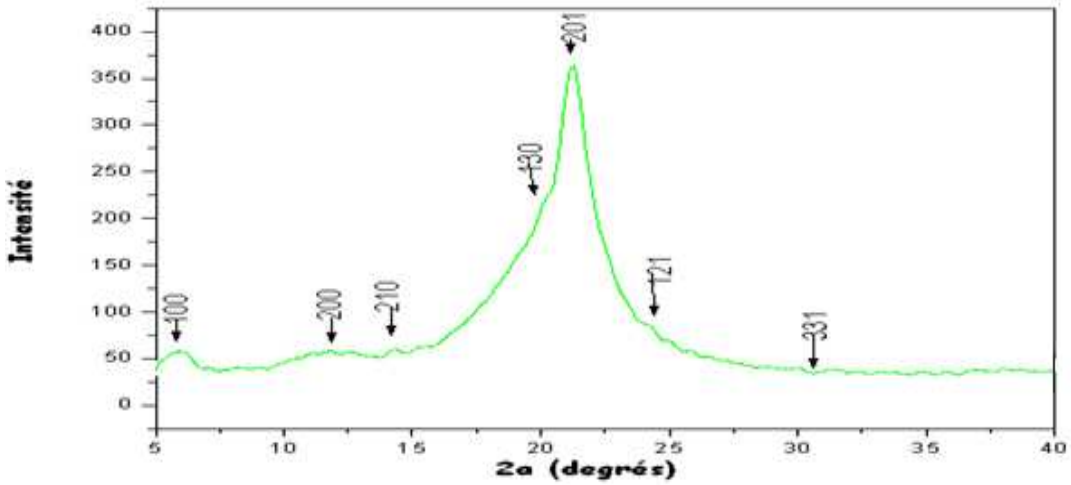


Figure III.13: Diffractogramme expérimental DRX du PA12.

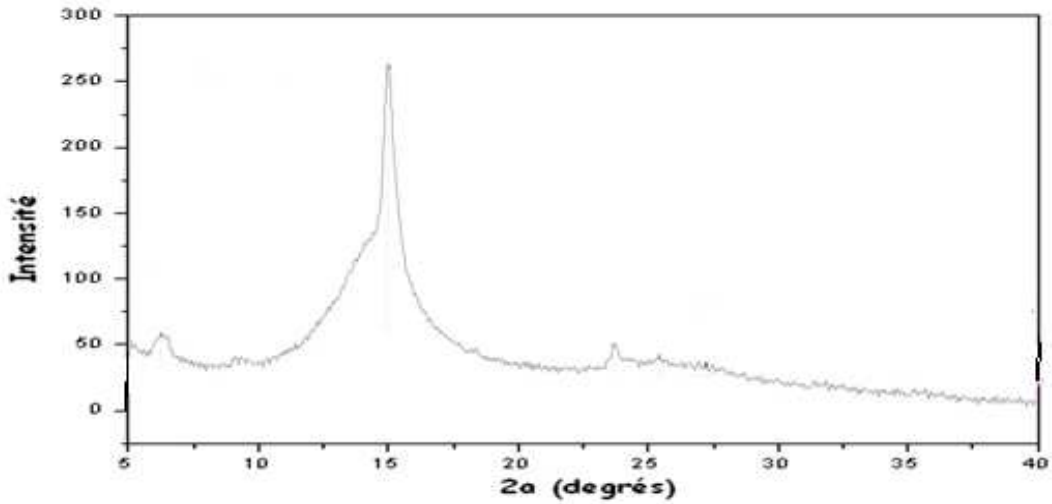


Figure III.14: Diffractogramme DRX du PA12 [15].

D’après les résultats, Nous pouvons avancer que les polyamides étudiés cristallisent dans le système orthorhombique. Il convient de constater qu’il existe une différence entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux disponibles dans la littérature pour les polyamides étudiés, ceci confirme la présence d’additifs tels les antioxydants dans nos matériaux.

III.6. Analyse par DSC

Les figures III.15 à III.17 représentent les thermogrammes DSC enregistrés lors du cycle de chauffe et de refroidissement des polyamides à 10°C/min.

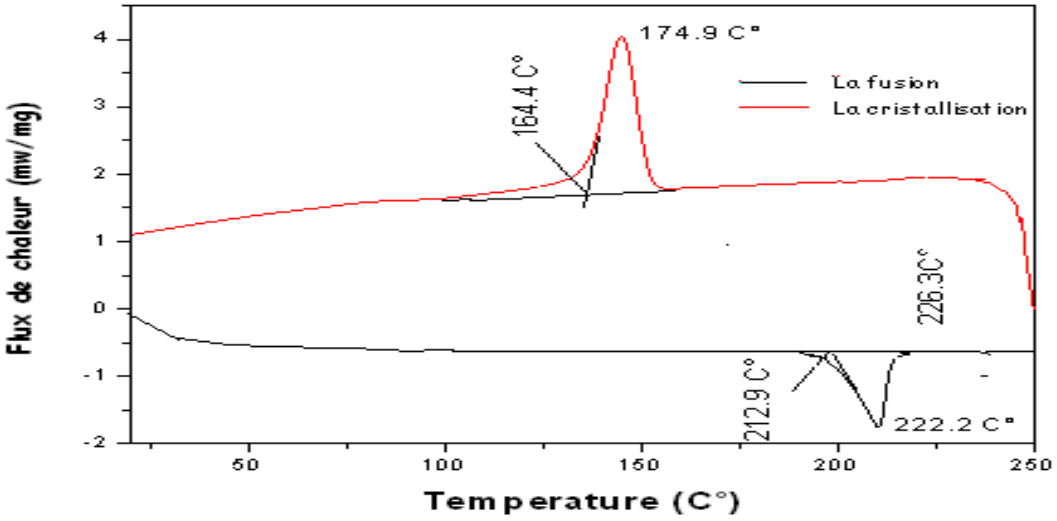


Figure III.15: Thermogramme DSC du PA6.

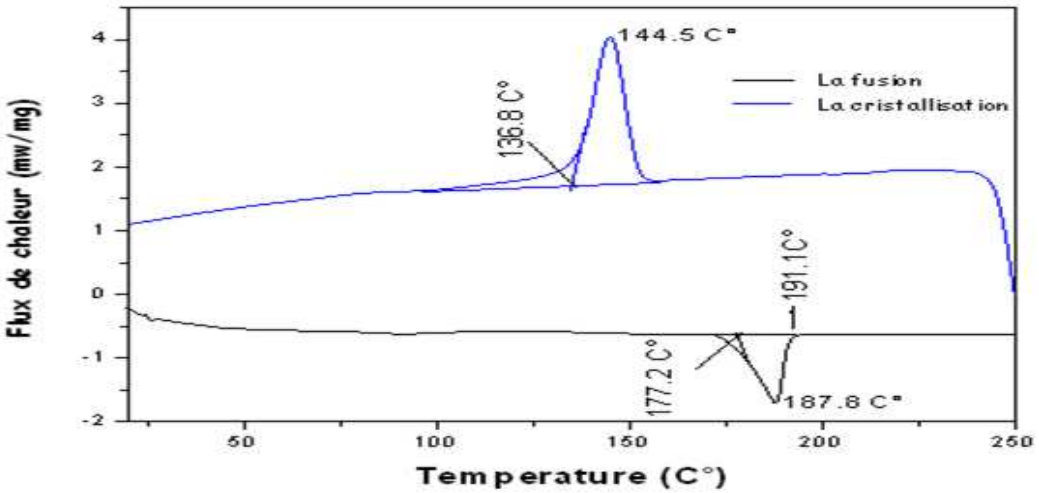


Figure III.16: Thermogramme DSC du PA11.

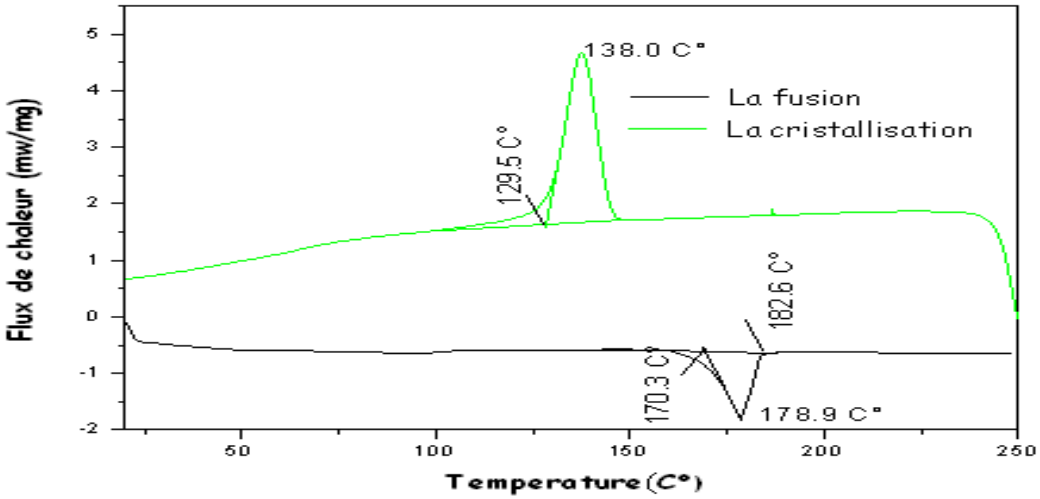


Figure III.17: Thermogramme DSC du PA12.

Les thermogrammes obtenus par DSC ont permis de mesurer les températures de transition vitreuse T_g, de fusion T_f et de cristallisation T_c, ainsi que les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c de nos échantillons. Le tableau III.1 résume ces résultats.

Tableau III.1: Propriétés thermiques des polyamides étudiés (valeurs théoriques et expérimentales).

Matériau	T_c (C°)	T_f (C°)	Tg (C°)	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)
PA6	186,59[53] 178,60[52] 174,90[e]	222,87 [47] 220,00[53] 222,20[e]	47,00[53] 42,10[e]	61,50[51] 64,55[57] 51,24[e]	58,00 [47] 40,75[e]
PA11	144,50[e]	178,00[57] 188,00[53] 187,80[e]	33,00[57] 42,00[53] 41,10[e]	38,20[52] 49,00[e]	39,00[53] 55,72[e]
PA12	155,00[58] 138,00[e]	178,00[15] 179,00[58] 178,90[e]	45,00[15][53] 59,70[e]	65,70[58] 61,34[e]	65,00[53] 66,60[58] 63,76[e]

Il s'ensuit que le protocole expérimental adoptée dans les mesures par DSC est cohérent, d'autant plus que les valeurs expérimentales mesurées sont en général, proches des valeurs théoriques relevées dans la littérature et ce, pour les différentes propriétés thermodynamiques mesurées.

III.7. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes présentés sur les **figures III.18 et III.19** ont été obtenus en utilisant la thermobalance (Setaram MTB 10^{-8}) et moyennant un protocole expérimental basé sur une programmation linéaire en température, avec différentes vitesses de chauffe 5, 10, 20 °C/min, de la température ambiante jusqu'à 500°C.

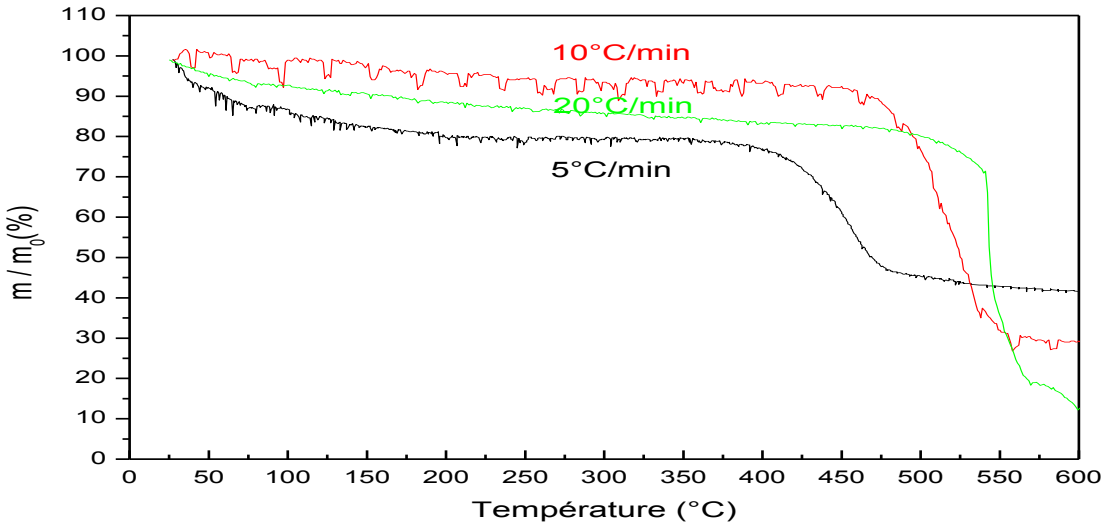


Figure III.18 : Thermogrammes obtenus pour une poudre de PA6 pour 3 vitesses de chauffe 5, 10, 20 °C/min.

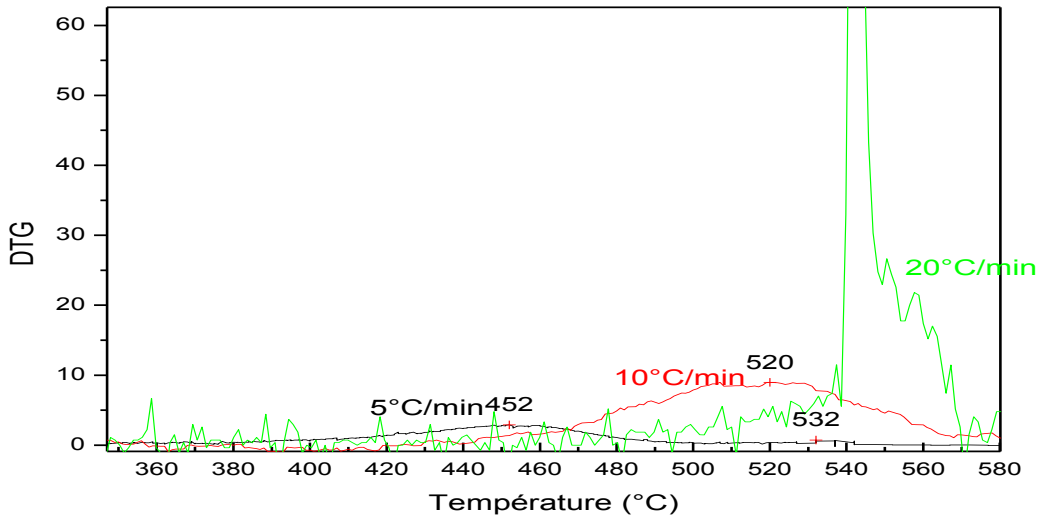


Figure III.19 : Thermogrammes DTG pour trois vitesses de chauffe 5, 10, 20°C/min

La température de dégradation dépend du type du polymère et de la vitesse de chauffe ; les résultats sont regroupés dans le **tableau III.2**

Tableau III.2 : Récapitulatif des températures de dégradation.

Vitesse de chauffe (C°/min)	5	10	20
Température de dégradation (C°)	452	520	542

III.8. Analyse dynamique mécanique

L'appareil d'analyse dynamique mécanique a donné pour un film de polyamide d'une épaisseur de 0,2 mm, le diagramme sur la **figure III.20** représentant l'évolution du module de stockage ainsi que du module de perte en fonction de la température. L'essai utilisé est un essai de flexion à trois points.

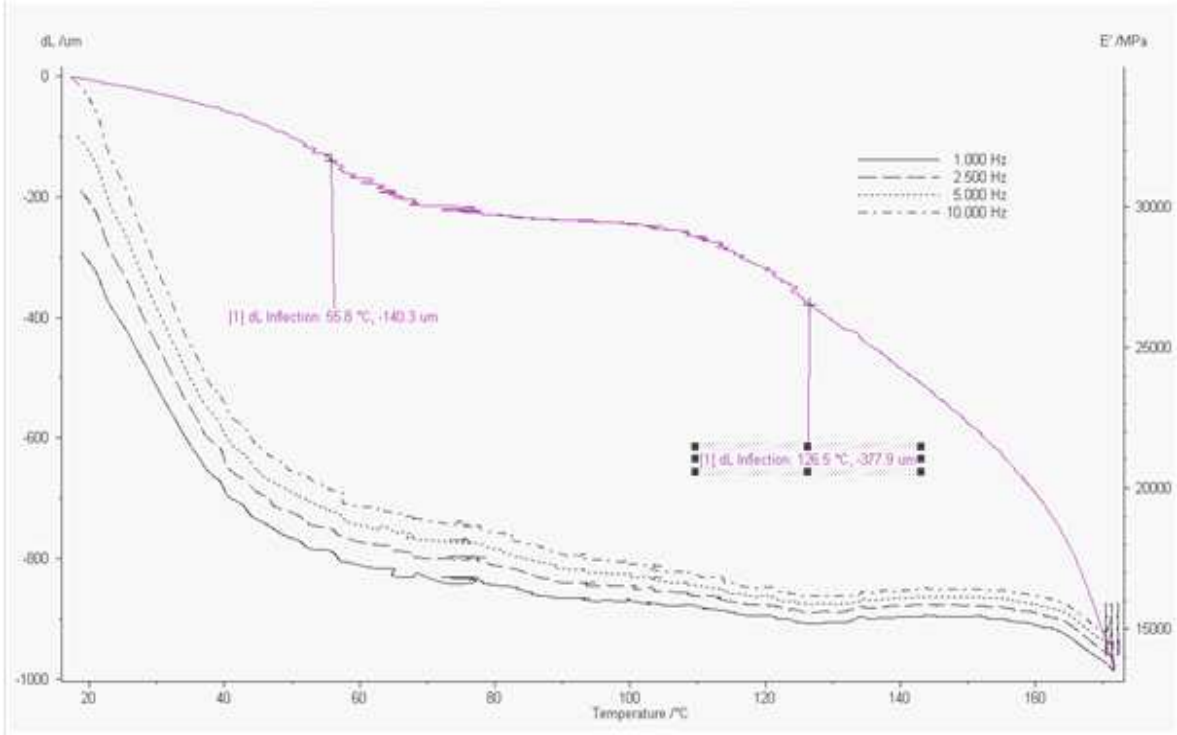


Figure III.20 : Diagramme représentant le module de perte ainsi que le module de stockage pour un film de PA6 analysé en DMA

La valeur de E' initiale est égale à 3500MPa, ce qui est tout a fait attendu. En effet, cette dernière doit être de l'ordre de 10^9 Nm^{-2} ou 10^3 MPa [60].

L’allure de la courbe est caractéristique d’un matériau polymère et nous renseigne sur la température de transition vitreuse ainsi que sur la température pour laquelle le matériau perd ses propriétés mécaniques et devient inutilisable industriellement.

Le **tableau III.3** représente les valeurs des températures de transition vitreuse par DMA et par DSC :

Tableau III.3 : Valeurs de la Tg trouvée par DSC et DMA

Tg par DMA (°C)	Tg par DSC (°C)
55.8	42.10

En général, la valeur de la Tg par DSC est inférieure à celle obtenue en DMA. Cette différence dépend de la façon de lire la Tg. Couramment en DSC, cette valeur est déterminée à partir de l’Onset de ΔCp, alors qu’en DMA, la température recherchée correspond au pic de tan(δ) qui représente le déphasage ou le rapport entre le module de perte et celui de stockage. Si on considère la température correspondant au pic de E’’ ou au point d’inflexion de E’, alors la différence des valeurs de Tg entre les deux méthodes est plus faible.

Le deuxième point d’inflexion présent sur le graphe à T= 126.5 °C correspond à la perte des propriétés mécaniques, donc nous pouvons dire que le domaine d’utilisation du PA6 industriellement, peut aller jusqu’à 120°C.

Chapitre IV :

Cristallisation anisothermes des polyamides

Chapitre IV : CRISTALLISATION ANISOTHERMES DES POLYAMIDES

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins. Lors du rotomoulage de ces polymères, la cristallisation est le phénomène responsable de la solidification du matériau. Ce phénomène peut jouer un rôle très important sur la performance de la pièce rotomoulée.
La cristallisation peut être influencée par d'une part, la vitesse de refroidissement et d'autre part, la modification physico-chimique éventuelle du polymère pendant la période dégradation du procédé. En effet lors du rotomoulage, le polymère peut rester 20-30 minutes à une température supérieure à 150°C. Pour un polymère (surtout non-stabilisé), cette condition est très sévère. Le polymère peut se dégrader et sa masse molaire peut être diminuée. Cette diminution de masse molaire peut avoir un effet sur le phénomène de cristallisation. De plus la dégradation peut former des petits morceaux de chaîne qui peuvent la cristallisation surtout lors de la nucléation.

Pour étudier l'influence de ces paramètres, nous avons réalisé les essais non-isothermes de DSC. Ce type d'essai présente un intérêt pratique non négligeable, car la mise en œuvre des polymères dans tous les procédés industriels comme le rotomoulage, est effectuée en conditions nonisotherme. Les paramètres cinétiques de la cristallisation en mode nonisotherme seront déterminés en utilisant, la théorie d'Ozawa et de celle d'Avrami modifiée (modèle de Jeziorny et Mo).

IV.1. Procédure expérimentale

La cristallisation non-isotherme des polyamides a été étudiée au moyen d'un DSC 204 F1 Phoenix. Les essais ont été effectués pour différentes vitesses $\dot{\mathbf{T}}$ de refroidissement : 5, 7, 10, 12, 15, 18 et 20 °C/min, selon le cycle thermique illustré en figure IV.1. Le choix des vitesses de refroidissement a été fait en tenant compte de procédé de rotomoulage.

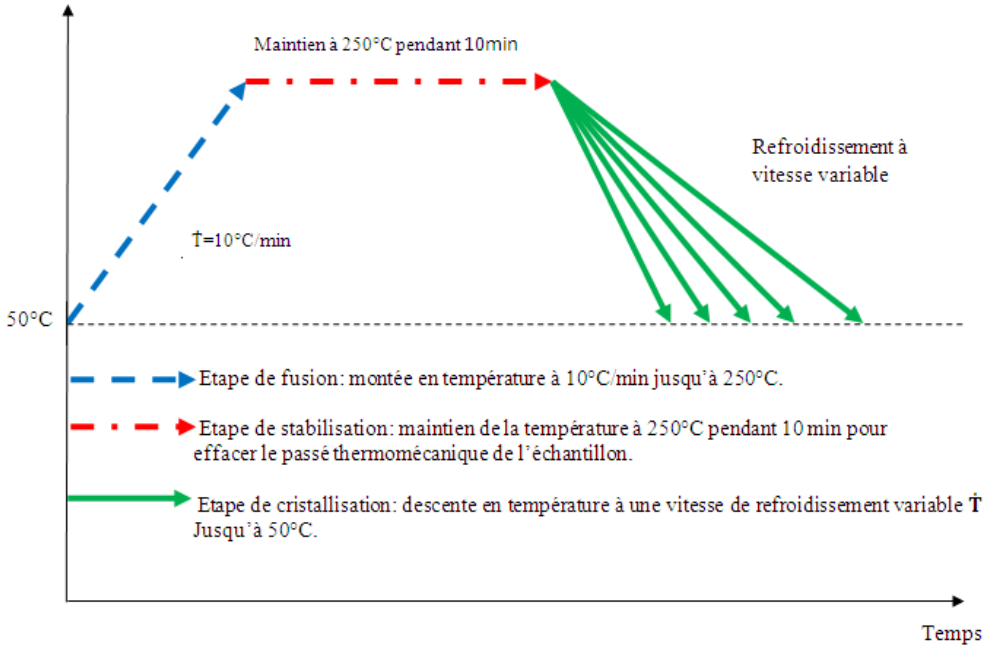


Figure IV.1 : Cycle thermique proposé dans le cadre de l'analyse calorimétrique (DSC).

IV.2. Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation des polymères

Lors de la mise en œuvre des polymères, l'échantillon polymérique est non seulement soumis aux traitements thermiques, mais également à des sollicitations mécaniques. Une déformation mécanique peut mener à une orientation des chaînes macromoléculaires, qui peut augmenter également le taux de germination. Cet effet désigné sous le nom de *mémoire d'orientation* peut affecter également la cristallisation lors du refroidissement depuis l'état fondu.

L'importance de cet effet dépend de la technique de mise en œuvre utilisée. Dans le cas de l'extrusion ou du moulage par injection, nous constatons une orientation assez importante des macromolécules dans la direction de l'écoulement. En revanche, les chaînes macromoléculaires sont moins orientées dans les pièces rotomoulées.

Au cours du refroidissement, des résidus cristallins peuvent agir comme des germes actifs de germination [56,60] ; ce phénomène est désigné sous le nom d'*autogermes*. L'organisation des chaînes, ou *mémoire cristalline*, peut influencer non seulement la cinétique et la morphologie globale de cristallisation en régimes isotherme et anisotherme, mais également la microstructure résultante.

Cette *mémoire d'orientation* vient alors s'ajouter à la *mémoire de cristallisation* et l'ensemble est désigné sous le terme général de *mémoire thermomécanique* [59].

Un cycle d'annulation de l'histoire thermomécanique commence par une première montée en température jusqu'à $T_M >> T_f$ (T_M est la température à laquelle les dernièrs germes cristallins seront fusionnés et la mémoire cristalline sera effacée. T_f celle de fusion).

IV.3. Résultats et discussion

Les figures IV.2 à IV.4 présentent des exothermes de cristallisation anisotherme à différentes vitesses de refroidissement.

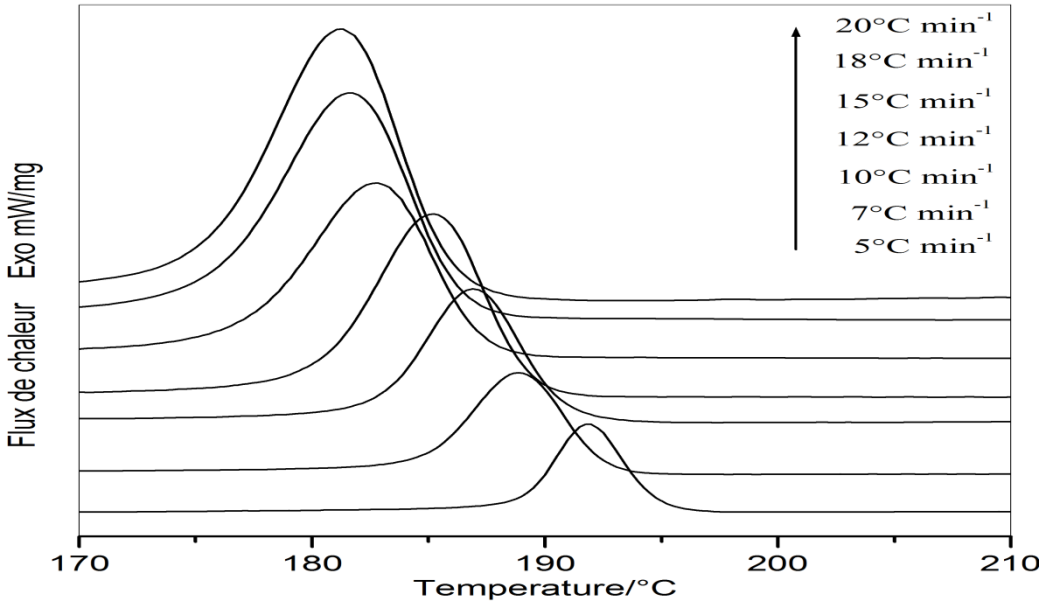


Figure IV.2: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA6.

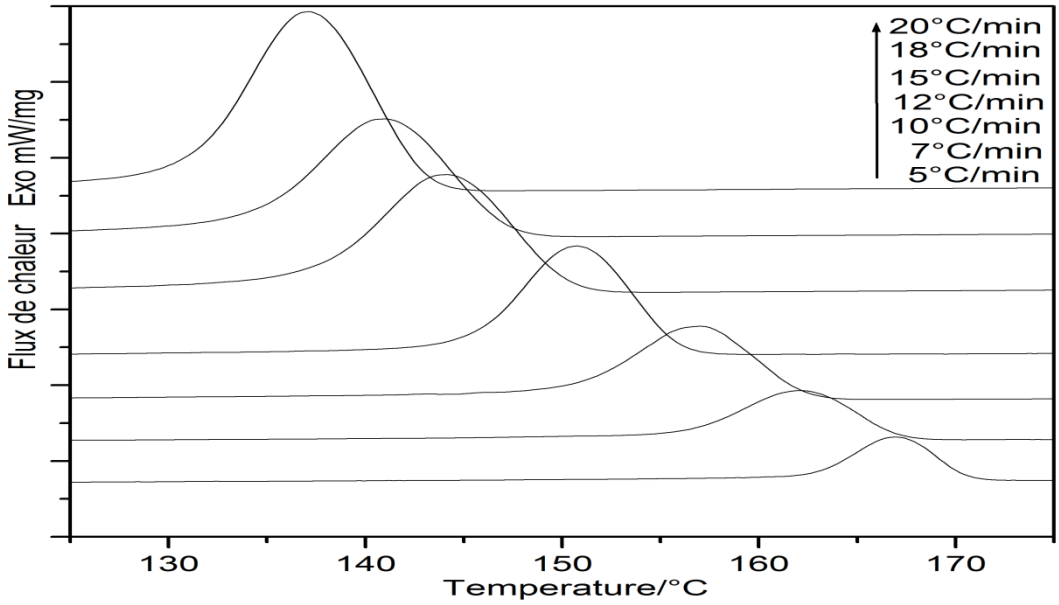


Figure IV.3: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA11.

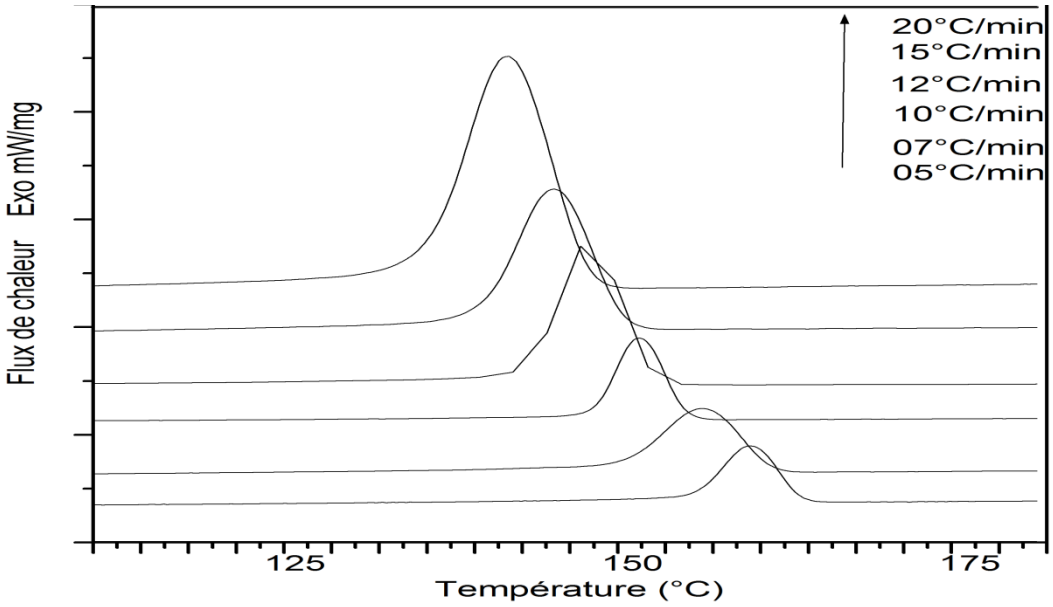


Figure IV.4: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA12.

Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de début de cristallisation T_0 et du pic T_p diminuent. En outre, nous avons constaté que la largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation, dépend de la vitesse de refroidissement: plus cette dernière est importante, plus le pic est élargi. Il semble clairement que le taux de cristallinité dépend également de la vitesse de refroidissement.

Dans le tableau IV.1, sont récapitulés les résultats expérimentaux relatifs à la vitesse de refroidissement V_{ref}, l'enthalpie de cristallisation ΔH_C, la température de cristallisation T_c et le taux de cristallinité absolue X_c des polyamides PA6, PA11 et PA12.

Tableau IV.1: Résultats expérimentaux caractéristiques des polyamides étudiés.

Polymère	V_{ref} (°C/min)	ΔH_C (J/g)	T_c (°C)	X_c(%)
PA6	20	73,93	181,2	39,3
	15	55,75	183,0	29,6
	10	55,37	187,0	29,5
	5	55,95	191,8	29,8
PA11	20	40,65	149,7	25,1
	15	30,76	152,3	19,0
	10	30,68	155,2	19,0
	5	38,68	158,8	23,9
PA12	20	56,28	141,9	25,5
	15	40,24	144,2	17,5
	10	50,49	146,9	21,5
	5	44,51	150,5	19,4

Dans le tableau IV.2 sont présentées les valeurs de l'enthalpie de fusion relevées dans la littérature pour chaque polyamide considéré.

Tableau IV.2: Enthalpie de fusion de chaque polyamide à 100 % cristallin.

Polymère	ΔH_{f0} (J/g)
PA6	188[53]
PA11	162[53]
PA12	230[15]

A partir des pics de cristallisation obtenus à différentes vitesses de refroidissement, nous avons (par intégration par rapport aux variables température) présenté la variation du taux de transformation de la cristallinité relative en fonction respectivement, du temps (figure IV.5) et de la température (figure IV.6) pour le PA6.

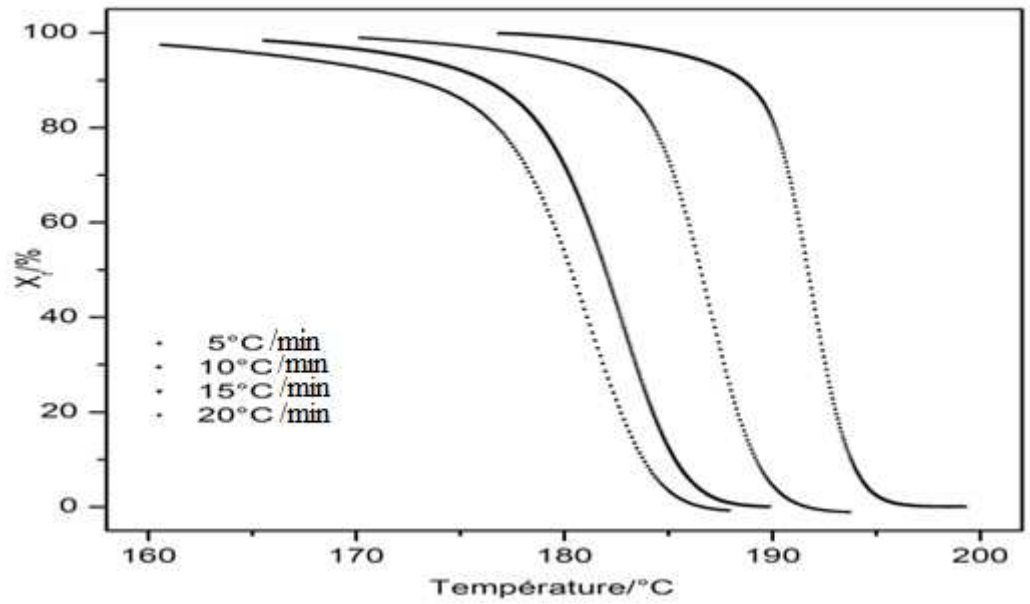


Figure IV.5: Variation du taux de transformation PA6 en fonction de la température.

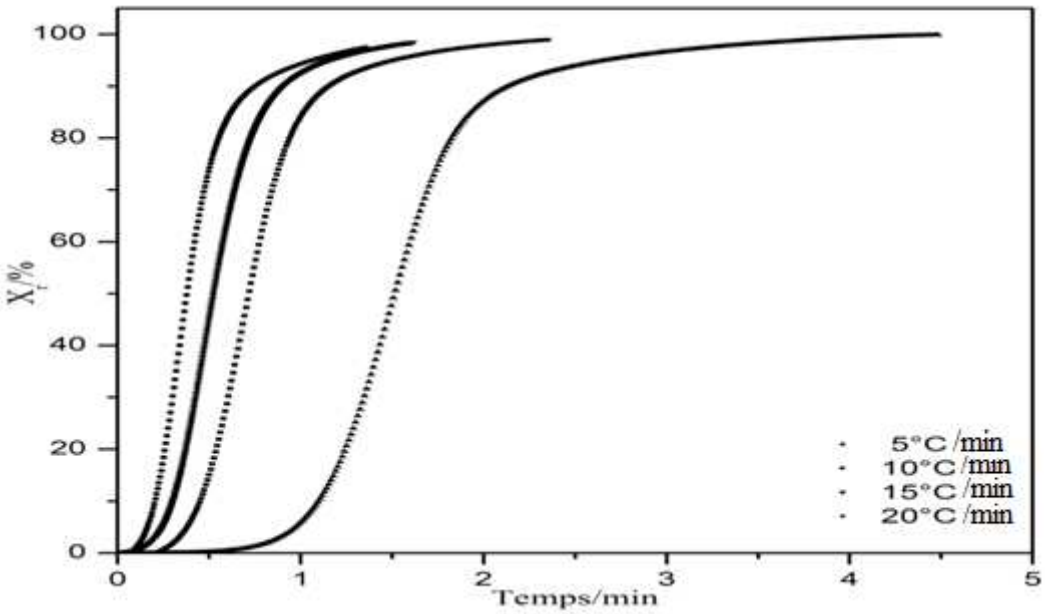


Figure IV.6: Variation de taux de transformation PA6 en fonction de temps.

On constate clairement que la vitesse de refroidissement joue un rôle important dans le processus de cristallisation.

A partir des tracés en figure IV.7, nous pouvons dégager trois domaines distincts de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité en fonction de la température.

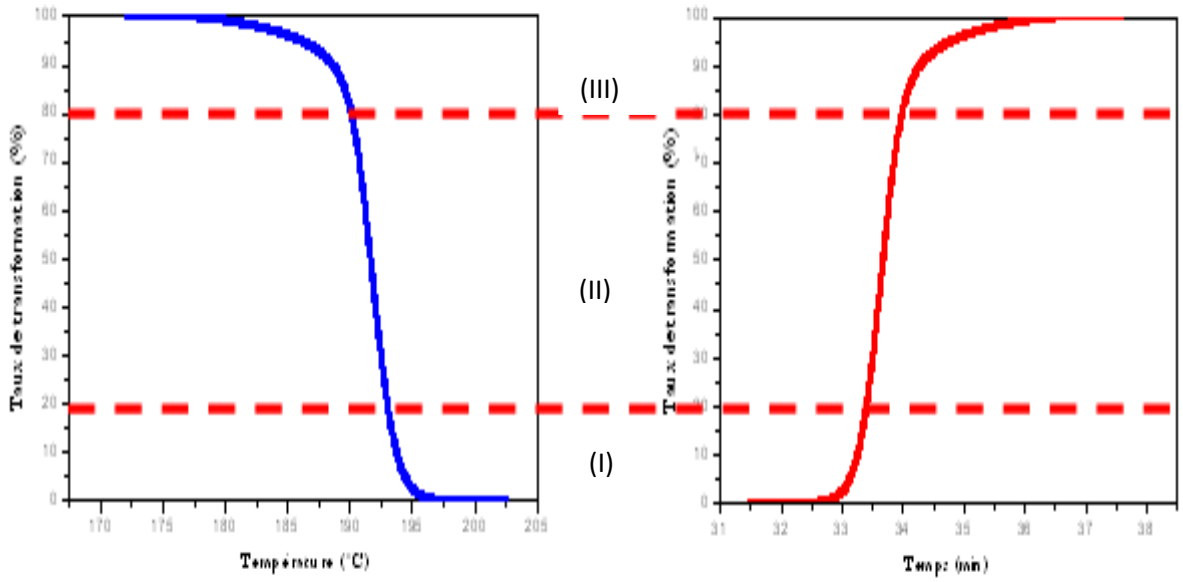


Figure IV.7: Domaines de variation du taux de transformation de la cristallinité. [61]

1. ***Domaine I*** (taux de transformation compris entre 0 et 20 %) : Ce domaine est très représentatif de la phase de germination et de début de croissance des entités cristallines formées. Le régime de cristallisation est limité par la vitesse de germination et de l'activité de ces germes.

2. ***Domaine II*** (taux de transformation compris entre 20 et 80 %) : Ce domaine est représentatif de la phase de croissance des entités cristallines formées dans le domaine I et éventuellement, de la poursuite de la germination dans le cas d'une nucléation homogène ou sporadique. Toutes les courbes de cristallisation ont presque même allure et ne se différencient que par le décalage en température, provoqué par la vitesse de refroidissement.

3. Domaine III (taux de transformation compris entre 80 et 100 %) : Le domaine III est représentatif de la fin de la cristallisation du polymère. Les courbes obtenues avec ou sans compatibilisant sont seulement décalées en température (décalage induit par la vitesse de refroidissement).

En effet, plus le nombre de germes en croissance est important, plus la fin de la cristallisation est ralentie, car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de structures cristallines présentes.

IV.3.1. Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa

Les résultats issus de la cristallisation anisotherme des polyamides étudiés ont été confrontés à la théorie d'Ozawa, qui permet de quantifier au moyen d'un facteur m (le coefficient d'Avrami) le type de nucléation (homogène ou hétérogène) et la géométrie de croissance. Cette théorie est une extension de celle d'Avrami dans le cas de cristallisations isothermes [62]. La caractérisation du type de germination par la méthode d'Ozawa tient compte de l'équation IV.1.

$$\text{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})] = \log(\chi(T)) - m.\log(\dot{T}) \qquad \text{(IV.1)}$$

$\alpha(T,\dot{T})$ est le taux de transformation, dépendant de la température T et de la vitesse de refroidissement $\dot{T}$, $\chi(T)$ est la fonction de refroidissement et m, le coefficient d'Avrami.

Dans l'équation IV.1, le terme $\text{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ dépend linéairement de l'entité $\log(\dot{T})$ à une température de cristallisation donnée. Pour obtenir les tracés issus de la théorie d'Ozawa, il conviendra de prendre en compte un domaine de validité en température, pour chaque pic de cristallisation. Les pentes des droites obtenues nous donnent le coefficient d'Avrami m, ce dernier doit être indépendant de la température (figures IV.8 à IV.10).

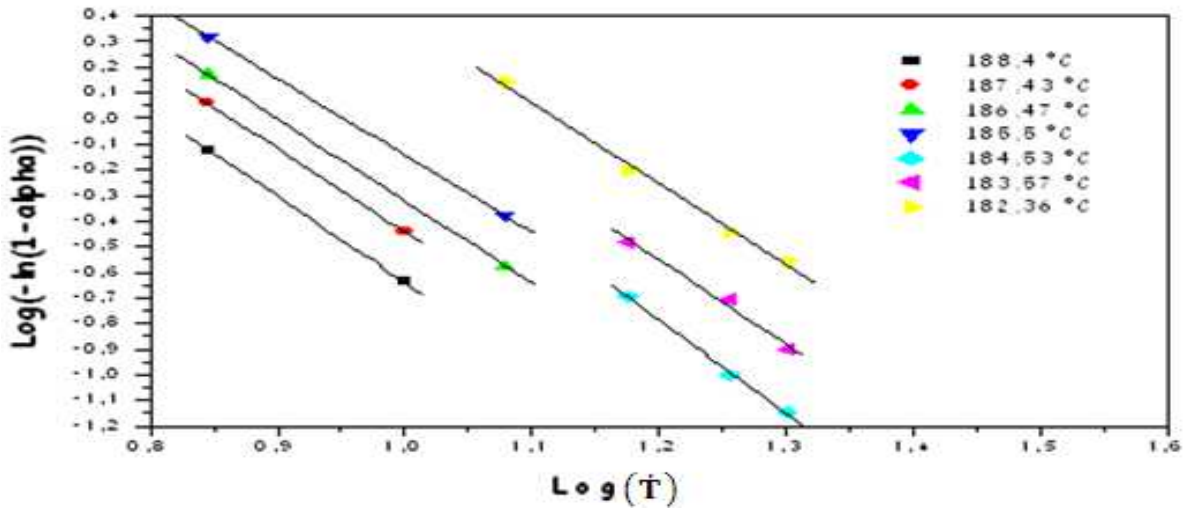


Figure IV.8 : Evolution de $\text{Log}\,[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de $\log(\dot{T})$ du PA6.

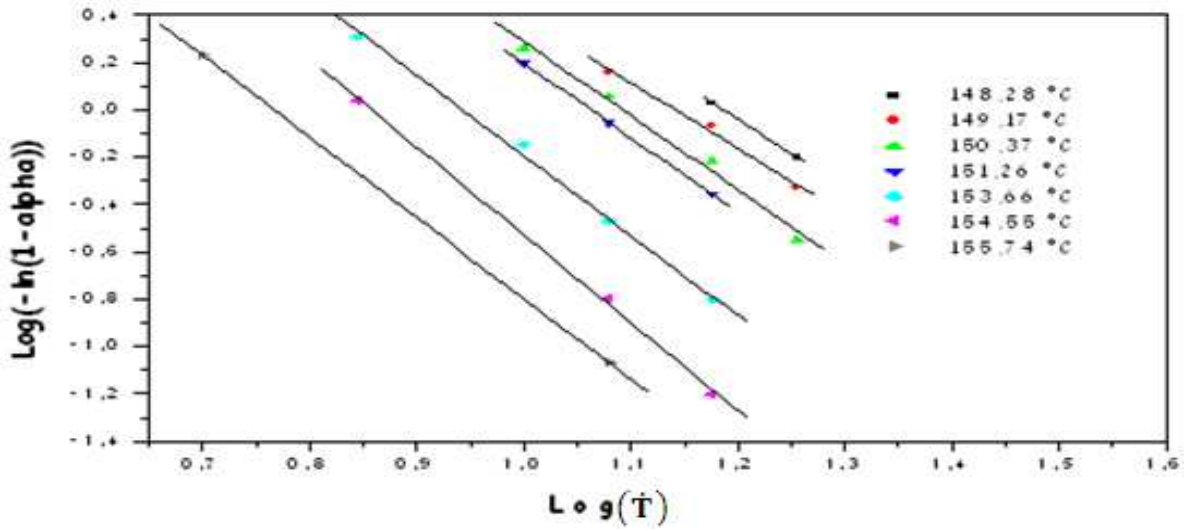


Figure IV.9 : Evolution de Log $[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de log $(\dot{T})$ du PA11.

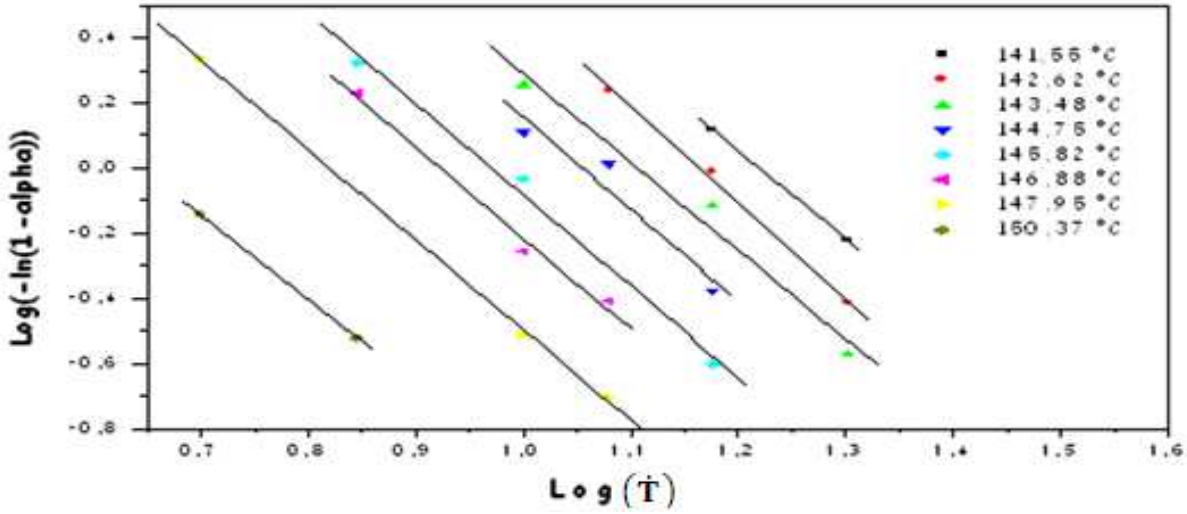


Figure IV.10 : Evolution de Log $[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T})]$ en fonction de log $(\dot{T})$ du PA12.

Pour montrer la validé de la théorie d'Ozawa, les résultats expérimentaux obtenus pour les polyamides étudiés sont récapitulés dans le tableau IV.3.

D'autre part, en prenant en considération les conditions du rotomoulage 'vitesse de refroidissement proche de 10°C/min) nous avons pu suivre l'évolution à la cristallisation a des températures proches de température de cristallisation, et cela en utilisant le microscope optique à lumière polarisée (couplé à la platine chauffante), les figures IV.11 et IV.12 montrent respectivement l'évolutions des sphèrolites pour différents temps et différentes températures de cristallisation.

Au début de la cristallisation, nous pouvons observer des empilements par la suite la croissance continue sous une forme circulaire, et graduellement les sphérolites restent figées

avec l'approche de la fin de cristallisation. En conséquence, nous notons que la croissance des sphérolites accélère quand la température diminue.

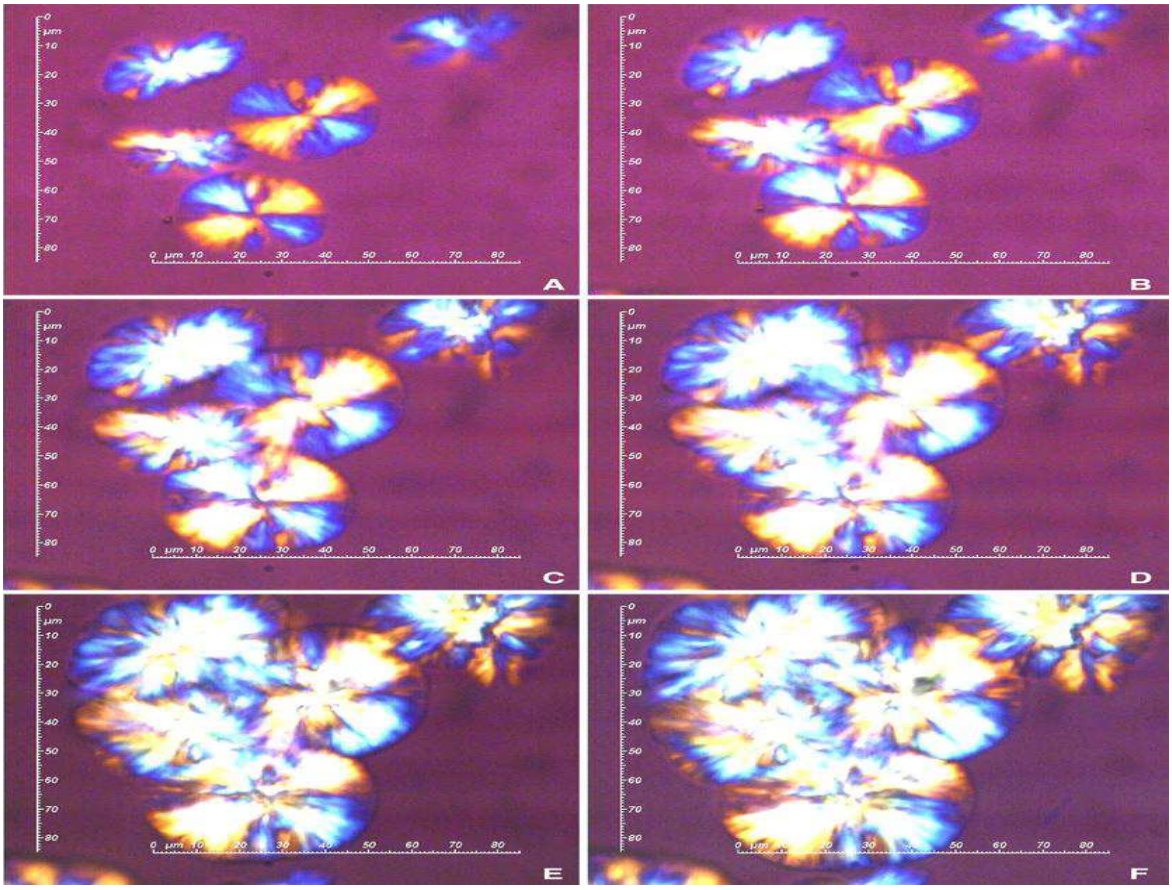


Figure IV.11: visualisation des sphérolites durant la cristallisation du PA 12 à la température de 168°C et à différents temps de maintien. (a) 120min, (b) 130min, (c) 140min, (d) 150min, (e) 160min, (f) 170min

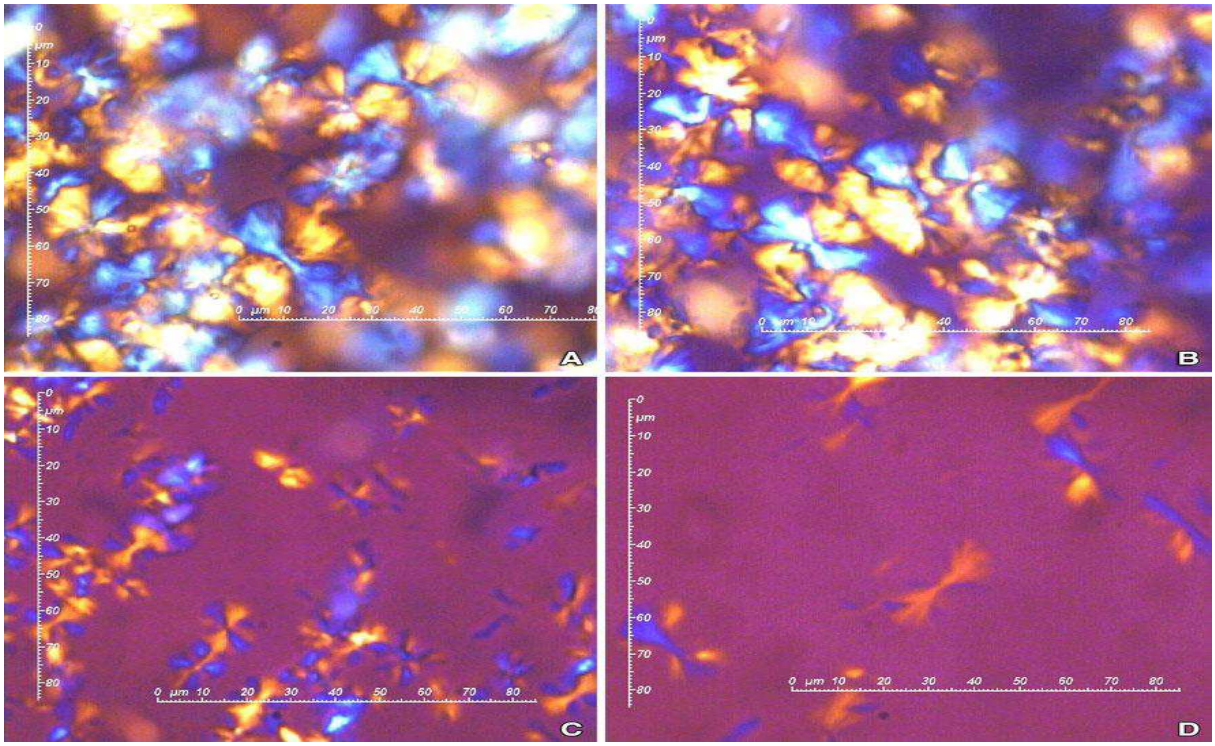


Figure IV.12: visualisation des sphérolites durant la cristallisation du PA 12 à 15 min à différentes températures de maintien. (a) 120 min, (b) 130 min, (c) 140 min, (d) 150 min, (e) 160 min, (f) 170 min

Tableau IV. 3 : Résultats expérimentaux : m, log (χ(T)) et m_{moy}

PA6								m_{moy}
T (°C)	188,4	187,43	186,47	185,5	184,53	183,57	182,36	3,264
m	3,323	3,235	3,196	3,004	3,6333	3,284	3,169	
log (χ(T))	2,685	2,794	2,873	2,859	3,5724	3,388	3,547	
PA11								
T (°C)	148,28	149,17	150,37	151,26	153,66	154,55	155,746	3,207
m	2,766	2,9172	3,121	3,133	3,385	3,419	3,71	
log (χ(T))	3,46	3,156	3,407	3,328	3,191	3,181	3,181	
PA12								
T (°C)	141,55	142,62	143,48	144,75	145,82	146,88	147,95	2,770
m	2,696	2,961	2,712	2,829	2,802	2,789	2,766	
log (χ(T))	3,288	3,447	3	2,984	2,718	2,574	2,268	

Il apparaît clairement que la théorie d'Ozawa est, applicable dans le cas de ce travail, puisque l'évolution de m et de log χ(T) en fonction de la température, va à co-courant des hypothèses de base de cette théorie (figures IV.8 à IV.10). Le tableau IV.4 permet de dégager dans ce sens une meilleure signification des résultats obtenus, y sont présentées les valeurs du coefficient d'Avrami m en fonction du type de germination et de la géométrie de croissance.

Tableau IV.4: Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance.

Géométrie de croissance	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères (3D)	4	3
Disques (2D)	3	2
Bâtonnets (1D)	2	1

Nous pouvons ainsi évaluer la complexité du mécanisme de cristallisation, en ayant obtenu une situation intermédiaire entre la germination instantanée (m = 3) et la germination sporadique (m = 4), avec d'une part, une géométrie de croissance *sphérique* pour le PA6 et le PA11 et d'autre part, entre germination instantanée (m = 2) et sporadique (m = 3) pour le PA12, avec une géométrie de croissance *disque*.

IV.3.2. Détermination de la fonction de refroidissement selon l'approche de Duffo

Afin de pouvoir décrire la cristallisation du polymère lors de son rotomoulage, nous avons cherché à établir un modèle applicable aux vitesses de refroidissement moyennes. Dans ce contexte, Duffo a proposé d'utiliser un polynôme d'ordre 4 pour approximer le terme ln [χ(T)].

$$\ln[\chi(T)] = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \qquad (IV.2)$$

Lnχ est exprimé en $(°C/min)^4$ et T en °C. Les valeurs des paramètres A, B, C, D et E sont connues et caractéristiques de chaque polymère.

La détermination de la fonction de refroidissement nécessite la déduction des points expérimentaux à partir de mesures obtenues en DSC pour les hautes températures et des points théoriques, calculés selon l'approche de Duffo, pour les basses températures.

Pour chaque température et pour une vitesse de refroidissement $\dot{T}$ constante, une valeur expérimentale de ln χ(T) peut être déduite de l'équation V.1. En revanche, selon l'approche de Duffo, les points théoriques sont extrapolés aux températures inférieures en imposant un

plateau. A noter toutefois, que l'extrapolation de lnχ à basse température fait encore l'objet de beaucoup de controverses dans la littérature. Ainsi, Poutot [63] propose dans ce sens, une synthèse des travaux en montrant les évolutions possibles de lnχ (plateau, arc de cercle, double palier, etc.); la courbe de ln χ (T) a ainsi été déterminée (figure IV.13).

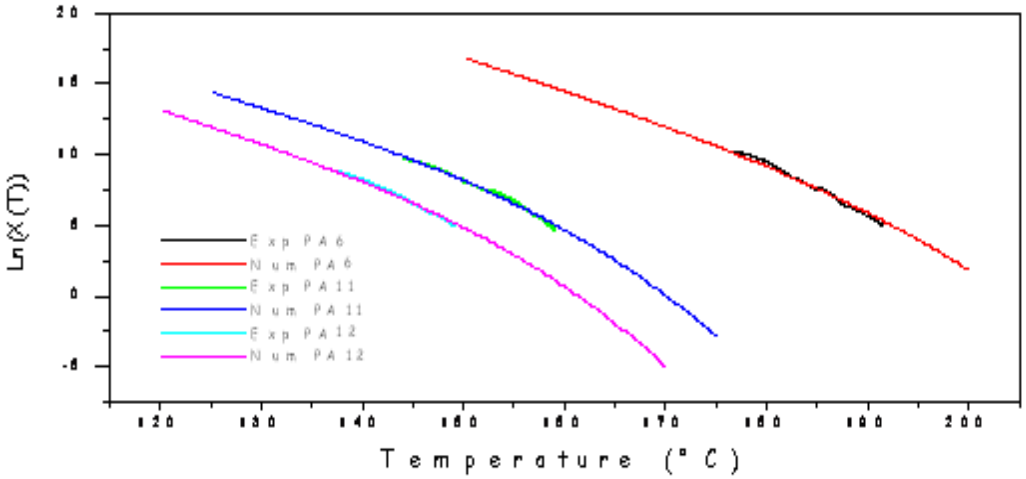


Figure IV.13: Evolution de lnχ (T) en fonction de la température.

Les coefficients du polynôme de Duffo sont donnés, pour chaque polymère, dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Coefficients du polynôme de Duffo

Polymère	A	B	C	D	E
PA6	57,25	0,177	-9,29E-03	6,31E-05	-1,40E-07
PA11	34,53	0,511	-1,47E-02	1,11E-04	-2,86E-07
PA12	33,91	0,532	-1,59E-02	1,23E-04	-3,27E-07

IV.3.3. Validation de la théorie d'Ozawa

Dans notre cas, pour vérifier la validité de la loi d'Ozawa, il est possible de recalculer l'évolution du taux de cristallinité au cours d'un refroidissement à $\dot{T}$ et de procéder à une étude comparative avec les résultats issus de l'expérience ; le calcul est effectué au moyen du langage informatique ***Visual Basic***. Les figures IV.14 à IV.16 montrent les évolutions du taux de transformation de la cristallinité relative en fonction de la température, respectivement du PA6, PA11 et PA12 et ce, pour différentes vitesses de refroidissement (courbes en continu).

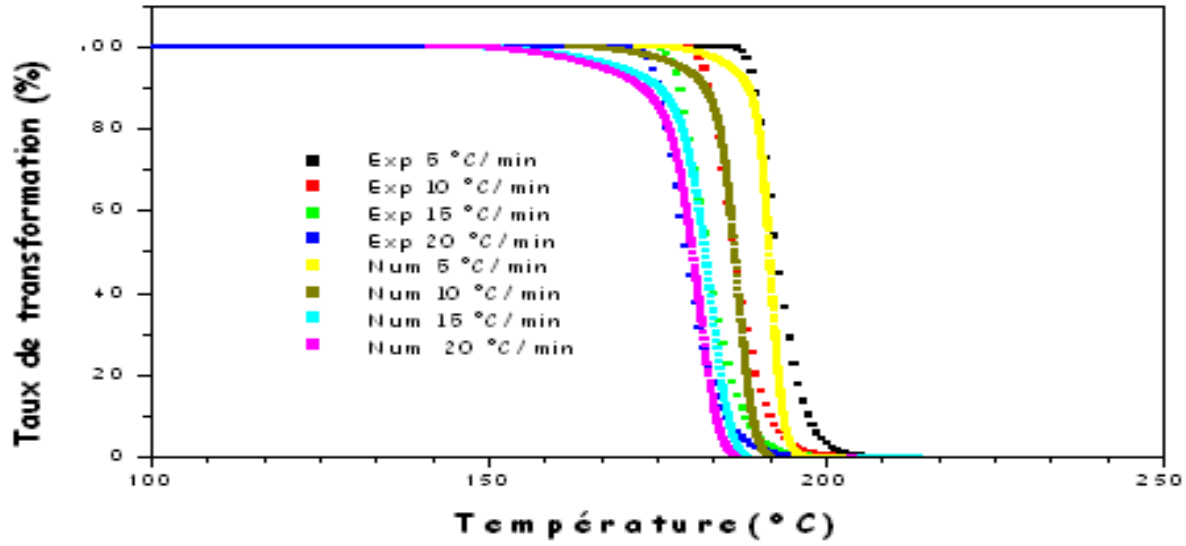


Figure IV.14 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA6.

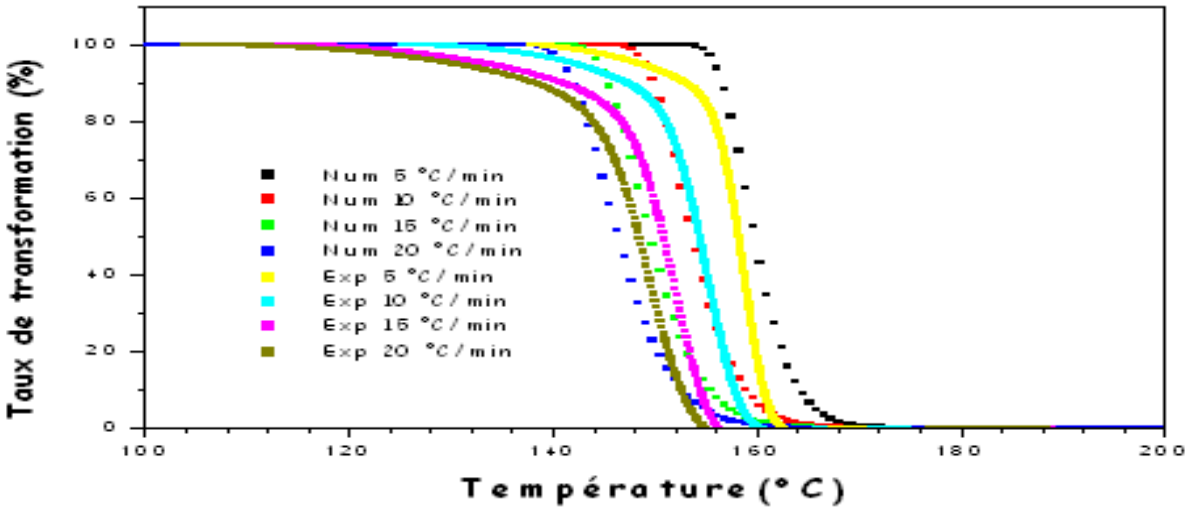


Figure IV.15 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA11.

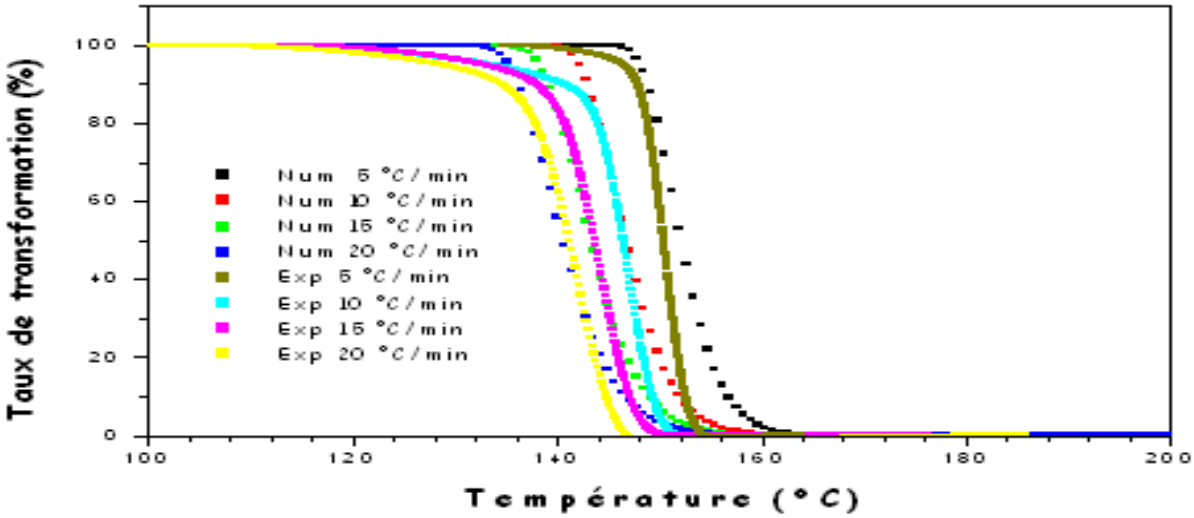


Figure IV.16: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative du PA12.

Nous constatons dans chaque cas, que chaque courbe obtenue à partir du modèle d'Ozawa, possède la même allure que celle obtenue expérimentalement, ce qui nous permet d'accepter la validité du modèle d'Ozawa pour la modélisation du phénomène de cristallinité en régime anisotherme. En revanche, il apparaît un décalage de la courbe obtenue à partir du modèle d'Ozawa qui s'écarte de l'évolution expérimentale, quand la cristallisation secondaire intervient.

IV.3.4. Modèle d'Avrami modifié

Les résultats issus de la cristallisation anisotherme des polyamides étudiés, ont été confrontés à la théorie d'Avrami modifiée ; cela permettra de procéder à une comparaison des résultats par rapport à ceux obtenus par la théorie d'Ozawa. Cette dernière étant une extension de la théorie d'Avrami dans le cas de cristallisations isothermes [64-67].

IV.3.4.1. Théorie de Jeziorny

La linéarisation du modèle d'Avrami permet d'écrire l'équation IV.3.

$$\log[-\ln(1-\alpha(t))] = n\log t + \log Z_t \qquad \text{(IV.3)}$$

$\alpha(t)$ est le taux de transformation dépendant du temps, Z_t la fonction de refroidissement, n le coefficient d'Avrami et $\dot{T}$ la vitesse de refroidissement (en °C/min).

Pour calculer le temps de la cristallisation de nos polyamides, on utilise l'équation IV.4, T_0 étant la température du début d'analyse en DSC et est égale dans notre cas à 50°C.

$$t = \frac{T - T_0}{\dot{T}} \qquad \text{(IV.4)}$$

Selon l'équation IV.3, le terme $\text{Log}\,[-\ln(1-\alpha(t)]$ dépend linéairement de $\log(t)$ pour une vitesse de refroidissement donnée. Dans ce contexte, afin d'obtenir une linéarité des courbes sur les figures IV.17 à IV.19, il conviendra de prendre en compte un domaine de validité en température pour chaque pic de cristallisation. Les pentes des droites obtenues permettent de dégager le coefficient d'Avrami n, ce dernier doit être indépendant de la température [65,66].

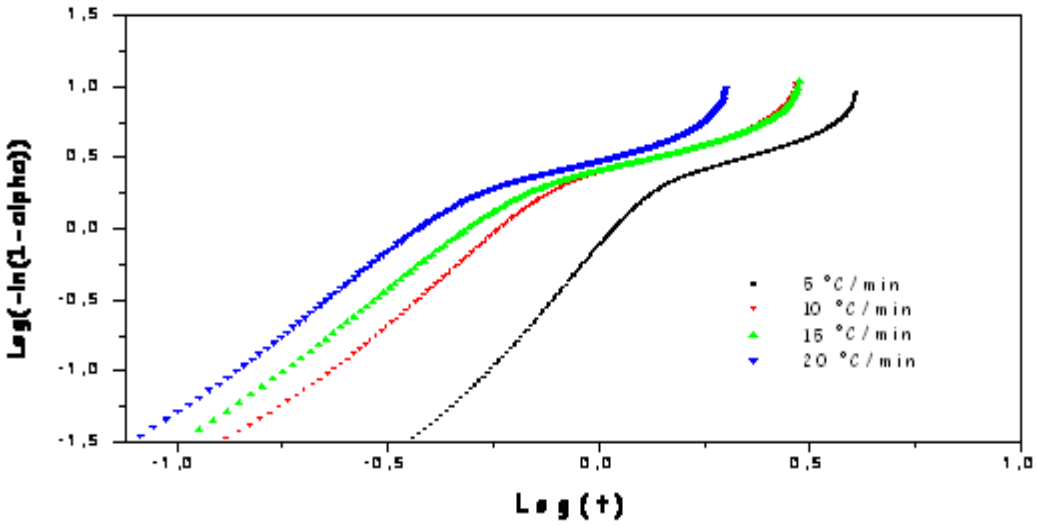


Figure IV.17: Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA6.

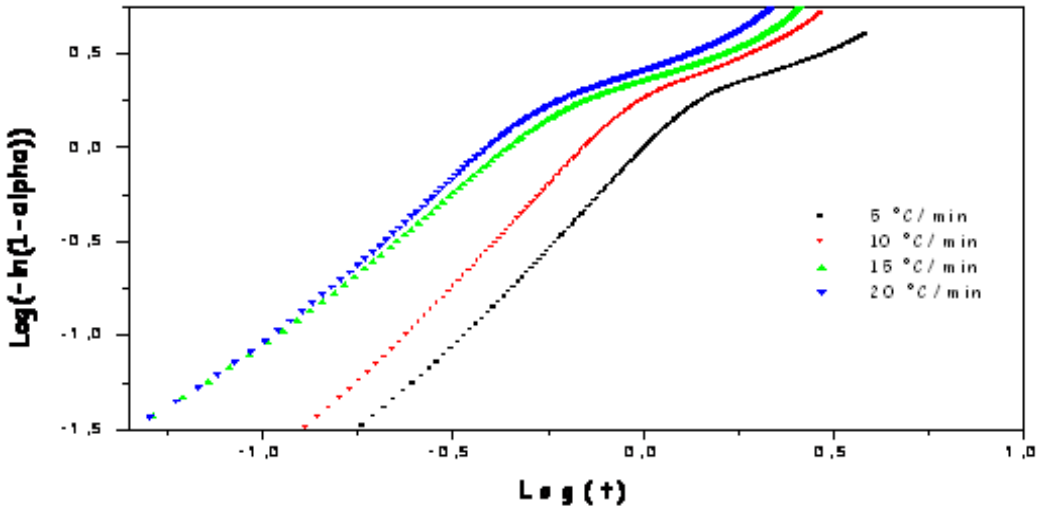


Figure IV.18: Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA11.

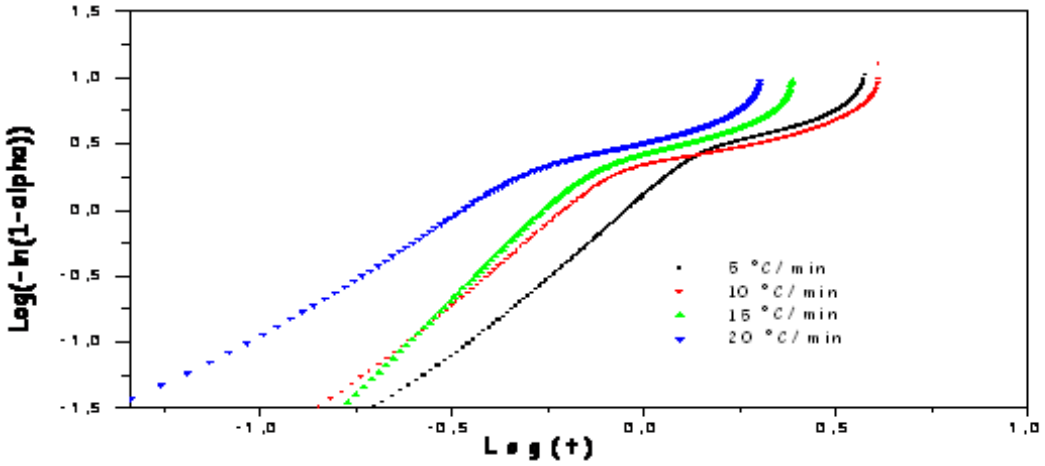


Figure IV.19: Variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t) du PA12.

Nous remarquons pour la variation de log (-ln (1-alpha)) en fonction de log(t), pour différentes vitesses de refroidissement, que la vitesse de refroidissement joue un rôle conséquent dans le processus de cristallisation.

Ces tracés nous permettent ainsi de définir deux domaines distincts, selon la valeur du terme log (-ln(1-alpha)). Par exemple pour le PA6 :

1. *Domaine I*: La valeur du terme log (-ln (1-alpha)) est comprise entre -1,5 et 0,25. Ce domaine est linéaire et représente la cristallisation primaire.

2. *Domaine II*: La valeur du terme log (-ln (1-alpha)) est comprise entre 0,25 et 1. Cette évolution de log (-ln (1-alpha) n'est pas linéaire quand la cristallisation secondaire intervient.

Le tableau IV.6 récapitule les résultats obtenus pour les trois polyamides étudiés, avec V_{ref} la vitesse de refroidissement, Zt la fonction de refroidissement, n le coefficient d'Avrami et $t_{1/2}$ le temps correspondant à 50% de transformation relative.

Tableau IV.6: Résultats expérimentaux obtenus pour log(Zc), n, $t_{1/2}$ et n_{moy}

Polymère	V_{ref} (°C/min)	log (Zc)	n	$t_{1/2}$ (min)	n_{moy}
PA6	5	-0,437	2,184	0,320	2,240
	10	0,461	2,251	0,510	
	15	0,706	2,267	0,540	
	20	0,963	2,261	0,980	
PA11	5	-0,041	2,007	0,310	1,791
	10	0,293	2,049	0,350	
	15	0,584	1,523	0,590	
	20	0,963	1,587	0,840	
PA12	5	-0,322	1,609	0,270	1,881
	10	0,189	1,942	0,540	
	15	0,751	2,293	0,480	
	20	0,964	1,681	0,771	

Des valeurs moyennes de l'exposant d'Avrami ont été trouvées égales à ***2,24*** pour le PA6, ***1,79*** pour le PA11 et à ***1,88*** pour le PA12.

IV.3.4.2. Théorie de Mo

Mo et al. ont proposé une deuxième équation cinétique, en combinant les équations d'Avrami et d'Ozawa :

$$\log(\dot{T}) = \log F(T) - \delta \log(t) \quad \text{(IV.5)}$$

$$F(T) = [\chi(T)/Z_t]^{1/m}) \quad \text{(IV.6)}$$

$$\delta = n/m \quad \text{(IV.7)}$$

n étant l'exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny, m est également l'exposant d'Avrami mais utilisé dans le modèle d'Ozawa, δ est l'exposant de Mo.

Selon l'équation IV.5, le terme log (Ṫ) dépend linéairement de log (t) pour un taux de transformation donné. Afin d'obtenir des courbes linéaires en adéquation avec la relation IV.5, nous devons prendre en compte un domaine de validité pour chaque pic de cristallisation. La pente des droites obtenues nous donne le coefficient δ qui doit être indépendant de la température.

Les figures IV.20 à IV.21 illustrent la variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t), pour les polyamides considérés.

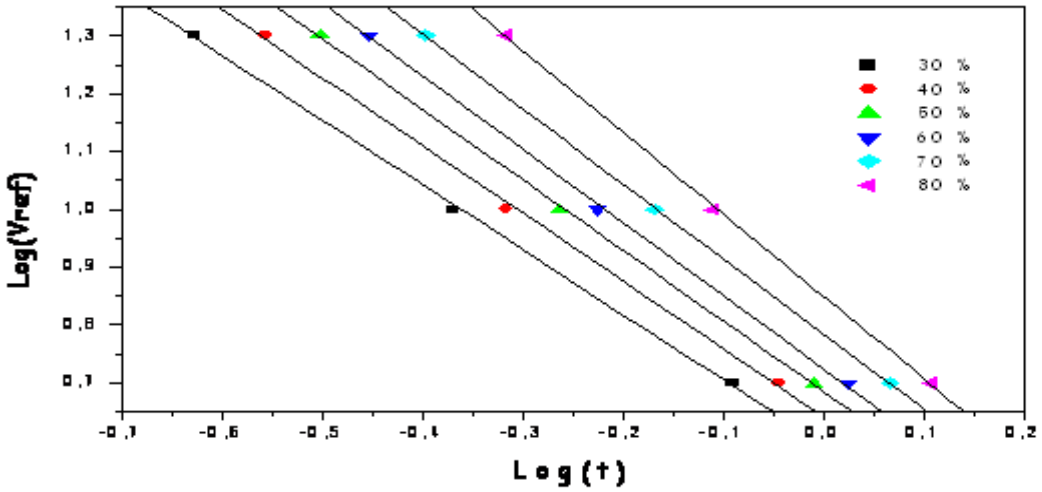


Figure IV.20: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA6.

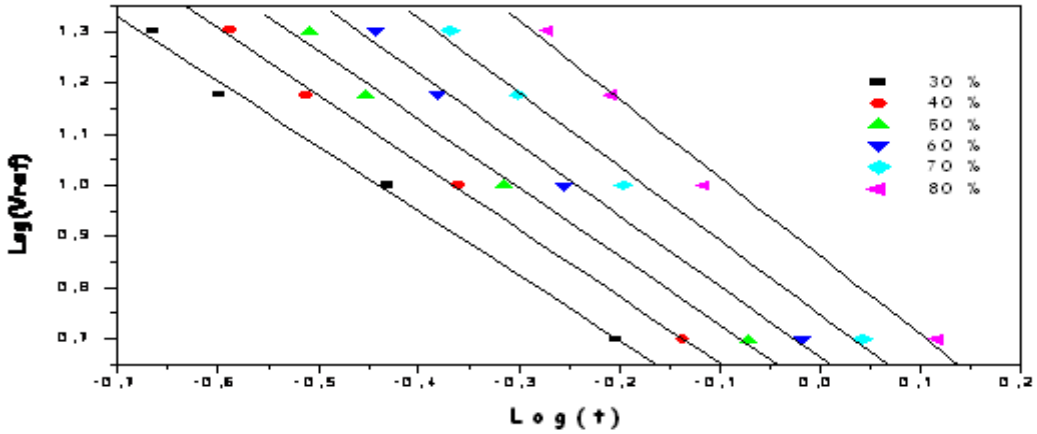


Figure IV.21: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA11.

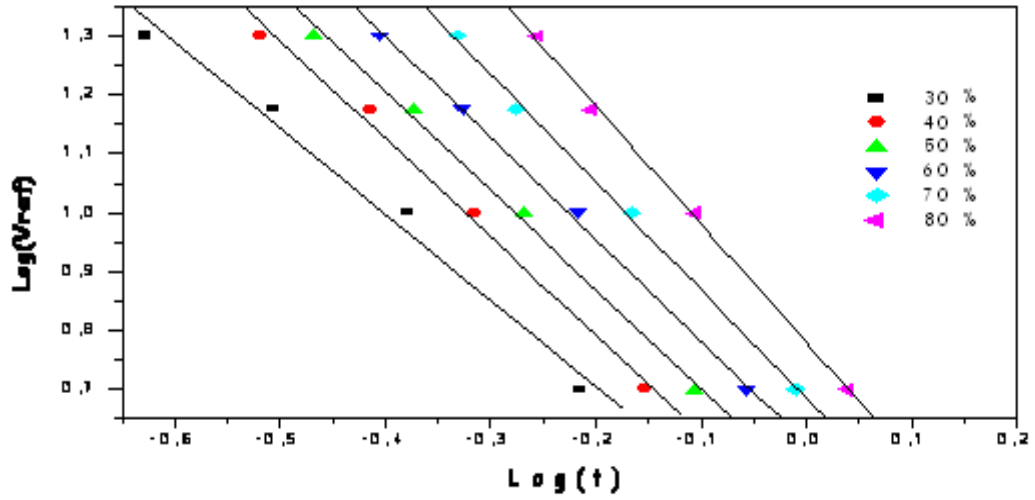


Figure IV.22: Variation de log (V_{ref}) en fonction de log (t) du PA12.

Le tableau IV.7 présente divers résultats obtenus en utilisant la théorie de Mo.

Tableau IV.7: Résultats expérimentaux obtenus: δ, log(F(T) et δ_{moy}

α (%)	PA6		PA11		PA12	
	δ	log (F(T))	δ	log (F(T))	δ	log (F(T))
30	1,118	0,593	1,260	0,445	1,464	0,411
40	1,170	0,641	1,308	0,520	1,672	0,456
50	1,218	0,684	1,334	0,594	1,677	0,533
60	1,261	0,724	1,383	0,664	1,730	0.608
70	1,296	0,783	1,440	0,747	1,838	0,683
80	1,419	0,848	1,527	0,862	2,009	0,779
δ_{moy}	1,247		1,376		1,732	

Des valeurs moyennes de l'exposant de Mo, égales à ***1,247*** pour le PA6, ***1,376*** pour le PA11 et à ***1,732*** pour le PA12 ont été obtenues graphiquement.

On constate que la théorie d'Avrami modifiée est applicable dans ce cas, puisque l'évolution de n, δ et du paramètre de Mo en fonction de la température en l'occurrence log F(T), répond de manière satisfaisante aux hypothèses de base de cette théorie.

IV.3.5. Validation du modèle d'Avrami modifié

Pour vérifier la validité, de la loi d'Avrami modifiée, il nous a été possible de recalculer l'évolution du taux de cristallinité des polyamides, au cours d'un refroidissement à Ṫ.Une étude comparative a été effectuée pour corroborer nos résultats expérimentaux et pour se faire, le langage informatique Visual Basic a été utilisé.

Pour chaque temps t et pour une vitesse de refroidissement Ṫ constante, une valeur de $\log Z_t$ a été calculée :

$$\log Z_t = n \log t + \log[-\ln(1-\alpha(t))] \qquad \text{(IV.8)}$$

Après avoir calculé Z_t pour chaque vitesse de refroidissement, il s'ensuit le calcul de Z_c, en utilisant l'approche de Jeziorny, en mode anisotherme en considérant l'équation V.9.

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\dot{T}} \qquad \text{(IV.9)}$$

Z_c dépend de la température et du temps de cristallisation, mais ne dépend pas, cependant, de la vitesse de refroidissement. Chaque vitesse de refroidissement correspond à une expression donnant la valeur de l'entité Ln (Z_t) ; pour retrouver l'expression de Ln (Z_c), il faut diviser chaque valeur de Ln (Z_t) par la vitesse correspondante (équation IV.9). Les quatre valeurs de Ln (Z_c) sont presque identiques, il s'agira d'en effectuer la moyenne et d'ajuster par la suite, les points expérimentaux par un polynôme de degré onze assurant une meilleure précision.

$$\ln (Z_c) = \sum_{i=1}^{12} A_i \, . \, t^{i-1} \qquad \text{(IV.10)}$$

Les figures IV.23 à IV.25 illustrent la **s**imulation de l'évolution du taux de transformation des polyamides, en fonction du temps, pour différentes vitesses de refroidissement.

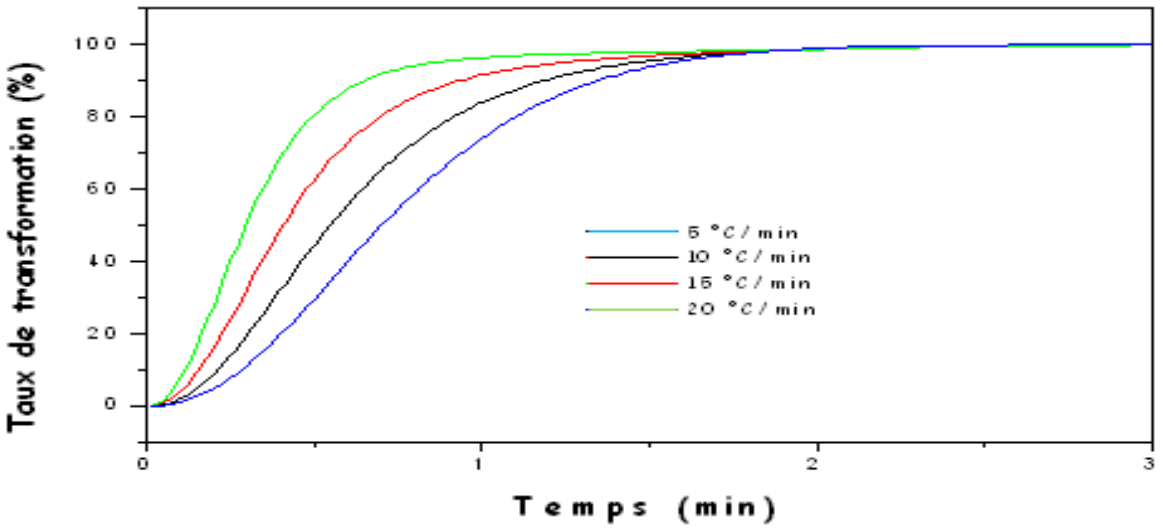


Figure IV.23: Evolution du taux de transformation du PA6 en fonction du temps.

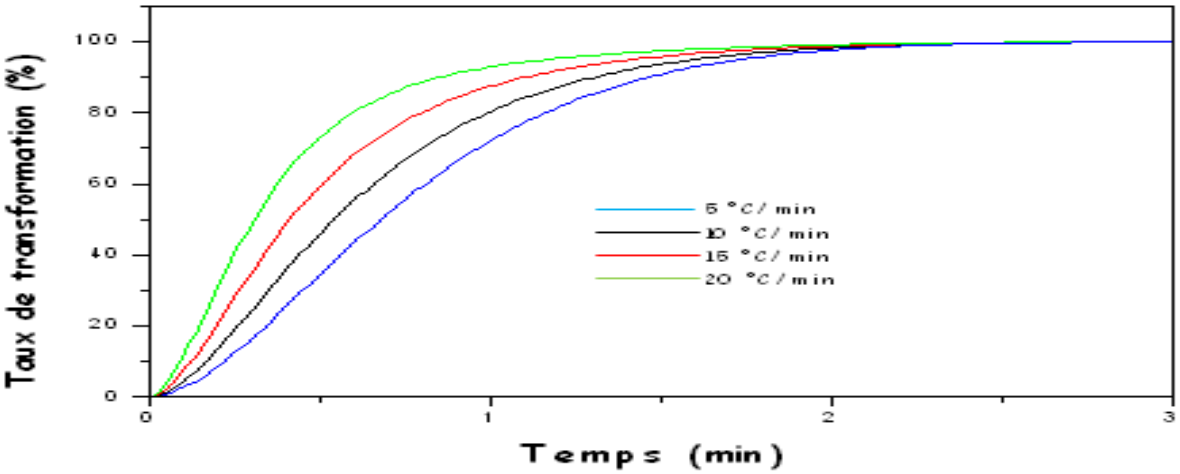


Figure IV.24 : Evolution du taux de transformation du PA11, en fonction du temps.

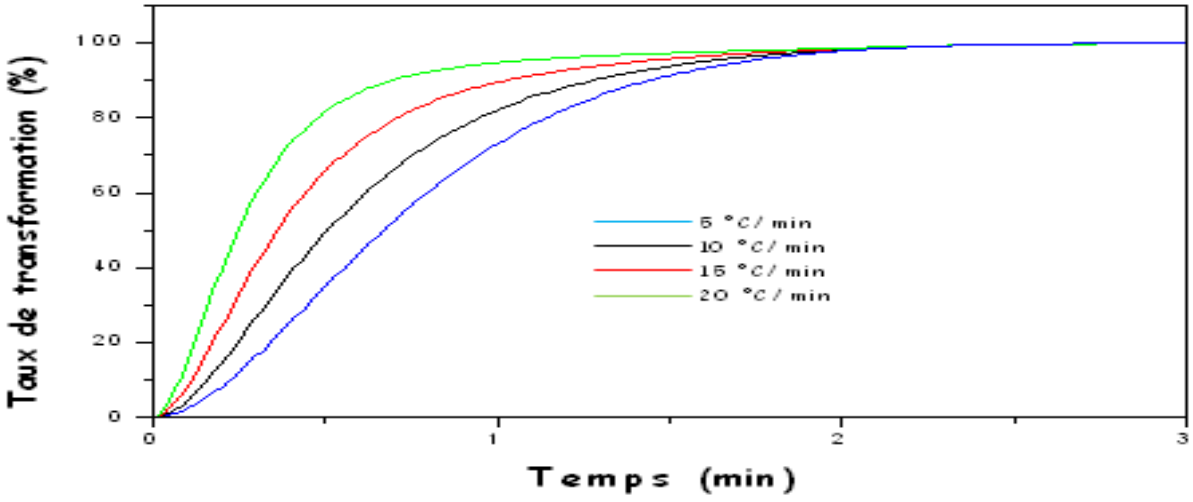


Figure IV.25 : Evolution du taux de transformation du PA12 en fonction du temps.

Nous constatons que la simulation de nos résultats prend avantageusement en considération l'influence de la vitesse de refroidissement sur le processus de cristallisation. Cependant, le modèle d'Avrami modifié est applicable dans un domaine de refroidissement restreint.

Les figures IV.26 à IV.28 illustrent l'évolution du taux de transformation des polyamides, en fonction du temps, en fixant la vitesse de refroidissement à 15°C/min, en considérant les résultats issus de la simulation (Visual Basic) et ceux issus de l'expérimental par DSC.

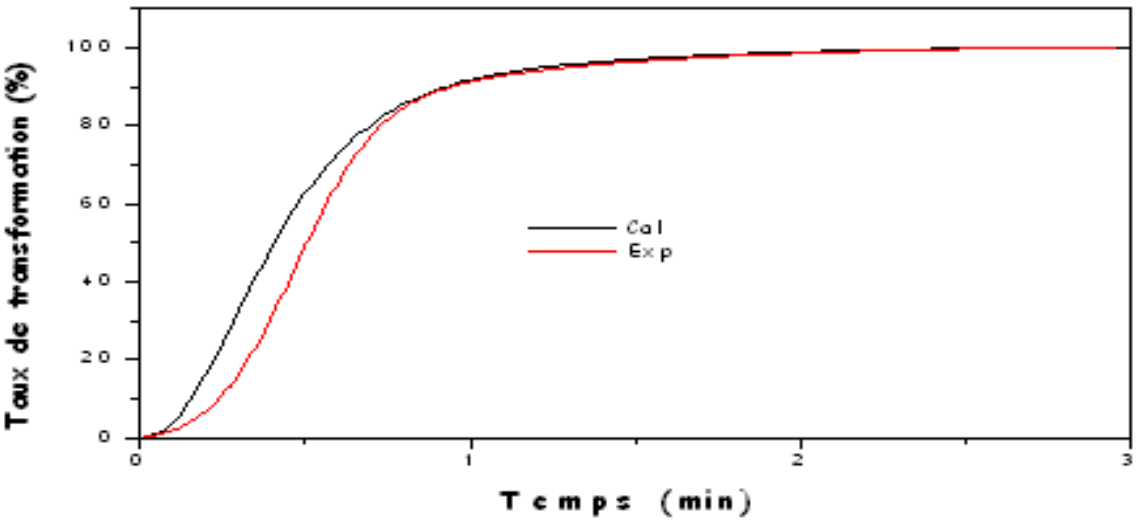


Figure IV.26: Evolution du taux de transformation du PA6 en fonction de temps.

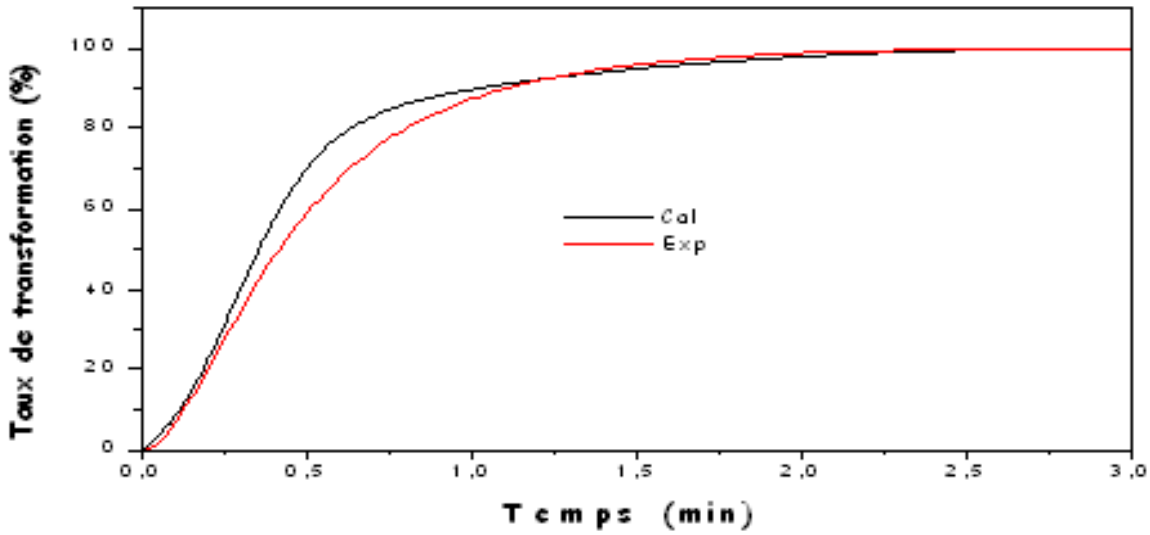


Figure IV.27 : Evolution du taux de transformation du PA11 en fonction de temps.

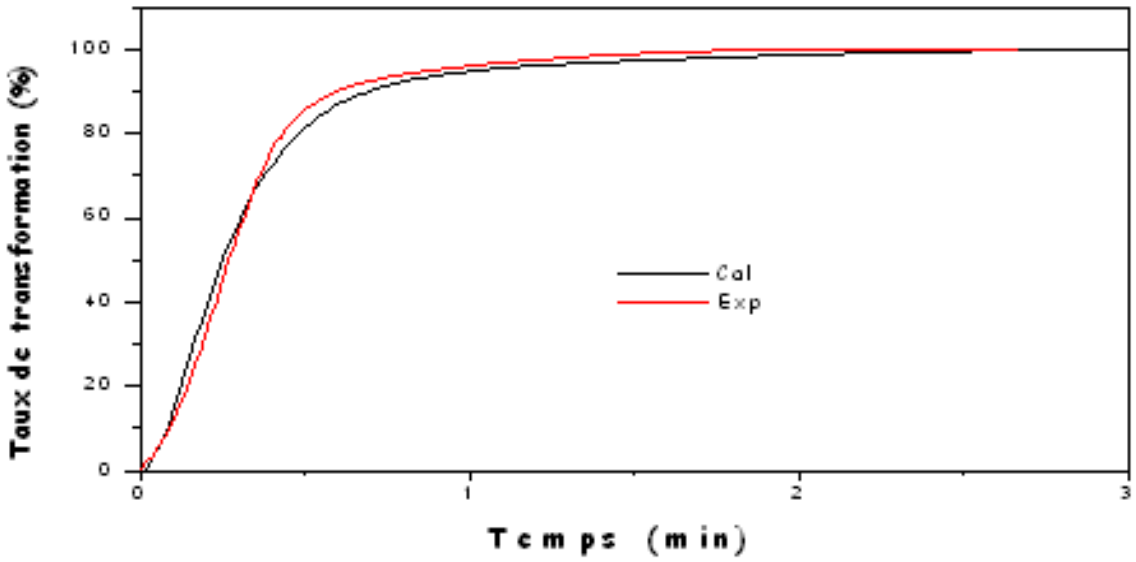


Figure IV.28: Evolution du taux de transformation du PA12 en fonction de temps.

Nous constatons que dans le cas de chaque polymère étudié, la courbe obtenue à partir du modèle d'Avrami modifié à la même allure que celle obtenue par calorimétrie, ce qui nous permet de conclure que le modèle d'Avrami modifié est avantageusement applicable pour modéliser la cristallisation en régime anisotherme. Par la même occasion, nous montrons sur ces courbes la confirmation de travaux réalisés par d'autres auteurs [68] concernant le cas où la cristallisation secondaire intervient.

IV.3.6. Comparaison entre le modèle d'Ozawa et le modèle d'Avrami modifié

Pour comparer les deux modèles testés dans nos travaux, il a fallu recalculer la valeur de l'exposant d'Avrami en tenant compte de la théorie de Mo, sachant que la valeur de l'exposant d'Avrami, déterminée par la théorie de Mo est donnée par l'équation IV.7 (m_{Mo}= n/δ). Le tout est de comparer cette valeur à celle trouvée par la théorie d'Ozawa (tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Exposants d'Avrami selon les théories d'Ozawa et de Mo [28, 29]

Polymère	m_{Ozawa}	m_{Mo}
PA6	3,264	1,796
PA11	3,207	1,302
PA12	2,770	1,086

Le tableau IV.8 montre que les résultats obtenus par les deux théories étudiées sont différents. En revanche, nous concluons que les valeurs m_{Ozawa} de l'exposant d'Avrami obtenues par l'application du modèle d'Ozawa, sont proches de la réalité, en accord avec les résultats présentés dans le tableau IV.3.

En guise de conclusion, nous pouvons avancer que les figures IV.14 à IV.16 puis IV.26 à IV.28, montrent que la théorie d'Ozawa simule mieux la cristallisation primaire et donne des résultats peu intéressants en ce qui concerne la cristallisation secondaire, contrairement à la théorie d'Avrami modifiée (modèle de Mo et Jeziorny) qui en revanche, simule bien la cristallisation secondaire mais, ne fournit pas de résultats encourageants quant à la cristallisation primaire.

Chapitre V :

LA MODELISATION THERMIQUE

CHAPITRE V : LA MODELISATION THERMIQUE

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un modèle décrivant l'histoire thermique des polymères utilisés dans notre travail, au cours de leur mise en œuvre dans le procédé de transformation des matières plastiques, procédé qui permet principalement la réalisation de pièces creuses de grandes dimensions, sans reprise, ni lignes de soudure. Les inconvénients majeurs de ce procédé sont aujourd'hui sa non maîtrise et le temps de cycle. Les besoins ayant des exigences de productivité, de rendement et de qualité imposent d'améliorer l'adéquation entre le procédé de rotomoulage et le matériau ; il est ainsi nécessaire de mieux comprendre les relations qui existent entre ce matériau, le procédé en question et les propriétés des pièces finales et d'avoir un meilleur contrôle du moulage par rotation, en analysant les échanges thermiques. Il conviendra de ce fait, de prédire en tout point de la pièce à produire, l'évolution locale de la température, connaissant la température du four et en identifiant les propriétés thermiques des différents éléments constitutifs du dispositif, tels les fluides et les polymères.

V.1. Description du modèle applique

V.1.1. Equations de transfert de chaleur

Le modèle considéré est une juxtaposition de domaines selon la figure V.1 relative à la modélisation des échanges thermiques au cours du rotomoulage.

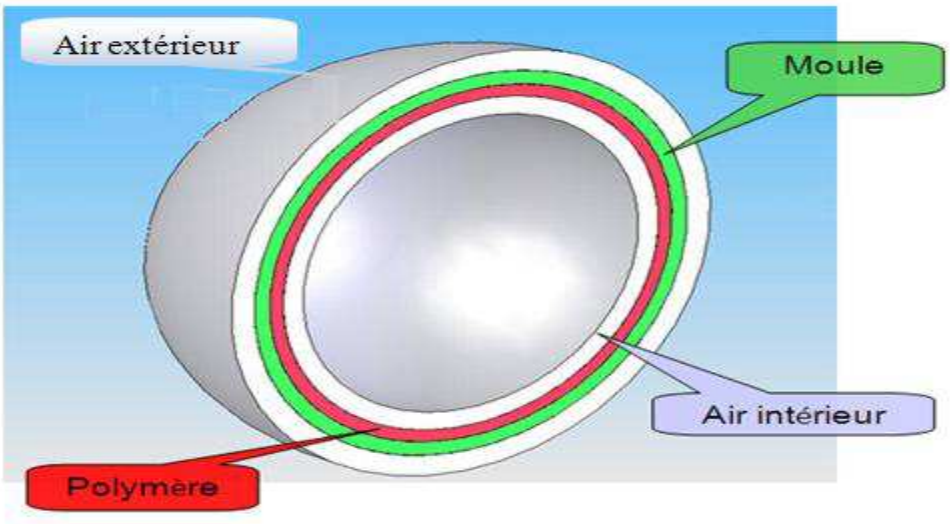


Figure V.1: Représentation schématique du système à modéliser.

La chaleur apportée par le four dans l'air extérieur va se propager successivement à travers le moule, le polymère et l'air intérieur. Pour des raisons de simplification, tous les volumes ont été considérés sphériques. Les transferts de chaleur sont matérialisés par des

équations de type conduction ou convection. A cela, il convient de prendre en considération des conditions aux limites dont les équations correspondantes seront exprimées dans le sens du transfert de chaleur.

1. Entre le four et le moule (convection) :

$$-k_m \times \left.\frac{\delta T}{\delta x}\right|_{moule} = h_{af} \times (T(t, x_{fm}) - T_{four}) \quad \text{(V.1)}$$

h_{ai} est le coefficient de convection de l'air dans le four.

2. A l'intérieur du moule (conduction) :

$$k_m \times \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} = \rho_m \times Cp_m \times \frac{\delta T}{\delta t} \quad \text{(V.2)}$$

3. Entre le moule et le polymère (continuité de la conduction) :

$$-k_m \times \left.\frac{\delta T}{\delta x}\right|_{moule} = -k_p \times \left.\frac{\delta T}{\delta x}\right|_{polymère} \quad \text{(V.3)}$$

4. A l'intérieur du polymère (conduction) :

$$k_p \times \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} = \rho_p \times Cp_p \times \frac{\delta T}{\delta t} + Hm + Hc \quad \text{(V.4)}$$

Hm étant la chaleur latente de fusion et Hc, la chaleur latente de cristallisation.

Une autre représentation mathématique non empirique du transfert thermique dans le polymère pourrait être traduite par l'équation V.5.

$$(1-\varepsilon)\rho_p \frac{\partial(C_p T)}{\partial x} + \Delta H = \frac{\partial}{\partial x}\left(k_p \frac{\partial T}{\partial x}\right) \quad \text{(V.5)}$$

ε étant la fraction volumique du vide dans la structure du polymère. C'est sans aucun doute, le paramètre le plus difficile à évaluer ; en première approche, nous la supposerons nulle, c'est-à-dire que nous considérerons les différentes couches du polymère fondu, empilées les unes sur les autres, sans rétention d'air au niveau des interfaces.

ΔH est l'enthalpie de changement d'état du polymère dont les valeurs sont :

1. $\Delta H = +H_F$ au passage de la fusion, pour T (x, t) = T_F
2. $\Delta H = -H_C$ au passage de la cristallisation, pour T (x, t) = T_C
3. $\Delta H = 0$ ailleurs, pour (T (x, t) $\neq T_C$ et de T_F)

ρ_c et C_P sont respectivement, la densité et la capacité calorifique du polymère.

5. Entre le polymère et l'air intérieur (convection) :

$$-k_p \times \left.\frac{\delta T}{\delta x}\right|_{polymère} = h_{ai} \times (T(t, x_{pai}) - T_{ai}) \quad \text{(IV.6)}$$

T_{ai} est la température de l'air intérieur.

6. Dans l'air intérieur:

$$h_{ai} \times (T(t, x_{pai}) - T_{ai}) \times A_{pa} \times dt = m_{ai} \times Cp_{ai} \times dT_{ai} \quad \text{(IV.7)}$$

h_{ai} est le coefficient de convection de l'air intérieur, A_{pa} (= $4\pi R^2$) représente la surface de l'interface sphérique entre le polymère et l'air intérieur et m_{ai} est la masse de l'air intérieur.

$$m_{ai} = V_{ai}\rho_{ai} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{ai} \quad \text{(IV.8)}$$

ρ_{ai} est la masse volumique de l'air interne et $R = d_m/2$. L'initialisation de la température est traduite par $T(x, t = 0) = T_{ambiante}$

V.1.2. Simulation des étapes de fusion et de refroidissement

Pour simuler le refroidissement ou la fusion de la structure, seule la résolution de l'équation de la chaleur est nécessaire. A première vue, dans le cas du refroidissement, le calcul pourrait être effectué en considérant le refroidissement d'une plaque (structure multicouches) dans un milieu environnant, dont la solution analytique est connue ; cette modélisation est beaucoup plus complexe essentiellement pour deux raisons. En premier lieu, la structure multicouches est composée de deux matériaux, le polyamide et l'aluminium dans le moule, ces matériaux possèdent des propriétés thermiques très différentes, en particulier la conductivité thermique et l'effusivité ; il faudra donc calculer, précisément, les échanges thermiques entre les deux matériaux. De plus, une attention particulière doit être apportée au maillage, compte tenu de la résolution des équations par une méthode explicite des différences finies. En second lieu, lors du refroidissement, un dégagement de chaleur latente a lieu à cause de la cristallisation du polyamide. Pour modéliser correctement l'histoire thermique du polymère, il est donc nécessaire d'introduire la cristallisation. Or, les cinétiques de cristallisation dépendent des vitesses de refroidissement et du passé thermomécanique. D'où la complexité du processus de modélisation.

V.1.2.1. Modélisation de la cristallisation en fonction des paramètres cinétiques

En se servant des paramètres cinétiques obtenus dans le chapitre VI, il est possible de déterminer le dégagement de chaleur lors de la cristallisation ; il est alors nécessaire de connaître l'évolution du taux de transformation α(x,z):

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p}.\Delta\alpha(x,z) \qquad (V.9)$$

Pour calculer le terme $(\Delta H.\Delta\alpha(x,z))$, il a été procédé au calcul du taux de transformation, sans tenir compte de l'influence de la vitesse de refroidissement et du passé thermomécanique du film (loi simple). Par la suite, nous avons calculé le taux de transformation selon le formalisme d'Ozawa permettant de tenir compte des vitesses de refroidissement et de l'histoire thermomécanique [67,68].

Loi simple de la cristallisation : Dans le cas d'une modélisation simplifiée de la cristallisation, le pic de cristallisation est décrit par un triangle isocèle (figure V.2) de base T_h-T_b (T_h et T_b correspondent respectivement températures de début et de fin de cristallisation) et dont la surface correspond à l'enthalpie de cristallisation par unité de masse δΔH.

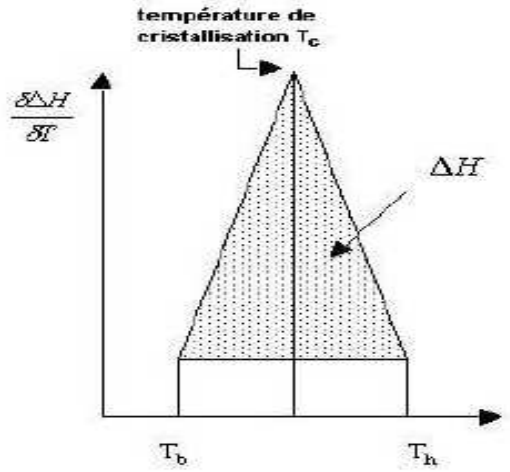


Figure V.2 : Schéma relatif à la loi simple de cristallisation.

Pour quantifier le dégagement de chaleur lorsque le polymère cristallise ($T_b < T(x, z) < T_h$), il suffira d'intégrer la courbe $\delta\Delta H = f(T(x,z))$, selon la relation V.9.

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p}.\Delta\alpha(x,z) = \frac{1}{C_p}.\int_{T(x,z)}^{T(x+dx,z)} \frac{\partial(\delta\Delta H)}{\partial T(x,z)}\,dT \qquad (V.9)$$

Loi de cristallisation selon le formalisme d'Ozawa : Pour cette seconde méthode, la cristallisation des polymères est décrite par le formalisme d'Ozawa, étendu à une vitesse de refroidissement quelconque [67-69] selon les équations V.10 et V.11.

$$\alpha(T, V_{ref}) = 1 - \exp\left[\frac{\chi(T)}{(V_{ref})^n}\right] \quad (V.10)$$

$$\alpha(T, V_{ref}) = 1 - \exp\left[E(T, V_{ref})\right] \quad (V.11)$$

L'équation V.11 se discrétise selon x et z, en notant l'espérance mathématique E(x,z), par la relation V.12.

$$E(x, z)^{1/n} = \frac{1}{U_f}\int_0^x \left|\frac{\partial \chi^{\frac{1}{n}}(T(x,z))}{\partial T(x,z)}\right| . dx \quad (V.12)$$

En supposant que le refroidissement peut se décomposer en une succession d'étapes linéaires, cette équation s'écrira alors en ayant un pas du temps de calcul égal à (δx/Uf) :

$$E(x, z)^{1/n} = \frac{\delta x}{U_f}\sum_{i=0}^{x} \left|\frac{\chi^{\frac{1}{n}}(T(i,z)) - \chi^{\frac{1}{n}}(T(i-1,z))}{T(i,z) - T(i-1,z)}\right| \quad (V.13)$$

Le dégagement de chaleur induit lors de la cristallisation est ainsi calculé à partir de l'équation V.14.

$$\delta T_c = \frac{\Delta H}{C_p} . \frac{\partial \alpha(x,z)}{\partial x} \delta x \quad (V.14)$$

$$\alpha(x, z) = \exp\left[E(x, z)\right] \quad (V.15)$$

$$\ln\big(\chi(T, \dot{\alpha})\big) = \ln\big(\chi(T)\big)_{exp} + f(\dot{\alpha}) \quad (V.16)$$

Ln $\chi\,(T)_{exp}$ est le paramètre d'Ozawa obtenu par une régression polynomiale d'ordre 4 et $f(\dot{\alpha})$ est une fonction dépendant du taux d'élongation [67,68]. Notons que plusieurs expressions ont été proposées pour exprimer $f(\dot{\alpha})$.

$$f(\dot{\alpha}) = A.\left[1 - \exp\left(-\tau_1 \dot{\alpha}\right)\right] + \tau_2 \dot{\alpha}] \quad (V.17)$$

$$f(\dot{\alpha}) = 3.\ln(1 + q\dot{\alpha} + r\dot{\alpha}^2) \quad (V.18)$$

A, τ_1 et τ_2 sont des paramètres dépendant de la masse molaire [68], q et r sont des constantes déterminées expérimentalement.

V.1.2.2. Méthode enthalpique (théorie de la couche par couche)

Afin de décrire les changements de phases, la méthode enthalpique s'adapte au procédé du rotomoulage ; elle permet d'utiliser une seule équation pour décrire les phénomènes thermiques dans les deux phases (polymère liquide et poudre solide) et permet ainsi, de s'affranchir du calcul des conditions aux limites au niveau de l'interface liquide/solide. Si l'on part de l'hypothèse que la fusion de la pièce en formation ne se produit pas à une température constante, la variation de l'enthalpie en fonction de la température peut être aisément schématisée (figures V.3 et V.4). Les principaux paramètres sont la température $T_{F,i+1}$ du

début de fusion de la couche élémentaire (i+1), L' étant la chaleur latente de fusion et ρ_{ps} la masse volumique du polymère solide.

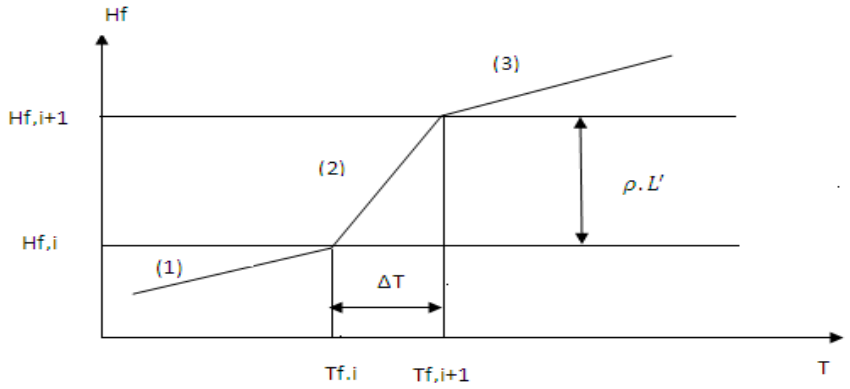


Figure V.3: Loi d'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température. [70]

Considérons deux tranches élémentaires successives, i et (i+1), dans la pièce en cours de formation ; la fonction $H_f = f(T)$ est constituée de trois droites :

a) Dans le domaine (1) : Tant que la température est inférieure au point de fusion de la couche i, soit $T < T_{f,i}$, on a :

$$H_f(T) = \rho_{ps} C_{ps} (T - T_0) + H_0 \qquad (V.19)$$

ρ_{ps} et C_{ps}sont respectivement, la masse volumique et la chaleur spécifique du polymère solide et $H_{0,}$ la valeur de référence de l'enthalpie à la température de référence ($T = T_0 = 298$ K).

b) Dans le domaine (2) : La température a atteint le point de fusion de la couche i, mais pas celui de la couche (i+1), soit $T_{f,i} < T < T_{f,i+1}$. Il y a lieu de considérer une variation linéaire de l'enthalpie en fonction de la température :

$$H_f(T) = \frac{\rho_{ps} L'}{\Delta T} (T - T_{Fi}) + H_{Fi} \qquad (V.20)$$

L' est la chaleur latente de fusion et $H_{f,i}$ la valeur de l'enthalpie de fusion de la couche i.

$$\Delta T = T_{f,i+1} - T_{f,i} \qquad (V.21)$$

c) Dans le domaine (3) : La température a atteint le point de fusion de la couche (i+1), soit $T_{f,i+1} < T$.

$$H_f(T) = \rho_{pl} C_{pl} \left(T - T_{f,i+1}\right) + H_{f,i+1} \qquad (V.22)$$

ρ_{pl} et C_{pl} sont respectivement, la masse volumique et la chaleur spécifique du polymère liquide et $H_{f,i+1}$ la valeur de l'enthalpie de fusion de la couche (i+1).

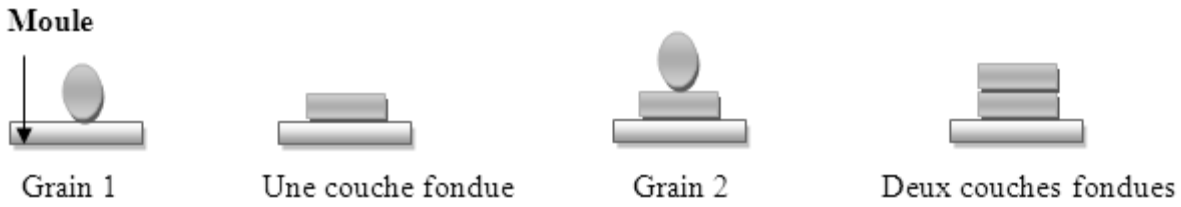


Figure V.4: Scénario couche par couche de la fusion des grains.

V.1.3. Quelques paramètres caractérisant le polymère solide ou liquide

La densité ρ_{pl} d'un polymère à l'état fondu correspond à la densité de la phase amorphe et la densité ρ_T, à une température T est exprimée par l'équation V.23.

$$\rho_T = \frac{\rho_{298}}{1+\alpha_L(T-298)} \quad (V.23)$$

ρ_{298} est la densité du polymère à 298K et α_L le coefficient de dilatation volumique de la phase amorphe à la température ambiante [71].

La capacité calorifique C_p et la conductivité thermique K_p d'un polymère sont des fonctions linéaires de la température [12]. Généralement, les expressions de chaque paramètre sont données par les équations IV.24 et IV.25, C_{pl}, C_{ps}, K_{pl} et K_{ps} étant des constantes.

$$C_p(T) = \frac{C_{pl}-C_{ps}}{T_F-T_0}(T-T_0) + C_{ps} \quad (V.24)$$

$$k_p(T) = \frac{k_{pl}-k_{ps}}{T_F-T_0}(T-T_0) + k_{ps} \quad (V.25)$$

V.1.4. Hypothèses établies dans la modélisation thermique

Parmi les hypothèses de travail, notons que le moule est supposé sphérique et son rayon de courbure est bien supérieur à son épaisseur et à celle du polymère. La propagation de la chaleur est unidirectionnelle et radiale ; la conductivité thermique et la chaleur spécifique du moule sont invariantes avec la température, de même que les chaleurs latentes et les densités. Comme hypothèses également, le changement de phase du polymère engendre un palier en température constante et l'on considère que le polymère est initialement formé autour de la surface intérieure du moule ; la cuisson s'arrête lorsqu'une couche du polymère atteint sa température de dégradation et enfin, nous admettons que les paramètres suivants ne dépendent pas de la température : la conductivité thermique du polymère solide K_{ps}, la conductivité thermique du polymère liquide K_{pl}, la chaleur spécifique du polymère solide C_{ps}, la chaleur spécifique du polymère liquide C_{pl}, la densité du polymère solide ρ_{ps} et la densité du polymère solide ρ_{pl}.[72, 73]

V.1.5. Méthode de résolution

Les équations différentielles que nous pouvions considérer dans le travail numérique sont partielles et du second ordre. Nous avons recensé dans la littérature [2] trois méthodes numériques adaptées : méthodes explicite et implicite d'Euler et celle de Crank-Nicholson. Pour une raison de simplicité mathématique, nous avons retenu la seconde méthode. Moyennant la méthode des différences finies, l'équation de la conduction peut-être écrite avec la discrétisation des équations V.1 à V.6, dans l'espace unidirectionnel, par un schéma implicite d'Euler d'ordre 1. Le domaine spatial, de longueur L, est divisé en N éléments et La température est évaluée dans chacun des N nœuds.

$$A\times\frac{u_{i+1}^{k}-2u_{i}^{k}+u_{i-1}^{k}}{\delta x^{2}}=\frac{u_{i}^{k}-u_{i}^{k-1}}{\delta t} \tag{V.26}$$

$$-r\times u_{i-1}^{k}+(1+2\times r)u_{i}^{k}-ru_{i+1}^{k}=u_{i}^{k-1} \tag{V.27}$$

$$r=A\times\frac{\Delta t}{\Delta x^{2}} \tag{V.28}$$

Il est évident que nous aboutirons à une équation du type relation V.27 dans chaque couche du matériau concerné par la conduction. Chaque couche représente une ligne de la structure matricielle.

$$\begin{pmatrix} 1+2r & -r & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -r & 1+2r & -r & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -r & 1+2r & -r & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & -r & 1+2r & -r \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -r & 1+2r \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} u_{1}^{k} \\ u_{2}^{k} \\ u_{3}^{k} \\ . \\ u_{M-2}^{k} \\ u_{M-1}^{k} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} u_{1}^{k-1}+r\times u_{0}^{k} \\ u_{2}^{k-1} \\ u_{3}^{k-1} \\ . \\ u_{M-2}^{k-1} \\ u_{M-1}^{k-1}+r\times u_{M}^{k-1} \end{pmatrix}$$

La structure matricielle aura l'allure de la figure V.5.

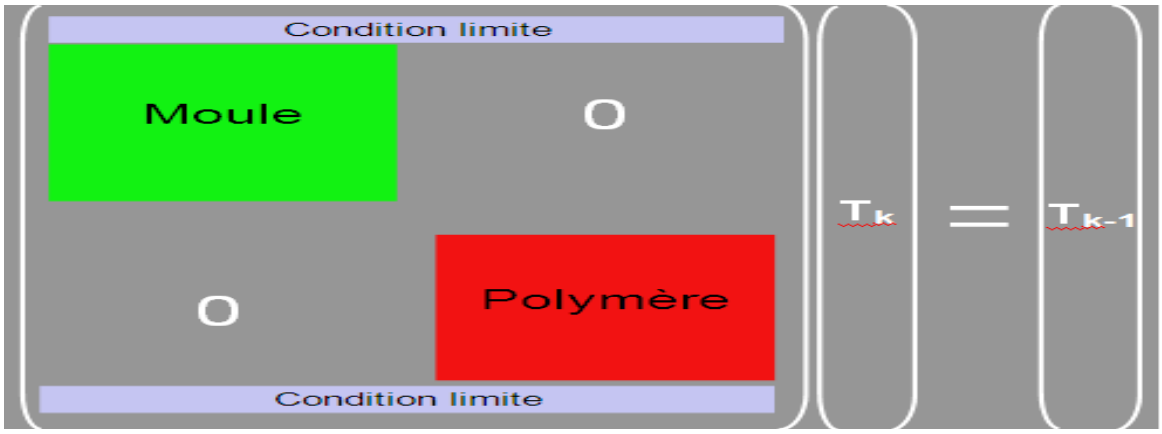


Figure V.5: Ecriture matricielle du problème thermique dans un cas général.

V.2. Paramètres du modèle thermique et résultats expérimentaux

V.2.1. Détermination des paramètres du modèle

Dans le cas de chaque polymère étudié, les principales caractéristiques de la poudre de ce matériau et celles du polymère fondu, sont consignées dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Principales caractéristiques des polymères PA6, PA11 et PA12.

Paramètres	**PA6**	**PA11**	**PA12**
T_{fusion} (°C)	222,12[e]	186,25[e]	177,68[e]
$T_{cristallisation}$ (°C)	193,13[e]	160,57[e]	148,00[e]
Enthalpie de fusion (J/g)	67,01[e]	49,83[e]	58,58[e]
Enthalpie de cristallisation	65,44[e]	38,70[e]	50,31[e]
Masse volumique solide (kg/l)	1,13[d]	1,15[d] cristalline	1,04[d] (solide)
Masse volumique liquide			0.86[d] (liquide)
Capacité calorifique (J/g.K)	1,38[d] (0°C)	1,75[d] (23°C)	2,0 (25°C)
Conductivité thermique solide (W/mK)	0,23[d]	0,19[d]	0,24[d]
$T_{dégradation}$ (°C)	350[f]	320[f]	320[f]

e: expérimental, d: Polymer Data Handbook, f: fiche technique ENSAM, Paris.

Les principales caractéristiques du moule sont récapitulées dans le tableau V.2.

Tableau V.2: Principales caractéristiques du moule (fiche technique ENSAM, Paris).

Conductivité thermique ($wm^{-1}k^{-1}$)	216
Capacité calorifique ($Jkg^{-1}k^{-1}$)	903
Masse volumique ($Kg\ m^{-3}$)	2702

Dans le cas de l'air, les caractéristiques sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Principales caractéristiques de l'air extérieur [1]

Coefficient d'échange (wm^2K)	25
Masse volumique (kgm^{-3})	1
Capacité calorifique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)	1010
Epaisseur de la couche air/four (mm)	0,1
Epaisseur de l'air intérieur (mm)	37

V.2.2. Paramètres d'Ozawa et cinétique de cristallisation anisotherme

V.2.2.1. Fonction de refroidissement

Dans le tableau V.4, sont donnés les coefficients de la fonction de refroidissement de Duffo [37], calculés en utilisant le langage informatique Visual Basic dans le cas des polyamides étudiés.

Tableau V.4: Coefficient calculés pour le polynôme de Duffo.

Polymère	A	B	C	D	E
PA6	57,251094	0,177675	-9,29121E-03	6,30806E-05	-1,39925E-07
PA11	34,534916	0,511135	-1,47196E-02	1,10511E-04	- 2,85993E-07
PA12	33,917847	0,532861	-1,59096E-02	1,22766E-04	- 3,26576E-07

V.2.2.2. Nombre d'Avrami

Dans le tableau V.5, sont consignées les valeurs de l'exposant m d'Avrami déterminées par le modèle d'Ozawa, de l'exposant n d'Avrami, déterminées par l'approche de Jeziorny et du paramètre δ, issues de la théorie de Mo, dans le cas des polyamides PA6, PA11 et PA12.

Tableau V.5 : Paramètres relatifs à la cinétique de cristallisation anisotherme.

Polymère	m_{moy}	n_{moy}	δ_{moy}
PA6	3,2640	2,240785	1,24741833
PA11	3,2075	1,7918925	1,37603333
PA12	2,7702	1,82279	1,73236833

V.2.3. Paramètres de simulation du procédé de rotomoulage

Les paramètres variables suivants ont été pris en considération dans l'interface de simulation, dans le procédé de rotomoulage.

t_{cycl} : durée (en secondes) pour laquelle il conviendra de calculer les températures du système ; il correspond au temps du cycle de rotomoulage.

$discr_t$: nombre de discrétisations correspondant à la durée d'un cycle.

ep_m : épaisseur (en mètre) du moule.

$discr_m$: nombre de couches discrétisées dans l'épaisseur d'un moule

ep_p : épaisseur (en mètre) d'une couche de polymère.

$discr_p$: nombre de couches discrétisées dans l'épaisseur d'un polymère.

T_{four} : température (K) du four à chaud.

T_{amb} : température (K) de l'atelier.

V.3. Processus opératoire et validation du modèle thermique

Une série d'essais de rotomoulage a été réalisée (au niveau du Laboratoire d'Ingénierie Mécanique à l'Ensam, Paris) sur des pièces en PA6, dans le but de vérifier la pertinence du modèle thermique. Dans ce sens, des profils de température ont été confrontés à des résultats expérimentaux relatifs à l'histoire thermique de pièces en PA6.

V.3.1. Protocole expérimental

Le moule choisi possède une section circulaire dans le souci d'aller à co-courant des contraintes et hypothèses permettant la modélisation d'un système monodimensionnel. Le moule est en aluminium, ayant 5 mm d'épaisseur et 78 mm de diamètre.

Le PA6 utilisé est un polymère très usuel, dont les conditions de définition des caractérisations dans le modèle thermique se résument essentiellement dans le dosage d'une quantité définie de poudre et égale, dans ce protocole expérimental à 210g ; ceci permettra de s'assurer en fin de cycle de rotomoulage, l'obtention d'une épaisseur de la pièce produite égale 5 mm.

La rotomouleuse disponible à l'Ensam est de type STP LAB 40, munie d'un four électrique maintenu à une température constante de 350°C.

Le four a été programmé en ayant une phase de cuisson à 350°C, pour deux essais en chauffage pendant 25 et 30 min, puis une phase de refroidissement forcé pendant 20 min.

Pour les profils de températures dans le moule, deux thermocouples (figure V.6) ont été utilisés dont l'un est disposé dans la surface extérieure du moule pour l'obtention des profils en température du four lors du cycle, l'autre thermocouple est situé à une distance inférieure à 4 millimètres de la surface du moule, pour l'établissement du profil de température dans le polymère. L'acquisition des données thermiques est effectuée grâce à un dispositif appelé Rotolog, qui permet l'obtention par onde radio le profil des températures mesurées en temps réel, environ toutes les deux secondes. Le dispositif est relié à un PC.

La pièce, après formage, est sciée et fondue afin de récupérer les thermocouples, sans toutefois connaître avec précision la profondeur d'implantation des ces thermocouples.



Figure V.6: Position des thermocouples pour la détermination des profils des températures.

Les essais effectués ont permis le tracé de la figure V.7 montrant l'évolution de la température du PA6 et du four, lors des processus de chauffage pendant respectivement 25 et 30 min, puis un refroidissement jusqu'à 50°C (conditions opératoires choisies par les utilisateurs à l'ENSAM).

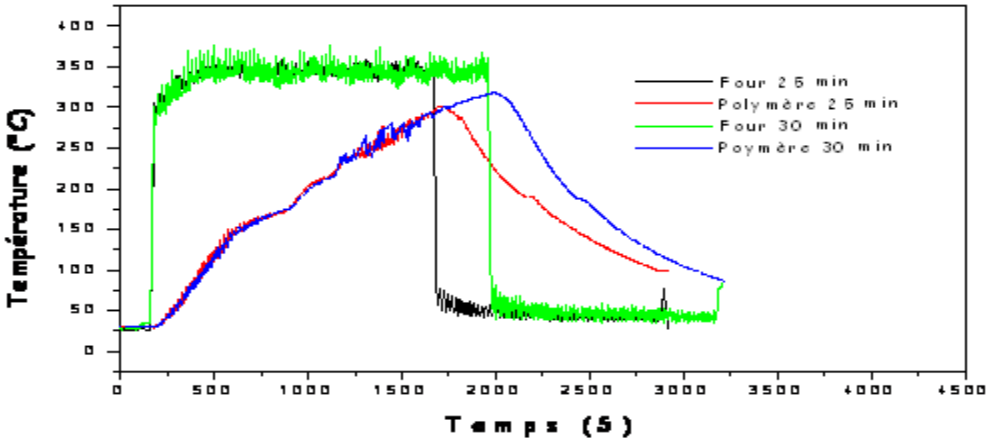


Figure V.7: Températures du PA6 et du four lors du chauffage et du refroidissement.

V.3.2. Application du modèle thermique

Un certain nombre de simulations dont la solution analytique est connue, est réalisé avant d'appliquer le modèle thermique à un cas réel du procédé étudié.

Dans le cas de la simulation de la température du four, la figure V.8 montre une étude comparative de l'évolution de la température mesurée au niveau de four et celle calculée par nos soins en utilisant le modèle thermique.

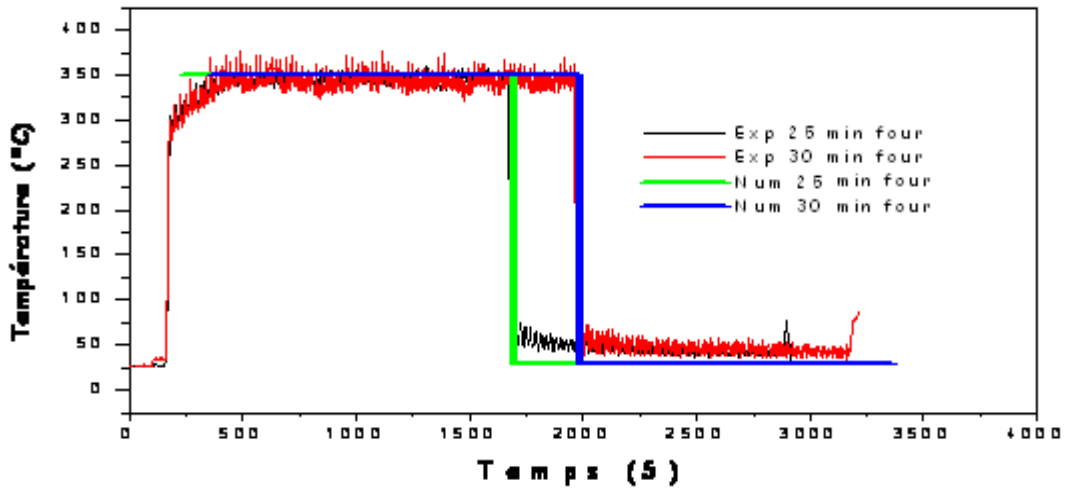


Figure V.8: Evolution de la température mesurée dans le four et la température calculée.

Nous pouvons conclure que le modèle thermique prédit d'une manière satisfaisante la température du four, au cours des deux cycles thermiques de chauffage et de refroidissement. Néanmoins, dans le cas des deux processus de chauffage, nous constatons que la température du four augmente, considérablement et brusquement, après environ cinq minutes de chauffage pour atteindre enfin un palier à 350 °C.

La figure V.9 montre les résultats théoriques obtenus par nos calculs et juxtaposés à ceux mesurés à l'ENSAM et concernant l'histoire thermique de la pièce en PA6 rotomoulée. Nous avons ainsi simulé les changements de phases apparaissant sur les pseudos paliers obtenus par la méthode enthalpique.

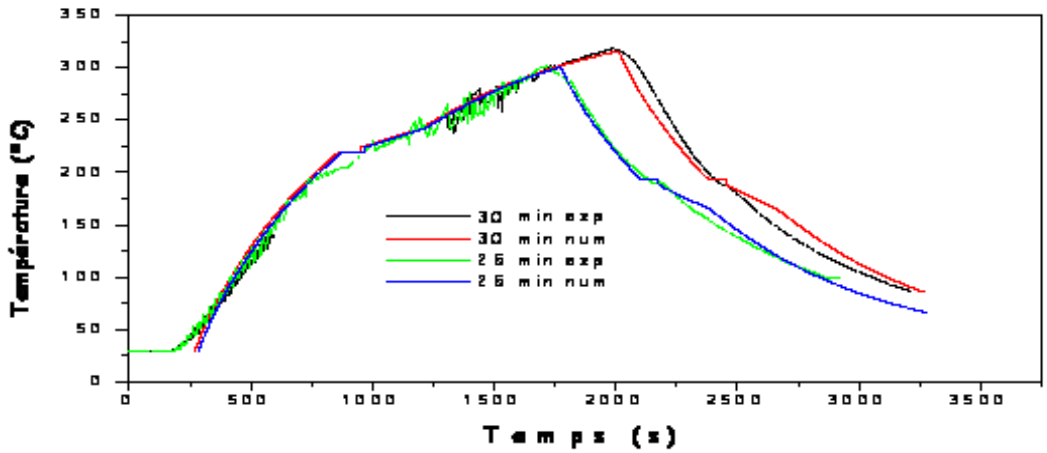


Figure V.9: Histoire thermique de la pièce en PA6.

Nous observons un bon accord entre les résultats issus de nos calculs et ceux obtenus par l'expérience. Mais il n'en demeure pas moins que la méthode enthalpique restitue mal les pseudo paliers de fusion et de cristallisation. D'où notre choix de tester une autre méthode

dans l'espoir de mieux simuler les changements de phases dans le modèle thermique considéré.

En effet, il est clair que la méthode enthalpique s'adapte bien au procédé de rotomoulage, en permettant de bien décrire les changements de phases obtenus pour la fusion et la cristallisation de différentes couches des pièces rotomoulées, mais les tracés des figures V.10 à V.11 montrent clairement les performances et limites d'utilisation de cette méthode. Cela apparait beaucoup plus clairement sur la figure V.12.

Les figures V.10 et V.11 ont été tracées en choisissant des couches du polymère PA6, en opérant un zonage relatif aux couches 11, 12, 15 et 20, en considérant respectivement un processus de fusion (figure V.10) et de refroidissement (figure IV.11). La figure V.12 montre, cependant, que le pas de temps utilisé influe considérablement d'une manière négative, sur la surface des pseudo paliers de fusion et de cristallisation et ce, en considérant une seule couche et deux pas de temps.

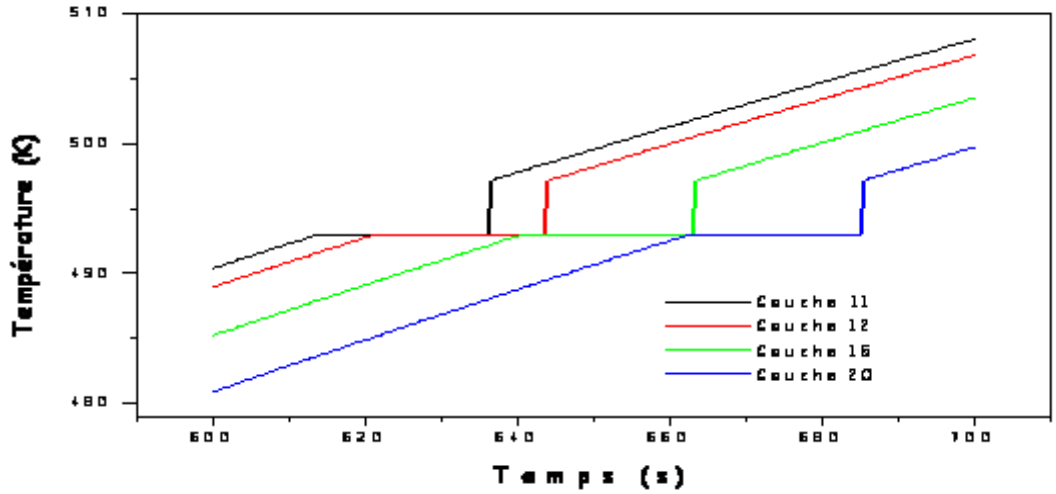


Figure V.10: Simulation des pseudos paliers de fusion par la méthode enthalpique.

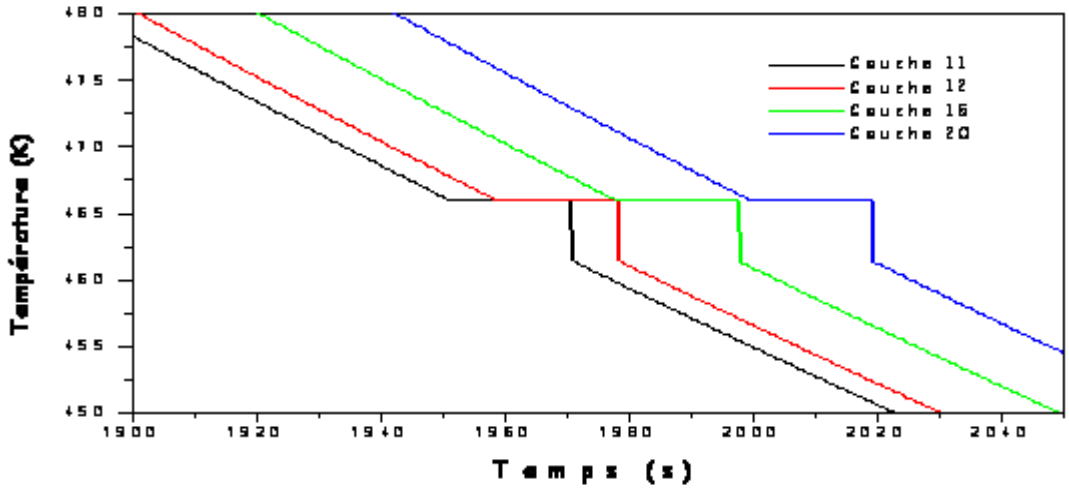


Figure V.11: Simulation des pseudos paliers de cristallisation par la méthode enthalpique.

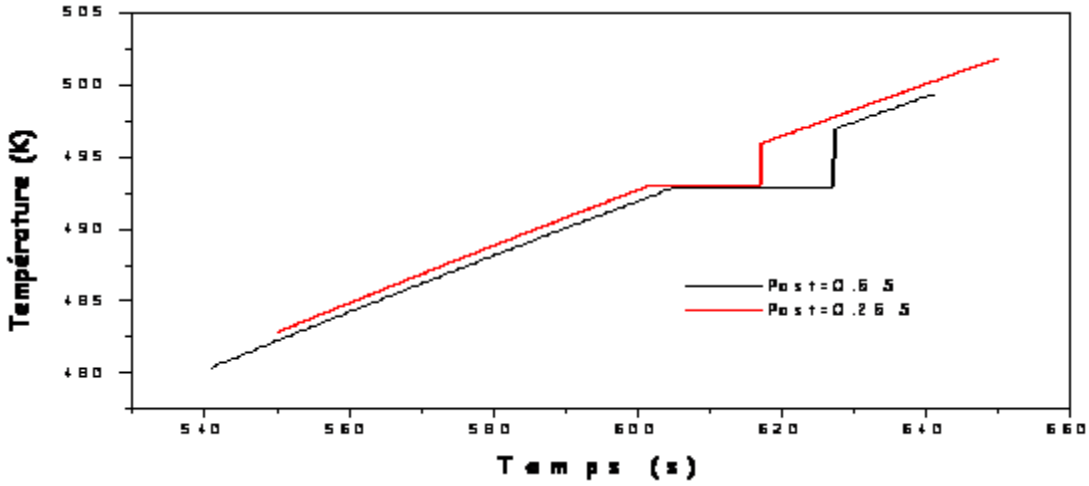


Figure V.12 : Pseudos paliers de fusion de la couche N°11 selon la méthode enthalpique.

Ceci confirme la limitation dans l'application de la méthode enthalpique dans la simulation des pseudos paliers pour différents pas de temps, en particulier dans le cas de la fusion. Cela renforce encore une fois notre décision d'opter pour l'application d'une méthode dérivée de la cinétique de cristallisation, basée sur le couplage de deux concepts : à savoir le modèle d'Ozawa et la théorie permettant de quantifier l'effet thermique dégagé lors de la transformation de la phase liquide en état cristallin.

V.3.3. Simulation par le modèle de la cinétique de cristallisation

Le pseudo palier de cristallisation a été simulé en tenant compte de deux équations, à savoir l'équation de dégagement de la chaleur (équation V.11) et celle d'Ozawa (équation V.10). Cette méthode permet d'obtenir un dégagement de la chaleur mise en jeu lors du processus de cristallisation, en fonction du taux de transformation de la cristallinité. Les figures V.13 et V.14 montrent ainsi l'évolution des pseudos paliers de cristallisation, mal restitués en figure V.11, mais avantageusement mieux simulés, cette fois-ci, au moyen du modèle de la cinétique de cristallisation.

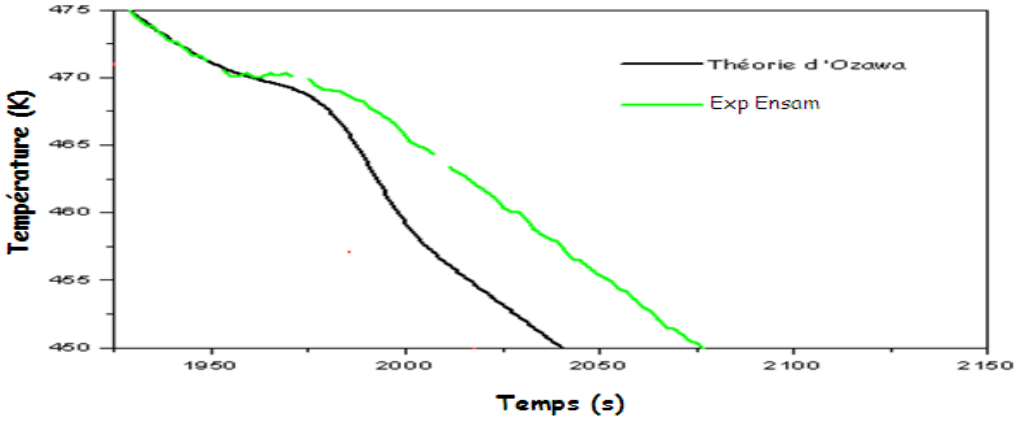


Figure V.13: Pseudos paliers de la couche N°11 selon le modèle cinétique de cristallisation.

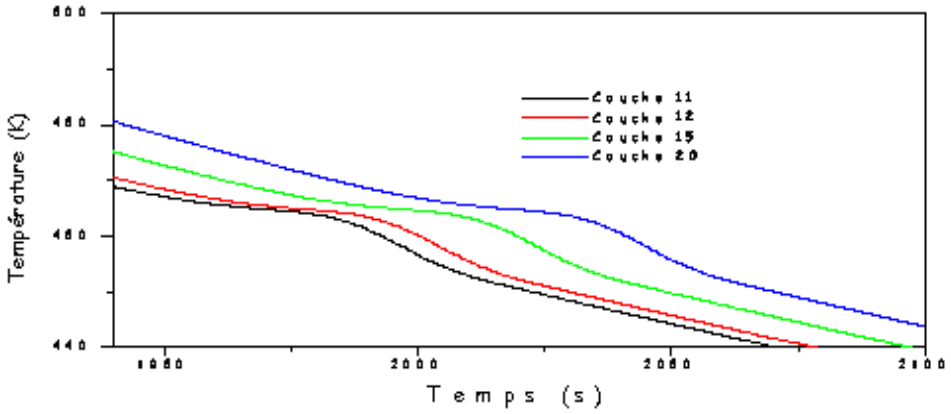


Figure V.14: Pseudos paliers de cristallisation des couches N° 11, 12, 15 et 20 selon le modèle cinétique de cristallisation.

En plus des résultats significatifs et intéressants obtenus par la méthode enthalpique, jusqu'à une certaine limite, nous constatons que l'application du modèle cinétique de cristallisation apporte des corrections et améliorations importantes quant à l'évolution du taux de transformation de la cristallinité, au vu des figures V.13 et V.14 montrant une meilleure évolution des pseudos paliers de cristallisation. Finalement, nous montrons bien que la méthode enthalpique est adaptée seulement pour les processus de fusion, tandis que le modèle cinétique de cristallisation s'applique beaucoup plus dans les processus de cristallisation.

En conclusion, il s'ensuit que la méthode enthalpique est néanmoins intéressante pour décrire les phénomènes thermiques dans les deux phases, en l'occurrence le polymère liquide et la poudre solide ; elle permet de s'affranchir du calcul des conditions limites au niveau de l'interface liquide/solide.

Dans le cas des deux méthodes de calcul appliquées, la surface des pseudos paliers obtenus, est liée étroitement aux pas de temps considérés. Pour amortir cette influence, il est suggéré de tester des méthodes thermiques différentielles.

Chapitre VI :

ETUDE DE LA DEGRADATION THERMO-OXYDATIVE DU POLYAMIDE 6

Chapitre VI : ETUDE DE LA DEGRADATION THERMO-OXYDATIVE DU POLYAMIDE 6

Au cours du rotomoulage, le cycle thermique global peut excéder une heure. Pendant cette période, le polymère peut rester plus de 30 minutes à des températures entre 80°C et 220°C. Cette condition peut engendrer la dégradation thermique et thermo-oxydative du polymère et par conséquent, la fragilisation des pièces produites.

Dans ce chapitre, nous étudierons la cinétique de dégradation thermo-oxydative dans les conditions du procédé du rotomoulage. L'objectif étant de présenter un modèle permettant d'évaluer la thermo-stabilité du polymère et d'optimiser le temps de cycle du rotomoulage.

Sur le diagramme temps-température, entre le point de fusion et la température de cristallisation, le polymère se retrouve à l'état fondu pendant un certain temps au cours duquel une dégradation thermo-oxydative peut survenir.

Pour étudier la thermo-stabilité du PA6, nous avons réalisé les essais de thermogravimétrie. Le programme d'essai de DSC est choisi en fonction de la condition du procédé. Dans le cas de PA6, la température a été choisie en respectant les conditions opératoires du rotomoulage. En effet, pour rotomouler une pièce en polyamide 6, la température peut atteindre 280°C.

La durée du maintien correspond au temps de séjour du polymère dans le moule au cours du rotomoulage, qui peut atteindre 30 minutes. La figure VI.1 résume la zone de séjour du PA6 dans lequel il y a risque de thermo-oxydation du polymère.

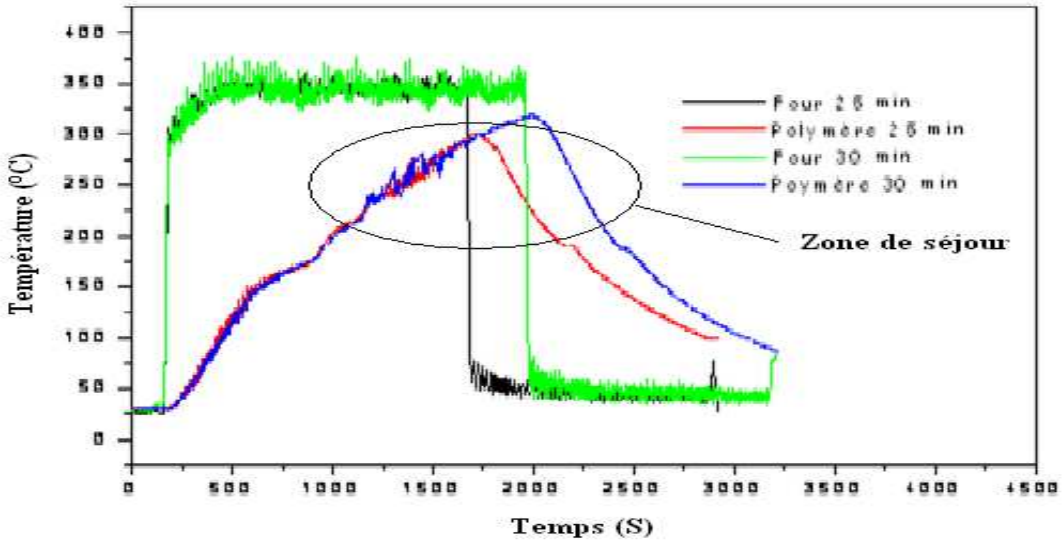


Figure VI.1 : Températures du PA6 et du four lors du chauffage et du refroidissement dans le cas du rotomoulage

VI.1. Procédure expérimentale

VI.1.1. Analyse par thermogravimétrie

La cinétique de dégradation isotherme du polyamide 6 a été étudiée au moyen d'une TG 209 F3 Tarsus. Les essais ont été effectués pour différentes températures : 250, 260 et 270 °C, selon un programme thermique proposé par nos soins. Voici le programme d'essai de TGA :

- Montée rapide sous azote jusqu'à la température de vieillissement, avec une vitesse de chauffe de 50 °C.min^{-1}.
- Isotherme d'une minute à cette même température pour la stabiliser, toujours sous azote.
- Arrêt du flux d'azote et passage sous air atmosphérique pendant 30 min.

VI.1.2. Analyse par infrarouge (FTIR)

Notre approche consiste à déterminer les groupements chimiques présents dans le matériau vieilli, en les comparant, avec les groupements de base du PA6, afin de mettre en évidence une présence éventuelle de groupements relatifs à la dégradation thermo-oxydative du polyamide 6 selon le mécanisme préalablement décrit. Pour cela, nous avons appliqué la technique spectroscopique de l'infrarouge à transformées de Fourier.

Cette étude nécessite l'utilisation d'échantillons sous forme de films d'épaisseur faible (inférieur à 30 μm) et homogène. Le matériau est sous forme de poudre blanche à transformer par chauffage à une température supérieure à celle de la Tg et sous pression.

Pour préparer le film, nous avons utilisé des plaques en verre recouvertes de papier aluminium pour éviter que le polymère ne se colle au verre.

VI.2. Discussion des résultats

VI.2.1. Perte de masse (ATG)

La fraction massique résiduelle x_r (m/m_0) de l'échantillon est mesurée en continu en fonction du temps de vieillissement en mode isotherme. La figure VI.2 présente l'évolution de la fraction massique x_r de l'échantillon pour les trois températures :

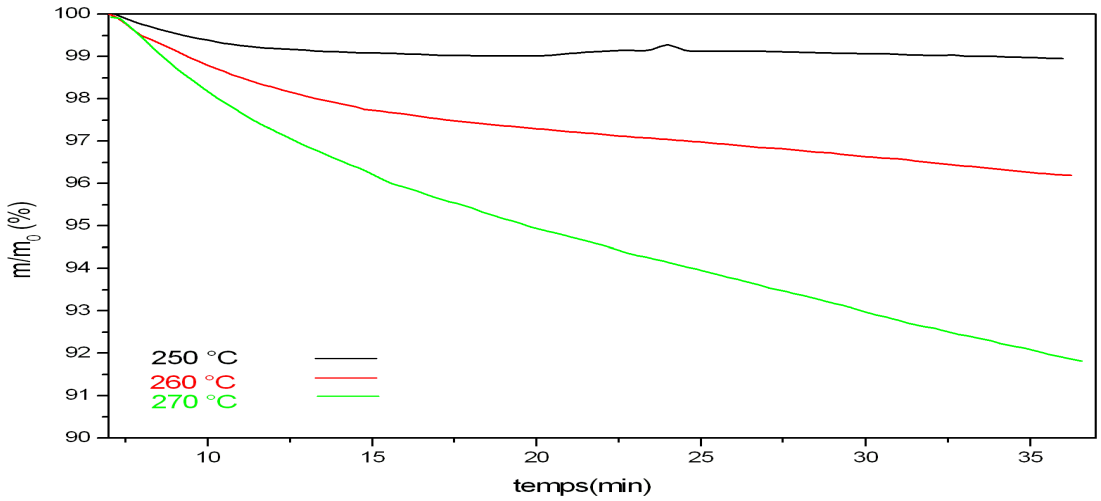


Figure VI.2 : Variation de la fraction massique restante pendant le vieillissement thermique de poudre de PA6 exposé à 250, 260 et 270°C (isotherme).

A 30 min, la variation de la perte de masse à 270°C est de 7% et à 260°C elle est de 3% enfin à 250°C, elle est de 1%.

De plus, à partir des pics obtenus par DTG, la valeur moyenne du temps d'induction à l'oxydation est inférieur à 0,5min pour les trois températures, ce qui montre que le PA6 est très sensible à la thermo-oxydation ce qui montre la difficulté du rotomoulage de ce polymère. En effet, contrairement au polypropylène, le polyamide 6 montre un taux élevé de consommation d'oxygène dés le début, même lorsque stabilisé, suivi d'une diminution monotone [74]. L'obtention d'un temps d'induction à l'oxydation relativement faible peut être justifiée par la consommation rapide du premier stabilisant qui se manifeste à faible température. L'ensemble des résultats sont présentés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Différents paramètres calculés par DTG.

Température (°C)	Temps de chauffe (min)	Temps correspondant au pic de dégradation par DTG (min)	Temps d'induction à l'oxydation (min)
250	6	6,3	0,3
260	6,2	6,5	0,3
270	6,4	6,7	0,3

VI.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Il conviendrait de mettre en évidence l'influence de la température et du temps de vieillissement sur la thermo-stabilité du PA6.

VI.2.2.1. Influence de la température de vieillissement

Les figures VI.3 et VI.4 représentent les spectres infrarouges du polyamide 6 par fixation du temps de vieillissement et variation de la température d'essai. Obtenues avec un nombre de balayage de 60, une résolution de 1cm^{-1} dans un domaine allant de 400 jusqu'à 4000.

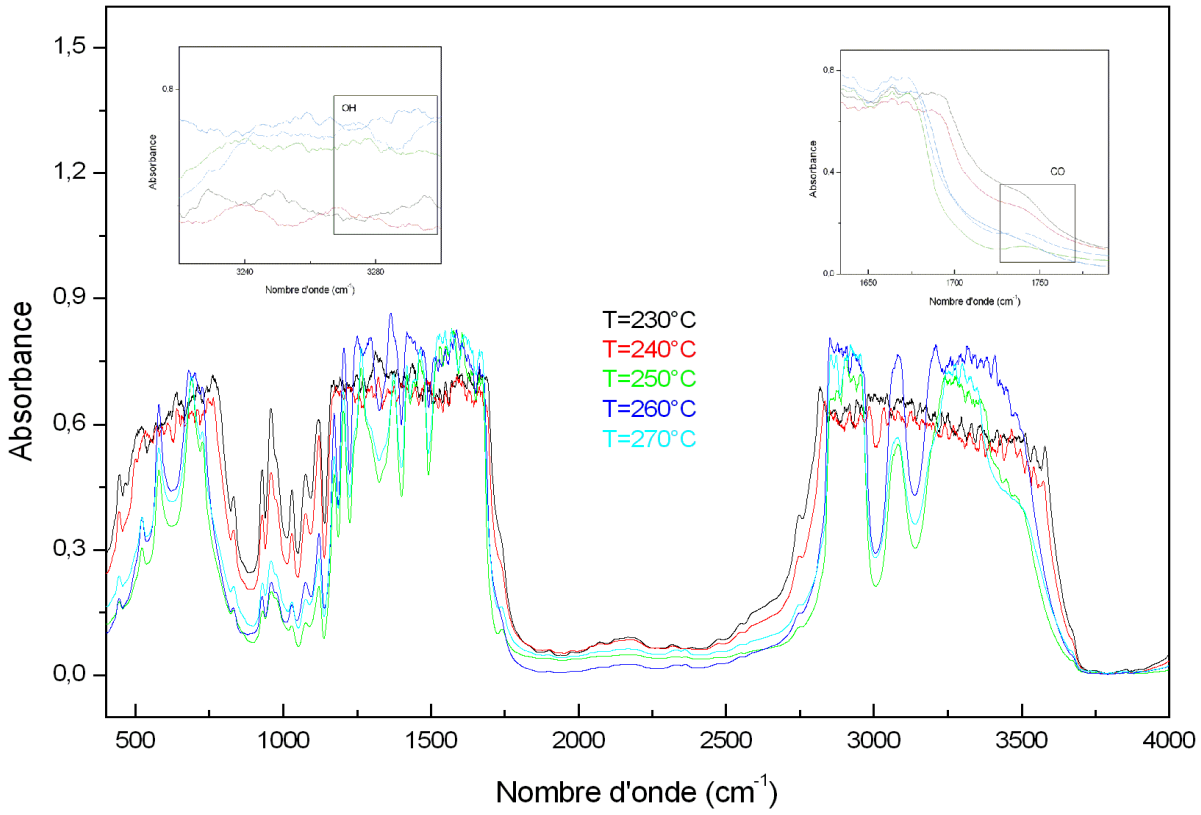


Figure VI.3 : Spectre IR du PA6 à T=230, 240, 250, 260 et 270°C pour t=0 min.

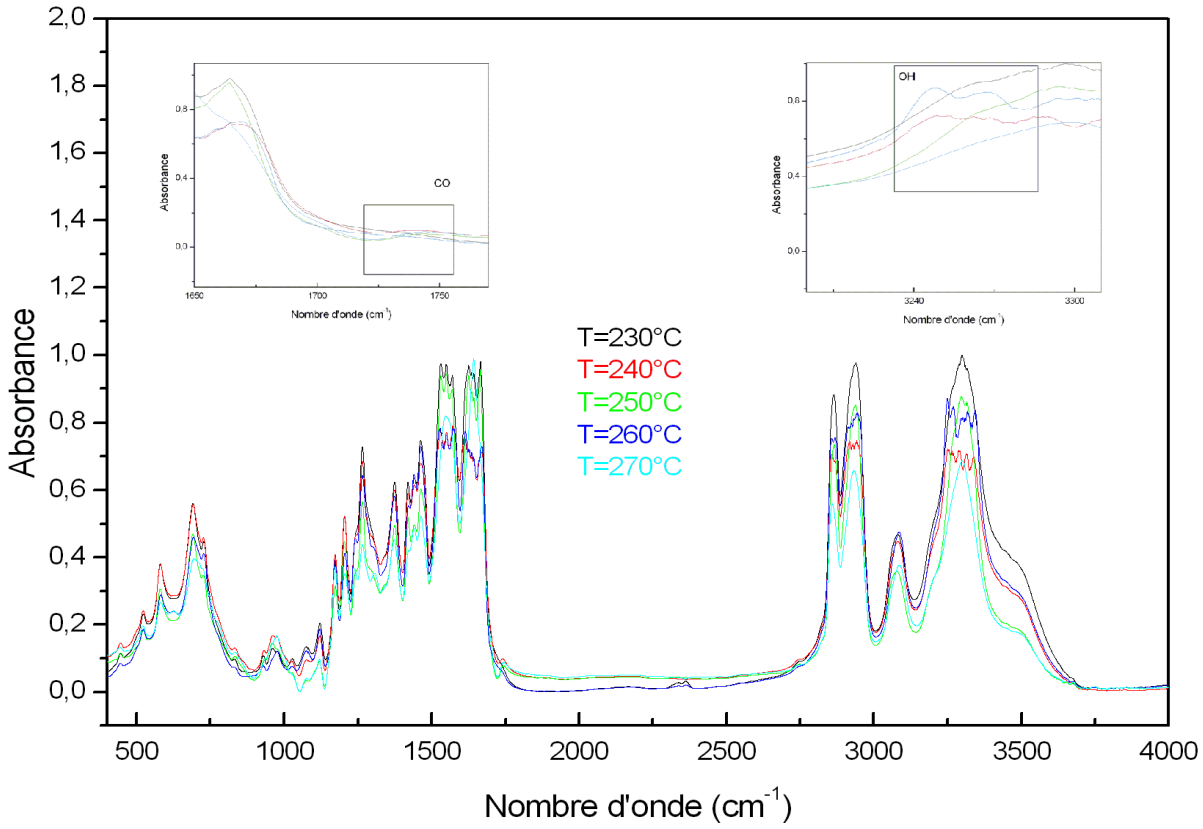


Figure VI.4 : Spectre IR du PA6 à T=230, 240, 250, 260 et 270°C pour t=20 min

Nous remarquons que l'effet de la température est plus ou moins évident sur la thermo-stabilité du PA6, mais l'indisponibilité du microtome a causé la variation de l'épaisseur des échantillons préparés, ce qui a influé directement sur la variation aléatoire de l'absorbance des différents groupements apparaissant lors du vieillissement.

V.2.2.2. Influence du temps de vieillissement

Les figures VI.5 et VI.6 représentent les spectres infrarouges du polyamide 6 par fixation de la température et variation du temps.

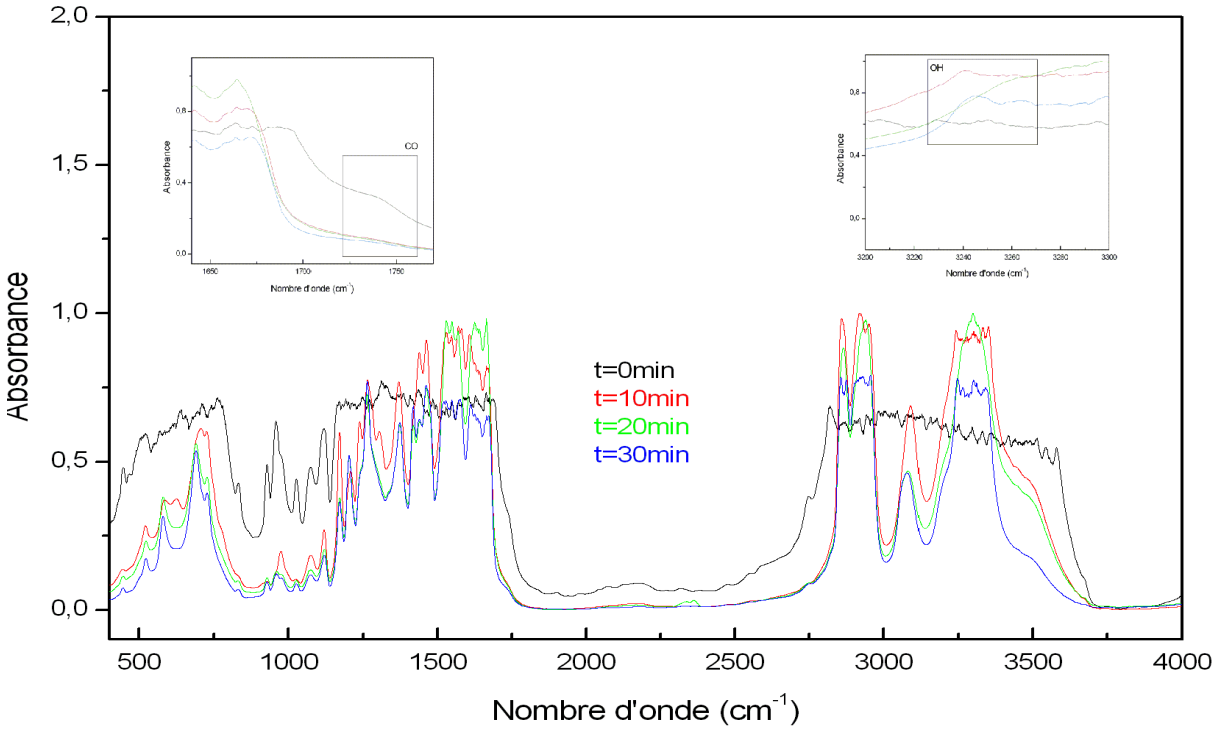


Figure VI.5: Spectre IR du PA6 à t=0, 10, 20, 30 min pour T=230°C.

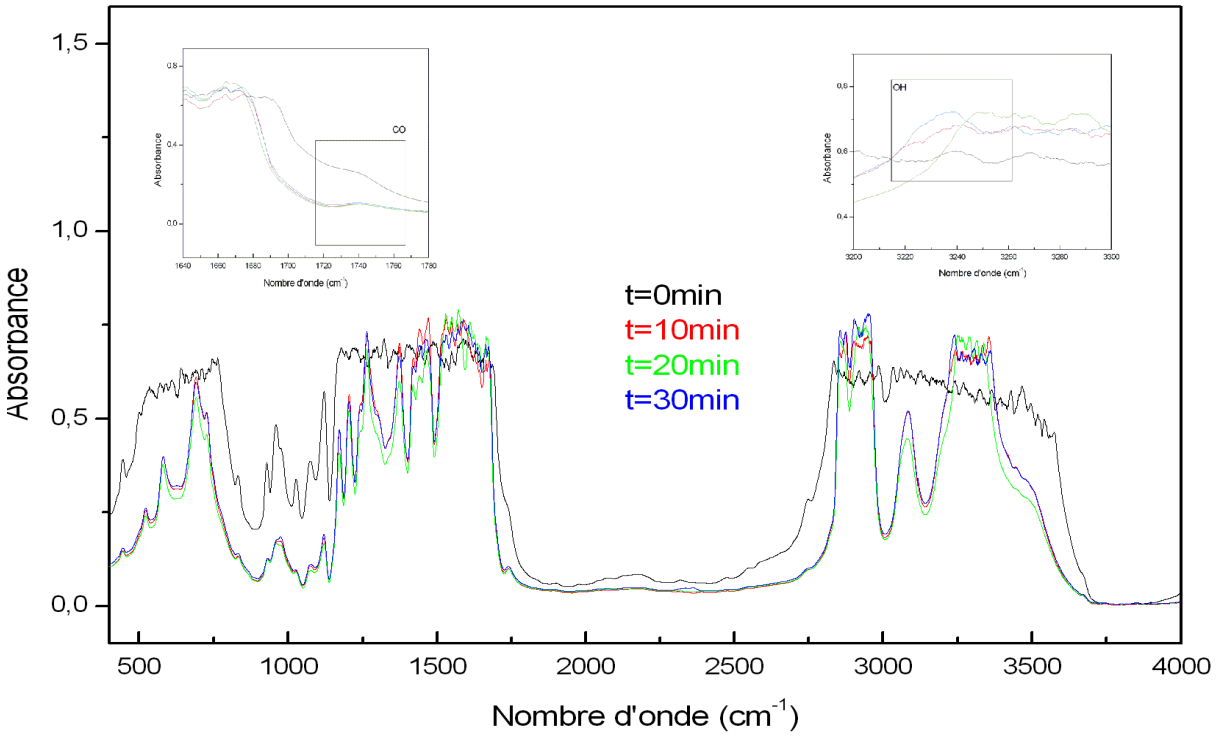


Figure VI.6 : Spectre IR du PA6 à t=0, 10, 20, 30 min pour T=240°C.

Nous constatons que pour chaque spectre, l'ordre d'absorbance n'évolue pas de façon logique avec l'évolution du temps du vieillissement, ceci est dû au fait que l'épaisseur des films n'est pas le même dans tous les cas traités, ce qui ne nous permet pas d'effectuer une étude quantitative. Cependant, nous pouvons observer de façon claire la présence de

groupements OH de longueur d'onde (3230- 3400 cm^{-1}) relatifs aux produits de dégradation thermo-oxydative du PA6. En effet, il est bien connu que la dégradation thermique cause la formation de nouveaux groupes carbonyles, qui dans notre cas, sont caractérisés par la présence des groupements C=O et OH**.**

VI.2.3. Analyse par FTIR

Afin de pouvoir observer de façon plus précise la présence des groupements C=O et OH, nous avons effectué des analyses par FTIR. Cette technique est valable de 600 à 4000 cm^{-1} avec une résolution des pics de 0.8, avec un nombre de balayage égale à 35 et en mode absorbance.

VI.2.3.1. Evolution de C=O

Les figures VI.7 et VI.8 représentent les spectres obtenus par FTIR en mettant en évidence l'influence du temps et de la température de vieillissement.

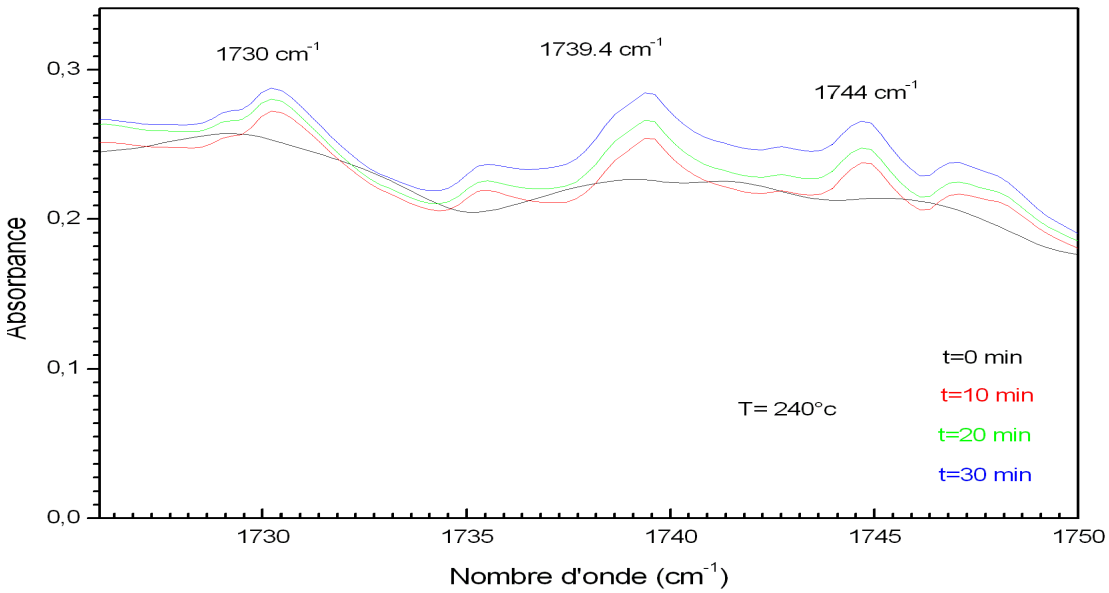


Figure VI.7 : Spectre IR représentant l'évolution des pics de C=O à T=240°C et t=0, 10, 20 et 30 min.

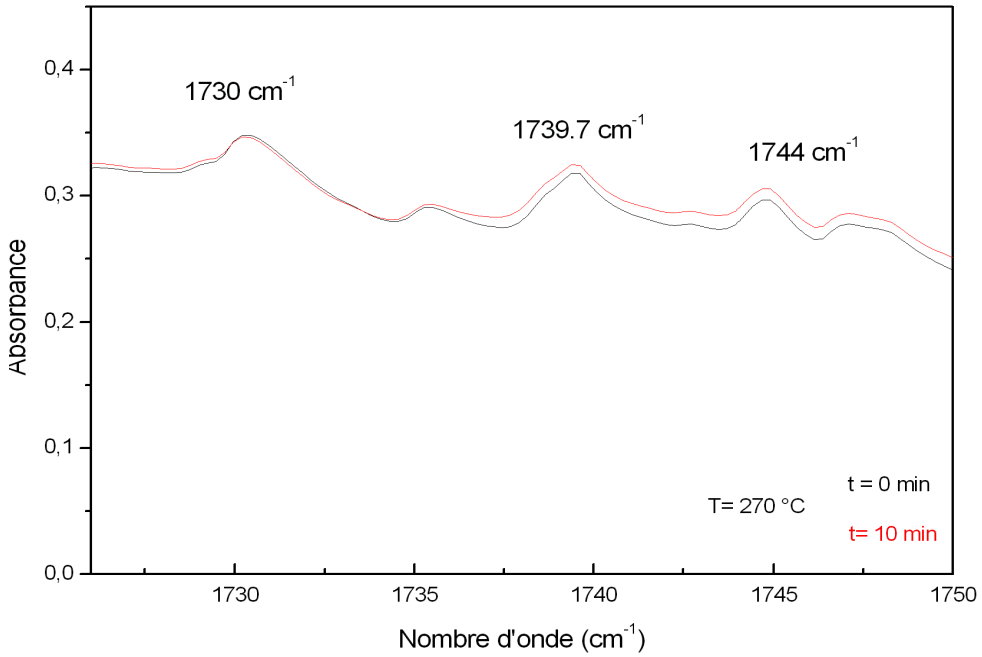


Figure VI.8 : Spectre IR représentant l'évolution des pics de C=O à T=270 °C et t=0, 10 min.

D'après les figures VI.7 et VI.8, nous pouvons avancer qu'à température de vieillissement constante l'absorbance des groupements carbonyliques augmente avec le temps de vieillissement : à T=240°C, l'absorbance part d'une valeur moyenne de 0,22 à t=0 min à une valeur moyenne maximale de 0,29 à t=30 min et cela en considérant les 03 pics d'absorbance de la fonction carbonyle. Même remarque pour T= 270°C où l'absorbance a atteint la valeur 0,35 pour un nombre d'onde égal à 1730 cm^{-1} ; cela s'explique par l'augmentation de la température de vieillissement.

Après avoir obtenu des bandes d'absorption carbonylique qui commencent à apparaître déjà à partir de 240°C à un temps de vieillissement t=0 min, on peut dire que la thermo-oxydation est tellement poussée qu'on ne peut même pas différencier entre le premier stade de dégradation et celui de la deuxième (dégradations primaire et secondaire)[64]. Les pics obtenus à 1730, 1739 et 1744 cm^{-1} correspondent au groupement C=O qui absorbe dans le domaine 1680-1750 cm^{-1} [69]. Nous ne pouvons pas nous prononcer sur le type de groupement C=O (aldéhyde, cétone et acide carboxylique) car ceci impliquerait l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation plus précises. Cependant, nous pouvons assimiler le pic obtenu à 1739 cm^{-1} à l'aldéhyde (1740 cm^{-1}) [75].

VI.2.3.2. Mise en évidence des groupements OH

La figure VI.9 représente les spectres obtenus par FTIR en mettant en évidence l'influence du temps de vieillissement ; le domaine d'observation a été limité pour les nombres d'ondes correspondants aux groupements hydroxyliques.

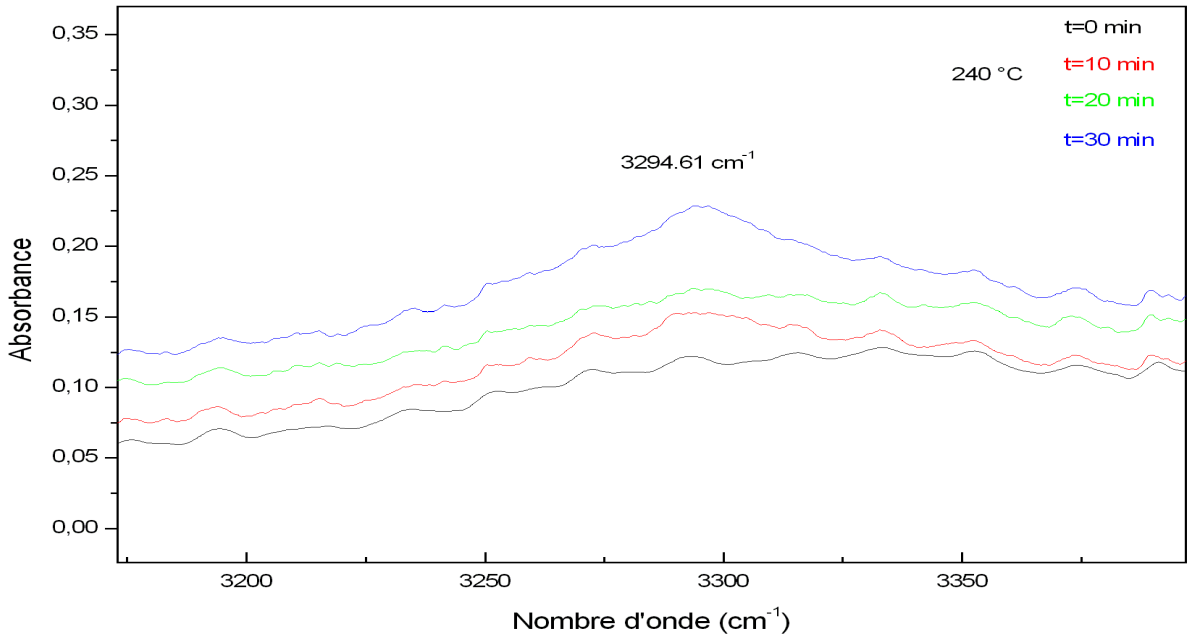


Figure VI.9 : Spectre infrarouge représentant l'évolution des pics de OH à T=240°C et t=0, 10, 20 et 30 min.

D'après la figure VI.10, nous remarquons qu'à température de vieillissement constante, l'absorbance du groupement hydroxylique augmente avec le temps de vieillissement, car à T=240°C l'absorbance varie de 0,15 à t=0 min, à une valeur de 0,24 à t=30 min.

Il en est de même pour la figure VI.10 qui illustre bien l'influence de la température de vieillissement sur l'apparition des groupements hydroxyles, qui deviennent plus intenses lorsque cette température atteint 270°C.

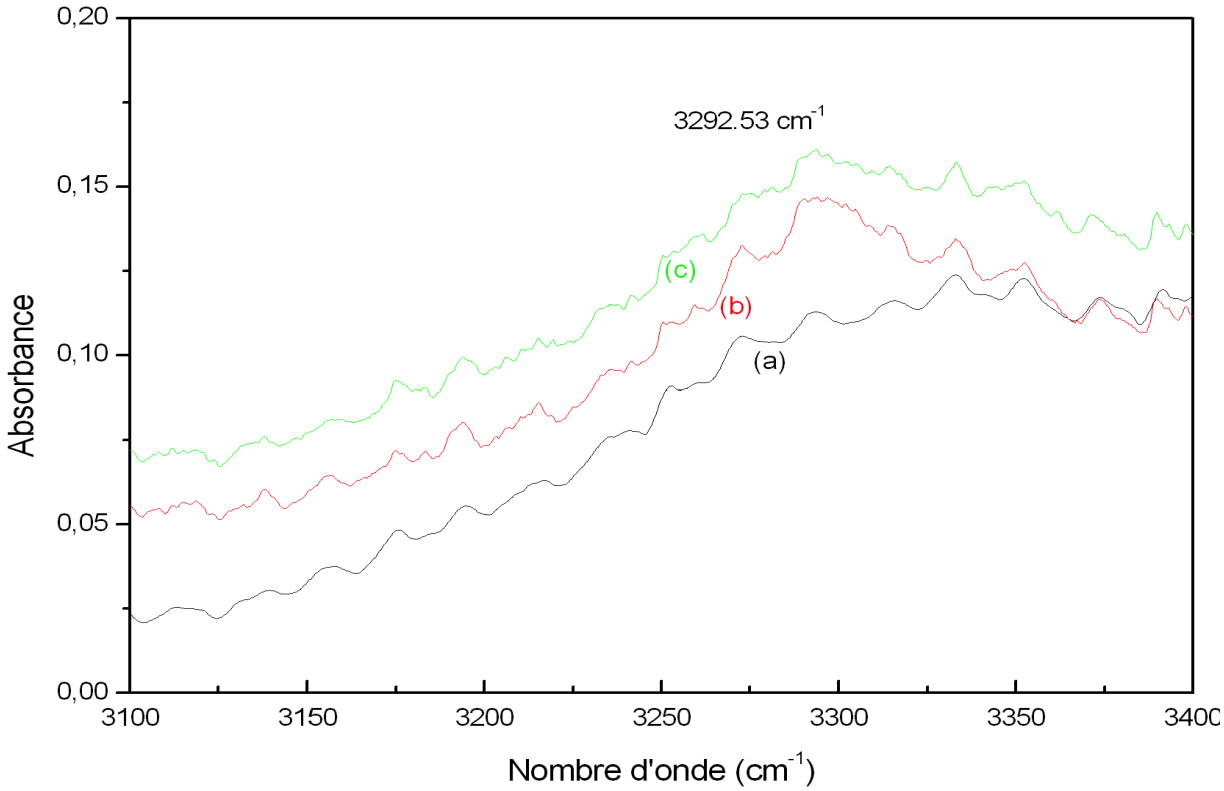


Figure VI.10 : Spectre infrarouge représentant l'évolution des pics de OH, (a) PA6 non vieilli, (b) PA6 vieilli à 240°C et t= 10 min, (c) PA6 vieilli à 270°C et t= 10 min.

Les pics obtenus à 3292 et 3294 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements OH qui dont la longueur d'onde caractéristique est de 3300 cm^{-1} [75].

La cinétique de la thermo-oxydation pour tous les films étudiés dans les conditions du rotomoulage a été mise en évidence et cela est justifié par l'augmentation de la teneur du carbonyle et de l'hydroxyle dans la gamme correspondante ou elle est significative, lorsque la température atteint 270°C. La même constatation est établie lorsque le temps de vieillissement atteint 30 minutes.

VI.2.4. Modélisation cinétique de la thermo-dégradation

VI.2.4.1. Choix du modèle

Pour déterminer les paramètres cinétiques de dégradation thermique tels, la constante de vitesse $k(T)$, l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A, le modèle de Prout-Tompkins a été choisi où la fonction de l'avancement α est définie par :

$$f(\alpha) = \alpha\,(1-\alpha) \qquad \text{(VI.1)}$$

En effet, ce modèle donne la meilleure linéarisation dans un intervalle de conversion et assume une réaction auto catalytique [52,65].

Pour réajuster le modèle (équation III.5), nous allons appliquer les conditions aux limites suivantes :

- t=a, représente le temps au bout duquel la température atteint l'isotherme choisie.
- A t=a , $\alpha = \alpha_a$.
- t=b, représente le temps durant lequel on maintient la température.

L'intégrale de l'équation III.4 du troisième chapitre devient

$$g(\alpha) = k(\mathrm{T})\mathrm{t} + \mathrm{C} \qquad \text{(VI.2)}$$

En remplaçant les conditions aux limites, on aura :

$$\mathrm{C} = g(\alpha\mathrm{a}) - k(\mathrm{T})\mathrm{a} \qquad \text{(VI.3)}$$

Où

$$g(\alpha) = k(\mathrm{T})(\mathrm{t} - \mathrm{a}) + g(\alpha\mathrm{a}) \qquad \text{(VI.4)}$$

Avec

$$g(\alpha) = \ln(\alpha/(1-\alpha)) \qquad \text{(VI.5)}$$

Pour calculer $g(\alpha\mathrm{a})$, on remplace α_a dans l'expression de $g(\alpha)$:

$$g(\alpha\mathrm{a}) = \ln(\alpha a/(1-\alpha a)) \qquad \text{(VI.6)}$$

On remplace $g(\alpha\mathrm{a})$ et $g(\alpha)$ dans l'équation V.4 on aura l'expression générale du modèle réajusté pour ainsi essayer de l'appliquer dans le cadre du rotomoulage.

$$\ln(\alpha/(1-\alpha)) = k(\mathrm{T})(\mathrm{t} - \mathrm{a}) + \ln(\alpha a/(1-\alpha a)) \qquad \text{(VI.7)}$$

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus par ATG, le calcul du taux de transformation, α, se fait en calculant la variation de la fraction massique restante x_r , à chaque instant t, pour les trois températures 250, 260 et 270 °C.

La figure VI.11 représente la variation du taux de transformation α en fonction du temps de vieillissement.

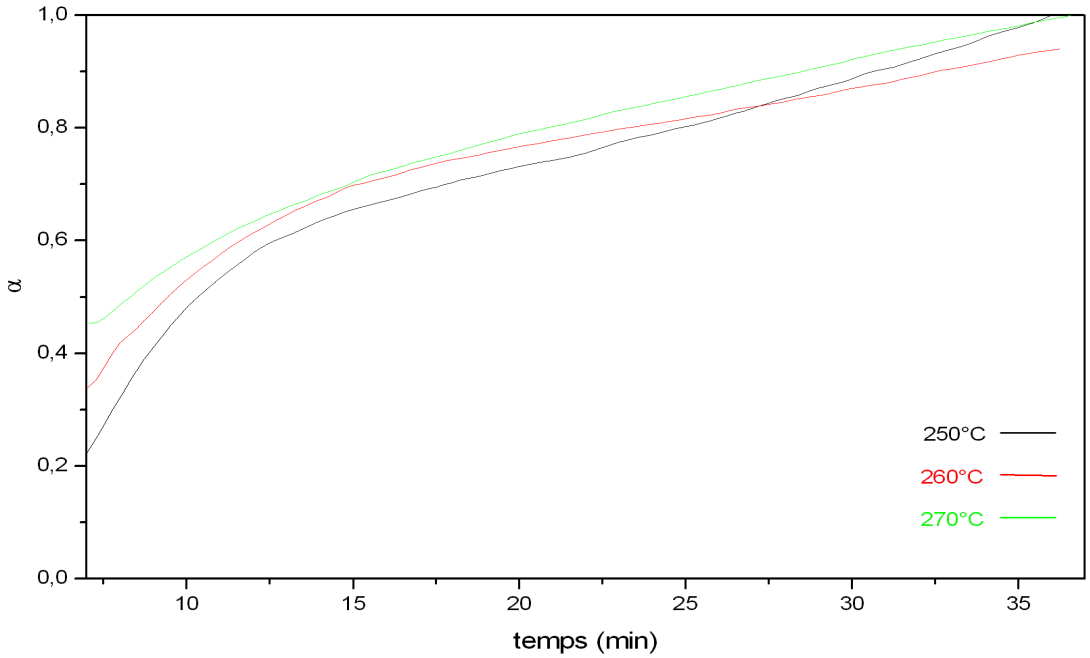


Figure VI.11 : Variation de α en fonction du temps pour T=250, 260 et 270°C.

Nous pouvons constater que ce taux de transformation varie linéairement avec le temps à partir de 13 min.

La figure VI.12 représente la variation du logarithme de la forme intégrée de la fonction du taux de transformation α, en fonction du temps de vieillissement ; cela permet de calculer les constantes de vitesse à différentes températures.

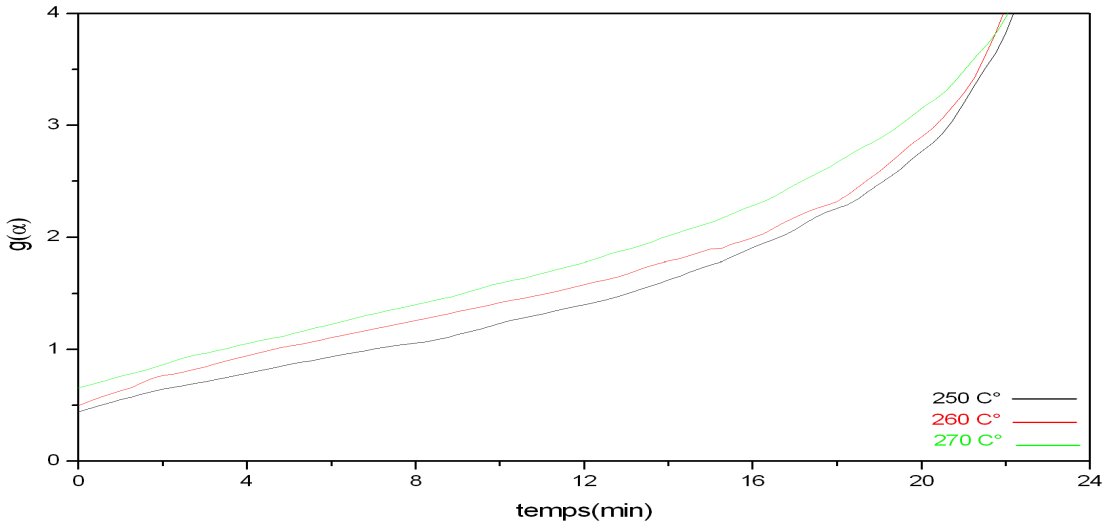


Figure VI.12 : Variation de g(α) en fonction du temps pour T=250, 260 et 270 °C.

VI.2.4.2. Réajustement du modèle de Prout-Tompkins

A partir de 13 min, g(α) varie d'une façon linéaire avec le temps, d'ou la nécessité de limiter ce temps à cette valeur, afin de pouvoir calculer les constantes de vitesses correspondantes à chaque température.

Le tracé de la partie linéaire de ln ($\alpha/(1-\alpha)$) en fonction de $(t-a)$ est une droite avec une pente de $k(T)$ et d'ordonnée à l'origine égale à ln ($\alpha a/(1-\alpha a)$) (figure VI.13)

Pour calculer les constantes de vitesses $k(T)$ correspondantes à chaque température, on réalise un lissage, par le biais de la méthode des moindres carrés, de la partie linéaire pour chaque température.

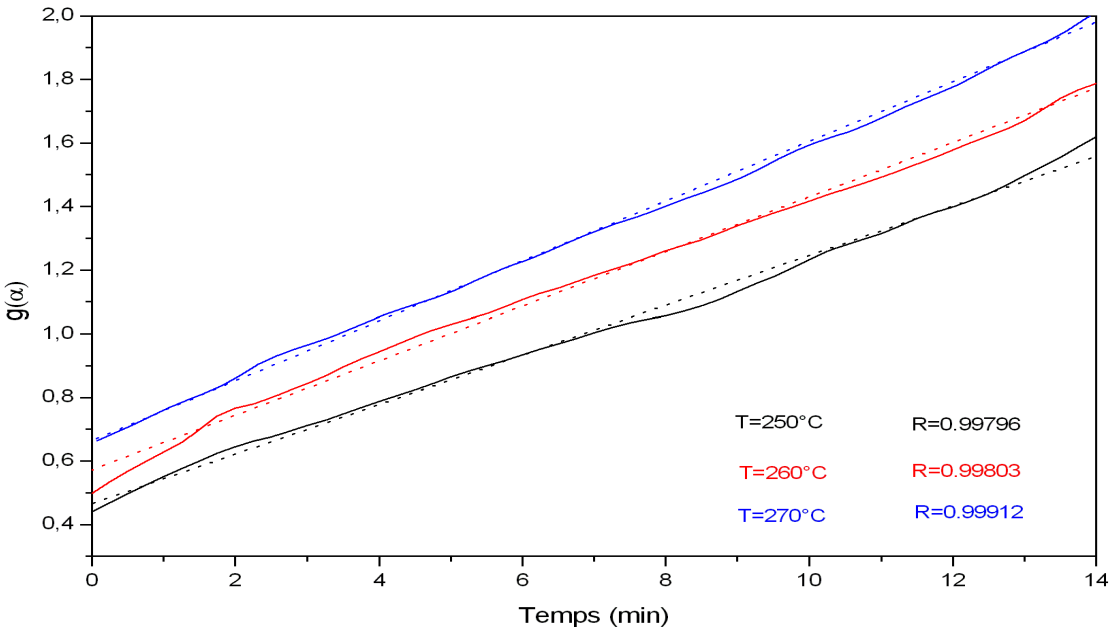


Figure VI.13 : Droites de moindres carrés de la partie linéaire de g(α) en fonction du temps à différentes températures.

A partir des droites sur la figure VI.13, nous pouvons déduire la valeur de la constante de vitesse correspondante à chaque température. Les différents résultats sont résumés dans le tableau VI.2 :

Tableau VI.2 : Valeurs de K(T) et de $g(\alpha_a)$ à différentes température de maintien

Température (°C)	250	260	270
$K(T)$	0,076	0,082	0,091
$g(\alpha_a)$	0,465	0,571	0,663

Il ya lieu de noter que la constante de vitesse de la réaction augmente avec la température. Afin de calculer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel, nous allons

appliquer l'équation d'Arrhenius qui correspond à l'équation IV.2 du troisième chapitre. La figure V.14 représente l'évolution de ln k(T) en fonction de la température de vieillissement.

Avec une régression linéaire des points expérimentaux, nous obtenons une droite dont la pente représente l'énergie d'activation et l'ordonnée à origine représente le logarithme népérien du facteur pré-exponentiel. Les différents résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.3.

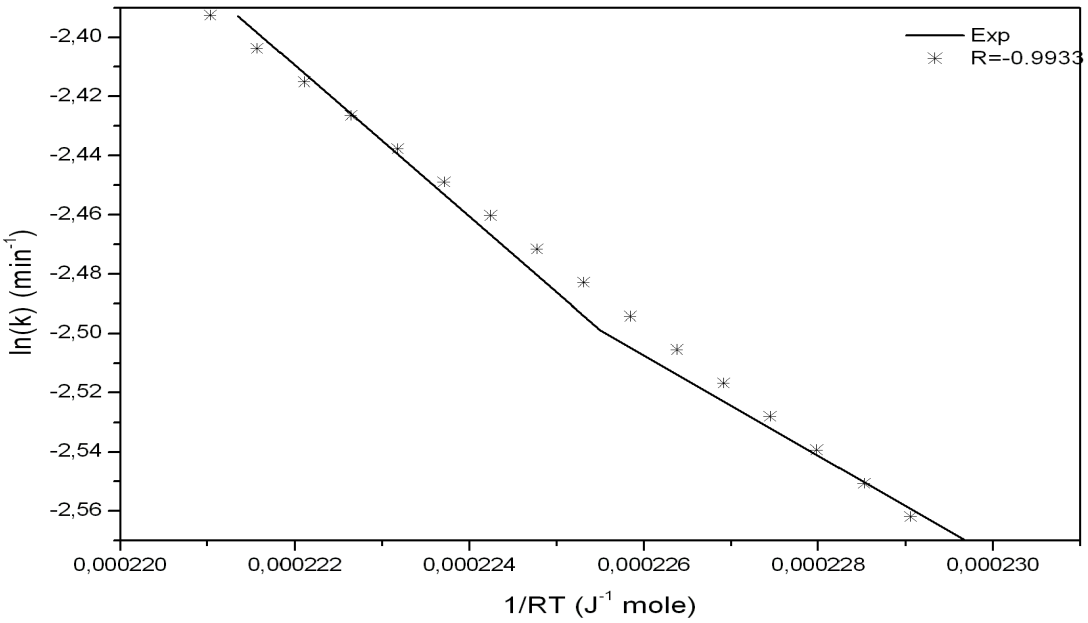


Figure VI.14 : Variation de ln$k$(T) en fonction de 1/RT

Tableau VI.3 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel.

Énergie d'activation (kJ mol^{-1})	Ln (A) (min^{-1})
21,132	2,27

La valeur trouvée de l'énergie d'activation (21 kJ) illustre la valeur du temps d'induction à l'oxydation, TIO (0,3 min)

D'une part, le TIO étant très petit, cela signifie que le matériau est facilement dégradable, ainsi le stabilisant intervient en réduisant la thermo-oxydation et non en empêchant la dégradation, ce qui justifie la faible perte de masse. D'autre part, le fait que nous ayons trouvé des pics de C=O et OH à T=240°C, nous permet de dire que déjà à basse température on a une dégradation ce qui explique aussi la faible valeur de l'énergie d'activation.

Afin de généraliser le modèle pour le cas du procédé du rotomoulage, on doit modéliser g(αa). Pour cela, il faut tracer g(αa) en fonction de la température, puis remplacer l'équation de g(αa)=f(T) l'équation VI.4 pour pouvoir établir un modèle plus général, démarrant des trois températures d'essai, pour ainsi l'appliquer à n'importe quelle température à l'état fondu (cas du PA6 pour des températures allant jusqu'a 290°C).

La figure VI.15 montre l'évolution de la fonction de g (αa) en fonction de la température du maintien.

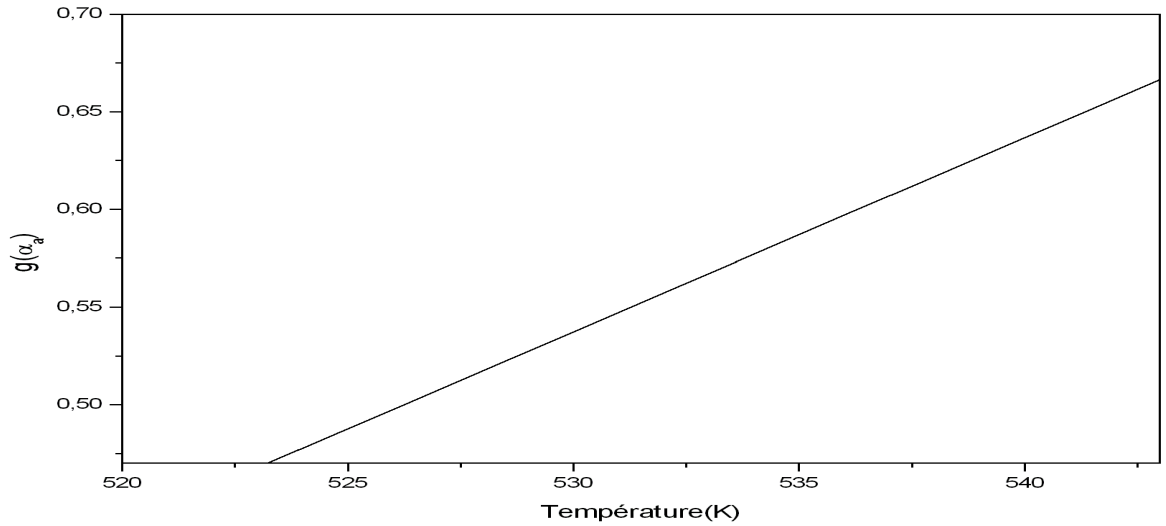


Figure VI.15 : Evolution de g(αa) en fonction de la température.

$g(\alpha_a)$ varie d'une façon linéaire avec la température dont l'équation de la droite correspondante s'exprime par

$$g(\alpha_a) = 0.00994T - 4.72942 \quad \text{ou} \quad g(\alpha_a) = 9{,}94.10^{-3}T - 4{,}73 \qquad \text{(VI.8)}$$

En remplaçant l'expression de $g(\alpha_a)$ dans l'équation VI.7 nous pouvons mettre en évidence un modèle général qui prend en considération la variation de la température, cela nous permettra d'avoir la variation de la perte de masse du PA6 à n'importe quel domaine de température et de temps, appartenant aux cycle thermique du rotomoulage.

Les résultats des simulations du modèle isotherme de dégradation sont présentés sur la figure VI.16 :

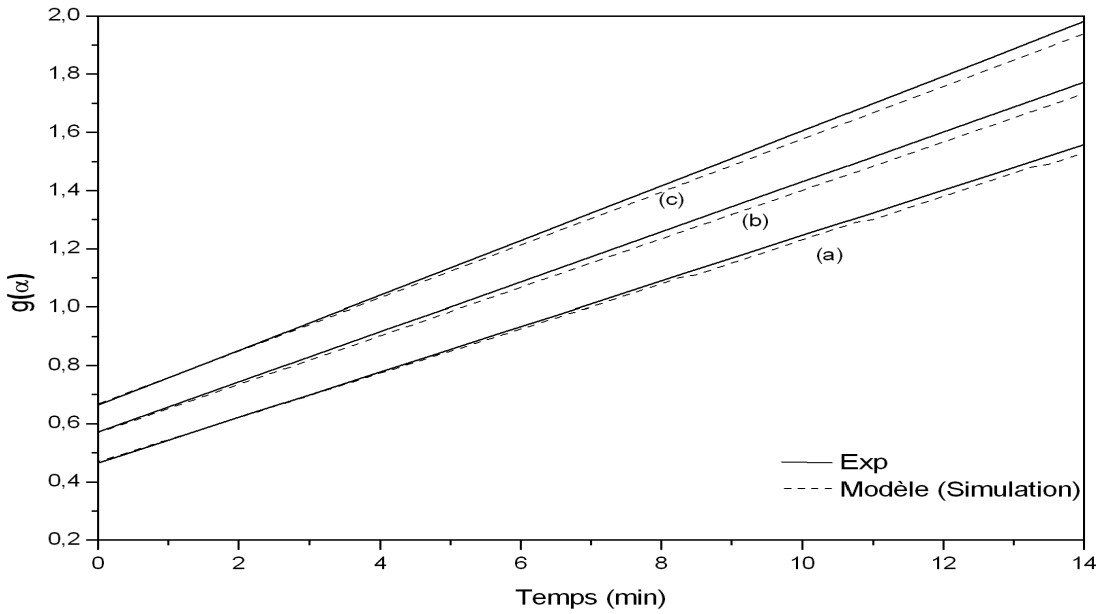


Figure VI.16 : Simulation du modèle isotherme de dégradation pour des températures de : (a) 250, (b) 260 et (c) 270°C.

En plus des résultats significatifs et intéressants obtenus par infrarouge, et ATG jusqu'à une certaine limite, nous constatons que l'application de la version modifiée du modèle cinétique de dégradation en mode isotherme apporte des corrections et améliorations importantes concernant le comportement de la dégradation dans le cadre du rotomoulage.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la thermo-stabilité des polyamides dans le cas du rotomoulage a permis d'avancer dans la compréhension des interactions existantes entre les propriétés de ces polymères et les conditions de mise en œuvre lors du rotomoulage

Le travail réalisé a porté sur deux d'études, le premier sur la modélisation thermique du procédé en introduisant le phénomène de cristallisation (palier de refroidissement), le deuxième sur la modélisation chimique (thermo-dégradation) du PA6 pris comme un exemple déterminant dans cette étude.

Le travail de modélisation thermique réalisé nous a permis d'acquérir une bonne compréhension des mécanismes complexes qui régissent les différentes étapes de la transformation des matériaux étudiés. En réalité, dans une machine de mise en œuvre et en particulier dans une rotomouleuse, cette complexité réside dans le fait que la température n'est pas isotherme et est caractérisée par une certaine hétérogénéité, sachant que le cycle thermique est composé d'une étape de chauffage suivie d'un refroidissement ; ces deux étapes ne se produisant pas à vitesse constante, puisqu'elles comportent chacune un pseudo palier, engendré par un changement de phases qui correspond à la fusion ou à la cristallisation du polymère.

La modélisation de la cinétique de cristallisation en régime non-isotherme s'est basée, en particulier sur le modèle d'Ozawa et celui d'Avrami modifié, ou nous avons procédé à la détermination de paramètres importants en particulier, les fonctions de refroidissement et les exposants d'Avrami.

Pour le modèle d'Ozawa, la fonction de refroidissement dépend de la température ; pour l'approximer, nous avons exploité l'approche de Duffo qui se base sur un polynôme de degré quatre. Pour le modèle d'Avrami modifié, la fonction de refroidissement dépend du paramètre temps. Pour la déterminer, il nous a fallu une approximation d'un polynôme de degré onze. Les paramètres calculés ont été injectés dans les équations des modèles appliqués afin de déterminer le taux de transformation de la cristallinité et dégager une étude comparative avec des résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie. Ainsi, le modèle d'Ozawa a été validé dans le cas de la cristallisation primaire mais dans le cas de la cristallisation secondaire, nous avons montré que ce modèle a ses limitations. Le modèle

d'Avrami modifié a été validé par contre, avec succès pour les moyennes vitesses de refroidissement, mais dans le cas des faibles vitesses, les résultats ont été moins intéressants.. Le modèle thermique testé reproduit fidèlement l'évolution de la température dans le matériau polymère et rend compte de l'existence de pseudos paliers de fusion et de cristallisation. Ces pseudos paliers ont été, cependant, avantageusement restitués par le modèle de la cinétique de cristallisation qui tient compte de deux équations, à savoir l'équation de dégagement de la chaleur et celle d'Ozawa.

Le travail de modélisation a porté sur la détermination et la modélisation de la cinétique de thermo-dégradation en régime isotherme, en utilisant des modèles issus de travaux qui ne cessent actuellement de faire l'objet de recherches intenses, en particulier le modèle de Prout-Tompkins. Nous avons ainsi procédé à la détermination de paramètres importants en particulier, l'énergie d'activation et la constante de vitesse à différentes températures.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées dans notre travail pour la caractérisation physico-chimique des polyamides étudiés: spectrophotométrie IR, UV-visible, diffraction RX, analyse thermogravimétrique, enthalpie différentielle à balayage, microscopie optique et enfin, analyse mécanique dynamique. Cependant, certains aspects du modèle nécessitent plus d'intérêt de manière à accroître le réalisme de l'application. C'est ainsi que la prise en compte d'autres types de polymères serait nécessaire.

En perspective, Il reste un travail important à fournir pour généraliser les modèles utilisés et cela en étudiant d'autres types de polymères, tel que les bio polymères, Une autre étude peut être envisageable dans le cas du rotomoulage réactif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. SARABI, Vers une approche mécanistique du vieillissement thermique du PP au cours du rotomoulage, *thèse de doctorat, ENSAM Paris,* **2009**.

[2] R.J. CRAWFORD, Rotational molding technology, *J. Wiley and Sons*, **1996**.

[3] A. TCHARKHTCHI, Rotomoulage des pièces en polymère, *rapport interne, ENSAM Paris*, **2002**.

[4] R. LEBRETON, J. NIALON, Le moulage par rotation des pièces creuses en matières plastiques, *rapport interne, Ecole des Mines d'Albi*, **2001**.

[5] S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud, S. Farzaneh, A. Tcharkhtchi, Study of polyamide 12 crytallization behavior within rotational molding process, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 22, **2013**.

[6] J. VERDU, *La Revue de Métallurgie, CIT*, **1999**.

[7] S.L. Hafsaoui, M. Benziane, A. Tcharkhtchi, Thermal transfer simulation regarding the rotational moulding of polyamide 11, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**.

[8] J.L. THRONE, Some factors influencing cooling rates of rotationally molded parts, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 12, **1972**.

[9] D.W. SUN, R.J. CRAWFORD, Computer simulation of rotational moulding heat transfer processes, *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*, **1993**.

[10] P. NUGENT, Study of heat transfer and process control in the rotational moulding of polymer powders, *PhD thesis, the Queen's University of Belfast*, **1990**.

[11]R.J. CRAWFORD, P.J. NUGENT, A new process control system for rotational moulding: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **1992**.

[12] B. GUERIN, Polyamide PA, Techniques de l'Ingénieur, a3360, **1994.**

[13]J.L. THRONE, Rotational molding: Heat Transfer an Update, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 16, **1976**.

[14] A. TCHARKHTCHI, E. PÉROT, F. CHINESTA, Simulation of thermal phenomena on the interface molten polymer: Powder polymer during rotational molding, *International Polymer Processing*, **2004**.

[15] A. CARIN, Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en PA12, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **2002.**

[16] M.N. GRIG, Thermo-oxidative degradation of PA6, *thèse de doctorat, Queensland University of Technology*, **2006**.

[17] F. SAMYN, Compréhension des procédés d'ignifugation du PA6, *thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie, Lille*, **2007**.

[18] G. BOISOT, Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PA11 pur et renforcé, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **2009**.

[19] R. MENDOZA, Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection, *thèse de doctorat, ENSAM, Paris,* **2005**.

[20] A. LOVINGER J, C. GRYTE, Journal of Applied Physics, **1976.**

[21] Z. SAFIDINE, Etude de la cinétique de cristallisation des mélanges composites PP/PA6 renforcé en fibres de verre, *Mémoire de magister, EMP*, **2000**.

[22] J. VENDRAMINI, Architecture, propriétés mécaniques d'une nouvelle génération de composites poly (butylène téréphtalate) / fibres de verre unidirectionnelles, *thèse, Université de Savoie*, **1999**.

[23] J.C. WON, Etude de la cristallisation sous pression du PA66: Influence de la formulation, *thèse, Université de C. Bernard Lyon*, **1999**.

[24] M.F. CHEMAMEDJI, Étude de la cinétique de cristallisation du PP isotactique par DSC, *PFE, EMP*, **2001**.

[25] U.R. EVANS, The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain size of metals, *Trans Faraday Soc*, **1945**.

[26] M. AVRAMI, Kinetics of phase change. III: Granulation, phase change and microstructure, *Journal of Chemistry and Physics*, **1941.**

[27] M. AVRAMI, Kinetics of phase change. I: General theory, *Journal of Chemistry and Physics*, **1939**.

[28] T. OZAWA, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, Vol. 12, **1971**.

[29] J. LIU, Z. MO, Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites, *Acta Polym sci*, Vol. 38, **1993**.

[30] K. NAKAMURA, T. AMANO, Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers. I: Relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**.

[31] K. NAKAMURA, K. KATAYAMA, T. AMANO, Some aspects of non-isothermal crystallization of polymers. II: Consideration of isokinetic conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, **1973**.

[32] G. LAMBERTI, G. TITOMANLIO, Analysis of film casting process: The heat transfer phenomena, *Chemical Engineering and Processing*, **2005**.

[33] G. LAMBERTI, G. TITOMANLIO, Crystallization kinetics of IPP: Model and experiments, *Polymer Bulletin*, Vol. 46, **2001**.

[34] P. DUFFO, B. MONASSE, J.M. HAUDIN, Cast film extrusion of PP, thermo-mechanical and physical aspects, *Journal of Polymer Engineering*, **1991**.

[35] J.D. HOFFMANN, L.J. FROLEN, G.S. ROSS, J.I. LAURITZEN, On the growth rate of spherulites and axialites from the melt in polyethylene fractions: Regimes I and II of crystallization, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 79, **1975**.

[36] J.D. HOFFMANN, Regime III of crystallization in melt-crystallized polymers: The variable cluster model of chain folding, *Polymer*, Vol. 24, **1983**.

[37] P. DUFFO, Etude théorique et expérimentale du procédé de fabrication de films minces de PP par extrusion-Biétirage, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **1990**.

[38] B. MONASSE, Contribution à l'analyse de la cristallisation du PP et de copolymères éthylène propylène, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **1982**.

[39] E. KOSCHER, R. FULCHIRON, Influence of shear on PP crystallization: Morphology development and kinetics, *Polymer*, Vol. 43, **2002**.

[40] J. SMIRNOVA, L. SILVA, B. MONASSE, J.L. CHENOT, J.M. HAUDIN, Numerical and physical modeling of bi-phasic flow induced crystallization.

[41] N. BILLON, P. BARQ, J.M. HAUDIN, Modeling of the cooling of semi-crystalline polymers during their processing, *International Polymer Processing*, **1991**.

[42] B. MONASSE, Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, **1995**.

[43] G. GOGOS, L.G. OLSON, X. LIU, Cycle time predictions for the rotational moulding process with and without mold: Part separation, *Polymer Engineering and Science*, **1999.**

[44] S. SMITH, D. STOLLE, Non-isothermal two-dimensional film casting of a viscous polymer, *Polymer Engineering and Science*, **2000**.

[45] G. GOGOS, L.G. OLSON, X. LIU, V.R. PASHAM, New models for rotational moulding of plastics, *Polymer Engineering and Science*,Vol. 38, **1998**.

[46] B. WUNDERLICH, Macromolecular physics, *Academic Press, New York*, **1976**.

[47] R. DJELOUAH, Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique, *thèse de magister, UMB Boumerdes*, **2009.**

[48] L. XAVIER, Fissuration fragile lente du PA11: Mécanismes de vie en fluage, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **2002**.

[49] Dj. KADA, G.TABAK**,** Synthèse, caractérisation de polyamides et leur modification chimique en Polythioamides, *U.S.H.B*, **2006**.

[50] B. GUO, Q. ZOU, Y. LEI, M. DU, M. LIU, D. JIA, Crystallization behaviour of PA6: Halloysite nanotubes nanocomposites, Vol. 484, **2008**.

[51] M. WU, G. YANG, M. WANG, W. WANG, W.D. ZHANG, J. FENG, T. LIU, Nonisothermal crystallization kinetics of ZnO nanorod filled PA11Composites,Vol. 109, **2008**.

[52] C. ZHAOA, P. ZHANGA, L. YIB, F. XUA, X. WANGB, J. YONGA, Study on the non-isothermal crystallization kinetics of a novel PA6: Silica nanocomposites containing epoxy resins, Vol. 27, **2008**.

[53] J.E. MARK, *Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc*, **1999**.

[54] L.G. OLSON, R.J. CRAWFORD, M. KEARNS, N. GIGER, Rotational moulding of plastics: Comparison of simulation and experimental results for an axisymetric mold, *Polymer Engineering and Science*, **2000.**

[55] V. AURORE, Procédés d'ignifugation du poly(éthylène téréphtalate) : Application textile, *thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie de Lille*, **2008**.

[56] A.E.F. KOUAME, Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet, t*hèse de doctorat, Université de Dakar*, **2004**.

[57] F. POULARD, Adhésion du PA11 : Mécanismes en vieillissement hygrothermal, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **1998**.

[58] S. JOSE, P.S. THOMAS, S. THOMAS, J.K. KOCSIS, Thermal and crystallization behaviour of blends of PA12 with styrene-ethylene/butylene-styrene rubbers, Vol. 47, **2006**.

[59] Z. SAFIDINE, Etude des propriétés des mélanges composites à base de PP/Pp-g-MAH/PA66 renforcés par les fibres de verre: Influence de la modification inter raciale, *thèse de doctorat, Université de Sétif*, **2008**.

[60] S. CHEW, J.R. GRIFFITHS, Z.H. STACHURSKI, The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions, *Polymer*, Vol. 30, **1989**.

[61] H. AKBI, M. CHRIGUI, Étude de la cinétique de cristallisation des polyamides – application dans le procédé de rotomoulage, PFE**,** EMP, Bordj El Bahri**, 2010.**

[62] E. PIORKOWSKA, A. GALESKI, J.M. HAUDIN, Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions, *Prog. Polym. Sci*, Vol. 31, *Elsevier*, **2006**.

[63] G. POUTOT, Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes*, **2002**.

[64] H.L. Wang, T.J. Shi , S.Z. Yang, G.P. Hang, Crystallization behaviour of PA6/SiO_2 Organic/Inorganic hybrid material, *Materials Research Bulletin*, Vol. 41, Elsevier, **2008**.

[65] B. GUO, Q. ZOU, Y. LEI, M. DU, M. LIU, D. JIA, Crystallization behaviour of PA6/Halloysite nanotubes nanocomposites, *Thermochimica Acta*, Vol. 484, *Elsevier*, **2009**.

[66] Y. LIU, G. YANG, Non-isothermal crystallization kinetics of PA6/graphite oxide nanocomposite, *Thermochimica Acta*, *Elsevier*, **2009**.

[67] C. Zhao, P. Zhang, L. Yi, F. Xu, X. Wang, J. Yong, Study on the non-isothermal crystallization kinetics of a novel PA6/silica nanocomposites containing epoxy resins, *Polymer Testing*, Vol. 9, *Elsevier*, **2008**.

[68] C. Tribout, Etude expérimentale et théorique de la cristallisation du PP sous cisaillement : Application au procédé d'injection, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **1993.**

[69] F. Jay, Etude de la cristallisation du PP en écoulement : Application à la modélisation de film à plat, propriétés mécaniques résultantes, *thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, **1996**.

[70] S. Sarrabi, X. Colin, A. Tcharkhtchi, De ´gradation thermique du polypropyle `ne au cours du rotomoulage. Partie I: simulation du transfert thermique (in French). Mater Tech, **2009**.

[71] J.E. MARK, Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc, **1999.**

[72] RJ. Crawford, P. Nugent, Computer simulation of the rotational moulding process for plastics. Plast Rub Proc Appl, **1989**.

[73] G. Gogos, LG. Olson, X. Liu, VR. Pasham, New models for rotational molding of plastics. Polym Eng Sci, **1998**.

[72] M. WU, G. YANG, M. WANG, W. WANG, W.D. ZHANG, J. FENG, T. LIU, Nonisothermal crystallization kinetics of ZnO nanorod filled PA11Composites, Vol. 109, **2008.**

[73] C. ZHAOA, P. ZHANGA, L. YIB, F. XUA, X. WANGB, J. YONGA, Study on the non-isothermal crystallization kinetics of a novel PA6: Silica nanocomposites containing epoxy resins, Vol. 27, **2008.**

[74] N. SHARMA, K.M. SURENDRA, C.B. RAY, Study of the Effect of Hygrothermal Ageing on Glass/Epoxy Micro-Composites by FTIR-Imaging and Alternating DSC Techniques, Journal od reinforced plastics and composites, **2008.**

[75] E. M . PEARCE, J. BERNARD, Fourier Transform IR Spectroscopy for the Study of Polymer Degradation, Thermal and Thermooxidative Degradation of Polyethylene Terephthalate, American Chemical Society, **1983.**

ANNEXES

Annexe 1: Dispositifs expérimentaux pour l'élaboration des films



Figure A1.1 : Dispositif n° 1



Figure A1.2 : Dispositif n°2

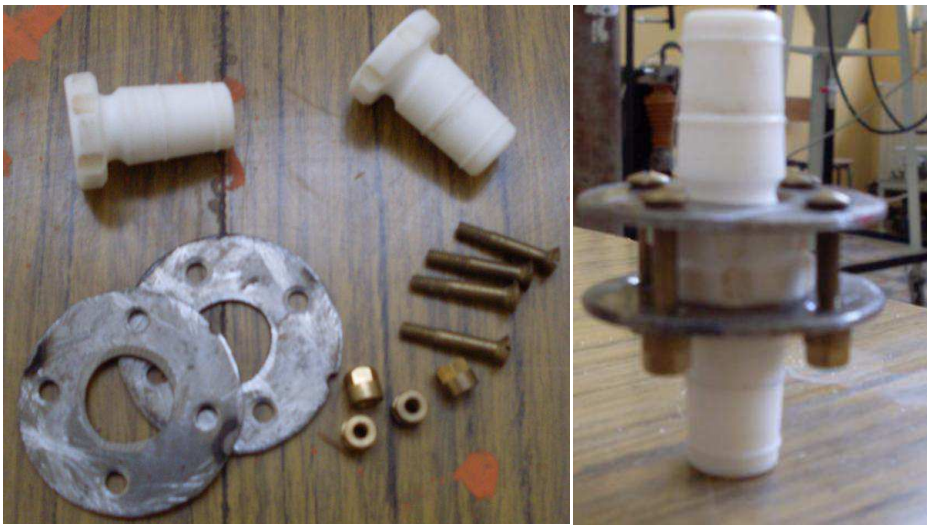


Figure A1.3 : Dispositif n°3



Figure A1.4 : Dispositif n°3

Annexe 2: Analyse par Spectrophotométrie IR

Tableau A2.1: Principales bandes IR des PA6, PA11 et PA12 [54, 56, 62, 63, 64]

Fréquence (cm^{-1})	Désignation
590	Phase cristalline
720, 725	Déformation CH_2 et CH_3
1265, 1375, 1465	Elongation (C-N)
1550	Déformation (N-H, bande amide secondaire)
1635	Elongation (C=O, fonction amide)
2360, 2850, 2925, 3080	Elongation (C-H, aliphatique)
3300	Elongation (N-H, lié asymétrique)
3440	Elongation (N-H, libre)

Annexe 3: Analyse par DRX

Tableau A3.1: Distances réticulaires et indices de Miller pour le PA6

hkl	D_{OBS} (Å)	D_{CALC} (Å)	Δ_D (Å)
100	16.1067	16.2314	0.1247
010	07.7269	07.7167	0.0103
211	04.1826	04.1846	0.0020
321	02.8148	02.8120	0.0028
031	02.3806	02.2678	0.0012

Tableau A3.2: Distances réticulaires et indices de Miller pour le PA11

hkl	D_{OBS} (Å)	D_{CALC} (Å)	Δ_D (Å)
010	12.4507	12.4967	0.0460
200	06.8406	06.8428	0.0021
101	04.3644	04.3595	0.0049
130	03.9866	03.9851	0.0016
102	02.2672	02.2678	0.0006

Tableau A3.3: Distances réticulaires et indices de Miller pour le PA12

hkl	D_{OBS} (Å)	D_{CALC} (Å)	Δ_D (Å)
100	15.0509	14.9859	0.0650
200	07.5208	07.4930	0.0278
210	06.5709	06.5817	0.0108
130	04.3832	04.3889	0.0057
201	04.1738	04.1816	0.0078
121	03.9274	03.9246	0.0029
331	02.8101	02.8070	0.0031

ETUDE ET MODELISATION DE LA STABILITE THERMIQUE ET DES PROPRIETES DES POLYAMIDES AU COURS DU ROTOMOULAGE

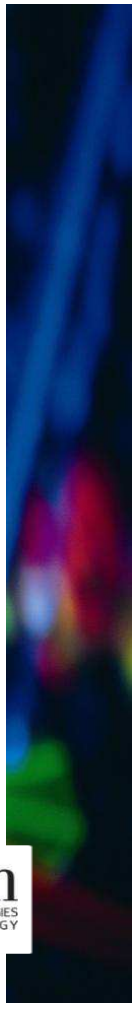
RESUME : Le moulage par rotation est une technique de mise en œuvre des polymères thermoplastiques. Ce procédé fait l'objet de plusieurs études durant ces dernières années. La finalité de notre travail est la modélisation thermique et chimique de ce procédé, tenant compte de la nature des polyamides, du changement de phases et en particulier la cristallisation et la fusion. Ces changements de phases ont été traités numériquement pour chaque couche de polymère, à l'aide d'une méthode dite enthalpique puis par une autre méthode dérivée de la cinétique de cristallisation. Cette dernière a été modifiée et adaptée à notre travail en procédant à un couplage de deux concepts ; le premier traduit le dégagement de la chaleur lors de la transformation de la cristallinité, le deuxième concept est la modélisation chimique de la thermodégradation des polyamides.

Mots clés : Rotomoulage, Cinétique de cristallisation anisotherme, Thermodégradation Modélisation, Polyamides.

STUDY AND MOLDING OF THERMAL STABILITY AND PROPERTIES OF POLYAMIDES IN THE CASE OF ROTATIONAL MOULDING

ABSTRACT: The rotational molding is a technique for implementation of thermoplastic polymers. This process is subject of several studies in recent years. The purpose of our work is the thermal and chemical modeling of this process, taking into account the phase changes, in particular the crystallization and melting. These phase changes were digitally processed for each polymer layer used in this study, using a method known as enthalpic then by another method derived from the crystallization kinetics. This method has been modified and adapted to our work by taking a coupling of two concepts: the first approach reflects the release of heat during processing of crystallinity; the second concept is the chemical modeling of the thermal degradation of polyamides.

Keywords : Rotational molding, Non-isothermal crystallization kinetic, Modeling, Thermal degradation, Polyamides.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY