

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

THESE

Présenté à la Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Génie des Polymères

Par :

Mr. SAFIDINE Zitouni

THEME

**ETUDE DES PROPRIETES DES MELANGES COMPOSITES A BASE DE
POLYPROPYLENE /PP-g-MAH/ POLYAMIDE 66 RENFORCE PAR LES FIBRES
DE VERRE, INFLUENCE DE LA MODIFICATION INTERFACIALE**

Soutenance prévue pour le mois de Juin 2008 devant le jury composé de :

Mr. N. HADDAOUI	Professeur UFA	Président
Mr. S. FELLAHI	Professeur IAP	Directeur de Thèse
Mr. D. BENACHOUR	Professeur UFA	Codirecteur de Thèse
Mr. B. DJELLOULI	Professeur UFA	Examineur
Mr. T. BENDAIKHA	Professeur UHL-Batna	Examineur
Mr. S. LAMOURI	MC (EMP)	Examineur
Mr. A. BENBAKHTI	MR (SH, Boumerdès)	Examineur

Avant propos

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires d'UER de Chimie Appliquée de l'Ecole Militaire Polytechnique (Alger) entre autre une grosse partie a été menée au sein des Laboratoires de Génie des Polymères de l'Université des Sciences Appliquées (AUAS) à Aalen et l'Université de Martin Luther Wittenberg-Halle (Saale) en Allemagne.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Said FELLAHI, ex. professeur à l'Institut Algérien du Pétrole (Boumerdes) qui m'a confié cette étude et qui en a assuré l'entière direction. Ses conseils scientifiques et sa disponibilité durant ces quatre années m'ont permis de mener à bien ce travail et, ce, dans les meilleures conditions. Je remercie également Monsieur Djafer BENACHOUR professeur à l'Université Ferhat Abbas (Setif), qui a accepté avec gentillesse de co-diriger le travail et qui n'a ménagé aucun effort pour porter de l'aide.

Je suis particulièrement reconnaissant au professeur Dr-Ing. Achim Frick, Directeur du Département de Génie des Polymères-AUAS (Aalen) en Allemagne, qui a bien voulu m'accepter d'effectuer un stage pratique au sein de son Département, et pour l'attention qu'il a porté à ce travail tout le long des trois mois passés, me permettant de réaliser la première partie qui porte sur l'élaboration des mélanges-composites par l'extrusion process. Il m'a permis de côtoyer les experts de l'extrusion process à la société allemande ; Leistritz. So Vielen Dank.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Hans Joachim Radusch Prof. Dr-Ing Habil à l' Université Martin Luther Wittenberg-Halle (Saale) en Allemagne, pour l'intérêt indéniable accordé à l'égard de cette étude et d'avoir accepté avec conviction de me prodiguer une importance marquée en acceptant de me recevoir plusieurs séjours dans son Département. Son équipe de recherche m'a marquée pour toujours, en particulier ; Dr. Ing R. Fiedler, Dr. Ing André Wutzler et Dr Ing. Habil R. Endrosch, Dr. Ing Kies, Dr. Ing Lange et Dr. Ing Kolosov.

Je ne serai comment exprimer ma parfaite considération à mes élèves ingénieurs pour la réalisation de certaines parties de ce travail, se sont Mrs. LAMRI, ZOUAD, DOUGHA, GRINOU, KHARCHECHE et LOUAFI.

Mes remerciements s'adressent à Mr. BOUABA d'avoir suivi les travaux de caractérisation des mélanges-composites par IRTF au niveau de l'ERIS (Seriana).

Mes remerciements s'adressent aussi à mes responsables au sein de notre Ecole, en particulier le Général Mohamed Nadjib AMARA, Directeur de l'Ecole Militaire Polytechnique, Colonel Ali YOUSNADJ, Directeur de la Recherche et de la Formation Post-Graduée, Colonel Saliha BEGGAG, Chef de l'UER de Chimie Appliquée et Colonel Saad LAMOURI, Chef du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire. Sans oublier le Colonel Dalila BENHARKAT, chef de Département de Chimie, Colonel Nouredine

MAIZA, chef du centre de documentation et le Commandant Rabeh LAMARA, chef du bureau formation continue et perfectionnement.

Toute personne ayant contribué, soit au travail et/ou l'impression de la présente thèse, est vivement remerciée.

Je suis très sensible à l'honneur qu m'ont faits les professeurs : M. HADDAOUI, M. DJELLOULI, M. BENDAIKHA et A. BENBAKHTI, en acceptant l'examen du présent travail. Mes remerciements vont également au Colonel S. LAMOURI pour en faire partie du Jury.

J'adresse mes vifs remerciements à mes collègues du Laboratoire (LCM, LSP, etc.) pour avoir contribué à l'élaboration de ce travail, en particulier le Colonel BENMEHAMED, Mrs. A. MOULOUD, A. MEZEROUA, Z. IHDENE, S. MOUSOUS, B. BELABED, A. ABDI, K. KHIMECHE, R. MELOUKI, F. BENALIOUCHE, L. HAFSAOUI, S. BELKHIRI, Mlle N. FODIL CHERIF, Mlle N. NAAR, H. BOUKHLOUF, R. BENRABAA, FARES.

J'exprime enfin toute ma sympathie aux personnes des deux Départements en Allemagne : Fr. C. STURN, Hr. KASHIF, Hr. ROSMANN, Fr. KITTEL, Fr. BOSCH, Fr. SACHSE. Vielen Dank

Je suis particulièrement reconnaissant envers les responsables du Bureau d'Enseignements Militaire (BEM) pour l'aide apportée durant les séjours de stages à l'étranger, en particulier les PCA : Mohamed, Lakhdar, Omar et Salah SAIDANI.

J'exprime ma parfaite considération aux enseignants chercheurs de l'institut de Chimie à l'UFA-SETIF, en particulier M. BENANIBA.

Je ne peux oublier : Nabil, Mathias, Mokhtar, Daniela et Evelyne.

Enfin je ne saurai oublier tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma
très chère mère.*

A mon père

A ma femme

et

Mes enfants: Nesrine et Samerlyad.

A mes frères et sœur.

This modest work is dedicated to the memory of my defunct mother.

To

My father

My wife

and

My children Nesrine and Samerlyad

To my brothers and sister

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : <i>Les polymères semi-cristallins et leurs mélanges:</i> <i>compatibilisation, cristallisation et notion des diagrammes T.R.C.</i>	
I-1 POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	07
I-1-1 Morphologie des semi cristallins	08
I-1-2 Polypropylène homopolymère (PP)	09
I-1-2-1 Propriétés	09
I-1-3 Polyamide 6-6 (PA 66)	10
I-1-3-1 Propriétés	10
I-1-3-2 Composite : PA 66 renforcé par les fibres de verre (PA 66 RFV).....	11
I-2 CRISTALLISATION DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	15
I-2-1 Théories cinétiques globales de la cristallisation	15
I-2-1-1 Cristallisation primaire	16
I-2-1-2 Cristallisation secondaire.....	19
I-3 MORPHOLOGIE, COMPATIBILISATION ET CRISTALLISATION DES MELANGES DE POLYMERES	20
I-3-1 Intérêt des mélanges de polymères	20
I-3-2 Morphologie des mélanges de polymères	21
I-3-3 Compatibilisation des mélanges non miscibles	22
I-3-4 Cristallisation des mélanges de polymères	25
I-3-4-1 Délimitation du domaine de cristallisation des polymères	26
I-3-4-2 Diagrammes T.T.T & T.R.C	27
I-4 OBJECTIFS	29

CHAPITRE II : *Matériaux et techniques expérimentales*

II-1 MATERIAUX ET FORMULATION DES MELANGES	30
II-1-1 MATERIAUX	30
II-1-2 PREPARATION DES MELANGES (PP /PA 66, PP/PA 66 RFV)	31
II-1-2-1 Outil de mise en œuvre : l'extrusion	31
II-2-1-2 Injection des mélanges de polymères	36
II-2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	38
II-2-1 ANALYSE THERMIQUE	39
II-2-1-1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	39
II-2-1-2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	40
II-2-2 ANALYSE RHEOLOGIQUE	45
II-2-2-1 Indice de fluidité à l'état fondu (MFI)	45
II-2-2-2 Mesure de la viscosité apparente	46
II-2-3 ANALYSE THERMOMECHANIQUE	48
II-2-3-1 Le test DMTA	48
II-2-4 ANALYSE MECANIQUE	49
II-2-4-1 Résistance à la traction	49
II-2-4-2 Résilience à l'impact/ Charpy	50
II-2-5 ANALYSE MORPHOLOGIQUE	51
II-2-5-1 Observation sous microscope optique à lumière polarisée (MO)	51
II-2-5-2 Observation sous microscope électronique à balayage (MEB)	52
II-2-6 ANALYSE SPECTRALE	53
II-2-6-1 Diffraction des rayons X (WAXS)	53
II-2-6-2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	53
II-2-6-2-1 Spectrométrie infrarouge en mode de transmittance « TR »	54
II-2-6-2-2 La spectroscopie infrarouge en mode ATR	56
II-2-6-2-3 La spectroscopie infrarouge en mode réflectance diffuse (DRIFT).	58
II-2-6-2-4 Détermination de la viscosité	60

CHAPITRE III : *Résultats préliminaires et étude de l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des mélanges et mélanges-composites*

II-1 RESULTATS PRELIMINAIRES	61
III-1-1 Thermogrammes de fusion des polymères de base	61
III-1-2 Formation d'un état de cristallisation	62
III-1-3 Influence du compatibilisant sur la fusion des mélanges-composites	64
III-2 ETUDE DE L'EFFET DE L'HISTOIRE THERMOMECHANIQUE SUR L'APTITUDE A CRISTALLISATION ANISOTHERME DES MELANGES et MELANGES-COMPOSITES	67
III-2-1 PREAMBULE	67
III-2-2 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	68
III-2-3 EFFET DU TEMPS DE MAINTIEN SUR L'APTITUDE A LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DES SYSTEMES POLYMERIQUES CONSIDERES.....	69
III-2-4 EFFET DE LA TEMPERATURE DE MAINTIEN SUR L'APTITUDE A LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DE SYSTEMES POLYMERIQUES CONSIDERES	69
III-2-4-1 Cycle thermique	70
III-2-4-2 Intervalle de températures de maintien pour chaque constituant.....	71
III-2-5 RESULTATS ET DISCUSSION	71
III-2-5-1 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu du polypropylène ...	72
III-2-5-2 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu du polyamide 66 vierge	73
III-2-5-3 Aptitude à la cristallisation du polyamide 66 renforcé de fibres de verre (30% en masse)	74
III-2-5-4 Effet de la présence des fibres de verre	76
III-2-5-5 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA66)	76
III-2-5-6 Aptitude a la cristallisation des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA66 RFV)	79
III-2-6 CONCLUSION PARTIELLE	81

CHAPITRE IV : *Etude de la cristallisation anisotherme : diagrammes Taux de transformation en Refroidissement Continu (T.R.C)*

ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN CONDITIONS ANISOTHERME DES MÉLANGES (PP/PP-g-MAH/PA 66)

IV-1 Préambule	83
IV-2 Cycle thermique	83
IV-3 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température	84
IV-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température des produits purs	85
IV-3-2 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif dans les mélanges en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	87
IV-3-3 Interprétation des résultats.....	88
IV-3-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif	88
IV-3-3-2 Influence du taux de compatibilisant.....	89
IV-3-3-3 Influence de la vitesse de refroidissement.....	90
IV-4 Etablissement des diagrammes ; Taux de transformation de la cristallinité relatifs en Refroidissement Continu (T.R.C)	91
IV-4-1 Diagrammes des taux de transformation de la cristallinité relatifs en refroidissement continu (T.R.C).....	92
IV-4-1-1 Cas des composés purs.....	92
IV-4-1-2 Cas des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA66).....	93
IV-4-2 Interprétation des résultats.....	96
IV-5 Evolution du taux de cristallinité absolu	99
IV-6 Interprétation par la théorie d'OZAWA.....	100
IV-6-1 Traitement Informatique de la théorie d'OZAWA.....	105
IV-6-1-1 Cas du polypropylène dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH).....	105
IV-6-1-2 Cas du polyamide 66 dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH).....	106

ETUDE DE LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DES MELANGES- COMPOSITES : PP/PP-g-MAH/SGFR PA 66

IV-7 Préambule	108
IV-8 Evolution du taux de transformation de la cristallinité en fonction de la température.....	108
IV-8-1 Composante polypropylène.....	110
IV-8-2 Composante polyamide 66 RFV	113
IV-8-3 Interprétation des résultats	115
IV-8-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité	115
IV-8-3-2 Effet de la présence des fibres de verre.....	117
IV-8-3-3 Influence du taux de compatibilisant.....	117
IV-8-3-4 Influence de la vitesse de refroidissement.....	119
IV-9 Digrammes taux de transformation de la cristallinité en refroidissement continu (T.R.C).....	121
IV-9-1 Composante polypropylène	122
IV-9-2 Composante polyamide 66 RFV	124
IV-9-3 Interprétation des résultats	125
IV-10 Interprétation par la théorie d'Ozawa au cas des mélanges-composites	128
IV-11 Modélisation des diagrammes Taux de transformation de la cristallinité relatif en Refroidissement Continu (T.R.C), validation du modèle.....	128
IV-11-1 Validation du modèle d'OZAWA à partir des données expérimentales	129
IV-11-1-1 Détermination des paramètres cinétiques du modèle.....	130
IV-11-1-2 Domaine de validité du modèle	132
IV-11-1-3 Établissement des courbes de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif.....	135
IV-11-1-4 Établissement des diagrammes T.R.C (interface graphique)	138

CHAPITRE V : Investigations : thermique (ATG), thermomécanique (DMTA), rhéologique (MFI, Viscosité apparente), mécanique (Traction, Résilience), spectrale (FTIR, WAXS) et morphologique (MO, MEB)

V-1 Préambule	141
V-2 INVESTIGATION THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	142
V-2-1 Analyse thermogravimétrique des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66)	142
V-2-2 Analyse thermogravimétrique des mélanges-composites (PP/PP-g- MAH/PA66 RFV).....	143
V-2-3 Effet de la présence des fibres de verre	144
V-2-4 Les masses résiduelles	145
V-2-5 Températures de dégradation	146
V-2-6 Effet du taux de compatibilisant (PP-g-MAH)	147
V-3 INVESTIGATION RHEOLOGIQUE	149
V-3-1 Indice de fluidité (MFI).....	149
V-3-2 Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement	151
V-4 INVESTIGATION THERMOMECHANIQUE (DMTA)	152
V-5 INVESTIGATION MECANIQUE.....	158
V-5-1 Test de traction	158
V-5-2 Test de résilience.....	162
V-6 INVESTIGATION SPECTRALE.....	166
V-6-1 Par IRTF.....	166
V-6-1-1 Caractérisation des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA66RFV) par IRTF en mode de transmittance (TR)	166
V-6-1-2 Caractérisation des éprouvettes des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV) par IRTF en mode réflexion totale atténuée (IR-ATR)	171
V-6-1-3 Caractérisation des éprouvettes des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA66 RFV) par RTF en mode réflectance diffuse (DRIFT).....	174
V-6-2 Par WAXS.....	178
V-7 INVESTIGATION MORPHOLOGIQUE.....	179
V-7-1 Observation sous microscope optique à lumière polarisée.....	179
V-7-2 Observation sous microscope électronique à balayage.....	181
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	185
Références bibliographiques	
Annexes	

Liste des tableaux et nomenclature

INTRODUCTION

Tableau 1	Formulations des mélanges et mélanges-composites.	03
------------------	---	----

CHAPITRE I

Tableau I-1	Principales propriétés de polypropylène.....	09
Tableau I-2	Principales propriétés de polyamide 6-6	11
Tableau I-3	Propriétés physico-chimiques des fibres de verre E.....	13
Tableau I-4	Valeurs du coefficient n d'Avrami en fonction de la géométrie des entités et du type de germination	17

CHAPITRE II

Tableau II-1	Matériaux	30
Tableau II-2	Formulations des mélanges et mélanges-composites	31
Tableau II-3	Exemple de masses engagées pour les formulations des mélanges (PP/PA 66)	35

CHAPITRE III

Tableau III-1	Les résultats expérimentaux	64
Tableau III-2	résultats expérimentaux pour la vitesse de chauffe de 10°C/min	65

CHAPITRE IV

Tableau IV-1	Valeurs du coefficient d'Avrami n en fonction du type de nucléation et de la géométrie de croissance	100
Tableau IV-2	Domaine de validité des pics de cristallisation (Ex : polypropylène dans le mélange F2 (2,5 % m PP-g-MAH))	103
Tableau IV-3	Domaine de validité des pics de cristallisation (Ex : polyamide 66 dans le mélange F2 (2,5 % m PP-g-MAH))	104
Tableau IV-4	Variation de k_0 en fonction de la vitesse de refroidissement β pour le cas du PP	131
Tableau IV-5	Variation de k_0 en fonction de la vitesse de refroidissement β pour la partie PP, dans le mélange F4	131
Tableau IV-6	Évolution de l'erreur quadratique moyenne en % pour chaque constituant de base et leurs mélanges pour chaque vitesse de refroidissement	133
Tableau IV-7	Comparaison entre les valeurs du coefficient d'Avrami théoriques et expérimentales	134
Tableau IV-8	Évolution de l'erreur quadratique moyenne en % pour chaque constituant de base et leurs mélanges pour chaque taux de transformation α	136

CHAPITRE V

Tableau V-1	Les masses résiduelles pour les mélanges (>500°C)	145
Tableau V-2	Les masses résiduelles pour les mélanges-composites (>500°C)	145
Tableau V-3	Températures de dégradation des mélanges	146
Tableau V-4	Températures de dégradation des mélanges-composites	146
Tableau V-5	MFI des matériaux de base et leurs mélanges-composites	150

Nomenclature, abréviations et symboles

F1(i) : Formulation 1, 0 % PP-g-MAH (pour les mélanges)	ZSE : Zwei Screw Extruder (TSE) ou (EDV) : extrudeuse double vis	σ_B : Contrainte (MPa) ε : Allongement (%)
GF1 (i) : Glass formulation 1, 0 % PP-g-MAH (pour les mélanges-composites)	PP : Polypropylène homopolymère	$\phi = \beta$: Vitesse de refroidissement
Ea : Energie d'activation	PA 66 : Polyamide 66	
R : Constante des gaz parfaits	PA 66 RFVC : Polyamide 66 renforcé par les fibres de verre courtes	
Tp : Température du pic	PP-g-MAH : Polypropylène greffe d'anhydride maléique	
σ : erreur quadratique moyenne	MEB : Microscope électronique à balayage	
Z : nombre de valeurs de α	MO : Microscope optique	
Y_{i, exp} : valeur de α expérimentale	PS : Polystyrène	
Y_{i, théo} : valeur de α théorique	PVC : Polyvinyl chloride	
	PMMA : Polyméthacrylate de méthyle	
	WAXS : Wide Angle X-ray Scatting	
	T.T.T : Temperature Temps Transformation	
	T.R.C : Transformation en Refroidissement Continu	
	TA : température ambiante	

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I-1 :	Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal.....	08
Figure I-2 :	Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles.....	08
Figure I-3 :	Structure chimique du polypropylène	09
Figure I-4 :	Structure chimique du PA 66	10
Figure I-5 :	Comparaison entre un résultat expérimental typique de cristallisation isotherme (ligne solide) et l'application de la loi d'Avrami (ligne pointillée).....	19
Figure I-6 :	Différentes morphologies dans les mélanges polymères.....	22
Figure I-7:	L'immiscibilité de mélange PA6/PP à un rapport de 30 % / 70 % Photo prise avec MEB (X1800)	22
Figure I-8:	Renforcement de l'interface du mélange	24
Figure I-9 :	La morphologie de mélange avec et sans compatibilisant : PA6/PP=80/20 (en haut) ; PA6/PP/PP-g-MAH=80/18/4 (en bas) MEB (X3000).....	25
Figure I-10 :	Délimitation de la zone de recouvrement pour l'étude de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin.....	27
Figure I-11 :	Diagramme T.T.T (ou un T.R.C) typique pour des différents taux de transformation de la cristallinité	28

CHAPITRE II

Figure II-1:	Vue transparente de la disposition des vis	32
Figure II-2:	Schéma de principe d'une extrudeuse mono-vis	32
Figure II-3 :	Différents éléments d'une vis	33
Figure II-4 :	Mode d'écoulement dans une extrudeuse bi-vis corotative à deux filets	33
Figure II-5 :	Le profil PSAMC des vis, utilisé lors de la préparation des mélanges-composites	34
Figure II-6 :	Vue d'une extrudeuse ZSE 18 HP 40D et le tableau du contrôle.....	34
Figure II-7 :	Schéma descriptif de l'injecteur	36
Figure II-8 :	Eprouvettes standard des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV).....	37
Figure II-9 :	Spécimen 40/10/4 entaillé pour test de résilience ; Charpy	37
Figure II-10:	Eprouvettes standard des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66)	38
Figure II-11:	Schéma d'une ultramicrobalance Mettler Toledo 851 ^e	39
Figure II-12 :	Schéma d'un four de DSC 7 PE	40
Figure II-13 :	Préparation des échantillons pour l'analyse en DSC	41
Figure II-14 :	Illustration de la méthodologie pour le tracé du diagramme T.R.C	45
Figure II-15:	Appareil de mesure de l'indice de fluidité	45
Figure II-16:	Vue schématique d'un Rhéomètre capillaire	47
Figure II-17:	Illustration de la déformation	49
Figure II-18 :	Définition de la déformation	50
Figure II-19 :	Test de Charpy avec entaille	50
Figure II-20 :	Spécimen normalisé pour l'essai de choc Charpy	51

Figure II-21:	Glissière et la glissade de couverture	52
Figure II-22 :	Photo du MEB type JOEL JSM 6300.....	52
Figure II-23 :	Schéma de la disposition de l'échantillon pour l'investigation XRD	53
Figure II-24:	Schéma représentatif de rayonnement électromagnétique en mode TR	54
Figure II-25 :	Schéma représentatif du l'interféromètre de MICHELSON.....	54
Figure II-26 :	Opération d'extraction sélective du PA 66	55
Figure II-27:	L'instrument H-ATR utilisé de type PERKIN ELMER	57
Figure II-28:	Plat interne d'H-ATR.....	57
Figure II-29 :	Accessoire de la réflectance diffuse de type PERKIN ELMER	58
Figure II-30 :	Schéma représentatif de rayonnement dispersé	58
Figure II-31:	Les positions de référence et d'échantillon pour les papiers abrasifs	59
Figure II-32 :	Les positions de référence et d'échantillon pour les bâtonnets abrasifs	59

CHAPITRE III

Figure III-1:	Thermogrammes de fusion du polyamide 66 RFV (gauche) et PP (droite), vitesse de chauffe égale à 20°C/min.....	61
Figure III-2 :	Représentation schématique du cycle thermique utilisé en DSC, pour l'étude de l'aptitude à la cristallisation des polymères	62
Figure III-3 :	Exothermes de cristallisation du polyamide 66 RFV (à gauche) et PP (à droite), vitesse de refroidissement égale à -20°C/min.....	63
Figure III-4 :	Exothermes de cristallisation des parties PP et PA 66 RFV dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) à différentes vitesses de refroidissement.....	63
Figure III-5 :	Les thermogrammes de la cristallisation en fonction des différents taux de PP-g-MAH, pour une vitesse de refroidissement de -10°C/min.....	64
Figure III-6 :	Endothermes de fusion des mélanges-composites à différents taux de PP-g-MAH, pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min.....	65
Figure III-7:	Evolution des enthalpies de fusion du PP et PA 66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux de PP-g-MAH et pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min.....	66
Figure III-8:	Evolution de la température de cristallisation en fonction du temps de traitement à 290°C. « Cristallisation du polyamide 66 »	69
Figure III-9:	Traitement thermique pour l'étude de l'influence de l'histoire thermomécanique du fondu sur la cristallisation des systèmes polymériques	70
Figure III-10:	Les thermogrammes de la cristallisation des mélanges, (F1)-a (0 % m PP-g-MAH) et (F2)-b (2,5 % m PP-g-MAH), pour les différentes températures de maintien.....	71
Figure III-11:	Les thermogrammes de la cristallisation des mélanges ; GF1-c (0 % m PP-g-MAH) et GF2-d (2,5 % m PP-g-MAH), pour les différentes températures de maintien.....	72
Figure III-12:	Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polypropylène depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes	72
Figure III-13:	Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polyamide 66 depuis l'état fondu, maintenu pendant 5 minutes.....	73
Figure III-14:	Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polyamide 66 RFV depuis l'état fondu, maintenu pendant 5 minutes	75
Figure III-15:	Influence de la présence des fibres de verre sur l'aptitude à la cristallisation du PA 66.....	76
Figure III-16:	Evolution de la température de cristallisation (Tc) en fonction de la température de maintien pour la composante PP.....	77
Figure III-17:	Evolution de la température de cristallisation (Tc) en fonction de la température de	78

	maintien pour la composante PA66	
Figure III-18:	Thermogrammes de l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des mélanges de polymères.....	79
Figure III-19:	Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation de la partie polypropylène dans les mélanges-composites pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes.....	79
Figure III-20:	Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation de la partie PA 66 renforcé dans les mélanges-composites, pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes.....	80
Figure III-21:	Thermogramme de cristallisation du mélange-composite PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV pour un taux de compatibilisant 10%	81

CHAPITRE IV

Figure IV-1 :	Traitement thermique appliqué pour l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes	84
Figure IV-2 :	Exothermes de cristallisation du polypropylène et polyamide 66 à différentes vitesses de refroidissement	84
Figure IV-3 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PP et du PA66 purs, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement....	86
Figure IV-4 :	Exothermes de cristallisation du mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à différentes vitesses de refroidissement	86
Figure IV-5 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du la partie polypropylène PP, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	87
Figure IV-6 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du la partie polyamide 66, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	87
Figure IV-7 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement de -30°C/min.....	88
Figure IV-8 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PP et du PA66 dans le mélange a une vitesse de refroidissement (-20 °C/min) en fonction de la température, pour différents taux de compatibilisant	89
Figure IV-9 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 dans le mélange (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	90
Figure IV-10:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH) en fonction de la température, pour les vitesses de refroidissement -10 et -100°C/min.....	91
Figure IV-11:	Diagrammes TRC du polypropylène et du polyamide 66 purs, pour différents taux de transformation en cristallinité relative.....	92
Figure IV-12:	Diagrammes TRC de la partie polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) pour différents taux de transformation en cristallinité relative	93
Figure IV-13:	Diagrammes TRC de la partie polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95%.....	94
Figure IV-14:	Diagrammes TRC de la partie polyamide 66 dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) pour différents taux de transformation en cristallinité relative	95
Figure IV-15:	Diagrammes TRC de la partie polyamide 66 dans le mélange (PP / PP-g-MAH/PA66) à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95%.....	96
Figure IV-16 :	Evolution du taux de cristallinité absolu de la partie polyamide 66 dans le mélange en fonction de la vitesse de refroidissement et pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH)	99
Figure IV-17:	Evolution du taux de cristallinité absolu de la partie polypropylène dans le mélange en fonction de la vitesse de refroidissement et pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH).....	99

Figure IV-18 :	Thermogramme de cristallisation anisotherme du mélange (2,5 % m PP-g-MAH) pour une vitesse de refroidissement de -100 °C/min	101
Figure IV-19:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie PP et la partie PA66 dans le mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à une vitesse de refroidissement de -100 °C/min et en fonction de la température.....	101
Figure IV-20 :	Graphe d'OZAWA pour le polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à partir de l'état fondu pour différentes températures de cristallisation.....	105
Figure IV-21:	Evolution du coefficient d'Avrami n en fonction de la température après cristallisation anisotherme du polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).....	106
Figure IV-22 :	Evolution de la fonction de refroidissement avec la température après cristallisation anisotherme du polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH)...	106
Figure IV-23:	Graphe d'OZAWA pour le polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à partir de l'état fondu pour différentes températures de cristallisation.....	107
Figure IV-24:	Evolution du coefficient d'Avrami n en fonction de la température après cristallisation anisotherme du polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).....	107
Figure IV-25:	Evolution de la fonction de refroidissement avec la température après cristallisation anisotherme du polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).....	107
Figure IV-26:	Exothermes de cristallisation du SGFR PA 66 pour différentes vitesses de refroidissement.....	108
Figure IV-27:	Exothermes de cristallisation des mélanges-composites à une vitesse de -20°C et pour différents taux de PP-g-MAH.....	109
Figure IV-28:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PA 66 RFVC pour différentes vitesses de refroidissement	110
Figure IV-29:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	110
Figure IV-30 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2.5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	111
Figure IV-31:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	111
Figure IV-32 :	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (7,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	112
Figure IV-33:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	112
Figure IV-34:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	113
Figure IV-35:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	113
Figure IV-36:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	114
Figure IV-37:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (7,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	114
Figure IV-38:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	115
Figure IV-39:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement de -20°C/min.....	116
Figure IV-40:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie	117

	polyamide 66 RFV (30 % en masse) dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement -5 °C/min.....	
Figure IV-41:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV dans le mélange-composite a une vitesse de refroidissement (-20 °C/min) en fonction de la température, pour différent taux de compatibilisant....	118
Figure IV-42:	Formation d'un copolymère lors de la compatibilisation réactive des mélanges...	118
Figure IV-43:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène mélange-composite aune vitesse de refroidissement (-20 °C/mn) en fonction de la température, pour différentes taux de compatibilisant.....	119
Figure IV-44:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement	120
Figure IV-45:	Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	121
Figure IV-46:	Diagramme T.R.C du PA 66 RFV à différents taux de transformation de la cristallinité relatifs (5%, 50% et 95 %).....	122
Figure IV-47:	Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 5 %.....	122
Figure IV-48:	Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 50 %.....	123
Figure IV-49:	Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95 %.....	123
Figure IV-50:	Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 5 %.....	124
Figure IV-51:	Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 50 %.....	124
Figure IV-52:	Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95 %.....	125
Figure IV-53:	Diagrammes TRC du PA 66 et PA 66 RFV	126
Figure IV-54:	Evolution du n en fonction de la température pour la partie polypropylène dans un mélange-composite non compatibilisé.....	128
Figure IV-55:	Évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du polypropylène en fonction de la température, pour 50°C/ min.....	130
Figure IV-56:	Droite des moindres carrées pour l'ajustement linéaire des valeurs de k_0 en fonction de β cas du PP.....	131
Figure IV-57:	Droite des moindres carrées pour l'ajustement linéaire des valeurs de k_0 en fonction de β pour la partie PP dans le mélange F4.....	131
Figure IV-58:	Évolution du taux de cristallinité relatif pour une vitesse de refroidissement de 5 °C/min.....	132
Figure IV-59:	Évolution du taux de cristallinité relatif du PP et PA66 pour des vitesses de refroidissement.....	132
Figure IV-60:	Évolution de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la vitesse de refroidissement pour le polypropylène.....	134
Figure IV-61:	Évolution de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la vitesse de refroidissement pour le polyamide 66 dans le mélange (F5).....	134
Figure IV-62:	Évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie PP (F2) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.....	135

Figure IV-63:	Évolution de l'écart quadratique moyen en fonction du taux de transformation relatif pour le cas du PA66 (a) et PP (b).....	136
Figure IV-64:	Organigramme de dépouillement du modèle d'Ozawa.....	137
Figure IV-65:	Fenêtre de l'interface illustrant la superposition des courbes expérimentales du taux de transformation de la cristallinité relatif pour différentes vitesses de refroidissement (cas du PA66).....	138
Figure IV-66:	Fenêtre de l'interface illustrant la superposition d'une courbe expérimentale et théorique du taux de transformation de la cristallinité relatif pour la partie PA66 dans la formulation F2 pour une vitesse de 80°C/min.....	139
Figure IV-67:	Fenêtre de l'interface illustrant les deux T.R.C théorique pour 50 et 95% cas du PA66.....	139
Figure IV-68:	Fenêtre de l'interface illustrant un zoom effectué sur la superposition des T.R.C expérimentales de la partie PA66 pour un taux de transformation de 50 %.....	140

CHAPITRE V

Figure V-1 :	Evolution du % de perte de masse en fonction de la température pour différents taux de compatibilisant PP-g-MAH.....	142
Figure V-2 :	Courbes différentielles (DTGA) des mélanges	142
Figure V-3 :	Evolution du % de perte de masse en fonction de la température et pour différents taux du compatibilisant PP-g-MAH.....	143
Figure V-4 :	Courbes différentielles (DTGA) des mélanges-composites	143
Figure V-5 :	DTGA du PA 66 et PA 66 RFVC	144
Figure V-6 :	DTGA du PA 66, PA 66 RFVC et PP	144
Figure V-7 :	Evolution des températures de dégradation maximales en fonction du taux de compatibilisant pour les mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66).....	147
Figure V-8 :	Evolution des températures de dégradation maximales en fonction du taux de compatibilisant pour les mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFVC).....	147
Figure V-9 :	Evolution de l'indice de fluidité (MFI) en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH) dans les mélanges (a) et les mélanges-composites (b).....	149
Figure V-10 :	Viscosité apparente en fonction du taux cisaillement, mesurée avec un capillaire L/D=30, pour les mélanges PP/PP-g-MAH/PA 66	151
Figure V-11 :	Viscosité apparente en fonction du taux cisaillement, mesurée avec un capillaire L/D=30, pour les mélanges-composites PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV	151
Figure V-12 :	Evolution du module de stockage (E') en fonction de la température pour les mélanges	152
Figure V-13 :	Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mélanges.....	153
Figure V-14 :	Evolution du module de perte (E'') en fonction de la température pour les mélanges	153
Figure V-15 :	Evolution du module de stockage (E') en fonction de la température pour les mélanges-composites	153
Figure V-16 :	Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mélanges composites ...	154
Figure V-17 :	Evolution du module de perte (E'') en fonction de la température pour les mélanges-composites	154
Figure V-18 :	Evolution de la Tg en fonction de la teneur de PP-g-MAH pour les mélanges-composites	156
Figure V-19 :	Effets de la compatibilisation sur la DMTA des mélanges	157
Figure V-20 :	Evolution du module de stockage pour les mélanges et mélanges-composites	157
Figure V-21 :	Courbe contrainte-allongement des mélanges	159
Figure V-22 :	Courbe contrainte-allongement des mélanges-composites	160
Figure V-23 :	Evolution d'aCN en fonction de la teneur du compatibilisant, pour les mélanges	162

Figure V-24 :	Evolution d'a CN en fonction de la teneur du compatibilisant, pour les mélanges-composites	163
Figure V-25 :	Propriétés antichoc des différents matériaux	165
Figure V-26 :	Propriétés antichoc des mélanges (noir) et des mélanges-composites (rouge)	165
Figure V-27 :	Superposition des spectres infrarouge complets des différentes formulations	166
Figure V-28 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements CH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH) au sein des différentes formulations	167
Figure V-29 :	Illustration de la réaction de formation in situ d'un copolymère imide à l'interface PP/PA66	168
Figure V-30 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements NH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH).....	169
Figure V-31 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH).....	170
Figure V-32 :	Spectre IR du polypropylène (PP) obtenu par l'H-ATR	171
Figure V-33 :	Spectre IR du polyamide66 (PA66) obtenu par l'H-ATR	171
Figure V-34 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements NH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH).....	172
Figure V-35 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O et C-N de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH).....	173
Figure V-36 :	Formation d'une bande d'absorption C=O de l'imide pour les mélanges compatibilisés.....	174
Figure V-37 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements (NH et CH) de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH) au sein des différentes formulations.....	174
Figure V-38 :	Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH).....	175
Figure V-39 :	Evolution de la viscosité cinématique des solutions d'extraction	176
Figure V-40 :	Réactions chimiques possibles entre le PP, PA 66 et PP-g-MAH.....	177
Figure V-41 :	Diffractogrammes (WAXS) du PPh, PA 66 et les blends : non-compatibilisés (F1) et compatibilisés (F2, F3, F4 et F5)	178
Figure V-42 :	Diffractogrammes (WAXS) des mélanges-composites en fonction du taux de compatibilisant PP-g-MAH.....	179
Figure V-43 :	Photos obtenues pour les mélanges sans compatibilisant (à gauche) et avec 2,5 % de PP-g-MAH (à droite). 500 X in Pol mode –Objective 50 X	179
Figure V-44 :	Photos obtenues pour les blends composites sans compatibilisant (à gauche) et avec 5 % de PP-g-MAH (à droite). 500 X in Pol mode –Objective 50 X.....	180
Figure V-45 :	Polyamide 66 RFV ; le diamètre moyen des fibres est : $\varnothing = 10 \mu\text{m}$	181
Figure V-46 :	Clichés MEB des mélanges (à gauche) et mélanges-composites (à droite)....	182
Figure V-47 :	Représentation schématique de la stabilité interfaciale	184
Figure V-48 :	Evolution de la taille des particules PP, en fonction de la teneur en compatibilisant	184

Introduction

Introduction Générale.

I.1 INTRODUCTION

Jusqu'à présent, les matrices polymères les plus utilisées sont les résines thermodurcissables à cause de la facilité d'imprégnation des mèches de renfort par les prépolymères non réticulés. Elles présentent cependant certains inconvénients comme des temps de cycle de mise en œuvre très longs, stockage des semis produits à base température coûteux en énergie, production en grande série limitée, impossible de recycler le matériau après réticulation du réseau.

Du fait de ces inconvénients, on se trouve aujourd'hui devant un regain d'intérêt pour les composites à matrices thermoplastiques qui présentent divers avantages comme une réduction importante des temps de cycle de mise en œuvre, minimisation des problèmes de stockage des semi produits, un recyclage possible des pièces usagées ou ratées à la production, thermosoudage possible, etc.

Différents travaux ont montré, qu'il est possible d'obtenir avec des matrices thermoplastiques renforcées par des fibres de verre ou de carbone, des propriétés mécaniques se rapprochant de celles des composites à matrices thermodurcissables renforcées dans les mêmes conditions. De plus, il se trouve que lorsqu'on réalise une dispersion d'un thermoplastique au sein de la matrice déjà renforcée, les propriétés mécaniques et physico-chimiques ne font que croître.

Pour le cas particulier des matrices thermoplastiques cristallisables qui font l'objet de ces travaux, nous devons prendre en compte un nouveau paramètre spécifique à ces matrices : la cristallisation.

Si beaucoup de travaux ont été réalisés sur la cristallisation des polymères tels le polypropylène et les polyamides, très peu l'ont été lorsque la cristallisation se développe en présence de fibres de renfort comme dans le cas des composites, ou encore beaucoup plus moins, en présence d'agents de compatibilisation comme dans le cas des mélanges-composites. En étudiant la littérature, on peut cependant constater que les fibres de renfort jouent un rôle important sur la cristallisation de la matrice polymère ; elles semblent jouer un rôle d'agent nucléant relativement important. C'est ce qui a été montré sur les systèmes polyamide 6/carbone par Bessel et al, polycarbonate/carbone par Kardos et al, polyamide 6/aramide par Kumamann et al, Polypropylène/verre, par B. Chabert et al, polyester-éther cétone/carbone par Lee et Porter.

[1] La surface des fibres de renfort semble donc présenter des sites privilégiés de germination cristalline quelque soit le système utilisé. L'ensemble des travaux publiés semble être en accords pour affirmer que le réseau cristallin du polymère reste inchangé au voisinage des fibres de renfort. C'est notamment le cas pour les systèmes polyamide 6/fibres aramide. Si la présence de fibres ne modifie pas la structure cristalline de la matrice, elle peut cependant modifier sa superstructure cristalline qui ne se présente plus sous forme de sphérolites, mais sous l'apparence

d'une zone transcristalline mono ou bidimensionnelle.[2] C'est le cas pour le polyamide 6 en présence des fibres aramides, de fibres de carbone ou de fibres de verre.

Le développement de nouveaux matériaux par les mélanges polymères est devenu de plus en plus important dans les activités industrielles. Cependant la plupart des mélanges sont incompatibles et leurs propriétés physiques résultantes demeurent faibles du fait d'une tension d'interface élevée, qui génère une mauvaise adhésion de phases. Cette dernière empêche une bonne dispersion des phases polymériques minoritaires. Pour palier à ces inconvénients plusieurs études sont menées dans ce sens et qui consistent à leur majorité, à l'incorporation d'agents compatibilisants pour d'une part, diminuer la tension d'interface et d'autre part, assurer une dispersion fine lors de la préparation des mélanges considérés.

Les mélanges polypropylène-polyamide (PP/PA) ont reçu beaucoup d'attention ces dix dernières années [3-18]. En effet de part leur formulation qui réunis les propriétés thermomécaniques (résistance au choc, tenue thermique, etc.) des polyamides et leurs insensibilité à un environnement humide, et une facilité de fabrication aisée par la présence du polypropylène (il confère une certaine souplesse). Cependant et vu le caractère incompatible des deux composés résultant de la différence de leur polarité et ainsi de leurs structure cristalline, des travaux sont réalisés dans ce sens afin de compatibiliser ces mélanges en utilisant le polypropylène greffé d'acide acrylique, d'acide maléique ou d'anhydride maléique ou encore, modifié par des thermoplastiques chargés (ionomères) et en fin, des copolymères bloc en styrène fonctionnalisés. [6, 12, 17]

Peu de chercheurs ont pu accorder une importance aux corrélations entre structure et propriétés et spécifiquement, l'effet de la compatibilisation sur la cristallisation des composantes de ces mélanges, et du moins quand il s'agit des mélanges où la matrice polymérique (composé majoritaire) est renforcée par des fibres de verre. Ces derniers mélanges que nous pouvons appeler dès maintenant, des **mélanges-composites***.

L'effet de la compatibilisation sur la cristallisation qui a son tour, influe sur les propriétés du mélange-composite est un point très important, car la résistance au choc ainsi que d'autres propriétés mécaniques et physico-chimiques dépendent de la manière dont la cristallinité et la structure cristalline est induite et optimisée par les composantes.

Dans le présent travail, nous étudions systématiquement l'effet de la compatibilisation sur le processus de la cristallisation globale des composants des mélanges-composites à base de polypropylène isotactique (dispersion) ^{PPI}/ polyamide 66, renforcé avec des fibres de verre courtes et ensimées (matrice) ^{PA66 RFVC}, compatibilisés par le polypropylène greffé d'anhydride maléique ^{PP-g-MAH} [**PPI/PP-g-MAH/ PA 66 RFVC (30 % m)**]. D'autres formulations non

renforcées ont été élaborées, pour faire apparaître l'effet synergétique des mélanges-composites, en faisant au fur et à mesure des comparaisons. En outre, des investigations thermogravimétriques, rhéologiques, thermomécaniques, mécaniques, spectrales et morphologiques, vont s'ajouter afin d'appréhender le phénomène de compatibilisation engendré par le PP-g-MAH et de son effet sur l'ensemble des propriétés.

* Au fait, il ne s'agit pas d'une appellation arbitraire mais du fait que le composé majoritaire (Polyamide 66) est renforcé par les fibres de verre et en même temps mélangé avec le polypropylène, ce qui donne un « **mélange-composite** ».

I.2 Travaux menés

Ces travaux font partie d'un programme d'étude mis en place par le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (LCM) de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) et rentre dans le cadre d'une thèse doctorale entamée à l'Université Ferhat Abbas (Sétif). Ce programme a pour finalité de réaliser et d'optimiser l'élaboration de mélanges-composites thermoplastiques. Les résultats présentés sont obtenus à partir des travaux réalisés sur ces derniers, compatibilisés par le polypropylène greffé d'anhydride maléique à différents taux (0, 2.5, 5, 7.5 et 10 % en masse).

Les échantillons sont misent en œuvre au niveau de l'AUAS (Aalen University of Applied Sciences-Allemagne) en collaboration avec la société allemande ; Leistritz, au moyen d'une extrudeuse double vis corotative de type ZSE HP 18 40D. Nos travaux se sont développés suivant quatre étapes :

Etape 1 :

Nous avons réalisé toutes les formulations par l'emploi d'une extrudeuse double vis (TSE 40 D, HP 18) de la firme allemande **Leistritz Extrusionstechnik GmbH**. Il s'agit d'une série de formulations non renforcées par les fibres de verre et une autre série renforcée par les fibres de verre. L'ensemble des formulations est résumé dans le tableau I:

Tableau I : formulations des mélanges et mélanges-composites.

Produits (% m) Formulations	F1 ou GF1	F2 ou GF2	F3 ou GF3	F4 ou GF4	F5 ou GF5
Polyamide 66 ou Polyamide 66 RFVC	70	70	70	70	70
Polypropylène	30	27,5	25	22,5	20
PP-g-MAH	0	2,5	5	7,5	10
Taux du MAH/PP	1	1	1	1	1
Stabilisant /PP	2	2	2	2	2

Lors de la mise en œuvre de nos mélanges et mélanges-composites, des vis modulaires ont été utilisées avec des profils adaptés aux spécifications exigées.

Etape 2 :

Après avoir desséché les granulés des différents matériaux de base (PP, PA 66, PA 66 SGFR) et les mélanges considérés, une étude de la stabilité thermique par le biais de l'ATG a été réalisée et /ou l'effet du compatibilisant sur la stabilité thermique a été également étudié.

Du point de vue investigation thermique, une très grande partie a été réalisée par l'emploi du DSC (Differential Scanning Calorimeter). En effet, avant d'entamer l'étude de la cristallisation anisotherme (ou communément non-isothermal), il est primordial de s'affranchir de l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des différents matériaux.

Il s'agit d'une étude indispensable pour déterminer les paramètres (température et temps) à l'état fondu et conférer ainsi une histoire thermique identique pour tous les matériaux.

Différents échantillons ont été étudiés :

- le polypropylène,
- le polyamide 66 vierge,
- le polyamide 66 renforcé de 30 % de fibre de verre,
- les mélanges compatibilisés et non compatibilisés (cinq formulations),
- le mélange-composite non compatibilisé,
- les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (quatre formulations).

Il en découle que les paramètres à l'état fondu sont : température de maintien est de 290°C pour un temps de maintien égal à 05 min. (un bon compromis entre ce qui a été trouvé et ce qui a été exigé par le fournisseur, c.-à-d. $T_{\text{maintien}} < 300^{\circ}\text{C}$)

Etape 3 :

Cette étape est la plus importante de ce travail où nous avons étudié la cristallisation anisotherme de tous les matériaux avant de se focaliser sur les concepts de la métallurgie moderne pour introduire ainsi de **nouveaux diagrammes (T.R.C)** Taux de transformation de la cristallinité relatif en **Refroidissement Continu**. Ces derniers sont appliqués pour mieux appréhender cette partie qui prédit les conditions réelles de la cristallisation industrielle. Le modèle d'Ozawa est appliqué pour quelques systèmes répondant aux conditions d'utilisation de

ce dernier. De même, une partie est consacrée à la modélisation des diagrammes T.R.C et à la validation du modèle utilisé.

Différents traitements de cristallisation ont été appliqués aux différents matériaux, entre autre divers logiciels de l'appareil DSC 7 ont été exploité (Mutitasking, partial area, etc.), le VB avait été utilisé.

Ces travaux nous ont permis de préciser le rôle de chacun des constituants du matériau et de mettre en évidence l'influence relative des différents paramètres étudiés sur la cinétique de cristallisation des matériaux.

Etape 4 :

L'étude rhéologique par le biais de la mesure de l'indice de fluidité (MFI), et la détermination de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement en utilisant le « Rheograph 2002 », ont été réalisées.

L'investigation mécanique et thermomécanique des mélanges non renforcés et renforcés a été également menée, et ceci après avoir préparé les spécimens normalisés par le moulage par injection, dans une machine de type ENGEL 90CC.

L'étude par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été achevée, une fois la partie majoritaire des mélanges, en l'occurrence le polyamide 66 avait été extraite par un solvant sélectif.

La diffraction des rayons X (WAXS) avait été menée, pour mettre en évidence l'effet de l'agent de compatibilisation sur la forme cristalline des différentes phases.

L'effet du compatibilisant sur la morphologie des mélanges non renforcés et ceux renforcés a été étudié par l'observation des fascias de rupture, sous microscope électronique à balayage (MEB). La compatibilité engendrée par la présence du PP-g-MAH a été également vérifiée, par le biais du microscope optique à lumière polarisée.

I.3 Composition du manuscrit

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres :

-  le premier chapitre porte sur un aperçu théorique sur les polymères semi-cristallins et leurs mélanges, compatibilisation, cristallisation et notion sur les diagrammes Taux de transformation de la cristallinité en refroidissement Continu (T.R.C),
-  le deuxième chapitre comporte les matériaux et méthodes expérimentales employées,
-  le troisième chapitre sera consacré, aux résultats préliminaires et à l'étude de l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation anisotherme des matériaux considérés,

- le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes des différents matériaux, l'établissement des diagrammes TRC et leurs modélisations,
- le cinquième chapitre sera focalisé, sur l'investigation thermogravimétrique, rhéologique, thermomécanique, mécanique, spectrale et morphologique des matériaux étudiés.

La thèse sous forme de fichier PDF, ainsi que les différentes applications informatiques ; (interprétation par le modèle d'Ozawa et la modélisation des diagrammes T.R.C), sont gravés sur un CD, joignant le présent document.

Références

1. Thomson J. L.; Vanrooven A. A., J. Mat. Sci., **1992**, vol. 27, p. 889-896.
2. Cinquin J., Interface et cristallisation de la matrice des composites unidirectionnels PA66/Fibres de verre Thèse Sci. **1988**, Université de Claude Bernard Lyon 1, 226 p.
3. Martuscelli, E. Polym. Eng. and Sci. **1984**, 24, 563.
4. Park, S. J.; Kim B. K.; Jeong, H. M. Eur. Polym. J. **1990**, 26,131.
5. Liang, Z.; Williams, H. L. J. Appl. Polym. Sci. **1992**, 44, 699.
6. Rösch J, Mulhaupt R. J. Appl. Polym. Sci. **1995**; 56, 1607.
7. Marco, C.; Ellis, G.; Gomez, M.A.; Fatou, J.G.; Arribas, J.M.; Campoy, I.; Fontecha, A. J. Appl. Polym. Sci. **1997**, 65, 2665.
8. Lamas, L.; Mendez, G. A.; Muller, A. J.; Pracella, M. Eur. Polym. J. **1998**, 34, 1865.
9. Utracki, L. A. Ed. Commercial Polymer Blends. Chapman & Hall, London, **1998**.
10. Psarki M; Pracella M; Galeski A. Polymer, **2000**, 41, 4923.
11. Paul, D. R., Ed. Polymer Blends, vol. 2, John Wiley & Sons, New York, **2000**.
12. Rahma, F.; Fellahi, S. Polym. Int. **2000**, 49, 519.
13. Marco C; Collar E P; Areso S; Garcia-Martinez J M. J. Polym. Sci.: Polymer Physics Edition **2002**, 40, 1307.
14. Safidine, Z.; Fellahi, S.; Alberola, N.D., International conference: Polymeric materials 2002 - properties, processing, modification, application. vol. 2: Posters **2002**, 180.
15. Abbacha, N.; Fellahi, S. Macromolecular Symposia, **2002**, 178,131.
16. Kim, J.M.; Lee, M.; Kim, S.; Kang, S. Society of Plastics Engineers, Brookfield, CT (US), **2003**, 1931. [CD-ROM].
17. Sacchi, A.; Landro, Di; Pegoraro, M.; Severini, F. Eur. Polym. J., **2004**, 40, 1705.
18. Safidine, Z.; Fellahi, S.; Frick A. Proceedings of the PPS 21st Annual Meeting **2005**, Leipzig, Germany, [CD-ROM]; Lecture SL 9.24; Polymer Processing Society.

Chapitre I

*Les polymères semi-cristallins
et leurs mélanges :
compatibilisation,
cristallisation et notion des
diagrammes T.R.C.*

I-1 POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

Le composite PA 66 RFV

Préambule

Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas au fur et à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité.

Si certains polymères, tels que le polystyrène atactique ou les thermodurcissables, sont amorphes à l'état solide, d'autres polymères synthétiques, tels que les polyéthylènes, polypropylènes, polyamides ou polyesters thermoplastiques, ont l'aptitude de cristalliser. Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent à priori présenter une régularité dans leur structure moléculaire, puis dans leur structure conformationnelle. Ceci implique en particulier une configuration régulière (isotactique ou syndiotactique) et une conformation globale régulière (zig-zag ou hélice). De façon générale, tous les défauts dans la chaîne (irrégularités dans les enchaînements, ramifications, copolymérisation à arrangement aléatoire, etc.) sont défavorables à la cristallisation. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Ainsi, certains polymères capables de cristalliser peuvent être trempés à l'état amorphe si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante.[1]

L'importance des polymères semi cristallins est due principalement à deux propriétés:

- ✚ la facilité des procédés de mise en forme (faible coût et rapidité) ; citons ici deux exemples, le moulage de grandes pièces (réservoir, planche à voile..) et le filage par extrusion et étirage,
- ✚ les excellentes propriétés mécaniques et la maîtrise de celles-ci en variant les paramètres de mise en oeuvre, en changeant la nature du polymère (défauts, copolymère, branchement, **mélange de polymères**, etc.).

I-1-1 Morphologie des semi-cristallins

Les morphologies cristallines obtenues lors de cristallisations sont essentiellement lamellaires, avec des dimensions latérales de quelques micromètres et d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'existence de lamelles, contenant des chaînes repliées, a été démontrée grâce à la préparation de monocristaux à partir de solutions très diluées.

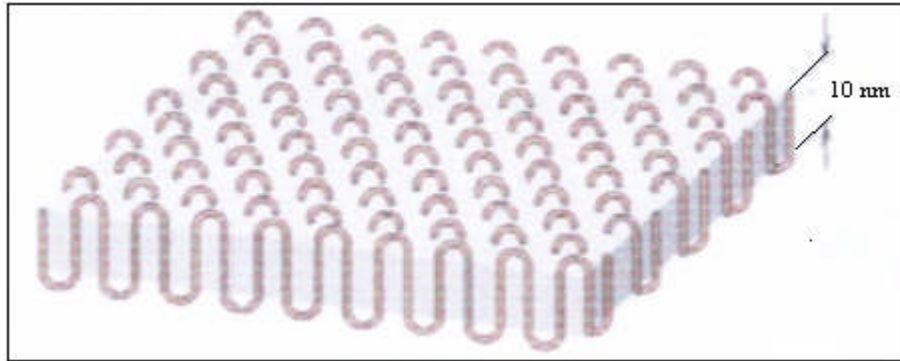


Figure I-1 : Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal [1]

A partir d'un polymère fondu la morphologie de la cristallisation est plus complexe et donne en général des agrégats de lamelles cristallines. On nomme ces agrégats des **sphérolites**. A l'état massif, la situation est plus complexe du fait de la coexistence de la phase cristalline et de la phase amorphe. Du point de vue local, on admet qu'un polymère **semi-cristallin** est une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes.

Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules. Pour des raisons de continuité de la matière entre le cristal et la phase amorphe, une partie importante (50 %) des molécules doit obligatoirement rentrer dans le cristal, et donc former des repliements.

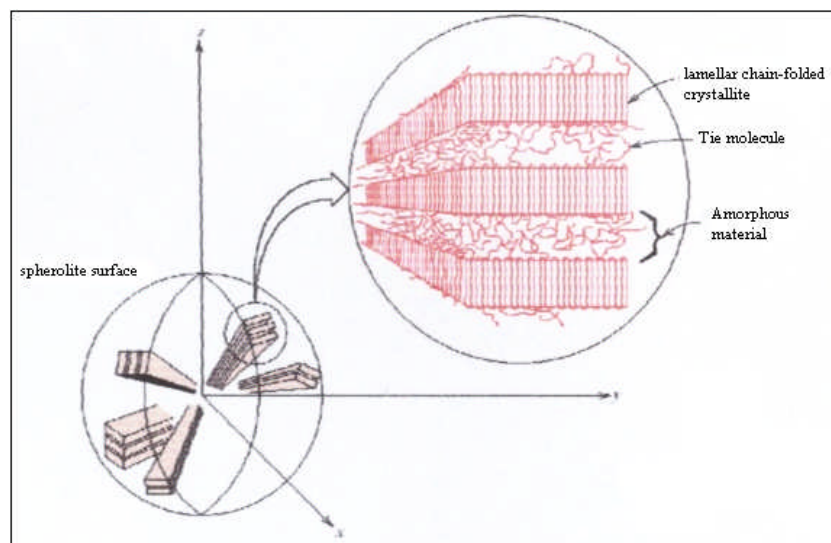


Figure I-2 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles [1]

Les paramètres de cristallinité (taille des cristallites, taux de cristallinité) dépendent de plusieurs facteurs tels que la structure chimique du polymère, le poids moléculaire, la température de cristallisation (T_c), la vitesse de refroidissement autour de (T_c), le traitement thermique et mécanique après la cristallisation.

I-1-2 Polypropylène homopolymère (PP)

Sous le nom de polypropylène (figure I-3) se cache en réalité tout un ensemble de matériaux; On peut au moins distinguer les homopolymères et les copolymères. Un homopolymère est préparé en liant chimiquement des unités toutes identiques, le propylène en l'occurrence. Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères, en général propylène et éthylène, suivant des proportions et des modes variables. [2-5]

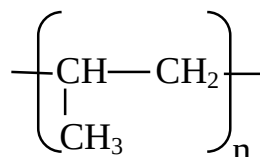


Figure I-3 : Structure chimique du polypropylène

I-1-2-1 Propriétés

Les propriétés du polypropylène sont regroupées dans le tableau I-1 :

Tableau I-1 : Principales propriétés de polypropylène [1, 5]

Propriétés	Unités	Homopolymère
<u>Propriétés physico-chimiques</u>		
o Masse volumique ρ	Kg/m ³	900 à 910
o Indice de fluidité à chaud à 230 °C/ 2,16 kg	g/10min	1 à 55
o Absorption de l'eau	%	< 0,05
<u>Propriétés thermiques</u>		
o Température de fusion T_f	°C	140 à 170
o Température de cristallisation T_c	°C	
o Température de transition vitreuse T_g	°C	-20 à -5
o Conductivité thermique	W/m.K	0,22
o Coefficient de dilatation linéique α	K ⁻¹	1,1.10 ⁻⁴
<u>Propriétés mécaniques</u>		
o Résistance à la rupture	MPa	31 à 42
o Allongement à la rupture	%	100 à 600
o Résistance en flexion	MPa	42

I-1-3 Polyamide 6-6 (PA 66)

Le polyamide 6-6 (figure I-4) est un polymère thermoplastique constitué de macromolécules linéaire obtenues par polycondensation de l'hexaméthylène diamine [$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$] et de l'acide adipique [$\text{COOH-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$] ; C'est un composé macromoléculaire linéaire comprenant des motifs amides (—CO—NH—) récurrents. [6]

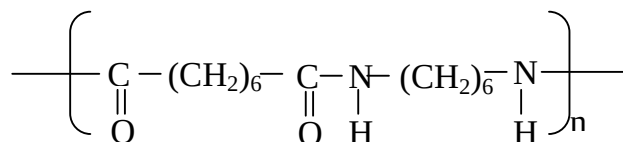


Figure I-4 : Structure chimique du PA 66

I-1-3-1 Propriétés

Les polyamides sont connus par leurs bonnes propriétés physico-chimiques ce qui explique leur large utilisation dans le domaine des transports, automobiles et camions notamment. Les autres propriétés exceptionnelles des polyamides sont :

- o leur résistance aux solvants et aux bases,
- o leur tenue en fatigue,
- o leurs résistances aux chocs répétés et à l'abrasion, leur faible coefficient de friction,
- o leurs résistances élevées à la rupture en traction et aux sollicitations à grande vitesse,
- o leur résistance au fluage,
- o et, d'une façon générale, la conservation de leurs excellentes propriétés dans un large domaine de température s'étendant de -50 à $+170^\circ\text{C}$ selon les types de polyamides.

Les quatre propriétés limitatives sont essentiellement leur **reprise d'humidité** (qui entraîne, pour les polyamides qui y sont le plus sensibles, une variation dimensionnelle importante et affecte leurs propriétés), leur sensibilité à l'entaille, leur oxydabilité à haute température et leur résistance au feu.

Les propriétés de polyamide sont regroupées dans le tableau I-2 :

HR : humidité relative

Tableau I-2 : Principales propriétés de polyamide 6-6 [6]

Propriétés	Unité	PA 66
<u>Propriétés physico-chimiques</u>		
• Masse volumique ρ	g/cm^3	1,14
• Absorption d'eau		
A 23 °C et 100% HR :		
- Après 24 h	%	1,5
- A saturation	%	8,5
A 23 °C et 50% HR :		
- A saturation	%	2,8
<u>Propriétés mécaniques</u>		
• Traction :		
- Contrainte (rupture)	MPa	85
- Allongement (rupture)	%	45
Flexion : module	GPa	3,2
<u>Propriétés thermiques</u>		
• Température de fusion T_f	° C	260
• Température de cristallisation T_c	° C	
• Température de transition vitreuse T_g	° C	57

I-1-3-2 Composite : polyamide 6-6 renforcé par les fibres de verre (PA 66 RFV)

Les matériaux traditionnels comme les métaux, le bois sont de plus en plus concurrencés par les matériaux composites qui en général sont de densité beaucoup plus faible pour des performances supérieures. Un matériau composite peut être défini comme un assemblage intime à l'échelle microscopique d'au moins deux composants (en général des fibres de renfort et une matrice) non miscibles, afin de lui conférer à l'échelle macroscopique un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre.

Une fois de plus, la nature a devancé l'homme. En effet, on peut considérer que la plupart des végétaux sont des matériaux composites. Le bois par exemple est constitué de fibres de cellulose enrobées dans une matrice ligneuse. [7]

Il existe plusieurs familles de matériaux composites comme :

- ✓ les matériaux composites à matrice céramique,
- ✓ les matériaux composites carbone/carbone,

- ✓ les matériaux composites à matrice métallique (alliages de magnésium, d'aluminium, de titane, etc.).

Cependant on s'intéressera pour notre sujet qu'aux matériaux composites à matrice organique :

- **Les matériaux composites à matrice organique**

Pour des applications à des températures ne dépassant pas 300 °C. Ce sont les matériaux composites les plus développés et les plus utilisés à l'heure actuelle. Ils trouvent des applications dans des domaines très variés aussi bien en production de grande série (automobiles, sanitaire, sports et loisirs, etc.) que dans des domaines de pointe comme l'aérospatiale.

Les matériaux composites présentent l'énorme avantage de pouvoir être adaptés aux applications pour lesquelles ils sont envisagés. En effet, la possibilité d'intervenir directement sur la nature, la disposition et les proportions relatives de chaque constituant leur donne une très grande souplesse d'utilisation et permet d'optimiser le matériau vis à vis de son application.

Les matériaux composites sont de nos jours à une période charnière. Ils quittent le domaine du laboratoire ou des fabrications en petites séries, pour conquérir le domaine des applications industrielles en grande série. Les propriétés et qualités techniques des matériaux composites étant telles, la réussite de ce passage de la petite série à la grande série dépendra uniquement de la possibilité de produire des pièces à un prix de revient compétitif vis à vis des matériaux traditionnels.[8]

I-1-3-2-1 Matrice PA 66

Selon les fonctions recherchées pour les applications, il est possible d'incorporer dans les polyamides de très nombreux types fibres et autres agents de renforcement; ainsi, par exemple pour optimiser :

- la rigidité, la résistance mécanique et la température de déformation sous charge:
fibres de verre, de titanate, de carbone, de polyacrylamide, de céramiques;

- ✓ **ténacité**

a) renforcement par des fibres de verre ou de carbone et, dans certains cas, de métal; ainsi le module de flexion du PA vierge est multiplié :

- par 3 à 5 lorsqu'il s'agit de fibres de verre incorporées à un taux massique de 30 à 50 %,
- par 8 à 11 lorsque des fibres de carbone sont présentes à un taux massique de 20 à 30 %.

Ce type de renforcement ayant également un effet bénéfique sur la stabilité dimensionnelle, la tenue en fatigue et la stabilité thermique.

I-1-3-2-2 Renfort (fibre de verre courte)

I-1-3-2-2-1 Définition

Les fibres de verre sont fabriquées par étirage à grande vitesse (60m/s) de verre fondu à environ 1300°C. (En général, les filières sont placées directement à la sortie du four) [7, 9].

Le mélange initial pour la fabrication du verre est constitué de :

- **vitrifiant** : matériau de base qui est la silice (SiO_2),
- **fondant** : qui sert à abaisser la température d'élaboration du verre. On trouve des fondants pour fabrication à basse température : oxyde de sodium Na_2O , oxyde de potassium K_2O , et des fondants pour fabrication à haute température : oxyde de calcium CaO , oxyde de magnésium MgO ,
- **stabilisant** : qui augmente des propriétés particulières. L'alumine Al_2O_3 pour les propriétés mécaniques, l'oxyde de bore B_2O_3 pour les propriétés diélectriques.

Les fibres de verre E utilisées dans notre matrice sont des borosilicates d'alumine à très faible teneur en oxydes de métaux alcalins (moins de 1% en $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$).

I-1-3-2-2-2 Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques des fibres de verre E sont données dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques des fibres de verre E [7, 9]

Propriétés	Unité	Valeur
Masse volumique	g/cm^3	2,5 à 2,7
Module d'élasticité	MPa	73000
Module de cisaillement	MPa	28000
Contrainte à la rupture	MPa	3400

.../...

Coefficient de poisson		0,3
Constante diélectrique à 1 MHz		5,8 à 6,4
Capacité thermique massique	J / Kg.K)	840
Point de ramollissement	K	710
Coefficient de dilatation linéique	K ⁻¹	5,3. 10 ⁻⁷

I-1-3-2-2-3 Traitement de fibres de verre (ensimage)

Les fibres de verre nues ne peuvent pas être utilisées directement pour la réalisation de composites (non manipulables lors de la mise en oeuvre, sensibilité à l'eau, manque d'affinité avec la matrice, etc.). Il est donc indispensable de leur faire subir un traitement de surface qui consiste généralement en un dépôt d'un produit de recouvrement ou (produit d'ensimage) par passage en sortie de filière dans un bain de composition très complexe et souvent difficile à maîtriser* [9].

Le produit d'ensimage doit, en particulier, être à même d'assurer deux rôles importants :

- un rôle d'agent collant en réalisant une certaine cohésion de l'ensemble de la mèche lors de diverses manipulations,
- un rôle d'agent de pontage en établissant des liaisons chimiques entre la fibre de verre et la matrice polymère utilisé dans le composite.

* L'ensimage utilisé pour des renforts du polyamide 6-6 est du type « spécifique » souvent employé pour les thermoplastiques [7, 9] à base de silane, développé par la société internationale Vetrotex Saint-Gobain. De façon générale, il est constitué d'agent lubrifiant et antistatique, d'agent mouillant, de liant et également de promoteur d'adhésion comprenant souvent un organo-silane et un agent collant fonctionnel.

L'agent d'ensimage permet de diminuer le caractère cassant des fibres de verre et d'améliorer l'adhésion fibre-matrice. La quantité d'ensimage est très faible et représente environ 0,9 % du poids total du renfort. En outre le taux de porosité est généralement de 3 % en max.

I-2 CRISTALLISATION DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

Le phénomène de cristallisation des polymères semi cristallins est subdivisé en deux grandes parties, l'une est dite **cristallisation primaire** concernée par des théories globales, et l'autre **secondaire** suite à des régimes qui sont en général non pris en charge par les théories cinétiques.

La cristallisation primaire des polymères est l'addition de deux phénomènes physiques distincts en l'occurrence la **germination** et la **croissance**. [10]

✓ Phase de germination

Elle consiste en la formation au sein de la phase liquide des entités appelées germes actifs à partir desquelles les cristaux vont pouvoir croître.

✓ Phase de croissance

Correspondant au développement de ces germes.

La germination se développe selon deux modes ; homogène et hétérogène. [10-12]

▪ Germination homogène

Se produit spontanément dans le liquide surfondu sans influence d'un corps étranger (appelée aussi sporadique).

▪ Germination hétérogène

Les germes actifs sont formés à partir d'un corps étranger (et/ou) de fragments résiduels de polymère cristallisé qui peut être une particule solide, éventuellement une surface de contact avec un autre corps paroi du moule, etc.

Par contre la croissance qui est limitée par l'étape de germination, se développe généralement suite à deux morphologies assez discutées dans la littérature [13], il s'agit des **sphérolites** et des structures **fibrillaires**.

I-2-1 Théories cinétiques globales de la cristallisation

La cinétique globale de la cristallisation permet de décrire l'évolution de la fraction de polymère transformée en entités semi-cristallines au cours du temps. Diverses théories ont été proposées pour décrire, de manière globale, cette évolution [14-15]. Ces expressions, dont la plus connue est celle d'Avrami-Evans, s'attachent à décrire ce qu'il est convenu d'appeler la cristallisation « **primaire** » des polymères (dans le cas des polymères en masse, la formation de sphérolites).

I-2-1-1 Cristallisation primaire

I-2-1-1-1 Cristallisation isotherme

- Théorie d'Avrami-Evans

Avrami [14] a proposé une théorie générale permettant de calculer la cinétique globale de la cristallisation. Cette théorie est applicable aux polymères. Les germes potentiels sont supposés distribués uniformément dans tout le volume de l'échantillon. La démarche consiste à imposer la géométrie des entités activées (sphères dans l'espace, disques entre plan parallèles ou bâtonnets dans une direction) et à calculer à chaque instant le volume transformé. Le taux de transformation est défini comme étant le rapport du volume transformé au volume total.

Evans [15] a décrit la cristallisation en utilisant la loi statistique de Poisson qui, à l'origine servait à décrire le cas des gouttes de pluie tombant aléatoirement sur la surface d'un étang.

Il s'agissait alors de déterminer la probabilité qu'un point M quelconque de la surface soit atteint par n vaguelettes provenant des gouttes d'eau à un instant t (chaque goutte de pluie produisant une vaguelette circulaire).

Ces deux théories classiques adoptent des chemins de démonstration différents mais sont équivalents. La théorie d'Avrami-Evans est couramment utilisée pour analyser les cinétiques de cristallisation en conditions isothermes.

En considérant les entités sphériques qui se développent dans un certain volume et qui peuvent s'interpénétrer, et après avoir procédé à toute une démonstration qui fait intervenir les lois de probabilité, une forme simplifiée est obtenue :

$$\alpha(t) = \frac{X_t}{X_\infty} = 1 - \exp(-Kt^n) \quad \text{I.1}$$

Où n : est le coefficient d'Avrami et K une constante qui ne dépend que de la température.

$\alpha(t)$: fraction cristallisée de polymère au temps t.

X_t, X_∞ : taux de cristallinité au temps t et en fin de cristallisation.

L'obtention des paramètres K et n se fait en portant $\ln(-\ln[1 - \alpha(t)])$ en fonction de $\ln(t)$. On obtient alors une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

L'équation (I.1) ci-dessus est valable en considérant le développement de sphères dans un volume à trois dimensions. Le calcul analogue dans un milieu à deux dimensions (croissance en disques) ou à une seule dimension (croissance de bâtonnets) conduit à d'autres valeurs du

coefficient d'Avrami (tableau I-4). L'exposant d'Avrami indiquant la dimensionnalité de la croissance, et augmenté de 1 en cas de germination sporadique (activation des germes au cours du temps). De ce fait, un même coefficient d'Avrami peut caractériser deux géométries de croissances différentes. [16-17]

Tableau I-4 : Valeurs du coefficient n d'Avrami en fonction de la géométrie des entités et du type de germination [16]

Géométrie de croissance	Germination homogène		Germination hétérogène croissance linéaire
	Croissance linéaire	Croissance contrôlée par diffusion	
Tridimensionnelle	4	2.5	$3 < n < 4$
Bidimensionnelle	3	2	$2 < n < 3$
Monodimensionnelle	2	1.5	$1 < n < 2$

I-2-1-1-2 Cristallisation anisotherme

Pratiquement, les procédés industriels de mise en œuvre des matières plastiques résultent d'un processus dynamique : il est donc indispensable de pouvoir appréhender les cinétiques de cristallisation anisotherme. Néanmoins, la modélisation de la cristallisation anisotherme est plus délicate. Ozawa [17], a étendu l'équation d'Avrami au cas d'un refroidissement à vitesse constante, dont nous nous sommes intéressé dans la présente étude et nous présentons son équation.

Théorie Ozawa

Le cas de la modélisation de la cristallisation anisotherme a été entrepris par Ozawa. [17] IL a pris le modèle isotherme proposé par Evans et Avrami [14-15] pour l'adapter au cas d'un refroidissement à vitesse constante (Φ ou β). Il obtient une équation qui relie le taux de transformation à la température.

$$\alpha(t) = \frac{X_t}{X_\infty} = 1 - \exp\left(\frac{-K(T)}{\Phi^n}\right) \quad \text{I.2}$$

Où $\alpha(T)$ est la fraction volumique transformée à une température T donnée, n est le coefficient d'Avrami et $\Phi(T)$ est la « fonction de refroidissement » qui dépend de la

géométrie des entités cristallines en croissance et de l'impact du processus de germination. [12]

Lorsqu'on trace $\ln (-\ln [1 - a(T)])$ en fonction de $\ln (\Phi)$ pour une température, on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k(T)$. La fonction $k(T)$ peut être obtenue en faisant cette analyse pour différentes températures.

- De même que pour la théorie d'Avrami, il existe des limites à l'expression d'Ozawa :
 - ✓ la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte,
 - ✓ la vitesse de refroidissement doit être constante,
 - ✓ le coefficient n ne doit pas changer avec l'évolution de la température.

Dans la pratique, les valeurs obtenues pour les coefficients d'Avrami (n) ne sont pas toujours des entiers. Rappelons toutefois que la théorie ne prévoit des valeurs entières pour n qu'à partir de différentes hypothèses plus au moins respectées dans la réalité. [9, 17, 18-20]

- ✚ Cas extrême de germination sporadique et instantanée. Il peut y avoir, par exemple, une nucléation plus au moins étalée dans le temps qui cesse avant que la transformation ne soit terminée.
- ✚ Les entités qui naissent de cette activation sont supposées croître toujours à la même vitesse de croissance G , ce qui n'est pas toujours respecté surtout en fin de cristallisation.
- ✚ Les germes potentiels doivent être repartis de façon aléatoire dans le volume mais dans le cas d'échantillons de petites tailles (DSC par exemple), on peut avoir une forte germination en surface (transcristallinité [21])
- ✚ Le taux de cristallinité à l'intérieur d'un sphérolite est supposé ne pas évoluer dans le temps. Cependant, un phénomène de cristallisation dit **secondaire** peut entraîner une perfection des cristallites au cours du temps (épaississement des lamelles par exemple).

Tous ces phénomènes peuvent conduire à des valeurs de n non entiers qui ne sont pas compatibles avec les observations morphologiques (on peut par exemple obtenir des valeurs de $n < 3$ alors que l'on observe des sphérolites). Différents auteurs [17, 21-24] ont d'ailleurs apportés des modifications aux équations précédentes pour essayer de prendre en compte ces phénomènes. Cependant, malgré toutes ces restrictions, l'expression d'Ozawa fondée sur celle d'Avrami reste un bon moyen pour décrire de façon macroscopique la cinétique de cristallisation même si les coefficients n obtenus relèvent de l'empirisme.

I-2-1-2 Cristallisation secondaire

L'expression d'Avrami suppose que, dans le domaine transformé, il n'y a pas d'évolution du taux de cristallinité au cours du temps (celui-ci est égal au taux de cristallinité final). Cependant la réalité peut être différente : épaissement des lamelles cristallines, cristallisation tardive des molécules de la phase amorphe intra-cristalline, réorganisation dans les zones déjà transformées (perfectionnement des cristallites).

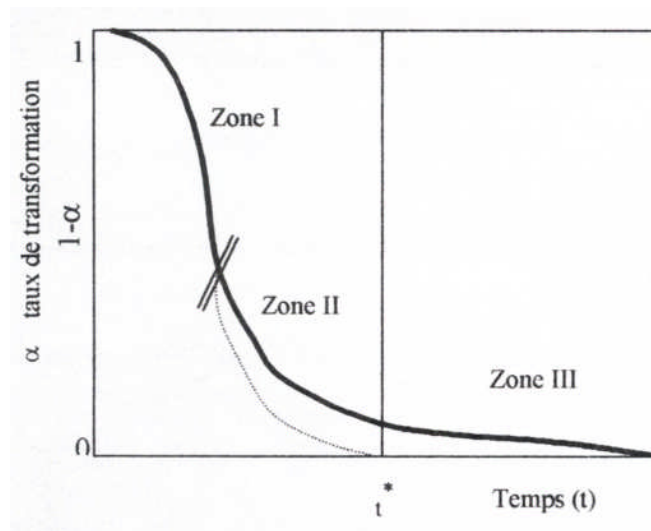
La cristallisation secondaire correspond à ces différents phénomènes. Elle peut être définie comme une cristallisation se produisant sans germination ni accroissement de la taille des sphérolites. On peut considérer qu'elle apparaît en même temps ou après la cristallisation primaire [25] mais, dans tous les cas, elle devient dominante dans la partie finale de la transformation puisqu'elle fait appel à des phénomènes intra-sphérolitiques.

Cette cristallisation secondaire ne suit plus la loi d'Avrami (cristallisation primaire), mais obéit à une loi de type:

$$\alpha_t = b. \log t \quad (t : \text{temps}, b : \text{constante}) \quad \text{I.3}$$

Ce phénomène de cristallisation secondaire peut permettre d'expliquer la déviation du coefficient d'Avrami, observée en fin de cristallisation primaire. [20]

Le processus de cristallisation est alors divisé en trois zones comme schématisé sur la figure I-5.



t^* : le temps au bout duquel la cristallisation primaire est terminée.

Figure I-5 : Comparaison entre un résultat expérimental typique de cristallisation isotherme (ligne solide) et l'application de la loi d'Avrami (ligne pointillée) d'après PEREZ-CARDENAS et al. Rapporté par J. C. WON [16]

La zone I représente le début de la cristallisation qui se produit à vitesse élevée : la cristallisation secondaire est négligeable. Dans la zone II, la cristallisation commence à ralentir car le matériau disponible pour la transformation diminue. Dans cette zone la cristallisation secondaire n'est plus négligeable et les cristallisations primaires et secondaires se poursuivent simultanément. En fin, dans la zone III ($t > t^*$), la cristallisation primaire est terminée (le taux de transformation donné par la loi d'Avrami vaut 1) et seul la cristallisation secondaire se poursuit [26].

I-3 MORPHOLOGIE, COMPATIBILISATION ET CRISTALLISATION DES MELANGES DE POLYMERES

- Notion des diagrammes TRC.

I-3-1 Intérêt des mélanges de polymères

Un mélange de polymères ou de l'anglais « Blend » est défini comme étant un mélangeage de deux ou plusieurs constituants de polymères ou encore copolymères, dont la teneur de l'un d'eux excède les 2% en masse [27-31]. Les raisons assignées pour le mélangeage des polymères pour l'obtention des blends sont :

- le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés uniques sans avoir recourt à la production de nouveaux polymères qui nécessitent de nouveaux monomères d'où de nouvelles installations industrielles, donc des investissements colossaux,
- l'élargissement de l'utilisation des polymères techniques par la réduction de leur coût quand ils sont mélangés avec des polymères de grande diffusion qui sont souvent bon marché,
- l'amélioration des propriétés spécifiques ; résistance au choc, rigidité, ductilité, résistance aux solvants, propriétés barrières, inflammabilité, etc.,
- l'ajustement des performances des matériaux pour satisfaire une demande spécifique et à moindre coût,
- le recyclage des déchets plastiques.

D'autres avantages sont identifiés à savoir :

- une meilleure processabilité qui provient de l'utilisation des parties souples (ex : polyoléfines) et qui conduit à une uniformité du produit,

- subvenir aux besoins réels de l'utilisateur par un produit taillé aux propriétés spécifiques,
- changement rapide des formulations et intervention au temps réel, pendant la fabrication de tels mélanges, ce qui conduit à une certaine flexibilité et amélioration de la productivité,
- réduction du nombre de grades de polymères qui nécessitent des grandes surfaces de stockage ce qui conduit entre autre à réduire les capitaux d'investissements,
- recyclage des mélanges qui est souvent achevé par une maîtrise de la morphologie.

I-3-2 Morphologie des mélanges de polymères

De nombreux efforts de développement ont été engagés ces dernières années pour la mise au point des mélanges à base de polyamides afin de répondre à des exigences applicatives spécifiques sans engendrer des coûts de développement aussi élevés que ceux concernant de nouveaux polymères, en apportant ainsi les réponses économiques au raccourcissement du cycle de vie des applications.

L'optimisation des possibilités d'application des mélanges de polymères passe nécessairement par le contrôle de leur morphologie finale. Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont schématisées dans la figure I-6.

A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères 1 et 2 pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- Une morphologie particulaire où le polymère 1 est dispersé,
- Une morphologie bi continue où les phases 1 et 2 sont interconnectées,
- Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère 2 dans le polymère 1.

Bien évidemment, le passage à une échelle d'observation inférieure révèle que la réalité est beaucoup plus complexe notamment, l'existence de sous structures au sein de la phase dispersée est fréquemment citée. [32-33]

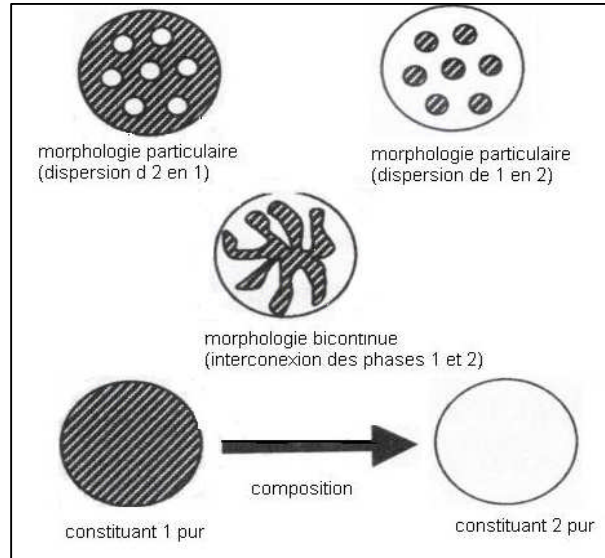


Figure I-6: Différentes morphologies dans les mélanges polymères

I-3-3 Compatibilisation des mélanges non miscibles

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec, pour une perspective, l'élaboration de matériaux polymères originaux est une démarche a priori très prometteuse. La science des matériaux offre, en effet, maints exemples de mélanges (en particulier de métaux) dont les propriétés sont bien supérieures à celles des composés de départ. De plus, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble, au premier abord, moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère.

Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision élémentaire car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente voir la figure I-7.

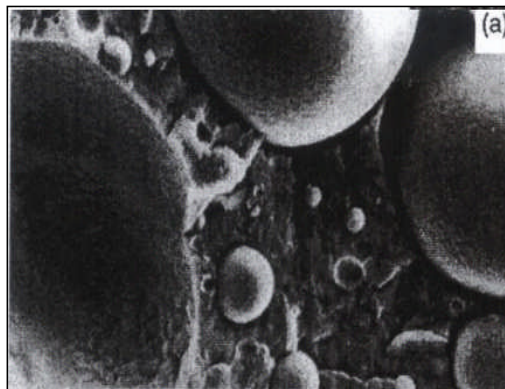


Figure I-7 : L'immiscibilité de mélange PA6/PP à un rapport de 30 % / 70 % [34]
photo prise avec MEB (X1800)

L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères, en conséquences :

-  A l'état fondu, le système tend à diminuer son énergie par diminution de l'aire interfaciale.
-  A l'état solide, les interfaces sont des défauts de moindre cohésion.
-  A l'échelle moléculaire cependant, l'interface apparaît plutôt comme une zone reliant les phases ou l'enchevêtrement de segments de macromolécules de chacune des phases est admis, mais sur une distance de quelques nanomètres seulement.

Pour palier à cet inconvénient la compatibilisation des mélanges immiscibles s'impose, elle consiste à la fonctionnalisation des phases par des terminaisons réactives et puis les mettre en contact par des procédés conventionnels (extrusion par exemple) [35], et/ou souvent l'incorporation d'agents [36-54] dont le rôle est d'améliorer les interactions entre les phases, sans autant nuire aux propriétés résultantes. L'action de ces derniers se limitent à favoriser l'adhésion entre la phase dispersée (ex. polypropylène) et le milieu continu (ou la matrice) le polyamide 66.

Il existe, cependant, quelques exemples de mélanges polymères homogènes, le plus connus d'entre eux sont certainement le Noryl, de GE Plastics BV, obtenu par mélange de polystyrène (PS) et de poly (oxyphénylène) (PPO). On peut également citer les mélanges de PS avec le poly (vinylméthyléther) (PVME) et de PVC avec le PMMA. [1]

I-3-3-1 l'apport du compatibilisant

Dans un mélange constitué de deux polymères incompatibles, les deux types de chaînes macromoléculaires tendent à minimiser leur interface de contact, en raison de leur répulsion réciproque. Il en résulte une macroséparation de phases (c'est-à-dire à l'échelle macroscopique) qui est préjudiciable à leur adhésion mutuelle et donc à la qualité du mélange formé. Certes, il est possible, par malaxage, d'améliorer la dispersion d'une phase dans l'autre, mais le problème de la mauvaise adhésion reste entier.

Tandis que lorsque deux polymères non miscibles sont chimiquement liés par un point de jonction et forment une structure du type copolymère à blocs, la taille des phases ségréguées ainsi que leur organisation spatiale en sont considérablement affectées.

I-3-3-2 Adhésion entre le polypropylène et le polyamide

Le polypropylène (PP) et le polyamide 66 sont deux grands polymères industriels et leurs propriétés complémentaires en font des bons candidats pour l'élaboration d'un mélange approprié. Malheureusement ces deux polymères sont complètement immiscibles et par conséquent, il y a très peu (20 Å) d'interpénétration de chaînes possible à l'interface entre le PP et le PA et cette faible interpénétration ne permet pas d'obtenir une bonne adhésion entre les deux phases.

Une méthode de renforcement des interfaces qui fonctionne bien est illustrée ci-dessous : elle consiste à faire réagir à l'interface entre le PP et le PA des chaînes de PP fonctionnalisées avec un ou plusieurs groupes réactifs d'anhydride maléique par exemple (PP-g-MAH). Les chaînes de PP maléïsées sont préalablement mélangées avec le PP.

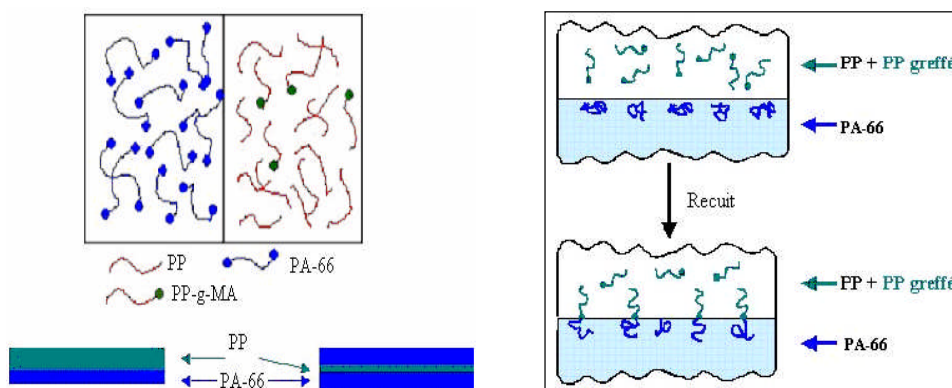


Figure I-8 : Renforcement de l'interface du mélange

Lorsque le PP est mis en contact avec le PA à haute température, les chaînes maléïsées (figure I-8) diffusent à l'interface avec le PA et réagissent avec les groupements amines qui se trouvent aux extrémités des chaînes de PA. Le copolymère ainsi formé reste à l'interface pour des raisons thermodynamiques et agit comme une agrafe moléculaire.

La tension de surface s'en trouve ainsi sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables.

Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leurs domaines de prédilection et s'enchevêtrent

avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre domaines, ce qui est indispensable à la réalisation de mélanges de polymères performants.

L'incompatibilité entre polymères, qui nous est apparue, au début du paragraphe consacré aux mélanges, comme une contrainte et un inconvénient, peut être maîtrisée grâce à l'apport des copolymères (figure I-9). Il est désormais possible de contrôler la dimension et la forme des domaines qui ségrègent, tout en permettant leur adhésion mutuelle. La fabrication de polystyrène résistant au choc, à partir d'un mélange de polystyrène, de polybutadiène et d'un copolymère à blocs poly (styrène-b-butadiène), est l'exemple le plus illustré. [1]

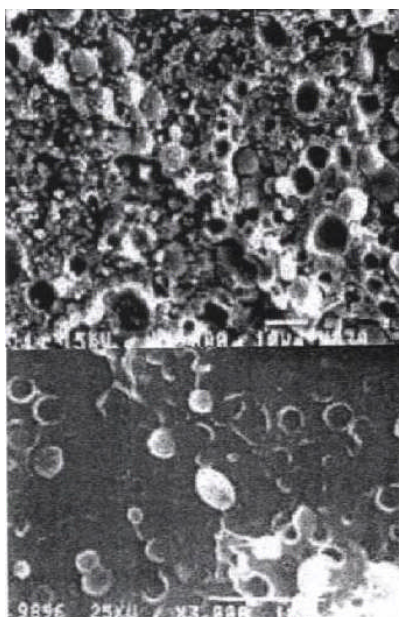


Figure I-9: La morphologie de mélange avec et sans compatibilisant : PA6/PP=80/20 (en haut) ; PA6/PP/PP-g-MAH=80/18/4 (en bas) MEB (X3000) [49]

I-3-4 Cristallisation des mélanges de polymères

Comme pour les polymères semi-cristallins, la cristallisation des mélanges de polymères est de même suit les mêmes lois. Cependant la cristallisation de l'un ou l'autre pour le cas des mélanges binaire sera affectée par la présence des deux composants [55-61]. La plupart des auteurs ont mis l'accent sur l'influence de la dispersion sur les phénomènes de cristallisation du composé majoritaire, lors du refroidissement depuis l'état fondu [62, 63]. La matrice polymérique possède dans ce cas une température de cristallisation se situe dans le domaine de cristallisation des agents de compatibilisation rajoutés pour améliorer l'interaction entre les différentes phases. En effet l'ensemble des chercheurs entre autre : F. Rahma et al. [64], C.

Marco et al. [65], J. Piglowski et al. [66], etc. se sont intéressés à l'étude des propriétés thermique et mécaniques des mélanges de ce genre.

Lors du refroidissement du composé majoritaire il sera affecté par la présence à la fois de la dispersion et l'incorporation de l'agent compatibilisant, c'est surtout quand ces derniers matériaux possèdent des températures de cristallisation assez élevées, ce qui génère une action de nucléation en favorisant la cristallisation globale de la matrice polymérique, possédant une température de cristallisation relativement faible, c'est ainsi le cas de la dispersion du polyamide 6 ou le polyamide 66 dans la matrice polypropylène, ces derniers mélanges compatibilisés par le polypropylène greffé d'acide acrylique (PP-g-AA), d'anhydride maléique (PP-g-MAH) et autres en cours de développement, sont assez discutés dans la littérature. [55-61, 67, 68].

Cependant peu de chercheurs [20, 58, 69] ont pu entreprendre le travail sur les matrices possédant des températures de cristallisation élevées, comme dans le cas du polyamide 66. Entre autre une dispersion qui n'est autre que le polypropylène en gardant la même famille des agents de compatibilisation préalablement cités.

En effet, la situation est inversée dans ce cas et on trouve rarement des publications dans ce sens, bien que les mélanges-composites résultants présentent des propriétés rhéologiques et mécaniques spectaculaires. [58, 69]

De tels travaux ont été faits par Xiamin ZHANG et al. [58], qui à déjà étudié la cristallisation de la matrice polymérique (PA 1010) non renforcé en présence d'un agent compatibilisant (polypropylène greffé de méthacrylate de glycidyle (PP-g-GMA) possédant une température de cristallisation faible et avec une dispersion d'un thermoplastique semi-cristallin (polypropylène). Il conclue sur l'invariance de la cinétique de cristallisation du composé majoritaire quelque soit le taux de l'agent de compatibilisation incorporé.

I-3-4-1 Délimitation du domaine de cristallisation des polymères

Le domaine de cristallisation des polymères semi-cristallins, se situe généralement entre la température de transition vitreuse (T_g), et la température de fusion (T_f) de ces matériaux. La figure I-8, donne un aperçu schématique sur la délimitation du domaine de cristallisation d'un polymère semi-cristallin et montre, ainsi l'existence de deux zones plus an moins distinctes, où le chevauchement des deux courbes en cloche, celle de la croissance et celle de la germination, engendre la zone qui délimite les courbes dites en C (figure I-10). Ces courbes sont appelées par la suite les diagrammes Température Temps Taux de transformation (T.T.T)

ou Transformation en Refroidissement Continu (T.R.C) selon les conditions de cristallisation, isotherme ou anisotherme.

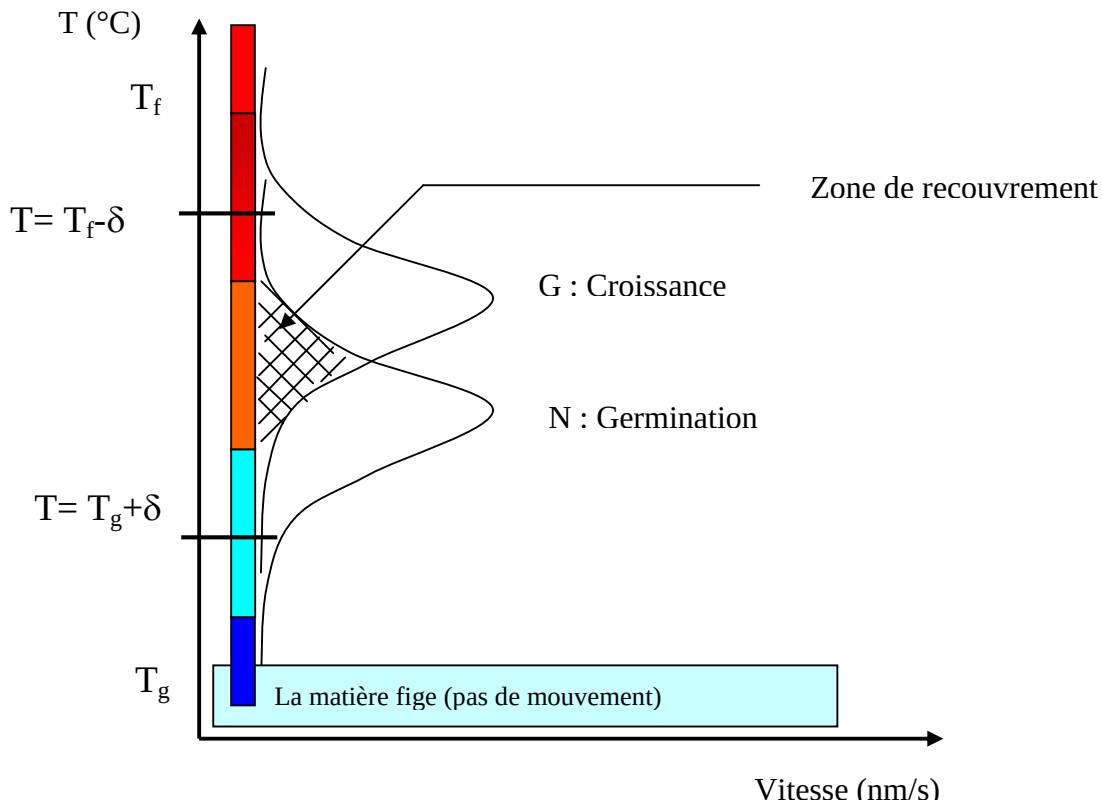


Figure I-10: Délimitation de la zone de recouvrement pour l'étude de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin

La figure I-8, illustre la zone hachurée qui délimite les différents diagrammes qui ont une forme en C caractérisant ainsi le phénomène de germination et de croissance des sphérolites lors de la cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins.

I-3-4-2 Diagrammes T.T.T & T.R.C

L'optimisation de la mise œuvre des polymères nécessite la maîtrise des conditions de mise en œuvre, et en particulier, des paramètres température, temps de maintien et vitesse de refroidissement. Il est bien connu que ces paramètres vont influencer la microstructure du matériau, et par la même, les propriétés physiques.

En s'appuyant sur des thermogrammes de cristallisation de certains polymères (PEEK) réalisés en conditions isothermes, certains auteurs BLUNDELL et OSBORN rapporté par C.

BAS [17], ont établi le diagramme d'évolution de la température du pic de cristallisation en fonction du temps de maintien. La courbe en « U » obtenue montre l'existence d'une zone critique de température pour laquelle la vitesse de cristallisation est maximale.

Par la suite, ALBEROLA [18, 70] et CHEW et al. [71], en s'inspirant de concepts issus de la métallurgie physique, ont établi un diagramme Température-Temps-Taux de transformation (diagramme T.T.T) d'un système polyéthylène. En outre C. BAS [17] et J. VENRAMINI [9] ont établi en plus des diagrammes (T.T.T), les diagrammes Transformation en Refroidissement Continu (Diagramme T.R.C) des systèmes poly (aryle éther éther cétone) et du composite poly (butylène terephthalate)/ Fibres de verre unidirectionnelles respectivement.

Cette approche, nouvelle dans le domaine des polymères semi-cristallins, permet de d'illustrer l'évolution du taux de la phase transformée en fonction du temps pour différentes températures de cristallisation. Les diagrammes T.T.T sont réservés à l'étude de la cristallisation en conditions isothermes, par contre les T.R.C sont adaptés pour l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes. La figure I-11, propose un schéma d'un diagramme T.T.T (ou un T.R.C) typique.

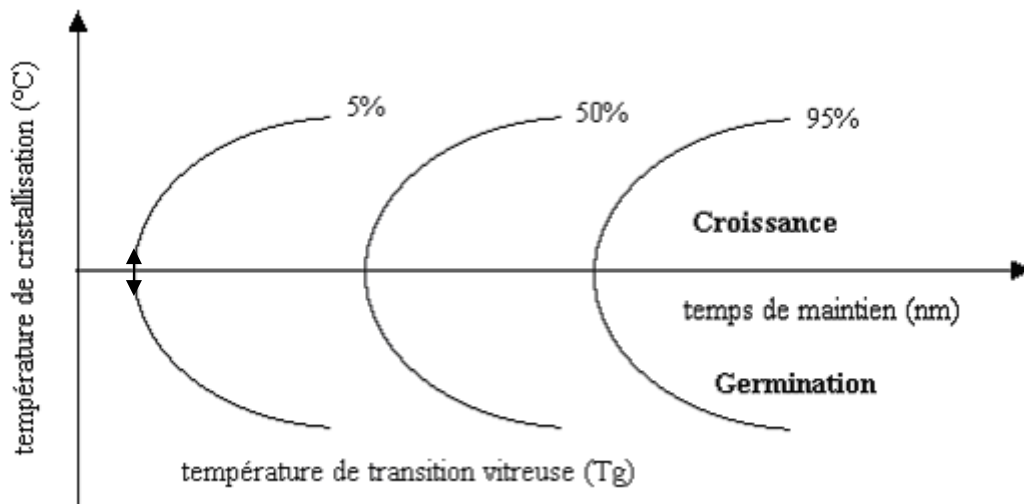


Figure I-11 : Diagramme T.T.T (ou un T.R.C) typique pour des différents taux de transformation de la cristallinité

La forme en «C» du diagramme T.T.T (figure I-9) montre que le domaine de cristallisation du polymère (exemple PEEK) s'étend dans une large gamme de température de cristallisation et l'allure de ce diagramme peut s'expliquer de la manière suivante [9, 17, 18]:

- ✚ lorsque l'on abaisse la température de cristallisation, la théorie de germination prédit une diminution de la taille critique des germes, favorisant ainsi la germination,

parallèlement, la viscosité augmente lors d'une diminution de la température, ce qui a pour conséquence de ralentir la diffusion des chaînes de polymère, gênant ainsi le phénomène de croissance.

De plus dans la partie haute du diagramme T.T.T et/ou T.R.C, le phénomène de germination devrait ralentir le processus de cristallisation et, dans la partie basse, le processus limitant est le phénomène de croissance.

I-4 OBJECTIFS

Cette synthèse bibliographique a mis en évidence le manque d'information disponible dans la littérature concernant l'influence de l'agent de compatibilisation (PP-g-MAH) sur la morphologie et la cristallisation de la matrice semi-cristalline telle que, le polyamide 66 renforcé par les fibres de verre. D'autant plus quand il s'agit des mélanges de PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV. En effet, la revue de la bibliographie recueillie a révélé que de tels mélanges-composites malgré l'aspect synergique indéniable sont très peu analysés. En outre, certains auteurs se sont intéressés à l'étude morphologique, rhéologique et thermomécanique de certains systèmes semblables mais en composition inversée, c.-à-d. la matrice envisagée est toujours une polyoléfine. D'autres ont fait un passage à titre comparatif, sans autant étaler l'étude de l'influence de la modification interfaciale sur les propriétés des mélanges à matrice polymérique technique (polyamide 66).

Ainsi notre étude sera axée plus particulièrement sur ce point, dont on s'attachera à étudier l'influence de la présence d'agent compatibilisant sur la cristallisation de l'un ou de l'autre des deux composants constituant le mélange-composite, par le biais des diagrammes TRC en conditions anisothermes qui seront à leur tour élaborés par une certaine méthodologie basée sur l'exploitation des thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle (DSC).

Les diagrammes T.R.C, vont apporter des informations relatives à l'action du compatibilisant et permettront de déceler des domaines privilégiés de cristallisation accélérée.

Vu l'importance de tels diagrammes, une partie portant sur la modélisation de ces derniers va être dégagée à l'issue.

D'autres méthodes d'investigation thermiques, thermomécaniques, mécaniques, rhéologiques, spectrales et morphologiques vont affirmer l'apport crucial de tels diagrammes.

Chapitre II

*Matériaux et techniques
expérimentales.*

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Outil de mise en œuvre

II-1 MATERIAUX ET FORMULATION DES MELANGES

II-1-1 MATERIAUX

Les matériaux utilisés lors de cette étude sont groupés dans le tableau II-1.

Les polyamides PA66, et PA66 RFV (Ultramid ® A3W et Ultramid ® A3WG6) ont été desséchés dans l'étuve avec circulation d'air chaud pour une durée de 72 H à 110 °C avant le mélangeage. Le polypropylène (PP) (Stamylan ® P devenu SABIC® PP 575 P depuis Janvier 2004) qui a un indice de fluidité de 10,5 g/10 min à 230 °C sous une charge de 2,16 kg a été aussi séché dans l'étuve à 80°C pendant deux nuits. Le compatibilisant constitué de polypropylène greffé de l'anhydride maléique sous l'appellation de (Fusabond ® P M613-05 - MAC) « Medium Anhydride Compatibilizer » a été fourni par la firme DuPont.

Les mélanges considérés sont une dispersion du polypropylène (PP) à 30 % en masse, dans une matrice en polyamide 66 (non renforcés) ou une matrice polyamide 66 renforcé par les fibres de verre (PA 66 RFV 30 % en masse) à 70 % en masse. Le taux de l'agent de compatibilisation, PP-g-MAH est de 0, 2.5, 5, 7.5 et 10 % en masse (tableau II-2)

Tableau II-1: Matériaux, * pour des matériaux secs.

Matériaux	ρ (g/cm ³)	Tf (°C)	MFI /MVI (g/10min/cm ³ / 10 min)	Mn (g/mole)	Mw/Mn	AEG (groupements amines de terminaison) (μ eq/g)	fournisseurs
PP	0,905	140-170	230 °C/2,16 Kg (MFI) 10,6	40 000	5,9	-	SABIC- Allemagne
PP-g-MAH	-	162	190°C/2,16 Kg (MVI) 120	-	-	-	DuPont- France
PA66	1,14	260*	275 °C/5 kg (MVI) 150	18 000	-	42	BASF- Allemagne
PA 66 RFV	1,36	260*	-	-	-	-	BASF- Allemagne
PP/PA66	-	-	-	-	-	-	-
PP/PA 66 RFV	-	-	-	-	-	-	-
PP/PP-g- MAH/PA 66	-	-	-	-	-	-	-
PP/PP-g-MAH/ PA66 RFV	-	-	-	-	-	-	-
stabilisant; Irganox ® 1010	1,15	gamme 110-125	-	-	-	-	Ciba-Suisse.

Tableau II-2 : Formulations des mélanges et mélanges-composites

Produits (% m) Formulations	F1 ou GF1	F2 ou GF2	F3 ou GF3	F4 ou GF4	F5 ou GF5
Polyamide 66 ou Polyamide 66 RFV	70	70	70	70	70
Polypropylène	30	27,5	25	22,5	20
PP-g-MAH	0	2,5	5	7,5	10
Taux du MAH/PP	1	1	1	1	1
Stabilisant /PP	2	2	2	2	2
Total	100	100	100	100	100

II-1-2 PREPARATION DES MELANGES (PP /PA 66, PP/PA 66 RFV)

II-1-2-1 Outil de mise en œuvre : l'extrusion

L'objectif de ce volet est de décrire les outils de mise en œuvre utilisés pour réaliser les mélanges-composites, leurs principes et leurs spécificités.

L'opération d'extrusion consiste à utiliser deux sources d'énergie, la température et/ou le cisaillement, dans le but de mélanger à l'état fondu différents matériaux.

Les énergies nécessaires à ces opérations sont apportées d'une part par des éléments chauffants situés dans le fourreau, à la périphérie des vis. L'autre apport d'énergie provient du cisaillement imposé par le mouvement de rotation de ces vis sans fin, qui assurent par ailleurs le transport de la matière vers la sortie et la continuité de l'opération.

Une extrudeuse peut être divisée en trois parties (figure II-2). Une première zone où les matériaux sont introduits puis fondus, une seconde zone de travail mécanique où les constituants sont mélangés et homogénéisés et enfin une troisième zone où le mélange est mis sous pression de manière à franchir la filière en sortie. Lorsque la finalité est la mise en forme d'un matériau, l'extrudeuse utilisée est généralement de type mono-vis. Par contre, dans notre cas où un mélange et une homogénéisation des constituants sont attendus, l'extrudeuse comporte généralement deux vis et est qualifiée de type bi-vis.

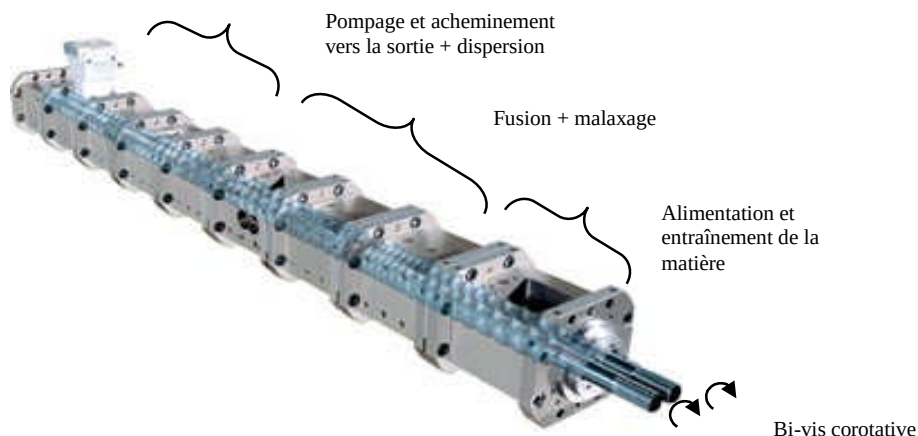


Figure II-1: Vue transparente de la disposition des vis

Il existe également des extrudeuses comportant plus de vis, jusqu'à 12, mais ces systèmes sont utilisés plus confidentiellement.

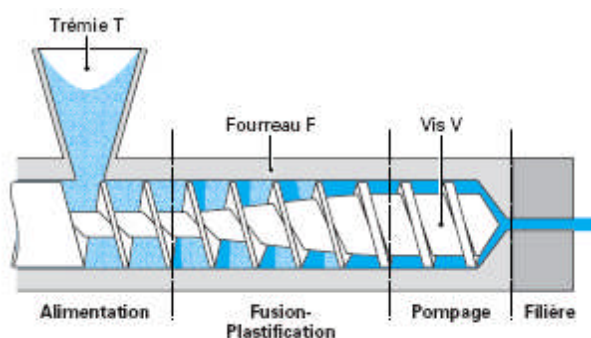


Figure II-2: Schéma de principe d'une extrudeuse mono-vis

Le mouvement de rotation des vis est transmis par un moteur via un réducteur. Il existe un compromis entre le couple transmis qui va permettre le travail de matière à l'état visqueux et la vitesse de rotation des vis.

Une extrudeuse est généralement décrite par deux paramètres, le diamètre et la longueur des vis, cette dernière étant exprimée par le rapport de la longueur sur le diamètre, notée L/D . La vis peut contenir un ou deux filets, ces derniers étant définis localement par leur pas et leur profondeur.

Dans le cas d'une extrudeuse bi-vis, deux précisions sont amenées lors de la description de l'outil : le sens de rotation des vis et leur interpénétration. Les deux vis peuvent en effet avoir des mouvements de rotation identiques, bi-vis corotative, ou en sens inverse bi-vis

contrarotatives. Dans une extrudeuse bi-vis corotative en plus des paramètres L et D décrites précédemment, il existe un nouveau paramètre important et spécifique à chaque utilisation qui est le profil de vis.

Les vis constituant l'outil d'extrusion sont modulables (figure ci-après). Elles sont composées d'éléments de faibles longueurs, placés tout au long de leurs axes et il existe une grande quantité de type d'éléments, comme indiqué sur la figure II-3.

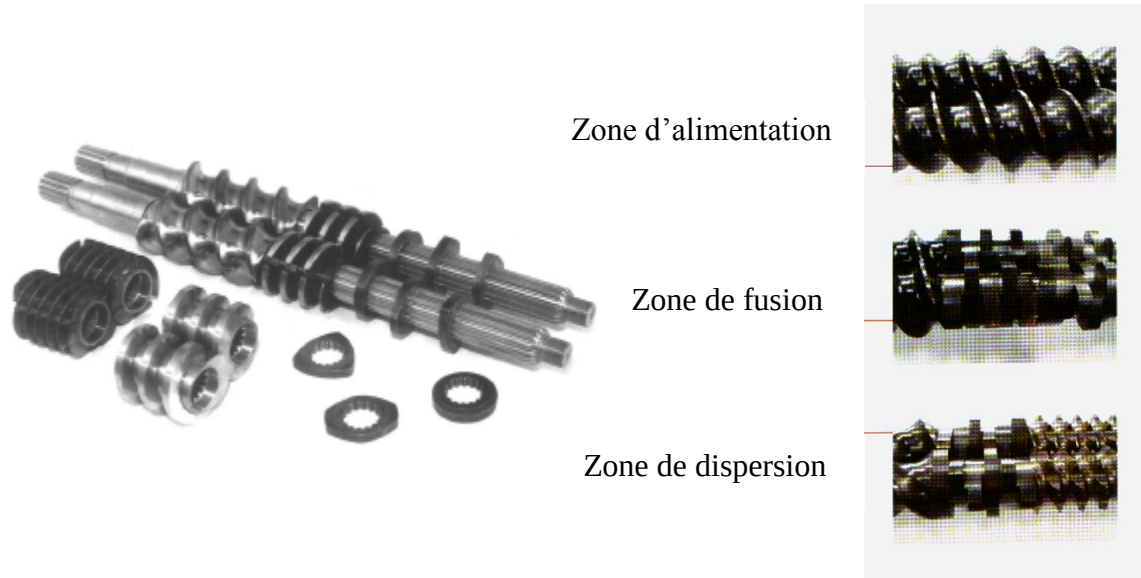


Figure II-3: Différents éléments d'une vis

L'ensemble de ces éléments constitue un profil de vis. Ce dernier doit être identique sur les deux vis afin de permettre leur rotation. La matière progresse le long de l'axe de l'extrudeuse en passant d'une vis à l'autre. Cette progression va dépendre du sens relatif de rotation des vis.

Lorsque l'extrudeuse est corotative, la matière est convoyée d'une vis à l'autre en formant une géométrie en « huit », c'est-à-dire que la matière effectue un trajet en périphérie des vis (figure II-4).

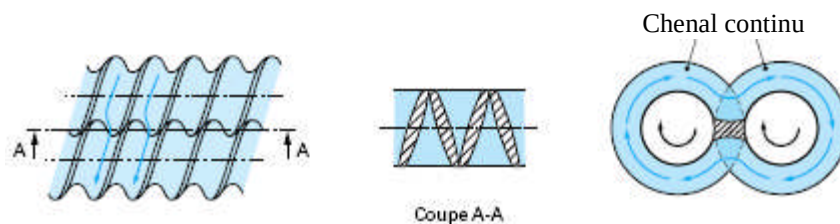


Figure II-4: Mode d'écoulement dans une extrudeuse bi-vis corotative à deux filets

Les éléments employés pour une extrudeuse bi-vis corotative sont :

- les éléments de transport en amont,
- les éléments cisailant en milieu,
- les éléments dispersifs en aval.

La combinaison de ces éléments de vis va nous permettre de construire les profils de vis.

Mais avant de décrire le profil utilisé pour réaliser les mélanges-composites nous devons introduire la notion du temps de passage dans l'extrudeuse. Dans le cas d'une mono-vis, ce temps est directement relié au débit et à la vitesse de rotation des vis car la matière fondue occupe tout le volume de la vis ; il peut être ainsi modulé facilement. Dans une extrudeuse bi-vis, le temps de passage dépend également de la géométrie des vis, et de l'enchaînement des éléments. Le temps de passage total doit donc être interpréter comme succession de temps de passage locaux.

Conditions de mise en œuvre des mélanges composites :

Nous avons utilisé un profil noté PSAMC adapté pour l'extrusion des mélanges de polymères à base de polyamide 66, voir figure II-5 :

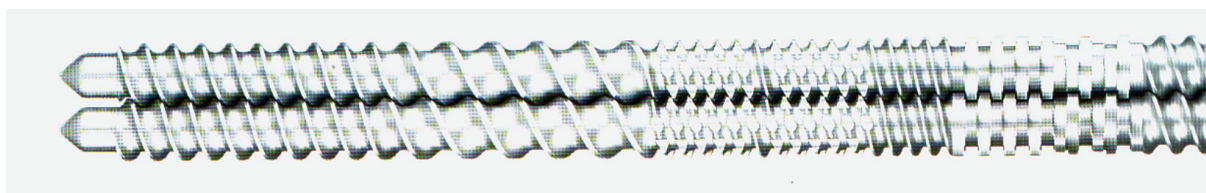


Figure II-5: Le profil PSAMC des vis, utilisé lors de la préparation des mélanges-composites

Tous les mélanges et mélanges composites sont formulés par l'utilisation de l'Extrudeuse Double Vis corotative (EDV) ; type ZSE 18 HP 40D (figure II-6) de la société allemande « Leistritz Extrusionstechnik GmbH ».

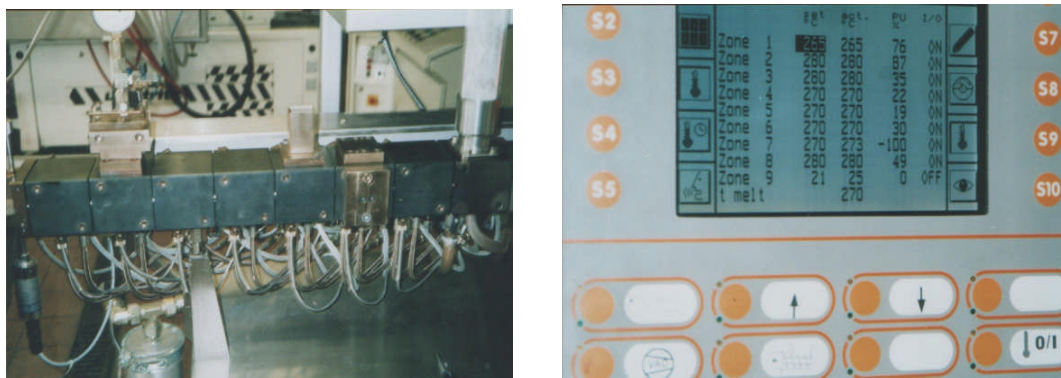


Figure II-6: Vue d'une extrudeuse ZSE 18 HP 40D et le tableau du contrôle

Avant d'initier le processus d'extrusion tous les matériaux sont chargés dans des doseurs /balances et ces derniers ont été réglés selon le rapport de chaque partie. Le polypropylène comme dispersion c.-à-d. 30 % en masse et le polyamide 66 à raison de 70 % en masse. Pour changer n'importe quelle formulation de F1 à F5, ou de GF1 à GF5, la masse du compatibilisant est augmentée de 0 % m à 10 % m.

Les profils de températures de régulation imposés sont de 265°C en zone d'alimentation, puis varie entre 270 et 280°C.

Pour toutes les formulations extrudées, nous ajoutons 2% en poids de stabilisant process, l'Irganox 1010[®] de la société Ciba Speciality Chemicals. Ce stabilisant est un antioxydant phénolique qui limite les coupures de chaînes de polypropylène (PP) et de polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) sous l'effet combiné de la température et du cisaillement. Entre deux formulations, la machine est nettoyée par le polypropylène pendant 15 minutes. Pour chaque cas le temps nécessaire pour chacune des formulations est environ deux (02) heures.

Les conditions de fonctionnement sont:

- o le profil de température des 09 fourreaux modulaires de chauffage s'étant de 265°C à 280°C avec un pas de 10°C,
- o la vitesse de rotation des vis est de 200 rpm,
- o le débit d'alimentation est de 5 kg/h,
- o le temps de séjour est de 20 s,
- o la pression est de 40 bars.

À titre d'exemple, le tableau II-3, regroupe les masses employées pour les différentes formulations:

Tableau II-3: Exemple de masses engagées pour les formulations des mélanges (PP/PA 66)

Formulations	PP (g)	Stab. (g)	PP-g-MAH (g)	PA 66 ou PA 66 RFV
0 % m PP-g-MAH ; F1 ou GF1	882	18	0	2100
2,5 % m PP-g-MAH ; F2 ou GF2	807	18	75	2100
5 % m PP-g-MAH ; F3 ou GF3	732	18	150	2100
7,5 % m PP-g-MAH ; F4 ou GF4	657	18	225	2100
10 % m PP-g-MAH ; F5 ou GF5	582	18	300	2100
		2 % m		
	900 g		2100 g	
	30 % m		70 % m	
	3000 g			

II-1-2-2 Injection des mélanges de polymères

🚧 Préparation des spécimens pour les tests mécaniques

Le but de cette partie est la préparation des spécimens standard pour les tests mécaniques. Les tests d'élongation ou résistance à la traction exigent des altères selon la norme ASTM D 638. Les matériaux de base et les formulations issues de l'extrusion sont alimentés dans des trémies après avoir séjournés dans des séchoirs pour une nuit. Les matériaux sont injectés et moulés et refroidis par l'utilisation d'une machine de moulage par injection de type ENGEL CC90 doté d'un système de refroidissement adapté pour ce genre de matériau. Il y avait lieu de modifier le système moule et de l'adapter à l'injection des matériaux à base de polyamide 66. Un schéma du principe du moulage par injection présenté ci-après (figure II-7).

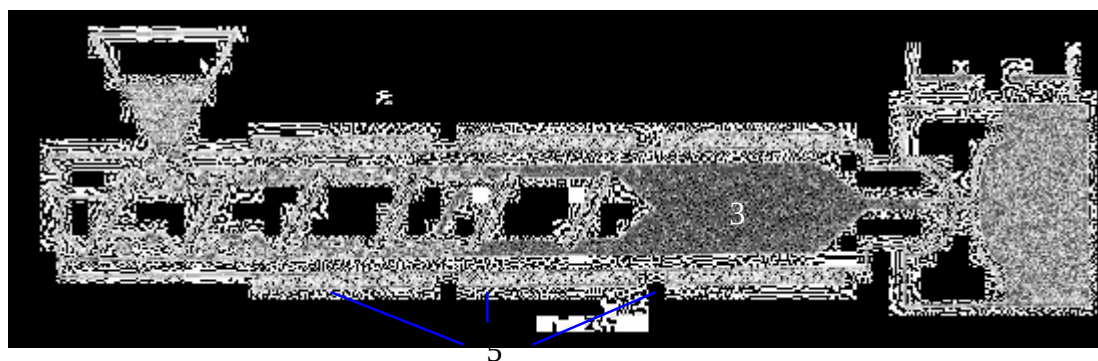


Figure II-7: Schéma descriptif de l'injecteur

Légende: 1- trémie d'alimentation du polymère granulé,
 2- vis d'entraînement du matériau,
 3- fusion du polymère,
 4- moule (fermeture et éjection),
 5- éléments chauffants.

Conditions opératoires

Le moulage des éprouvettes a été réalisé sur une machine de type : ENGEL CC90, où l'éjection se fait manuellement ou automatique, le diamètre de la vis est de 22 mm, nombre de fourreaux de chauffage est de 03. Un nouveau système de refroidissement à double circuit a été utilisé avec un contrôle automatique de la température (Plasma/Temp Controlling Unit).

- 🚧 Profil de température des éléments chauffants = 250-270-270 °C et de 290 °C pour PA 66 seul.
- 🚧 Température de la tuyère : 280°C
- 🚧 Température du moule : 50°C.

- ✚ Pression hydraulique : 35 bars.
- ✚ Pression de maintien : 20 bars.
- ✚ Temps de séjour : 50 seconds.
- ✚ Temps de refroidissement dans le moule = 20 seconds.
- ✚ Système de refroidissement à eau.

NB : Avant tout procédé de moulage par injection, tous les matériaux doivent être desséchés afin d'éliminer l'eau résiduelle absorbée lors du processus d'extrusion employé au préalable.

Le polyamide 66 et les mélanges correspondants, sont desséchés à une température de 120 °C pendant 72 heures. Les éprouvettes normalisées obtenues lors du moulage par injection des mélanges et des mélanges composites, sont représentées dans les figures II-8, II-9 et II-10.

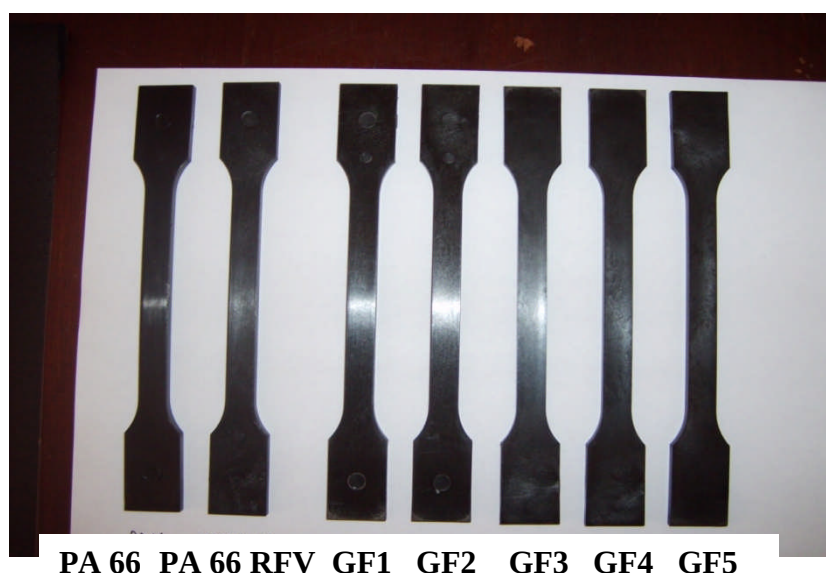


Figure II-8: Epreuves standard des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV)



Figure II-9: Spécimen 40/10/4 entaillé pour test de résilience ; Charpy

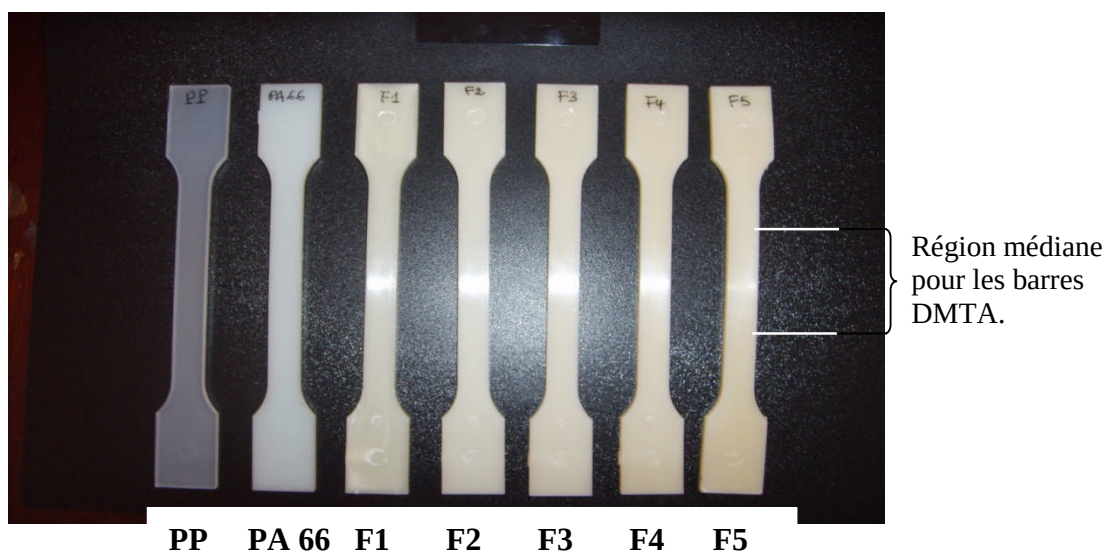


Figure II-10: Eprouvettes standard des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66)

II-2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préambule

A l'aide de la technique thermogravimétrique (ATG) nous étudierons l'effet du compatibilisant sur la stabilité thermique des mélanges non renforcés et ceux renforcés.

Par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), nous mettrons en évidence l'influence du compatibilisant (PP-g-MAH) sur la cristallisation globale des mélanges (PP/PA 66) et des mélanges composite PP/ PA66 RFVC (30 % en masse). Au préalable nous ferons une étude sur les conditions de la surfusion qui précède la cristallisation, ou ce qui est appelé communément ; l'élimination de l'effet de l'histoire thermomécanique des composés étudiés.

Une fois les paramètres au fondu seront fixés, une étude de la cristallisation anisotherme sera entamée. Cette dernière nous permet de nous rapprocher des conditions réelles d'élaboration des matériaux polymériques industriels.

L'étude rhéologique des différents mélanges réalisée par le biais de la mesure de l'indice de fluidité « MFI » et la détermination de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement en utilisant le « Rheograph 2002 » sera ainsi achevée.

L'investigation mécanique et thermomécanique des mélanges non renforcés et renforcés sera entreprise après avoir réalisé les spécimens standard par le moulage par injection dans une machine de type ENGEL 90CC.

L'étude par spectroscopie infrarouge (FTIR) sera achevée une fois, la partie majoritaire des mélanges en l'occurrence le polyamide 66 est extraite par un solvant sélectif.

L'emploi de la diffraction aux rayons X (WAXS) est mené pour dévoiler l'effet de l'agent de compatibilisation sur la forme cristalline des différentes phases.

L'effet du compatibilisant sur la morphologie des mélanges non renforcés et ceux renforcés sera étudié par l'observation des fascias de rupture sous microscope électronique à balayage (MEB). La compatibilité engendrée par la présence du PP-g-MAH sera révélée par le biais du microscope optique à lumière polarisée.

Nous rappellerons donc très brièvement le principe ainsi que les conditions opératoires employées pour chaque technique.

II-2-1 ANALYSE THERMIQUE

II-2-1-1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans cette procédure, la masse de l'échantillon est sujette à une augmentation continue de la température lors de laquelle la perte en masse est enregistrée en fonction de cette dernière. L'appareil typique est principalement constitué d'un support d'échantillon disposé sur une ultra microbalance logée dans un four contrôlé (figure II-11). La TGA/SDTA 851^e ultramicrobalance de Mettler Toledo a été utilisée dont les conditions opératoires sont les suivantes :

- masse de l'échantillon égale à $8 \text{ mg} \pm 0,2$,
- gamme de température de 30°C à 800°C ,
- vitesse de chauffage égale à $10^\circ\text{C}/\text{min}$,
- débit du gaz inerte (N_2) = $80 \text{ ml}/\text{min}$.

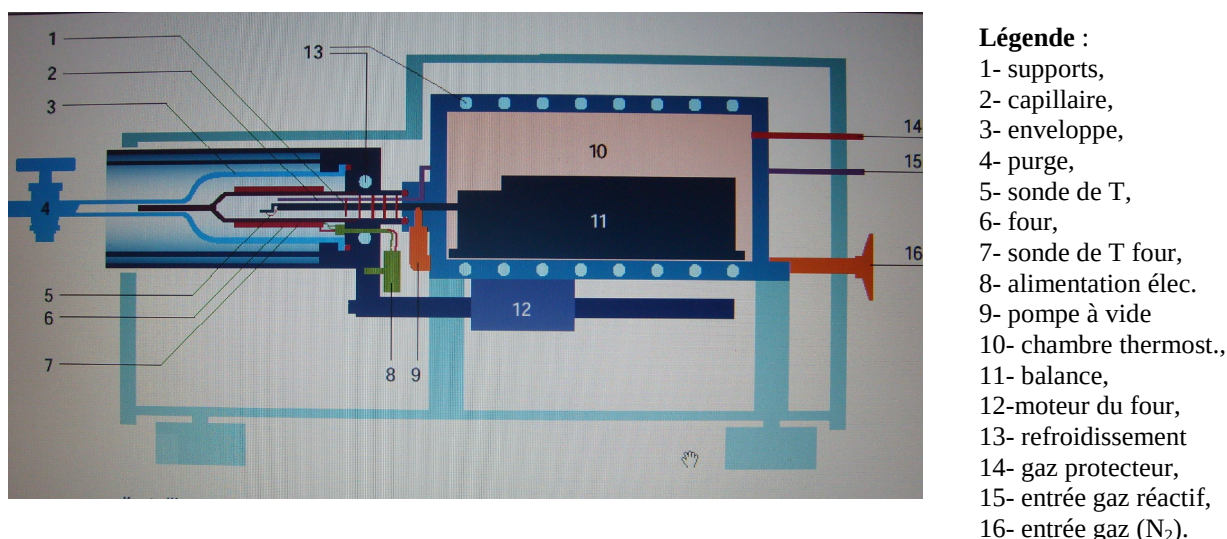


Figure II-11: Schéma d'une ultramicrobalance Mettler Toledo SDTA 851^e

II-2-1-2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

ASTM D3417, D3418

Nous avons utilisé pour cette étude un calorimètre différentiel à balayage de marque PERKIN ELMER **DSC 7** modèles 1022, dans la gamme de température de 50°C à 340°C pour des vitesses de chauffage de 10°C /min, 20 °C/min, 50 °C/min et à la vitesse de l'appareillage, et des vitesses de refroidissement comprises entre -5°C/min et -100°C/min.

II-2-1-2-1 Principe

La DSC est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement d'état est initié par le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon à vitesse constante.

Dans cette technique, l'échantillon et la référence placés dans des enceintes distinctes sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques (figure II-12). 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 : c'est le principe de la compensation de puissance. Un signal dH/dt , proportionnel à la différence d'énergie fournie à l'échantillon et à la référence, est enregistré en fonction de la température moyenne. La DSC permet de détecter la transition vitreuse (T_g) caractérisé par un changement de pente endothermique, le pic de cristallisation (phénomène exothermique), le pic de fusion (phénomène endothermique) [72-80] et autres transformations. Elle permet de plus de mesurer la chaleur spécifique C_p d'un matériau donné en fonction de la température.

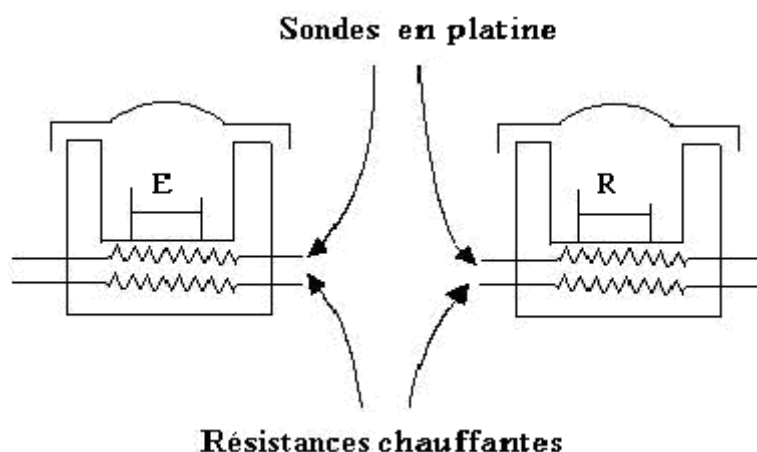


Figure II-12: Schéma d'un four de DSC 7 PE

II-2-1-2-2 protocoles expérimentaux

L'ensemble des travaux d'expérimentation consiste au premier lieu d'évaluer les conditions au fondu avant cristallisation, ces conditions sont le temps et la température de maintien à l'état fondu du produit pour éliminer l'histoire thermomécanique. Et en deuxième lieu l'étude de la cristallisation anisotherme par l'exploitation des diagrammes Taux de transformation en refroidissement continu (T.R.C) tracés à partir des points calculés par le biais du logiciel «**Partial Area**» en conditions anisothermes.

Toutefois et avant d'entamer ces protocoles expérimentaux on signale la démarche concernant le maniement de l'appareillage et les conditions opératoires appliquées.

II-2-1-2-3 Echantillonnage

Nous disposons pour notre étude en plus des produits de base (PP, PA 66, PA 66 RFV), de dix échantillons de mélanges PP/PP-g-MAH/PA66 et mélanges composites PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV, avec différents taux de compatibilisant (0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 % en masse) qui seront utilisés sous forme de disque sertis dans des capsules en aluminium. Les disques sont découpés à partir des éprouvettes issues du moulage par injection des différents matériaux. Le découpage est réalisé par une fraiseuse à commande numérique selon la figure II-13. Toute l'importance est accordée à cette étape de préparation des échantillons pour l'analyse thermique en DSC, car le bon contact de la surface de l'échantillon au sein des capsules et en outre dans le four, est indispensable pour un meilleur transfert de chaleur et de même minimiser l'inertie thermique. Ceci assure aux incertitudes près la reproductibilité et la reproductibilité des résultats.

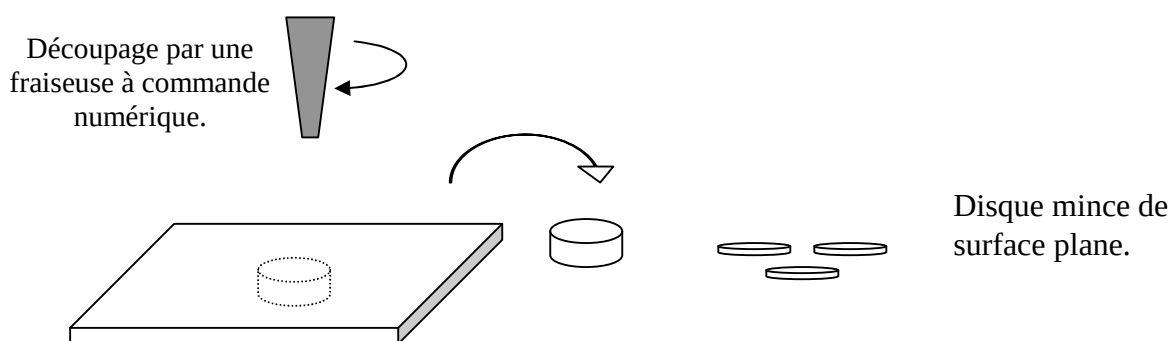


Figure II-13: Préparation des échantillons pour l'analyse en DSC

Les masses de produits sont de l'ordre de $8 \pm 0,02$ mg, Afin d'éviter de travailler sur un produit dégradé, chaque échantillon n'est utilisé que pour une seule expérience de fusion ou de

cristallisation. Avant d'entamer ces protocoles expérimentaux on signale la démarche concernant le maniement de l'appareillage et les conditions opératoires appliquées.

II-2-1-2-4 Conditions opératoires

Nous avons réalisé les analyses DSC des différents échantillons sous les conditions opératoires suivantes :

- la pression d'azote est de 1,4 bar^{*},
- un maniement des fours et couvercles avec un grand soin et rigueur,
- le sertissage des capsules est fait avec le plus grand soin possible afin d'éviter le débordement du produit et assurer un meilleur contact thermique par l'aplatissement de la base,
- la pesée des échantillons est faite par le biais d'une balance analytique^{10⁻⁵},
- nettoyage systématique des fours après chaque manipulation,
- choix de la ligne de base et la calibration de l'appareillage: La ligne de base ainsi que la calibration de l'appareil ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires que les expériences,
- pour chaque essai, le thermogramme propre à l'échantillon est donc obtenu par soustraction du signal de l'échantillon serti dans une capsule d'aluminium et de celui d'une capsule d'aluminium vide.

II-2-1-2-5 Calibration du DSC 7 PE

La calibration a été effectuée à l'aide des produits purs. Selon le domaine de température de l'étude, l'indium ($T_f = 156,6\text{ °C}$, $\Delta H_f = 28,5\text{ J/g}$) et le zinc ($T_f = 419,47\text{ °C}$, $\Delta H_f = 108,37\text{ J/g}$) ont servi d'étalons pour calibrer l'appareil.

Ces calibrations ont été effectuées à la vitesse choisie pour l'étude (20 °C/min).

Quant les deux métaux sont analysés en DSC (en mode dynamique). T_f , ΔH_f sont enregistrés et réinjectés dans l'appareil pour la suite des travaux.

Le balayage d'azote s'effectue afin d'homogénéiser la température mais aussi de chasser l'air et de minimiser ainsi les phénomènes de dégradation des polymères.

II-2-1-2-6 La ligne de base

Pour une vitesse de chauffe donnée, par exemple + 20°C/min dans une gamme de température allant de 30°C à 340°C, la ligne de base est à réaliser.

Les deux compartiments, échantillon et référence sont vides, circulation d'eau et d'azote sont maintenus :

- un écart de moins de 2 MW est enregistré,

- un affinement de moins de 1mw a été réalisé.

NB : pour chaque vitesse employée on doit réaliser une ligne de base correspondante.

* Le balayage d'azote s'effectue afin d'opérer sous atmosphère inerte ; pour minimiser ainsi les phénomènes de dégradation thermique oxydante des polymères.

II-2-1-2-7 La cristallinité

La DSC permet des mesures enthalpimétriques aisées, puisque l'aire des pics est directement proportionnelle à l'enthalpie ΔH_c , associée à la transition.

Dans ce genre d'étude on en distingue de types de cristallinité ; la cristallinité relative et celle absolue.

II-2-1-2-7-1 La cristallinité relative

A partir de l'exotherme on détermine, d'une part, l'enthalpie de cristallisation totale correspondant à l'aire sous le pic de cristallisation $\Delta H_c(\infty)$ et, d'autre part les enthalpies de cristallisation partielle à une température T ($\Delta H_c(T)$). Le rapport de ces deux enthalpies permet de déterminer le taux de cristallinité relatif $X_{cr}(T)$ ou appelée communément la cristallinité relative.

$$X_{cr}(T) = \frac{\Delta H_c(T)}{\Delta H_c(\infty)} \quad \text{II.1}$$

II-2-1-2-7-2 La cristallinité absolue

Le taux de cristallinité absolu X_c est déterminé à partir du rapport de l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_c(\infty)$ et l'enthalpie de fusion de polymère 100% cristallin ΔH_f° , par la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_c(\infty)}{\Delta H_f^\circ} \quad \text{II.2}$$

Avec :

$\Delta H_c(\infty)$: L'enthalpie de cristallisation

ΔH_f° : L'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin

II-2-1-2-8 METHODOLOGIE POUR LE TRACE DES DIGRAMMES

T.R.C (analyse en taux d'évolution de la cristallinité relatif)

La méthodologie pour déterminer les diagrammes Transformation en refroidissement Continu (T.R.C) est détaillée et illustrée ci-après par la figure II-14.

L'échantillon est soumis à une vitesse donnée de refroidissement au cours de laquelle nous enregistrons l'exotherme de cristallisation (figure II-14(a)).

A partir de l'exotherme, nous avons déterminé, d'une part, l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_c (\infty)$ et d'autre part, les enthalpies de cristallisation partielle à une température T , ($\Delta H_c(T)$). Le rapport de ces deux enthalpies permet de déterminer le taux de cristallinité relatif $X_{cr}(T)$ dont nous suivons l'évolution en fonction de la température figure II-14(b).

A partir des courbes taux de cristallinité en fonction de température (sigmoïdale), on détermine la température correspondante à des taux de cristallinité relatif de 5, 50 et 95 %.

Les trois courbes d'isotransformation relatives à ces trois taux de cristallinité sont tracées dans le plan Temps-Température-(figure II-14(c)) et décrivent ainsi le diagramme Taux de transformation en Refroidissement Continu (T.R.C).

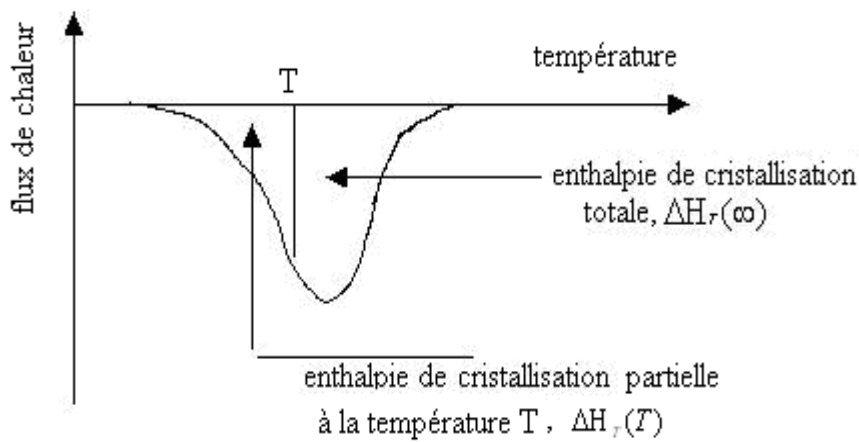


Figure II-14(a) : exotherme de cristallisation

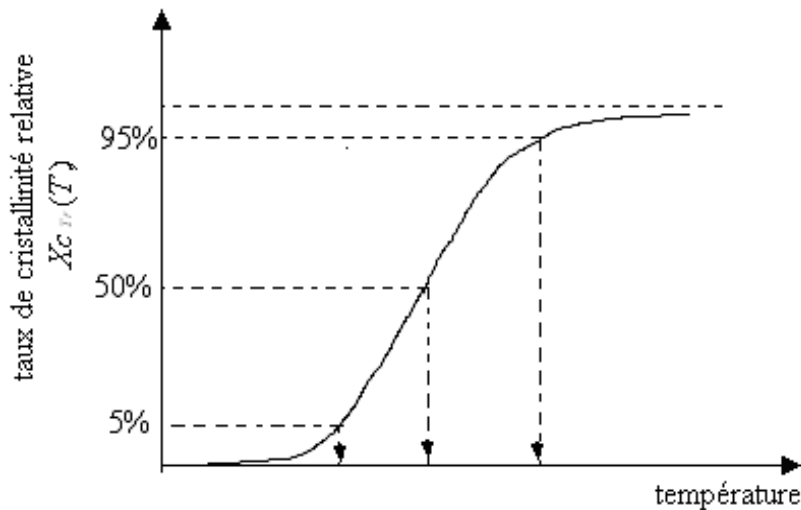


Figure II-14 (b) : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative



Figure II-14 (c) : T.R.C typiques

Figure II-14: Illustration de la méthodologie pour le tracé du diagramme T.R.C.

II-2-2 ANALYSE RHEOLOGIQUE

II-2-2-1 Indice de fluidité à l'état fondu (MFI) (ASTM D1238, ISO 1133)

✚ GÖTTFERT Type MI 21,6

L'indice de fluidité (Melt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir figure II-15.

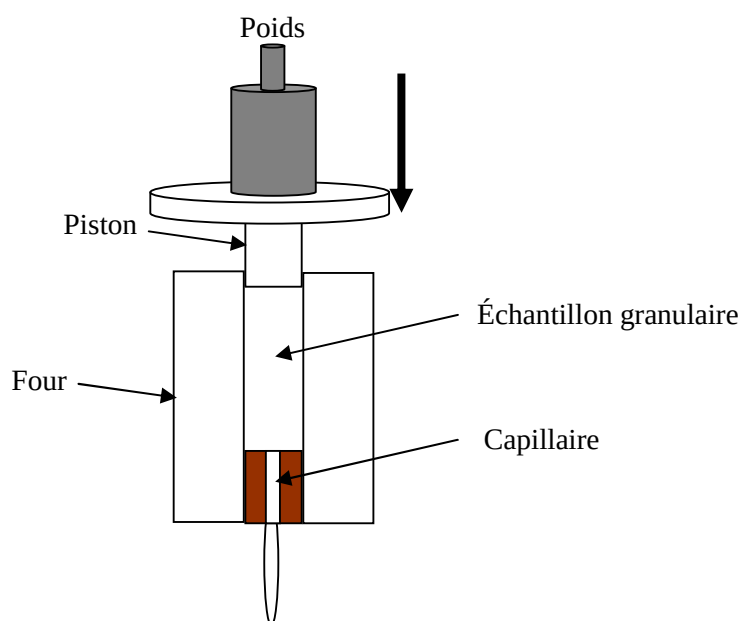


Figure II-15: Appareil de mesure de l'indice de fluidité [80]

Selon la norme l'ASTM D 1238 [80], le temps requis est égal à 30 secondes, quand le matériel est poussé sous l'effet de la charge, à l'intérieur du capillaire ayant le diamètre égal à deux (02) millimètres. La formule utilisée pour le calcul de MFI est ci-après détaillée;

$$\text{MFI (g/10 minute)} = W_m \times 600/t \text{ (sec)} \quad \text{II.3}$$

Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures). Des les résultats sont rapportées en grammes d'extrudât par 10 minutes ou de décagrammes par minute. ASTM D1238 énumère les charges et les températures spécifiques pour un matériel donné. Par exemple le polypropylène exige une température de 230°C et une charge de 2,16 kilogrammes, alors que le polyamide 66 exige une température de 275 °C et une charge de 5 kilogrammes.

Conditions opératoires :

- ✚ la masse du polymère desséché est de 6g,
- ✚ temps de séjour est de 04 minutes,
- ✚ diamètre du capillaire est de 2.1 mm et sa longueur de 08 mm.

II-2-2-2 Mesure de la viscosité apparente (η_A) en fonction du taux de cisaillement.

✚ Göttfert Rheograph 2002 ou rhéomètre capillaire (ASTM D3595) [80]

Dans ce test le matériel fondu est placé dans une chambre de chauffée. Un piston de moteur conducteur expulse le matériel de la chambre par un tube circulaire qui est sensiblement plus petit en diamètre que la chambre. Forcer le fondu à travers un petit orifice crée une déformation de cisaillement du matériel. La vitesse avec la quelle le fondu traverse l'orifice est liée à un taux apparent de cisaillement, γ_a . Ceci mène à l'expression suivante pour le taux de cisaillement:

$$\gamma_a = 4Q/\pi R^3 \quad \text{II.4}$$

Où : Q est le débit volumique et R est le diamètre du capillaire.

La contrainte dépend de la force du piston agissant sur le fondu dans la chambre. Elle est normalement mesurée en termes de pression. Une limite appropriée pour la contrainte (σ) est

$$\sigma = RP/2L \quad \text{II.5}$$

Où P est la pression, R et L sont le rayon et la longueur du capillaire. Ces équations sont appliquées pour les fluides Newtoniens et non-Newtoniens.

Donc,
$$\eta_a = \sigma / \dot{\gamma}_a = \pi R^4 P / 8QL \quad \text{II.6}$$

Si le log de la contrainte contre le taux de cisaillement rapporte une ligne droite, le fluide est considéré newtonien. La pente de la ligne est la viscosité. Si au contraire le rapport contrainte/taux de cisaillement est non linéaire, comme souvent produit dans l'essai capillaire, la viscosité s'appelle la viscosité apparente.

Les mesures standards se produisent au rhéomètre capillaire avec un bec simple qui est caractérisé par son $L/d = 30$, le diamètre capillaire est de 1 millimètre, donc la correction de Bagley [80] n'était pas nécessaire,

L'instrument a été actionné en utilisant des sondes de pression de 500 bars et/ou 1000 bars (cellule de charge montée sur la tête (figure II-16). La viscosité apparente (η_A) a été mesurée en fonction du taux apparent de cisaillement ($4Q/pR^3$) sur une gamme des taux de 10 à 1000 s^{-1} .

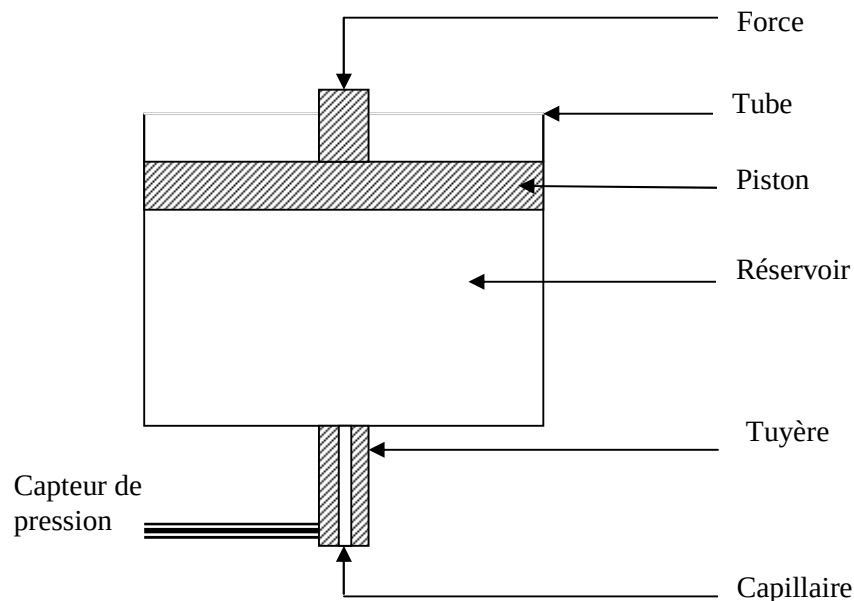


Figure II-16: Vue schématique d'un Rhéomètre capillaire

Conditions opératoires :

- tous les échantillons sont desséchés pour une nuit à 120°C,
- la masse de chaque échantillon est de 20 g,
- la température de mesure est de 275 °C,
- le taux de cisaillement appliqué est de 10 à 1000 (1/S).

II-2-3 ANALYSE THERMOMECHANIQUE

II-2-3-1 Le test DMTA : Analyse mécanique dynamique (ASTM D5279) [80]

 Analyzer model DMTA MK IV

Les tests mécaniques dynamiques (DMT) indiquent le comportement mécanique des matières plastiques sur une gamme de température. De ce type de test nous pouvons obtenir des informations sur l'effet de la température sur le module d'un matériel. Ce test fournit également des informations sur des propriétés telles que le point de ramollissement, la température de transition vitreuse et le comportement viscoélastique. La limite dynamique est utilisée parce que l'échantillon subit un mouvement constant pendant le test. Le type le plus commun de DMT est le test de torsion. L'échantillon est rigidement maintenu à une extrémité. L'extrémité opposée est tordue dans les deux sens dans un mouvement oscillant.

L'importance de la torsion est liée à l'effort appliqué. Il y a deux types de module de cisaillement obtenus à partir de ce test. On a le module élastique de stockage, E' , la réponse « in-phase » de l'échantillon. L'autre est le module de perte viscoélastique E'' , la réponse « out-phase ». Le rapport de E''/E' s'appelle la tangente δ (tan de delta). Quand le tracé de la tangente engendre une crête, l'échantillon passe par une transition thermique telle que la transition vitreuse.

Par l'application de l'effort mécanique sinusoïdal à l'échantillon, la mesure mène à la détermination du module de E' ou de G' et de $\tan \delta$. En d'autres termes, à la détermination de la température et de la dépendance de fréquence du module de stockage (E'), du module de perte (E'') et du facteur de perte mécanique ($\tan \delta$).

- o détermination de la transition vitreuse dynamique et du processus de relaxation secondaire,
- o caractérisation structurale des phases des matériaux polymères à plusieurs composants.

Conditions opératoires :

-  mode de torsion pour des éprouvettes 40/10/4 mm,
-  gamme de température de 30°C à 200 °C pour tous les échantillons,
-  vitesse de chauffe de 2°C/min.,
-  fréquence de 1 Hz,
-  gamme de température pour F1, F2, GF1 et GF2 de -50 °C à 200°C.

II-2-4 ANALYSE MECANIQUE

II-2-4-1 Résistance à la traction ((ASTM D638, ISO 527) [80]

L'essai de résistance à la traction est réalisé par l'étirement d'un spécimen et la mesure de la force employée pendant l'élongation. La finalité est une courbe de contrainte- % élongation dont une variété des propriétés peut être extraite de cette dernière (figure II-18).

Le spécimen universel de test à la forme d'une altère, 170 millimètres de long, avec la section centrale de 10 millimètres de large par 4 millimètres d'épaisseur par 80 millimètres de long (figure II-17).

Les déterminations suivantes peuvent être effectuées à partir des résultats d'essai de traction.

1. Résistance à la traction (au max et à la rupture).
2. Module de Young.
3. Contrainte.
4. L'élongation et % d'élongation au max
5. L'élongation et % d'élongation à la rupture

Les spécimens sont placés dans les mâchoires de la machine universelle de type ZWICK Z020 et étirés jusqu'à la rupture totale.

Pour la norme ASTM D638, la vitesse d'étirement est de 10 mm/min pour la mesure de la résistance à la traction et l'élongation et est de 1 mm/min pour la détermination du module de Young.

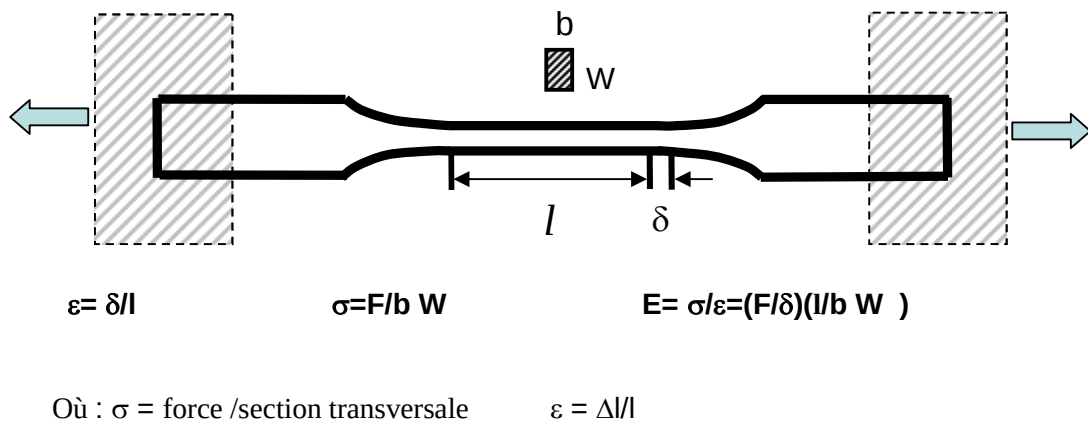


Figure II-17: Illustration de la déformation

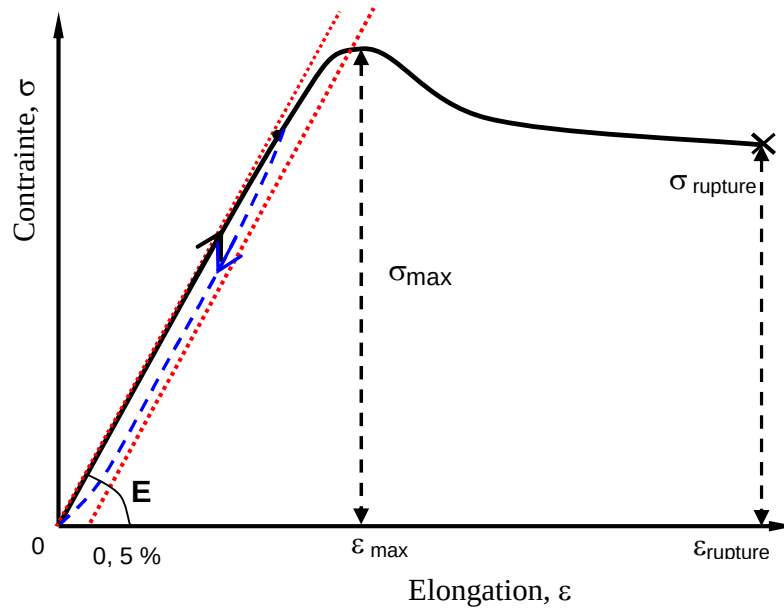
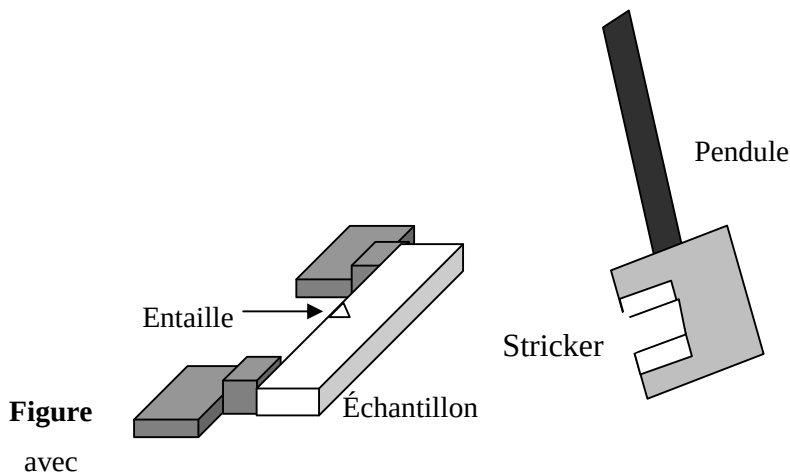


Figure II-18: Définition de la déformation

II-2-4-2 Résistance à l'impact/ Charpy (ASTM D256, D4812, ISO 179) [80]

Ce type de test examine la résistance au choc d'un échantillon sous l'action d'un pendule de charge. Les résultats sont exprimés en termes d'énergie consommée, par le pendule pour casser l'échantillon. Les échantillons destinés pour ce type de test sont habituellement entaillés, parce que l'entaille favorise la rupture fragile au lieu de celle ductile.

L'impact de Charpy : Le spécimen de test est placé horizontalement en position que le derrière du spécimen fait face à la direction du pendule (figure II-19). L'échantillon doit se casser complètement.



II-19: Test de Charpy entaille

L'essai de choc normalisé est exprimé en KJ/m²; la résistance au choc est calculée en divisant l'énergie d'impact en J par la section sous l'entaille. Le résultat d'essai est une moyenne de 10 essais.

Résistance au choc avec entaille; l'entaille V.

Selon la norme ASTM D256, ou la dimension de l'échantillon ISO 179-1/1eA: est 80/10/4 millimètre. La profondeur de l'entaille est de 2 mm. L'angle du bout d'entaille est de $0,25 \pm 0,05$ et la profondeur sous l'entaille du spécimen est de 8 millimètres.

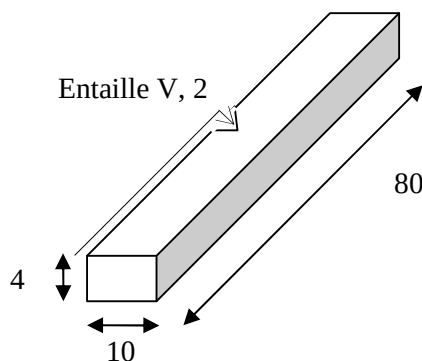


Figure II-20: Spécimen normalisé pour l'essai de choc Charpy

II-2-5 ANALYSE MORPHOLOGIQUE

Etude de la morphologie des mélanges et mélanges composites

II- 2-5-1 Observation sous microscope optique à lumière polarisée

🔧 Microscope optique de type *Leica TMA 6000*

🔧 II-2-5-1-1 Préparation des échantillons pour observation

La préparation de l'échantillon destiné pour l'observation sous microscope optique est la partie la plus importante. L'échantillon correctement fini offre des images de meilleure qualité et facilite la recherche. La préparation peut être faite de deux manières différentes ; par rectification et polissage et/ou par la microtomie. La Rectification et le polissage sont employés quand l'échantillon doit être observé sous la lumière réfléchiée et ceci est valable pour les échantillons opaques.

Tandis que l'emploi de la microtomie est réservé pour les échantillons en observation dans la lumière transmise, par exemple le polypropylène.

II-2-5-1-1-1 Préparation des échantillons par la microtomie

Le but de la microtomie est d'obtenir les échantillons de sections minces, qui peuvent être observés sous le microscope. Ceci peut être fait en utilisant la machine dite microtome. La préparation du film commence par le découpage avec un couteau approprié constitué d'un diamant, par l'emploi de la surface intacte et propre de la coupe du couteau.

On découpe une épaisseur de 10 μm . Cette épaisseur convient à la plupart des échantillons en plastique dans la recherche microscopique. La vitesse de découpage dépend du matériel qui est employé et elle doit être constante pendant le découpage. Des échantillons minces doivent être manipulés soigneusement pour empêcher les marques indésirables

formées sur la surface. L'étape finale consiste à prendre l'échantillon en utilisant des brucelles et le placer avec huile d'immersion entre la glissière et la glissade de couverture (figure II-21).



Figure II-21: Glissière et la glissade de couverture

II-2-5-3 Observation sous microscope électronique à balayage (MEB)

L'interface des mélanges et des mélanges composites a été étudiée par microscope électronique de balayage (MEB). Le microscope type JOEL JSM6300 (figure II-22) a été employé pour examiner la morphologie des mélanges et des mélanges composites. Les spécimens étaient cassés dans l'essai de choc et les fascias de rupture ont été recouverts d'une très fine couche d'or pour les activer.



Figure II-22: Photo du MEB type JOEL JSM 6300

II-2-6 ANALYSE SPECTRALE

II -2-6-1 Diffraction des rayons X (WAXS)

✚ Mesures avec un angle large

Les mesures en diffraction avec un angle large (WAXS) ont été réalisées sur un URD 63 (Seifert-FPM) diffractomètre, opérant avec une source de rayonnement de type Ni filtré $\text{CuK}\alpha$ (figure II-23).

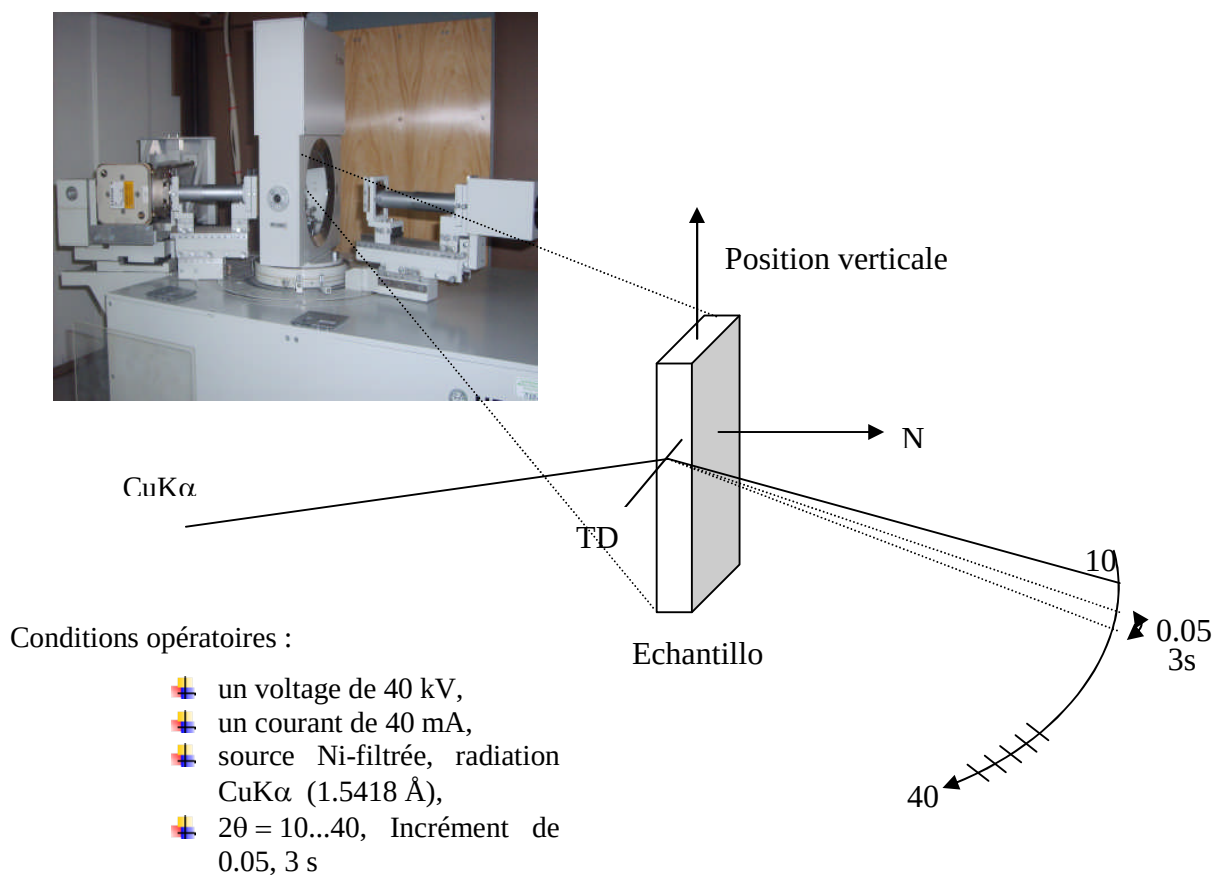


Figure II-23: Schéma de la disposition de l'échantillon pour l'investigation XRD [81]

II-2-6-2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

✚ Appareillage

Nous avons utilisé pour la première partie d'étude une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque **PERKIN ELMER 8400S**, dans la gamme des nombres d'ondes de $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, pour une résolution de 1 cm^{-1} .

II-2-6-2-1 Spectrométrie infrarouge en mode de transmittance « TR »

Principe

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse qui mesure l'absorption d'un échantillon quand celui-ci est soumis à une radiation incidente infrarouge. Cette technique est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

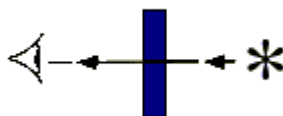
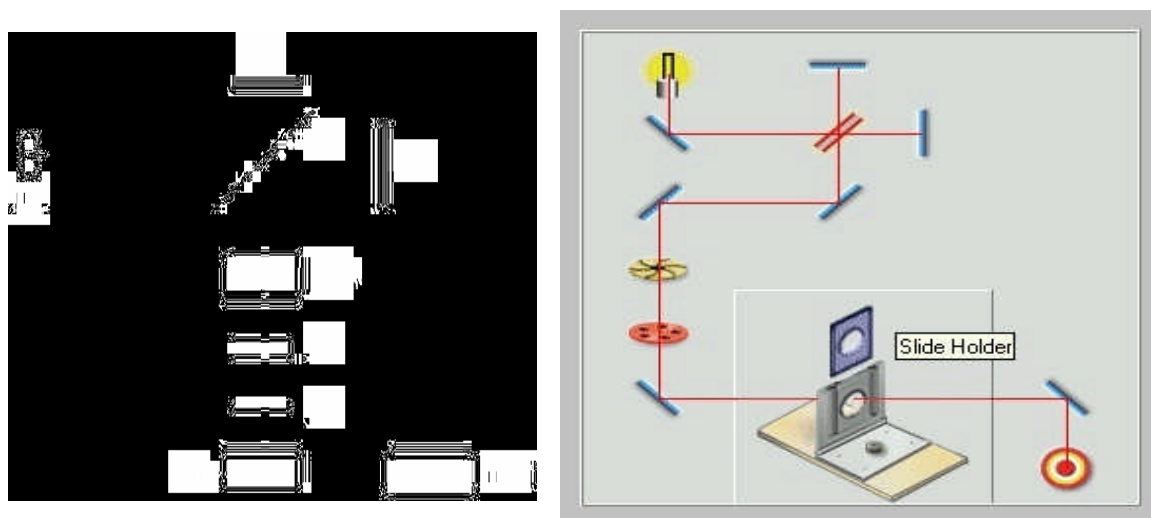


Figure II-24: Schéma représentatif de rayonnement électromagnétique en mode TR [82].

Les spectromètres d'Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), apparus vers 1970, correspondant à un montage à simple faisceau, qui diffère de celui des appareils courants.

Le monochromateur étant remplacé par un interféromètre de type MICHELSON- placé entre la source et l'échantillon [83]

-Interféromètre de MICHELSON



Légende :

(1) Source ; (2) Miroir mobile ; (3) Miroir fixe ; (4) Séparatrice ; (5) Rayon combiné. (6) Cellule d'échantillon ; (7) Détecteur ; (8) Convertisseur digital ; (9) Station de contrôle ; (10) Enregistreur.

Figure II-25: Schéma représentatif du l'interféromètre de MICHELSON [83].

a- Echantillonnage et mode opératoire

- Extraction sélective du polyamide 66 par l'acide formique

Le polyamide 66, composé majoritaire dans les mélanges est extrait avec l'acide formique, considéré comme le solvant sélectif de ce dernier.

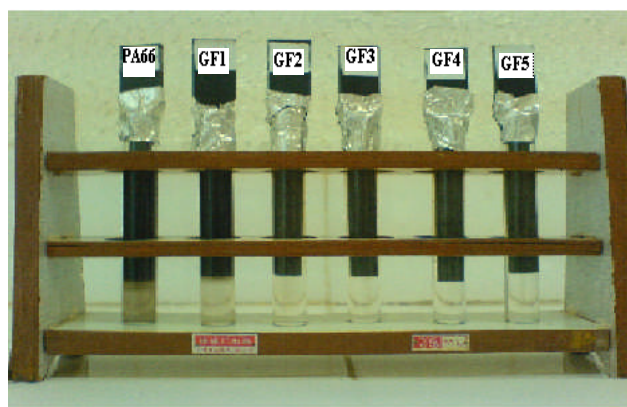
- Mode opératoire

On fait immerger les cinq éprouvettes de mélanges de polymères et celle du polyamide 66 dans des fioles contenant l'acide formique, pendant 24 heures à une température de 23 °C. En absence de compatibilisant (GF1), l'aspect visuel révèle la dissolution rapide du PA66 (figure II-26).

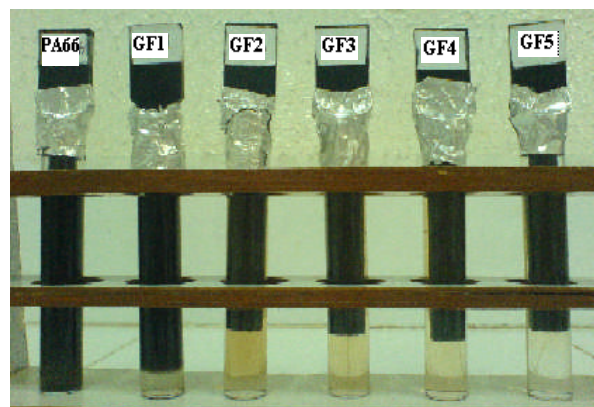
- Préparation des films pour IRTF : mode de transmittance

Les solutions précédentes sont agitées pendant 24 heures, après dissolution de la partie majoritaire et par la suite, elles sont filtrées.

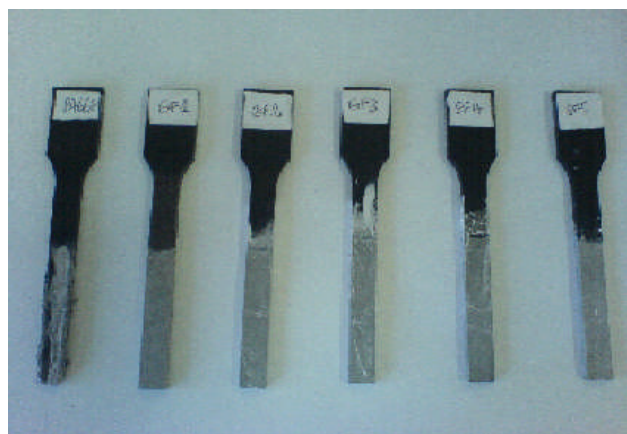
A l'aide d'une microseringue, une microgoutte à partir d'une solution filtrée et déposée sur l'une des deux pastilles en KBr, pour former le système sandwich. Une fois étuvés à 40 °C, les films sont prêts pour l'analyse.



Instantanée



Après 24 H



Après l'attaque d'acide formique



Solutions filtrées

Figure II-26 : Opération d'extraction sélective du PA 66

b- Conditions opératoires :

- dynamique d'alignement : L'alignement optimal d'interféromètre est maintenu automatiquement pour l'optimisation continue et la reproductibilité,
- interféromètre : Type de Michelson avec un angle d'incident de 30° dynamique alignement, scellé et desséché,
- système optique : système optique de faisceau simple,
- miroir semi-réfléchissant : Germanium de KBr plat,
- source Lumineuse : luminosité Intense, en céramique,
- détecteur : détecteur à température contrôlée de Haute sensibilité (détecteur de DLTAGS),
- la gamme de nombres d'onde : $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,
- résolution : 1 cm^{-1} ,
- vitesse de miroir : 2,8 mm/sec,
- logiciel de traitement : **IRResolution**,
- Nombre de scans : 60 scans,

La calibration de l'appareil a été effectuée à l'aide d'un film de polystyrène.

II-2-6-2-2 La spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (IR-ATR)** Appareillage**

H-ATR « Horizontal attenuation total reflectance » ou atténuation totale réfléchie en mode horizontal, est un accessoire interne de réflexion, il peut simplifier l'analyse des pâtes, des gels, des semi-solides, des poudres et des films. La surface horizontale de prélèvement nous permet de rassembler les spectres infrarouges facilement, avec une préparation minimale d'échantillon. On peut également employer le H-ATR pour analyser les échantillons qui absorbent trop fortement pour des mesures conventionnelles de transmittance, parce que le H-ATR est une technique de surface prélèvement.

Le H-ATR est caractérisé par un plat supérieur équipé d'un cristal de ZnSe.

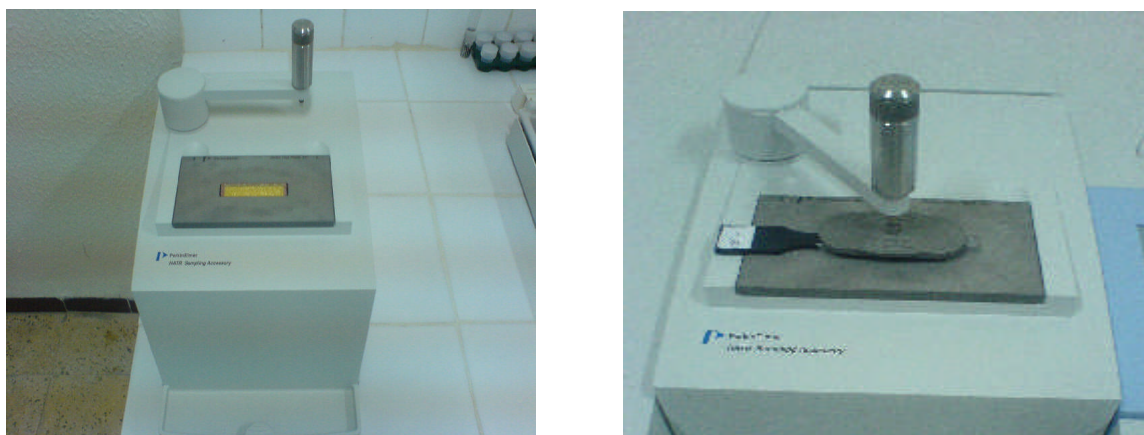


Figure II-27: L'instrument H-ATR utilisé de type **PERKIN ELMER**.

✚ Principe

Le rayonnement infrarouge, totalement réfléchi dans un élément optique à indice de réfraction élevé, appelé cristal de réflexion interne (un monocristal de germanium par exemple), pénètre dans une faible profondeur de l'échantillon qui est placé de part et d'autre de l'élément optique. Si l'échantillon absorbe l'énergie infrarouge du faisceau réfléchi à des longueurs d'ondes spécifiques, de l'énergie sera perdue à ces longueurs d'ondes (figure II-28).

La perte d'énergie, ou l'atténuation, dépend d'un ensemble de facteurs : le coefficient d'absorption et la concentration de l'échantillon et celui du cristal, l'angle d'incidence, le nombre de réflexions et l'état de polarisation du faisceau. L'atténuation du faisceau est généralement exprimée comme une absorbance [84].

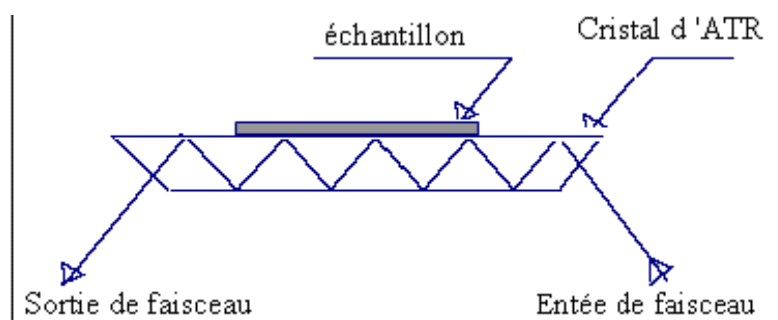


Figure II-28: Plat interne d'H-ATR.

Le module de l' H-ATR comporte le port échantillon constitué du cristal ZnSe, pour les solides (films et poudres) et/ou pour les liquides opaques. En plus du cristal de base l'accessoire ATR compte aussi un couvercle presse pour la compression des échantillons à analyser. L' inclinaison des miroirs de réflexion est de 45 degrés.

🚦 Conditions opératoires

- résolution 1 cm^{-1} ,
- nombre de scans : 30 scans au minimum,
- la gamme de nombres d'ondes : $600 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,
- background à vide de L'H-ATR,
- nécessité de faire « ATR correction », et un mode externe d'interférence.

II-2-6-2-3 La spectroscopie infrarouge en mode réflectance diffuse (DRIFT)

🚦 Appareillage (figure II-29)



Figure II-29 : Accessoire de la réflectance diffuse de type **PERKIN ELMER**

🚦 Principe

L'accessoire de réflectance diffuse est utilisé pour analyser des échantillons solides, cette méthode fournit l'avantage d'être simple et rapide dans la préparation d'échantillons.

La réflectance diffuse, implique de focaliser un faisceau d'énergie infrarouge sur un échantillon en poudre, en mesurant ainsi le spectre du rayonnement dispersé (figure II-30)

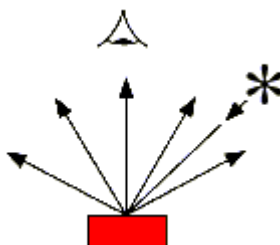


Figure II-30: Schéma représentatif de rayonnement dispersé

L'utilisation des techniques d'échantillonnage abrasives nous permet de rassembler des spectres de beaucoup d'échantillons solides.

Les échantillons qui conviennent à l'analyse par réflectance diffuse incluent des drogues, des pharmaceutiques, des produits alimentaires, des poudres de savon, le charbon, des argiles, la mousse de polymère, et des catalyseurs [85].

-Papiers et bâtonnets abrasifs

a- Papiers abrasifs

Les papiers abrasifs (figure II-31) sont utilisés pour des échantillons solides qui ne présentent pas une dureté très élevée. La qualité du spectre rassemblé d'un papier abrasif dépend du niveau du chargement de l'échantillon sur le papier. S'il y a trop d'échantillon sur le papier, les crêtes dans le spectre absorberont trop fortement.

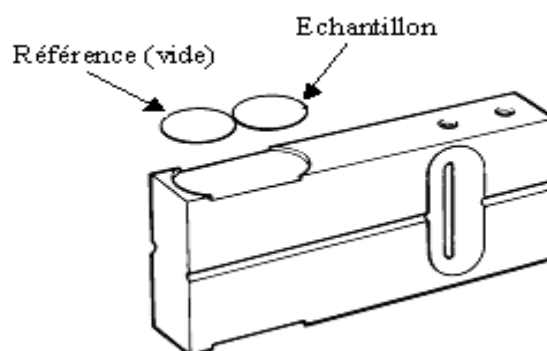


Figure II-31 : Les positions de référence et d'échantillon pour les papiers abrasifs

b- bâtonnets abrasifs

Les bâtonnets abrasifs (figure II-32) nous permettent de rassembler des échantillons solides durs. Le faisceau infrarouge est focalisé sur le centre de l'extrémité du bâtonnet abrasif. Une extrémité d'un bâtonnet abrasif est légèrement voûtée. Pour que la technique travaille correctement, l'échantillon doit être sur le secteur voûté du bâtonnet abrasif.

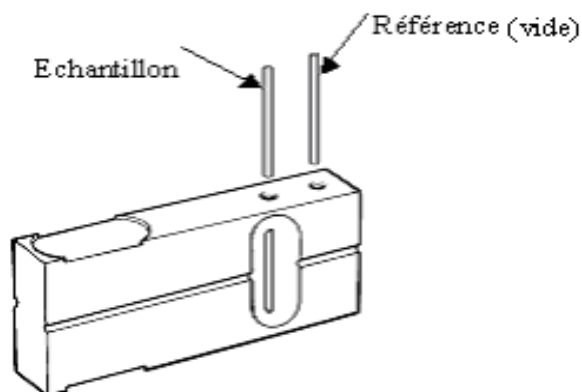


Figure II-32 : Les positions de référence et d'échantillon pour les bâtonnets abrasifs

Mode opératoire

Le manipulateur doit suivre les étapes suivantes :

- frotter les bâtonnets abrasifs sur les éprouvettes jusqu'au prélèvement de la matière de chaque échantillon,
- faire passer les bâtonnets à blanc (background),
- faire passer les échantillons prélevés dans l'instrument infrarouge à bâtonnets abrasifs pour obtenir le spectre de chaque échantillon.

II-2-6-2-4 Détermination de la viscosité

Cette manipulation est réalisée à une température de 23 °C à l'aide d'un viscosimètre type capillaire, on procède aux prélèvements des volumes égaux de chaque échantillon, depuis les solutions après dissolution sélective dans l'acide formique, puis on mesure le temps de passage entre les deux traits de jauge. A raison d'avoir des résultats plus précis, cette opération est répétée (03) fois pour chaque échantillon.

Le temps de passage nous permettra de déterminer la viscosité, on utilisant la formule suivante :

$$\nu = t_m \cdot K \quad \text{II. 7}$$

Avec :

- ν : Viscosité cinématique (CS) ;
- K : Constante du viscosimètre (K= 0,1cs/s).

Chapitre III

*Résultats préliminaires et
étude de l'effet de l'histoire
thermomécanique sur l'aptitude
à la cristallisation
des mélanges et mélanges-
composites.*

III-1 RESULTATS PRELIMINAIRES

III-1-1 Thermogrammes de fusion des polymères de base

Les Thermogrammes de fusion obtenus permettent d'observer le comportement de fusion des polymères. La largeur à mi-hauteur de pic de la fusion donne une indication sur la perfection cristalline. On définit trois domaines du pic de fusion :

- ❑ Le début de pic associe à la fusion des cristaux les plus petits et les moins parfaits.
- ❑ Le sommet du pic, correspond à la puissance maximale fournie, est associée à la fusion des lamelles cristallines les plus représentatives d'une structure et d'une morphologie donnée.
- ❑ La fin du pic de fusion correspond à la fusion des lamelles cristallines les plus épaisses et les plus stables, en particulier celles qui se sont épaissies et stabilisées lors de la montée en température.

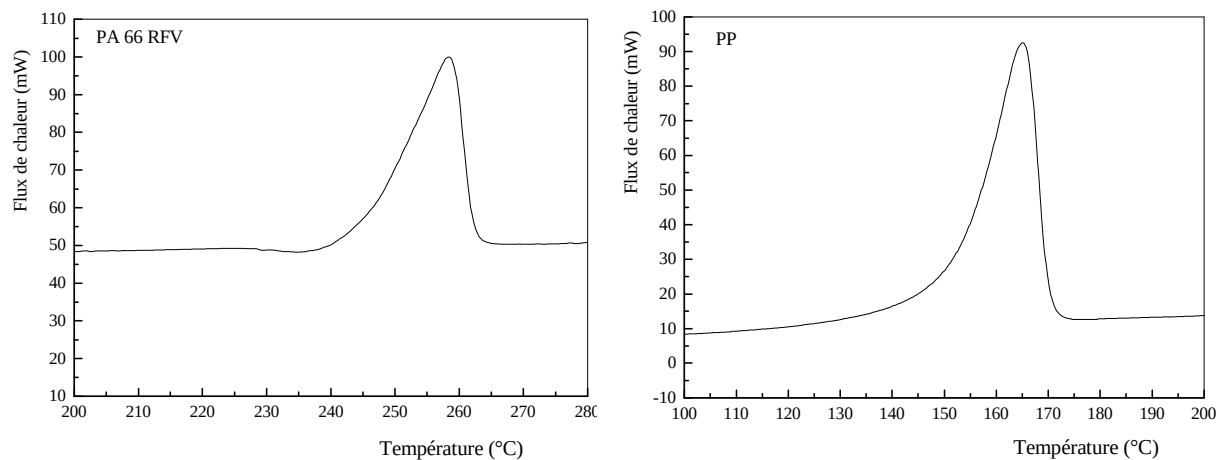


Figure III-1 : Thermogrammes de fusion du polyamide 66 RFV (gauche) et PP (droite), vitesse de chauffe égale à 20°C/min.

III-1-2 Formation d'un état de cristallisation

Précédé d'une **annulation de l'histoire thermomécanique**, 'décrite plus loin' par une première montée en température jusqu'à $T_M \gg T_f$. A cette température T_M , les seuls germes résiduels sont «hétérogènes» : résidus de catalyseurs, etc., l'écart ($T_M - T_f$) encore appelé la surfusion varie selon les polymères. Pour le polypropylène (PP), cet écart est de l'ordre de 30°C .

Suivi par refroidissement à une vitesse constante ($-20^\circ\text{C}/\text{min}$) et jusqu'à une température constante (en général 50°C). Pour définir cet état standard, le temps de séjour est fixé à 5 minutes. Au cours du refroidissement il apparaît un pic de cristallisation dont le sommet est situé à une température ; T_c .

- (A) Annulation de l'histoire thermomécanique par une fusion complète du polymère.
- (B) Cristallisation anisotherme à la température ; T_c (fonction du traitement précédent).

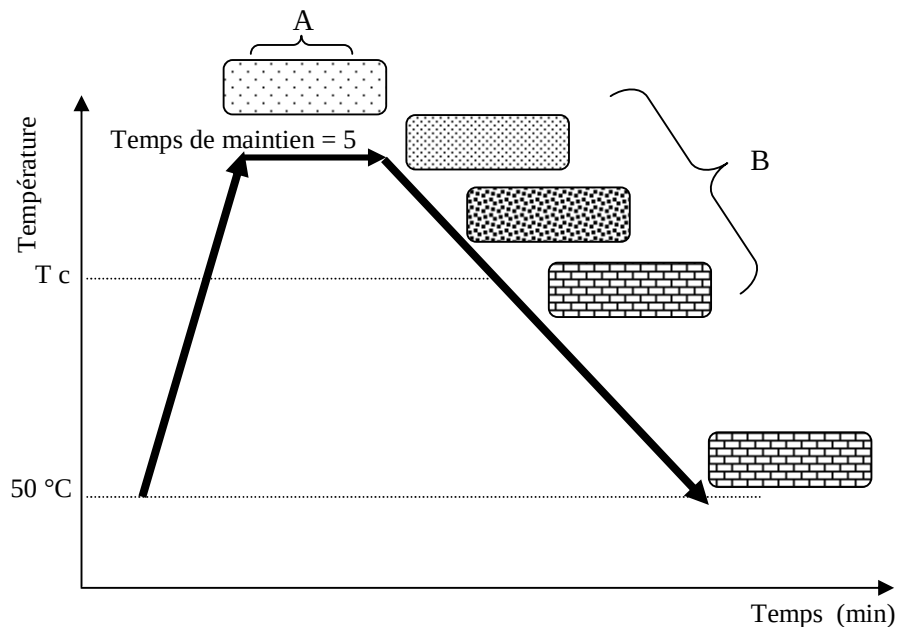


Figure III-2: Représentation schématique du cycle thermique utilisé en DSC, pour l'étude de l'aptitude à la cristallisation des polymères

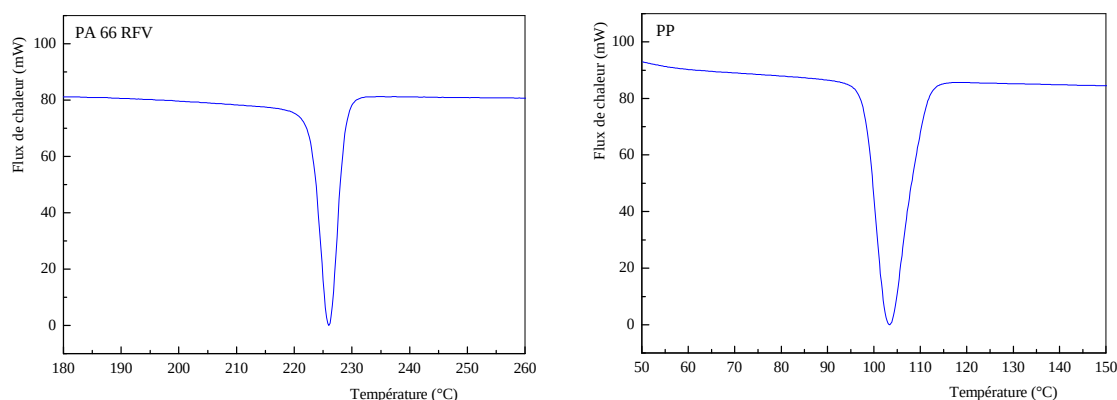


Figure III-3 : Exothermes de cristallisation du polyamide 66 RFV (à gauche) et PP (à droite), vitesse de refroidissement égale à $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pour la suite de cette étude, notre analyse portera sur les températures correspondant au sommet des différents pics de cristallisation observés sur les exothermes. Il s'agit d'une définition arbitraire de la température de cristallisation, mais d'emploi commode est assez communément admise [17, 86-87].

La largeur à mi-auteur du pic de cristallisation dépend de la vitesse de refroidissement, et aussi de la vitesse de cristallisation. Plus celles-ci sont rapides, plus le pic est élargit (figure III-4).

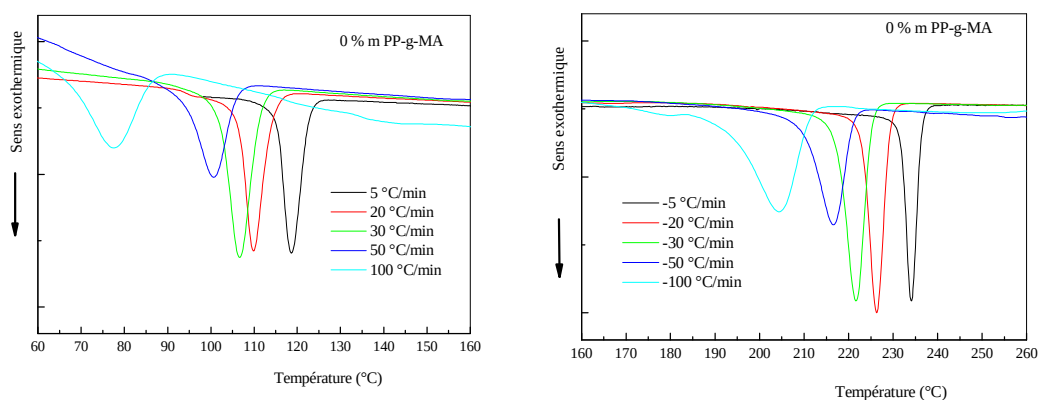


Figure III-4: Exothermes de cristallisation des parties PP et PA 66 RFV dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) à différentes vitesses de refroidissement.

Il est à noter que dès les essais préliminaires, la présence du compatibilisant semble influencer différemment la température de cristallisation des deux parties dans le mélange composite, voir figure III-5. Pour une vitesse de refroidissement de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la présence du PP-g-MAH fait augmenter la température de cristallisation du PP. Cependant le

compatibilisant semble n'avoir aucun effet sur la cristallisation de la partie majoritaire. Le rôle joué par le compatibilisant sera bis détaillé, dans le présent chapitre et dans le chapitre IV.

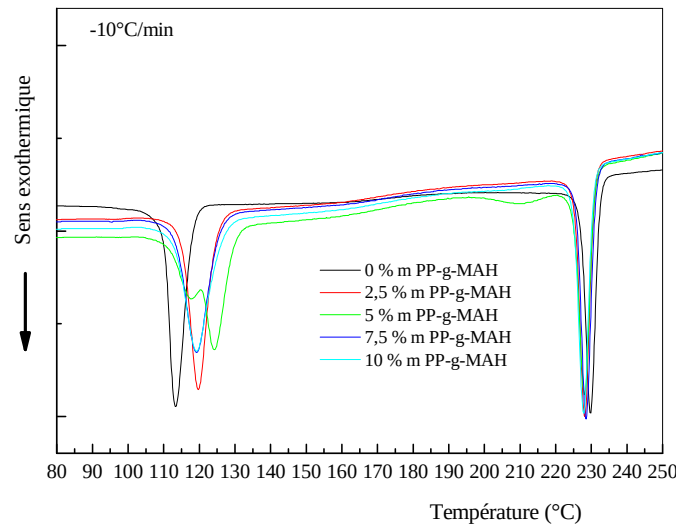


Figure III-5 : Les thermogrammes de la cristallisation en fonction des différents taux de PP-g-MAH, pour une vitesse de refroidissement de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Un tableau récapitulatif des résultats est présenté ci-après :

Tableau III-1 : les résultats expérimentaux

	Vitesses de chauffe /refroidissement	Tf (°C)	Tc (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_f^0 (J/g)	ΔH_c (J/g)	Xc (%)
Polypropylène	20 °C/min	164,91 ± 0,5	103,33 ± 0,5	-94,65 ± 2 %	207,1	103,66 ± 2 %	64.53
Polyamide 66	20°C/min	258,16 ± 0,5	225,07 ± 0,5	-44,2 ± 2 %	255,8	66,55 ± 2 %	26.01
Polyamide 66 RFV	20 °C/min	258,16 ± 0,5	226,14 ± 0,5	-44,2 ± 2 %	255,8	66,55 ± 2 %	26.01

Avec : ΔH_f , l'enthalpie de fusion de l'échantillon et ΔH_f^0 , l'enthalpie de fusion du PP 100% cristallin égale à 207,1 J/g selon [88], l'enthalpie de fusion du PA66 100% cristallin égale à 255,8 J/g [88].

III-1-3 influence du compatibilisant sur la fusion des mélanges-composites

Afin d'étudier l'effet du taux de compatibilisant sur la fusion des mélanges-composites, ces derniers sont chauffés à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de la température de 50°C jusqu'à la température de 290°C , sous atmosphère inerte (N_2). Les endothermes de fusion obtenus sont présentés dans la figure III-6.

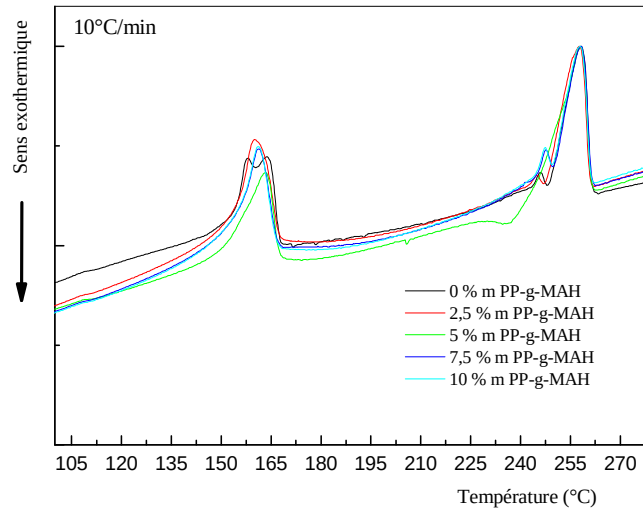


Figure III-6: Endothermes de fusion des mélanges-composites à différents taux de PP-g-MAH, pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Les résultats numériques obtenus par l'analyse des thermogrammes de la figure III-6 sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : résultats expérimentaux pour la vitesse de chauffe de 10°C/min

	Partie polypropylène			Partie polyamide 66 RFV		
	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
0 % m PP-g-MAH	160,88 ± 0,5	74,02 ± 0,5	35,74	260,95 ± 0,5	44,76 ± 0,5	17,50
2,5 % m PP-g-MAH	162,88 ± 0,5	63,80 ± 0,5	30,80	260,41 ± 0,5	32,23 ± 0,5	12,59
5 % m PP-g-MAH	165,95 ± 0,5	54,75 ± 0,5	26,43	260,82 ± 0,5	31,82 ± 0,5	12,43
7,5 % m PP-g-MAH	164,04 ± 0,5	53,01 ± 0,5	25,59	260,91 ± 0,5	32,49 ± 0,5	12,70
10 % m PP-g-MAH	163,96 ± 0,5	52,87 ± 0,5	25,52	260,59 ± 0,5	33,59 ± 0,5	13,13

Les tracés de l'évolution de l'enthalpie de fusion des mélanges-composites sont donnés dans la figure III-7.

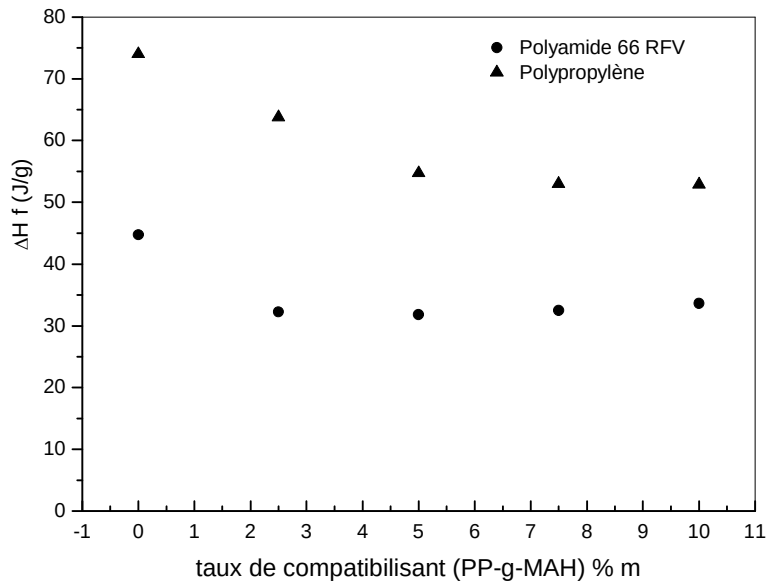


Figure III-7: Evolution des enthalpies de fusion du PP et PA 66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux de PP-g-MAH et pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Discussions

On assiste à une diminution de l'enthalpie de fusion des deux composants (polypropylène et polyamide 66 RFV) au sein du mélange composite et en fonction de l'augmentation de la teneur du compatibilisant. Ceci est dû d'une part aux interactions types physiques générées par la présence du PP-g-MAH, et d'autre part aux réactions chimiques de formations des copolymères PP-g-PA 66. Ces interactions font que le taux de cristallinité diminue suite à une certaine restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires. La diminution du taux de cristallinité fait diminuer l'enthalpie de fusion. Les mêmes observations sont rapportées par X. ZHANG et al. [58]

III-2 ETUDE DE L'EFFET DE L'HISTOIRE THERMOMECHANIQUE SUR L'APPTITUDE A CRISTALLISATION ANISOTHERME DES MELANGES et MELANGES-COMPOSITES

III-2-1 PREAMBULE

Il est connu que la cristallisation des polymères est principalement contrôlée par deux mécanismes; une germination suivie d'une croissance. A priori la vitesse de cristallisation est fortement dépendante de la température de cristallisation (T_c), mais il se trouve que cette dernière n'est guère le seul facteur influençant la cristallisation. En effet il est devenu certain qu'une organisation des chaînes macromoléculaires, préalablement formées, peuvent subsister à l'état fondu, si la température et /ou le temps de maintien sont insuffisante (c.-à-d., fusion partielle).

Encore au cours du refroidissement, des résidus cristallins peuvent agir comme des germes actifs de nucléation. [25, 37, 71] Ce phénomène est désigné sous le nom "autogermes". Cette organisation des chaînes, "mémoire cristalline" peut influencer non seulement la cinétique et la morphologie globale de cristallisation en régime isotherme et anisotherme mais également la microstructure résultante.

Lors de la mise en œuvre des polymères, l'échantillon polymérique est non seulement soumis aux traitements thermiques, mais également aux traitements mécaniques. Une telle déformation mécanique peut mener à une orientation des chaînes macromoléculaires, qui augmentent également le taux de germination. Cet effet désigné sous le nom de "mémoire d'orientation" peut affecter aussi la cristallisation lors du refroidissement depuis l'état fondu, cette mémoire vient alors s'ajouter à la mémoire de cristallisation sus citée, et l'ensemble peut être désigné sous le terme général mémoire " **thermomécanique**".

Pour éliminer les deux genres d'effets de mémoire il est nécessaire de maintenir le polymère fondu à une température suffisamment élevée (température de maintien), de telle température est habituellement supérieure à la température de fusion, pendant une certaine période (temps de maintien), afin de supprimer toutes traces des structures cristallines et ou une orientation éventuelle.

Les paramètres temps-température sont interdépendant, et variant en sens inverse. Ainsi, plus la température de maintien à l'état fondu est élevée, plus le temps nécessaire à la

destruction de l'histoire thermomécanique est court. En revanche, une température de maintien faiblement au-dessus du point de fusion requerra un temps beaucoup plus long. Il est possible de traduire cette dépendance temps-température en fixant l'un des deux paramètres, et en mesurant la température de cristallisation à vitesse donnée, en fonction de l'autre paramètre.

Dans certains cas, nous souhaitons employer ces effets de mémoire pour contrôler le taux de cristallisation ou la morphologie globale du polymère à cristalliser. Ainsi, nous devons comprendre le caractère de ces effets en détail, en raison de leur influence importante sur le comportement lors de la cristallisation des polymères. [25]

L'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des mélanges et des mélanges-composites, dans des conditions anisotherme, a été entrepris par le biais de la calorimétrie différentielle à balayage sur une DSC-7 Perkin-Elmer, sous courant d'azote (N_2) sec afin d'éviter une éventuelle oxydation.

III-2-2 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Cette partie d'expérimentation a pour but d'évaluer la température et le temps de maintien idéaux afin de s'affranchir de l'influence de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation des systèmes polymériques considérés, en particulier, l'influence des reliquats (auto germes) de l'organisation cristalline préalable sur la cristallisation.

L'étape de germination est très importante puisqu'elle est l'étape indispensable pour que se développe la cristallisation depuis l'état fondu. Pour comparer les cinétiques de cristallisation, il est donc indispensable de bien connaître l'état initial du polymère fondu, notamment la présence éventuelle de germes préexistants (germes hétérogènes, fragments de cristallites non détruits...).

Pour s'assurer de la constance du produit de départ, une méthode simple consiste à se placer dans des conditions de maintien à l'état fondu telles que tous les germes de cristallisation préexistants soient détruits ou que leur nombre soit constant.

On dit que l'on élimine l' " **HISTOIRE THERMOMECHANIQUE** " du matériau. Pour ceci, deux paramètres sont primordiaux.

- La température de maintien à l'état fondu (T_M)
- Le temps de maintien du produit fondu à cette température (t_M)

III-2-3 Effet du temps de maintien sur l'aptitude à la cristallisation anisotherme des systèmes polymériques considérés

Dans le cas de la présente étude, on choisit de maintenir le paramètre temps à **5 minutes**. En effet selon des travaux effectués [89-91], le temps de maintien à des températures de maintien hautes et dans des limites raisonnables (un exemple est porté sur la figure III-8), aurait un effet négligeable sur la température de cristallisation du produit fondu.

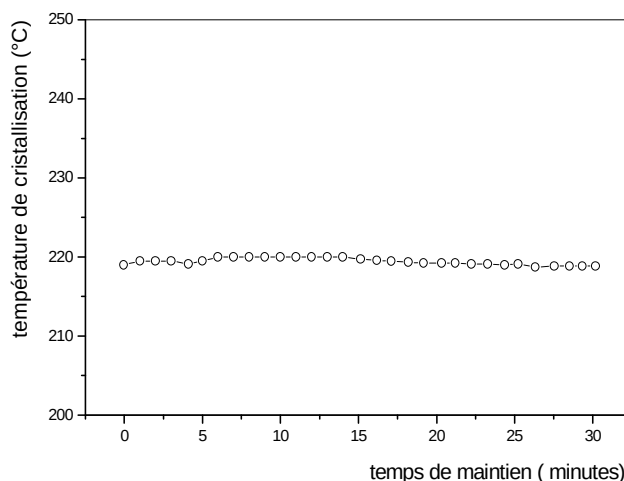


Figure III-8: Evolution de la température de cristallisation en fonction du temps de traitement à 290°C. « Cristallisation du polyamide 66 ». [7]

III-2-4 EFFET DE LA TEMPERATURE DE MAINTIEN SUR L'APTITUDE A LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DE SYSTEMES POLYMERIQUES CONSIDERES

A cause de la préexistence à l'état fondu des sites potentiels de nucléation caractéristiques de l'organisation préalable des chaînes à l'état cristallin, le polymère est susceptible de conserver la mémoire de son **histoire thermomécanique**, et d'autre par certains polymères polaires (cas du polyamide 66) présentent une structure désordonnée à l'état fondu. Cette structure est stabilisée par les liaisons hydrogène. Des zones d'orientation localisées vont se former (soit à cause du cisaillement, soit à cause du désenchevêtrement et être stabilisées par de nouvelles liaisons hydrogène qui ne seront pas détruites à l'état fondu (même au-dessus de la température de fusion).

Le but de cette partie donc, et de révéler l'influence de l'histoire thermomécanique sur un paramètre jugé très important, à savoir la température de cristallisation T_c , qui est un facteur déterminant de la cristallisation du polymère. Pour cela il semble intéressant d'analyser l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la température de maintien à l'état fondu, pour une durée de maintien égale à 5 minutes.

III-2-4-1 Cycle thermique

Par l'utilisation de la DSC (chapitre II), les échantillons ont subi une montée en température à grande vitesse depuis l'ambiante jusqu'aux différentes températures de maintien à l'état fondu, T_M , comprises entre 270 et 340 °C pour tous les systèmes polymériques. Sauf pour le PP entre 170 et 340 °C.

L'échantillon de polymère est ensuite maintenu 5 minutes à la température T_M puis refroidi à la vitesse de -20 °C/min, refroidissement au cours duquel l'exotherme de cristallisation est enregistré, le cycle thermique employé est présenté dans la figure III-9.

(NB : la masse d'échantillon est de $8 \pm 0,02$ mg est maintenue constante pour toute l'expérimentation).

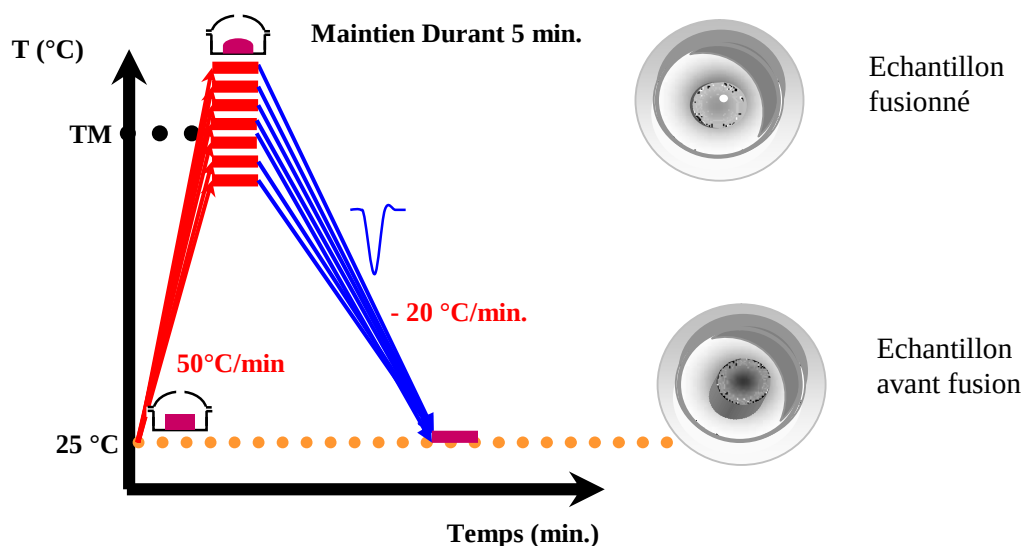


Figure III-9 : Traitement thermique pour l'étude de l'influence de l'histoire thermomécanique du fondu sur la cristallisation des systèmes polymériques.

(Cas du polypropylène, polyamide 66, polyamide 66 RFV, mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66) et mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV))

III-2-4-2 Intervalle de température de maintien pour chaque constituant

➤ Polypropylène (PP)

- Température de fusion (T_f) du polypropylène est de $164,91\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$.
- Température de maintien (T_M) s'étend de 170 °C à 340 °C avec un pas de 10 °C .

Les échantillons du polypropylène ont subi le cycle thermique précédent (figure III-9) dont les tracés ; $T_c = f(T_M)$ sont reportés dans la figure III-12.

➤ Polyamide 66 et son composite (PA 66, PA 66 RFV)

- Température de fusion (T_f) du polyamide est de $260\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$.
- Température de maintien (T_M) s'étend de 270 °C à 340 °C avec un pas de 10 °C .

Comme précédemment le polyamide 66 et son composite PA 66 RFV, sont soumises au même cycle thermique (figure III-9) et les tracés $T_c = f(T_M)$ sont reportés dans la figure III-13 et III-14.

➤ Mélanges (PP/ PP-g-MAH / PA 66) et mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/ PA 66 RFV)

- Température de maintien (T_M) s'étend de 270 °C à 340 °C avec un pas de 10 °C .

Idem pour le cycle thermique (figure III-2), les résultats sont montrés sur les figures V-7 et V-8. Les thermogrammes obtenus par le cycle thermique (figure III-9) sont montrés ci-dessous par les figures III-10 et III-11.

III-2-5 Résultats et discussion

Des exemples de thermogrammes obtenus par le cycle thermique (figure III-9) sont montrés ci-dessous :

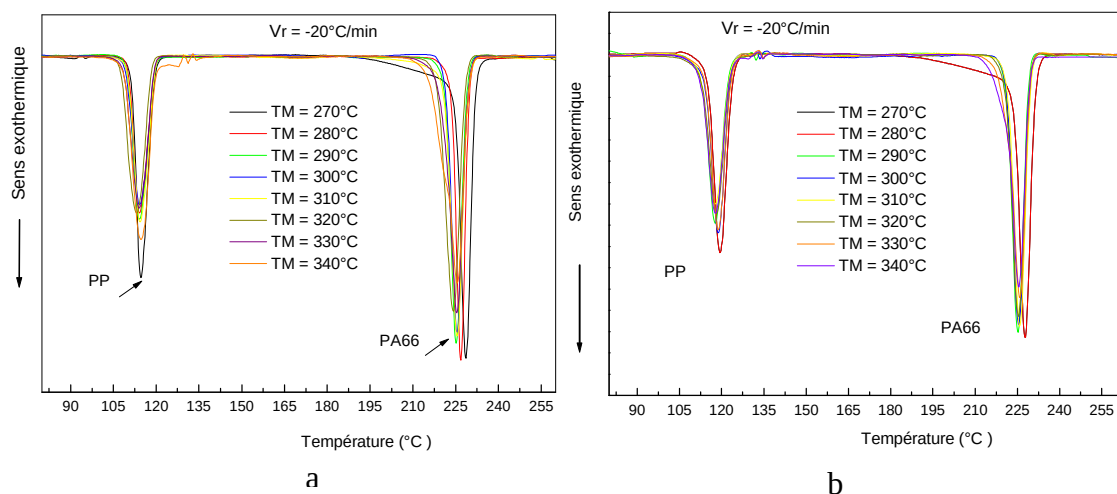


Figure III-10 : Les thermogrammes de la cristallisation des mélanges ; (F1)-a (0 % m PP-g-MAH) et (F2)-b (2,5 % m PP-g-MAH), pour différentes températures de maintien.

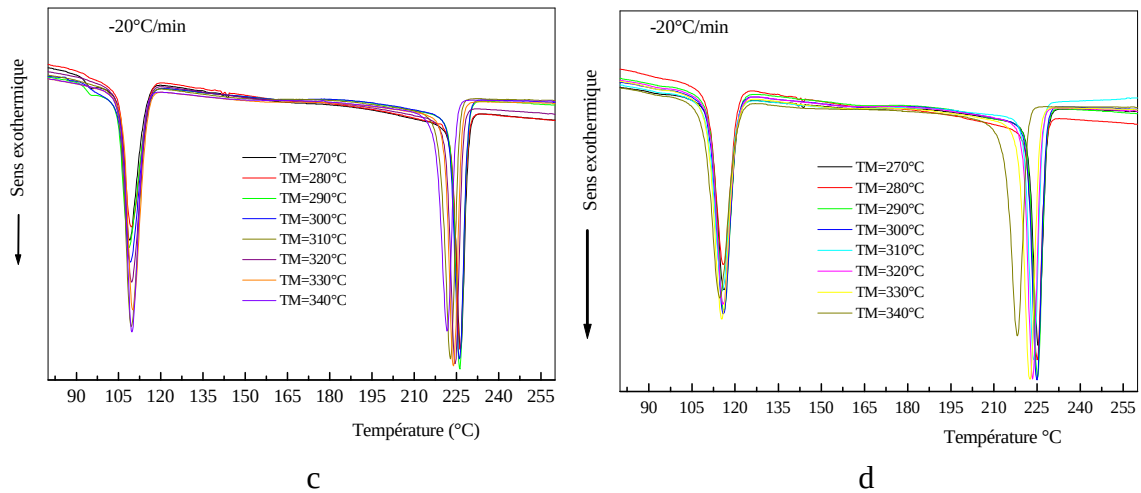


Figure III-11 : Les thermogrammes de la cristallisation des mélanges ; GF1-c (0 % m PP-g-MAH) et GF2-d (2,5 % m PP-g-MAH), pour différentes températures de maintien.

Pour la détermination de la (T_M) optimale, on doit tracer l'évolution de (T_C) en fonction de (T_M).

III-2-5-1 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu du polypropylène

L'évolution de la température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation, en fonction de la température de maintien à l'état fondu pour un temps de maintien de 5 minutes est donnée sur la figure III-12.

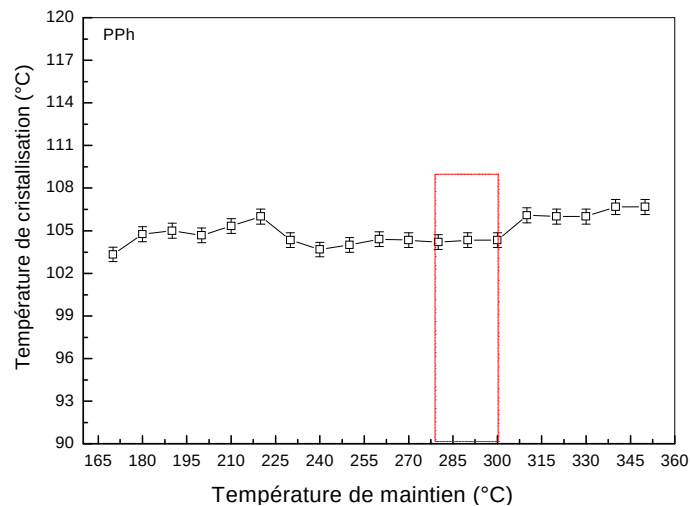


Figure III-12 : Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polypropylène depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes.

On distingue trois domaines de températures pour le polypropylène :

- Pour des températures de maintien à l'état fondu (T_M) variant de 170°C à 220°C, la température de cristallisation augmente légèrement (2°C). Cette augmentation peut être attribuée à l'existence toujours des autogermes (ce qui favorise plus au moins la cristallisation).
- La réduction lente du nombre d'auto germes pour un maintien à l'état fondu entre 220°C et 240 °C, retarde la cristallisation (T_c diminuée).
- Pour des températures de maintien à l'état fondu comprises entre 300 °C et 340 °C, la température du pic de cristallisation anisotherme augmente avec un écart de 2 à 3 °C. ce qui augmente l'aptitude à cristalliser du polymère. Certains auteurs [8, 92-95] prévoient dans cet intervalle de température une dégradation thermique de polypropylène qui pourrait procéder d'un phénomène de scission des chaînes.

Dans le domaine intermédiaire de température, soit entre 240°C et 300°C, la température du maximum du pic de cristallisation anisotherme semble être constante.

III-2-5-2 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu du polyamide 66 vierge

La figure III-13 présente l'évolution de la température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation, en fonction de la température de maintien à l'état fondu pour un temps de maintien de 5 minutes.

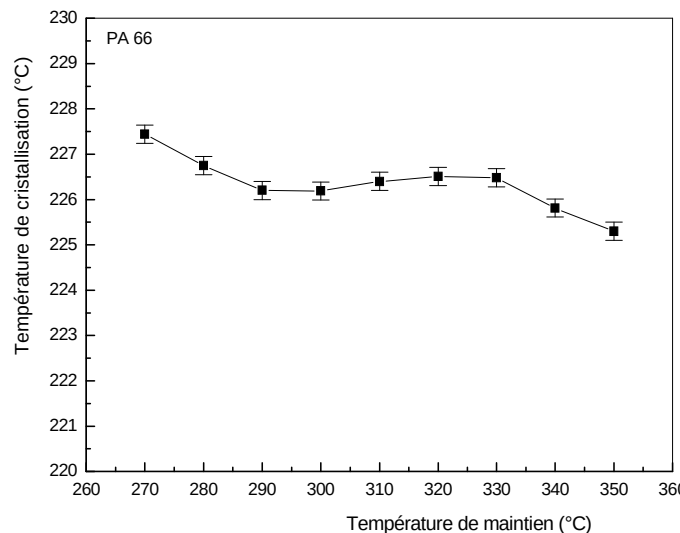


Figure III-13: Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polyamide 66 depuis l'état fondu, maintenu pendant 5 minutes

Aux incertitudes de mesure près, il semble que la température de cristallisation reste constante (sinon elle diminue très légèrement).

Ce résultat peut être interprété de la façon suivante :

- Pour des températures de maintien à l'état fondu (T_M) variant de 270 °C à 290 °C, la température du pic de cristallisation (T_c) diminue avec la température de maintien à l'état fondu. Cette diminution peut être attribuée à la réduction du nombre d'auto germes (ce qui rend la cristallisation de plus en plus difficile) en accord avec les observations de ; E. DEVAUX [8], J. VENDRAMINI [9] et C. BAS et al. [17]
- Pour des températures de maintien à l'état fondu comprises entre 330 °C et 340 °C, la température du pic de cristallisation anisotherme décroît avec la température de maintien à l'état fondu. Cette diminution de la température de cristallisation, en fonction des températures de maintien à l'état fondu indique la dégradation thermique du PA 66. En effet, selon certains auteurs [8, 92, 94], la dégradation thermique du PA 66 pourrait procéder d'un phénomène de scission et la recombinaison de chaînes macromoléculaires conduisant soit à un allongement soit à une réticulation des chaînes.
- Dans le domaine intermédiaire de température, soit entre 290 °C et 330 °C, la température du maximum du pic de cristallisation anisotherme semble être constante. Deux phénomènes peuvent expliquer cette invariance de la température de cristallisation avec la température de maintien à l'état fondu :
 - Soit le nombre de reliquats de l'organisation cristalline précédente reste constant et, dans ce cas, la température d'équilibre thermodynamique du PA66 serait située dans cet intervalle de température.
 - Soit les deux phénomènes précédemment évoqués, c'est à dire dégradation et diminution du nombre d'auto germes se produisent simultanément, même observations, évoquées par J. VENDRAMINI [9] et C. BAS. [17]

III-2-5-3 Aptitude à la cristallisation du polyamide renforcé de fibres de verre (30% en masse)

La figure III-14, présente l'évolution de la température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation, en fonction de la température de maintien à l'état fondu pour un temps de maintien de 5 minutes.

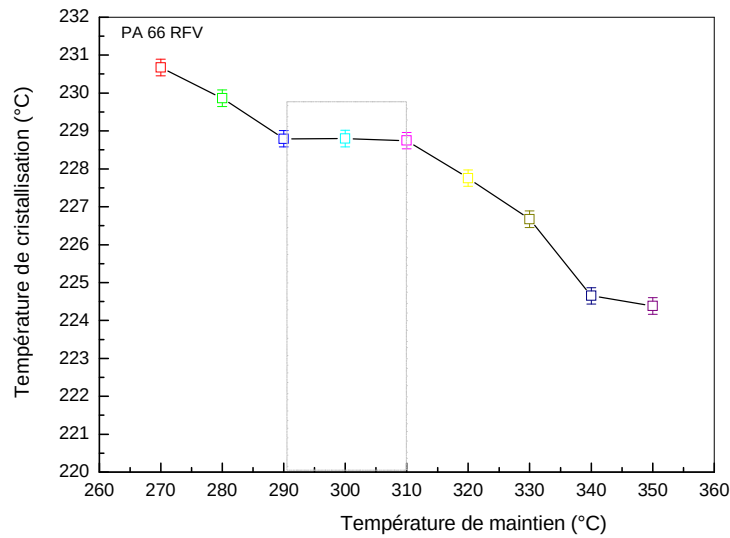


Figure III-14 : Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation du polyamide 66 RFV depuis l'état fondu, maintenu pendant 5 minutes

De même, on peut distinguer trois domaines de température pour le polyamide 66 RFV.

- Pour des températures de maintien à l'état fondu (T_M) variant de 270 °C à 290 °C, la température du pic de cristallisation (T_c) diminue avec la température de maintien à l'état fondu, attribuée à la réduction du nombre d'auto-germes. [8, 94-95]
- Pour des températures de maintien à l'état fondu comprises entre 310 °C et 350 °C, la température du pic de cristallisation anisotherme décroît rapidement avec la température de maintien à l'état fondu, due aux phénomènes de dégradation. [92-94]
- Dans le domaine intermédiaire de température, soit entre 290 °C et 310 °C, la température du maximum du pic de cristallisation anisotherme semble être constante.

De même que précédemment, deux phénomènes peuvent expliquer cette invariance de la température de cristallisation avec la température de maintien à l'état fondu, la phase cristalline reste constante et/ou une compétition entre les deux phénomènes de dégradation et diminution d'autogermes. [9, 17]

III-2-5-4 Effet de la présence des fibres de verre

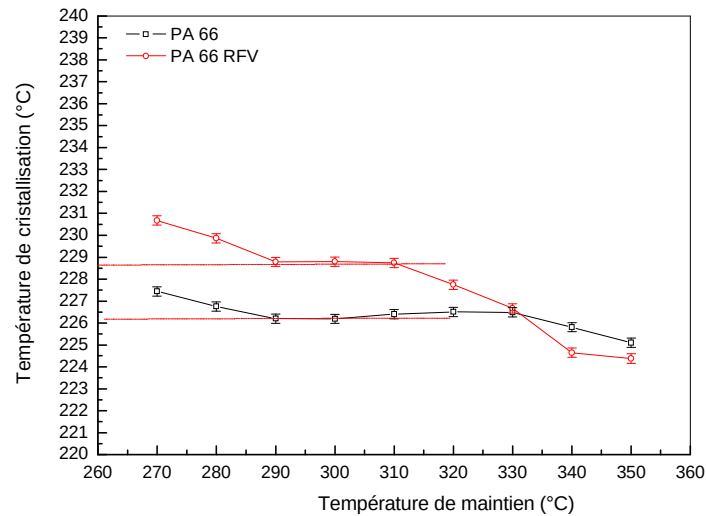


Figure III-15 : Influence de la présence des fibres de verre sur l'aptitude à la cristallisation du PA 66

De la figure III-15, il ressort que les fibres de verre exercent un effet nucléant sur la cristallisation du PA 66 RFV. [96, 98] En effet on assiste à une élévation de la température de cristallisation (T_c) de 3 °C, et ce jusqu'à une température de maintien de 310°C et puis la situation s'inverse dans le domaine de la dégradation. L'hétérogénéité du milieu par la présence des fibres de verre contribue à la dégradation du composite. De telles constatations ont été évoquées dans la littérature. [8-9, 21, 43, 96-100]

III-2-5-5 Aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA66)

III-2-5-5-1 Comportement de la partie polypropylène

La figure III-16, montre l'évolution de la température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation, en fonction de la température de maintien à l'état fondu pour un temps de maintien de 5 minutes, pour la composante polypropylène dans les mélanges et en fonction du taux de l'agent de compatibilisation à base du polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH).

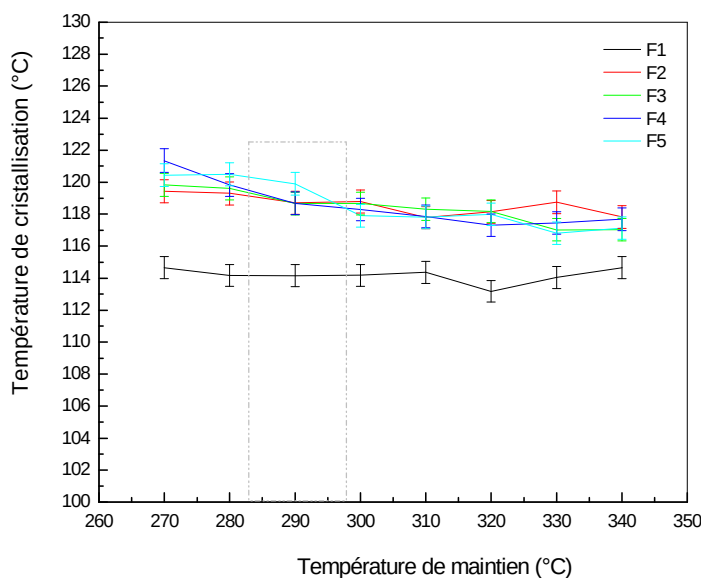


Figure III-16: Evolution de la température de cristallisation (T_c) en fonction de la température de maintien pour la composante PP.

D'après la figure III-16, on peut se prononcer sur le taux seuil du compatibilisant, on constate qu'à partir de 2,5 % les courbes se superposent.

On constate que :

Les températures de cristallisations du PP dans les mélanges sont plus élevées, elles s'élèvent de 103 °C pour le polypropylène pur à 114 °C pour les mélanges non compatibilisés et encore jusqu'à 120°C, pour les mélanges compatibilisés.

Pour l'intervalle de température considéré $270^{\circ}\text{C} < T_M < 340^{\circ}\text{C}$, la variation de la température de cristallisation avec la température de maintien du polypropylène dans les mélanges est analogue à celle du polypropylène pur.

Pour un taux d'agent comptabilisant nul, on constate que la température de cristallisation du PP dans les mélanges est supérieure à celle du PP pur (toutes choses égales par ailleurs), cet effet pourrait être dû au rôle nucléant joué par le polyamide 66 de plus, à taux d'agent compatibilisant croissant, on note une augmentation de T_c avec T_M .

III-2-5-5-2 Comportement de la partie polyamide (PA 66)

Pour le composant majoritaire polyamide 66 (figure III-17), ni la dispersion du polypropylène ni la présence de l'agent compatibilisant semble avoir un effet sur l'aptitude à la cristallisation dans les limites considérées (270 à 340 °C) du polyamide 66.

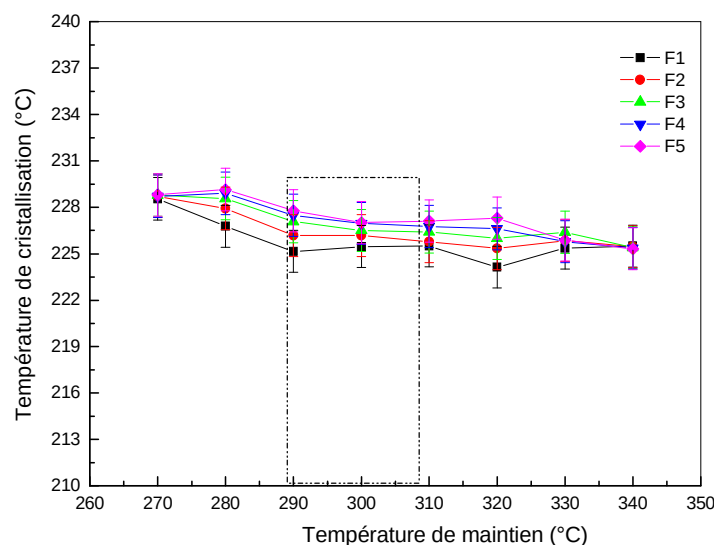


Figure III-17 : Evolution de la température de cristallisation (T_c) en fonction de la température de maintien pour la composante PA66.

Dans cet intervalle de température (270 à 340 °C), la présence du compatibilisant n'a aucun effet sur le processus de cristallisation de la matrice (PA66), puisque la matrice PA66 cristallise à des températures élevées ($>175^{\circ}\text{C}$), qui d'ailleurs celui de la surfusion du polypropylène ($T_f = 165^{\circ}\text{C}$). Dans cet intervalle l'agent compatibilisant à base du polypropylène est à l'état de fusion qui ne favorise pas les sites de nucléation.

En revanche la présence du PP-g-MAH a un effet considérable sur la cristallisation de la dispersion (PP). On constate une élévation de la température de cristallisation de 114°C pour les mélanges non compatibilisés (0 % PP-g-MAH) à 120°C pour 10 % de PP-g-MAH, ceci est dû à priori à l'effet nucléant joué par le compatibilisant, ou encore par les greffons résultant de la formation de copolymère à l'interface de PA66 et PP liant les phases du système. Un exemple de thermogrammes obtenus est présenté dans la figure III-18, pour les thermogrammes des autres températures de maintien, voir [annexe III.1](#). Selon les résultats obtenus, on constate qu'à partir de 2,5 % les courbes se superposent (figure III-16), donc on peut dire que le taux seuil de 2,5 % en masse du compatibilisant (PP-g-MAH), suffit d'élever la température de cristallisation.

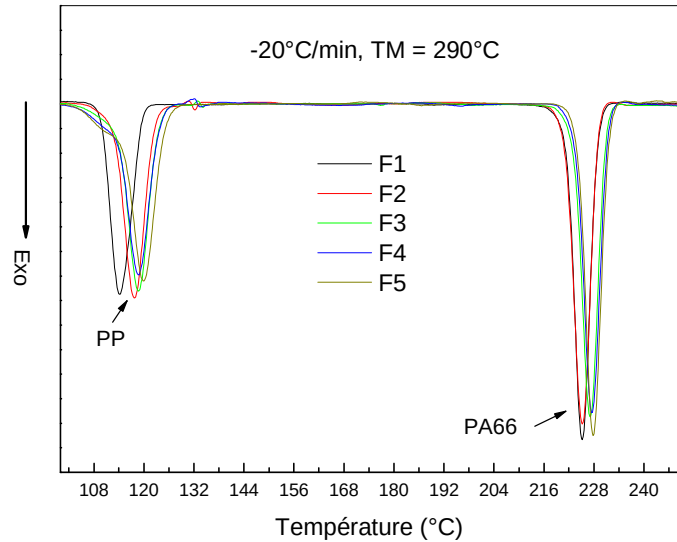


Figure III-18 : Thermogrammes de l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des mélanges de polymères.

III-2-5-6 Aptitude a la cristallisation des mélanges-composites PP/PP-g-MAH/PA66

RFV

III-2-5-6-1 Comportement de la partie polypropylène (PP)

La figure III-19, montre l'évolution de la température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation, en fonction de la température de maintien à l'état fondu pour un temps de maintien de 5 minutes, pour la composante polypropylène dans les mélanges-composites et en fonction du taux d'agent de compatibilisation à base du polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH).

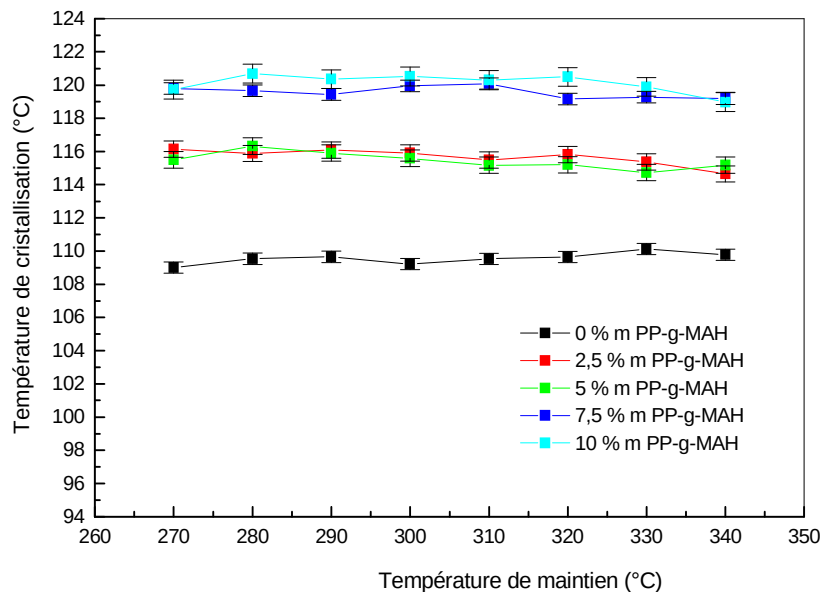


Figure III-19 : Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation de la partie polypropylène dans les mélanges-composites pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes.

On constate que :

Les températures de cristallisations du PP dans les mélanges sont plus élevées, elles s'élèvent de 105 °C pour le polypropylène pur à 109 °C pour les mélanges non compatibilisés et encore jusqu'à 120°C, pour les hauts taux en PP-g-MAH. Pour l'intervalle de température considéré $270^{\circ}\text{C} < T_M < 300^{\circ}\text{C}$, la variation de la température de cristallisation avec la température de maintien du polypropylène dans les mélanges-composites est analogue à celle du polypropylène pur. Pour un taux d'agent comptabilisant nul, on constate que la température de cristallisation du PP dans les mélanges-composites est supérieure à celle du PP pur (toutes choses égales par ailleurs) cet effet pourrait être dû au rôle nucléant joué par le polyamide 66 de plus, à la présence de l'agent compatibilisant, on note cette augmentation de T_c avec T_M . De telles constatations ont été déjà rapportées par la littérature. [8, 13]

Compte tenu de l'allure des exothermes de cristallisation qui révèle l'existence d'un épaulement (figure III-21), il est possible que la cristallisation des greffons de polypropylène en anhydride maléique puisse favoriser la cristallisation de la matrice environnante (polypropylène) en jouant en quelque sorte le rôle de germes, de telles constatations sont déjà évoquées par Y. SEO et al. [25]

III-2-5-6-2 Comportement du polyamide (PA 66 RFVC 30 % masse)

Pour la composante majoritaire polyamide 66 renforcé de fibres de verre (figure III-20), ni la dispersion du polypropylène ni la présence de l'agent compatibilisant semble avoir un effet sur l'aptitude à la cristallisation dans les limites considérées (270 à 300 °C) du polyamide 66 renforcé.

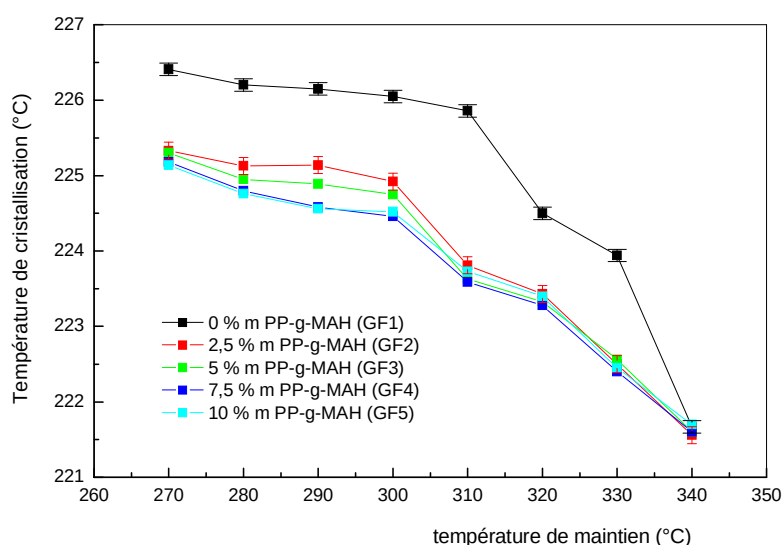


Figure III-20: Influence de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation de la partie PA 66 renforcé dans les mélanges-composites, pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) depuis l'état fondu maintenu pendant 5 minutes.

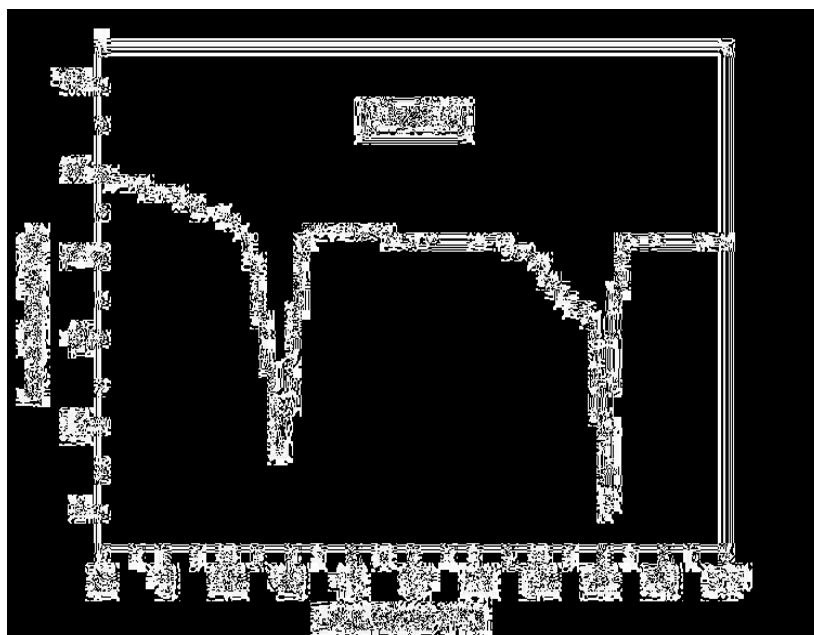


Figure III-21 : Thermogramme de cristallisation du mélange-composite PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV pour un taux de compatibilisant 10%

III-2-6 CONCLUSION PARTIELLE

Les résultats constatés dans cette partie expérimentale nous révèlent deux phénomènes susceptibles d'être provoquer lors du maniement de notre polymère, c'est-à-dire l'aptitude à la cristallisation depuis l'état fondu.

Le premier phénomène pourrait se manifester en travaillant à basse température de maintien (inférieure à 280 °C), il s'agit de l'auto-germination qui influe directement sur la cristallisation du polymère, cependant, l'autre phénomène pourra surgir en travaillant à haute température de maintien (supérieure à 300 °C), il s'agit de la dégradation thermique du polymère majoritaire PA 66.

Ainsi on se trouve coincer d'admettre un compromis qui y a pour but la réduction du phénomène de l'auto-germination et la limitation du processus de dégradation des matériaux considérés.

Compte tenue des résultats obtenus et des données de la littérature [101], nous concluons sur les conditions optimales de maintien à l'état fondu pour l'ensemble des systèmes polymériques considérés ; c'est-à-dire une température de maintien de **290 °C** pendant **5 minutes**, conditions résultant d'un bon compromis entre la réduction du phénomène d'auto-germination et la limitation de dégradation du PA 66, cette température est située dans

l'intervalle où la température de cristallisation T_c reste sensiblement constante avec l'évolution de la température de maintien T_M . Ce choix de la température est tout à fait justifié, car pour s'affranchir de l'effet de l'histoire thermomécanique il faut se placer au dessus du point de fusion du composé majoritaire (PA 66). Ce dernier aurait une température de fusion de 260 °C. Et ceci pour pouvoir étudier la cristallisation de façon comparative pour tous les échantillons. En outre, il judicieusement rapporté dans la littérature qu'une surfusion de 30 °C aurait suffi à l'autodestruction de tous genre de germes. Le PA 66 thermiquement stabilisé a une température d'équilibre thermodynamique, $T^\circ_f = 280$ °C [101], donc du point de vue risque de dégradation est tout à fait écarté. Le polypropylène ayant une température d'équilibre thermodynamique de 204 °C [102] est thermiquement stabilisé par le rajout de l'Irganox 1010 et peut aller jusqu'à une température de 300 °C [103] dans des limites raisonnables de prolongement à l'état fondu.

Chapitre IV

*Etude de la cristallisation
anisotherme : diagrammes
Taux de transformation en
Refroidissement Continu
(T.R.C).*

ETUDE DE LA CRISTALLISATION EN CONDITIONS ANISOTHERME DES MELANGES (PP/PP-g-MAH/PA 66)

Les diagrammes Taux de transformation de la cristallinité en Refroidissement Continu (T.R.C) – Méthodologie d'obtention par DSC

IV-1 Préambule

Dans les procédés conventionnels de mise en œuvre des polymères thermoplastiques (ex. moulage par injection), ces derniers subissent un refroidissement rapide ou lent sous pression (même à la pression atmosphérique) jusqu'à la température ambiante. La matrice polymérique cristallise alors en conditions anisothermes, ceci nous permet de dire que la cristallisation anisotherme présente plus d'intérêt pratique que la cristallisation isotherme.

L'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation globale des polymères, et par l'avènement de nouvelles approches issues de la métallurgie moderne peut être déterminée. Ce sont les diagrammes taux de transformation-temps-température (**T.T.T**) en conditions isothermes et les diagrammes taux de transformation en refroidissement continu (**T.R.C**) en conditions anisothermes. Ainsi il se trouve que les diagrammes Taux de transformation en Refroidissement Continu (T.R.C) sont mieux adaptés pour rendre compte des conditions réelles de mise en œuvre. [9, 17,18, 71]

On se propose de préciser l'influence de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de cristallisation des systèmes polymériques considérés, et en outre, déceler le taux optimal du compatibilisant pour un meilleur temps à une température de cristallisation (T_c) adéquate, qui permet d'atteindre le maximum de transformation de la cristallinité.

IV-2 Cycle thermique

Après avoir maintenu les différents échantillons à 290°C pendant 05 minutes, pour leur conférer la même histoire thermique, les différents systèmes sont refroidis jusqu'à la température ambiante et pour des vitesses de refroidissement variant entre (-5 °C/min) et (-100 °C/min) ; (figure IV-1). Les exothermes de cristallisation sont alors enregistrés au cours de ces refroidissements.

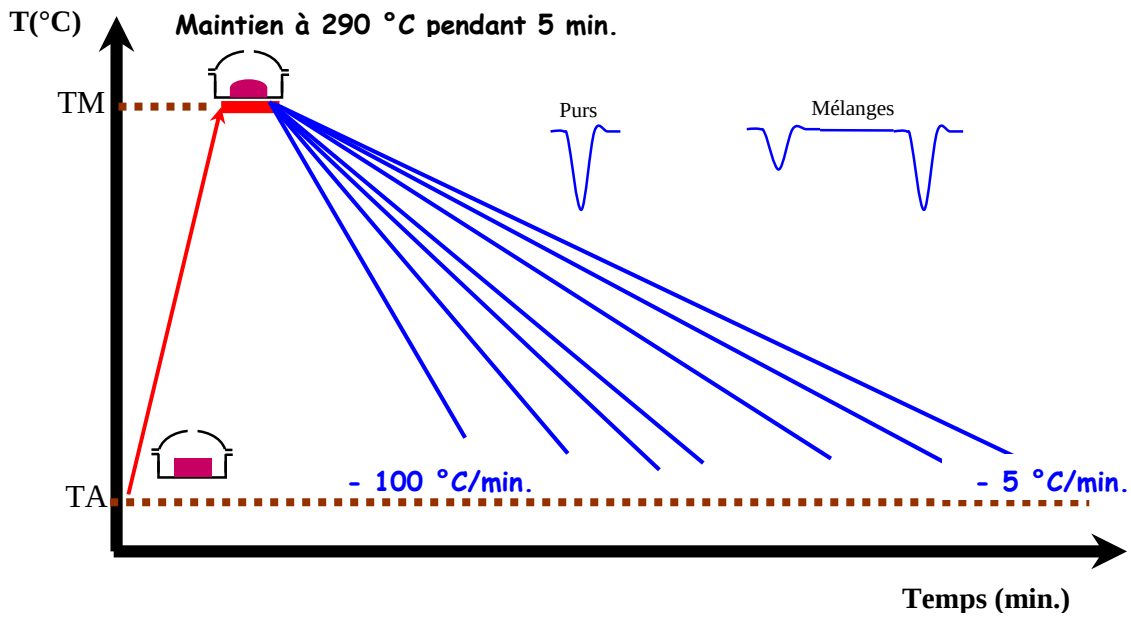


Figure IV-1 : Traitement thermique appliqué pour l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes

IV-3 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température

L'évolution du taux de transformation d'un polymère en cristallisation anisotherme peut être obtenue en DSC en enregistrant ses exothermes de cristallisation à une vitesse de refroidissement donnée. Les cycles thermiques utilisés dans cette étude sont présentés sur la figure IV-1. Au cours de ceux-ci, on enregistre l'énergie cédée par le système lors du processus de cristallisation, en mesurant l'aire du pic obtenu.

La figure IV-2, propose une courbe représentative, obtenue après cristallisation du polypropylène et du polyamide 66 en refroidissement à différentes vitesses.

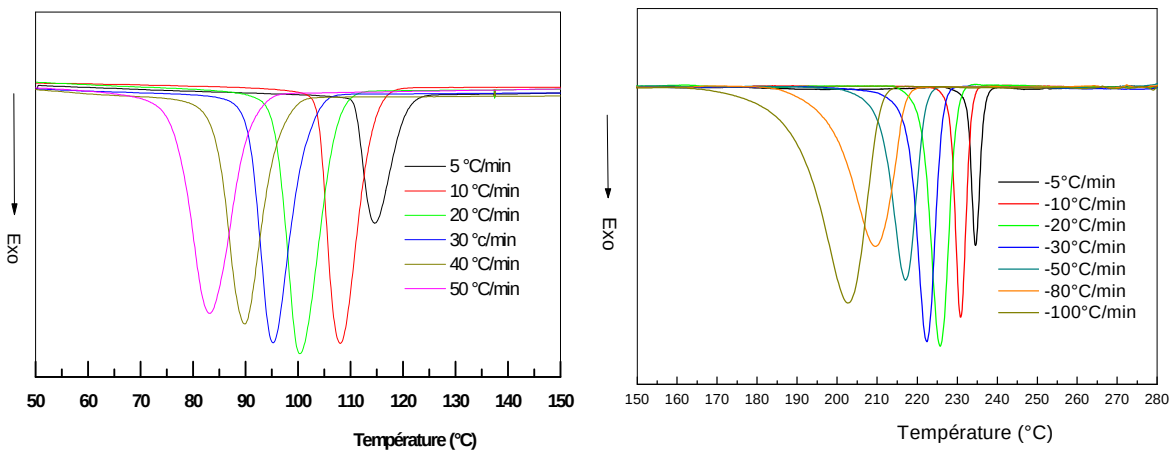


Figure IV-2 : Exothermes de cristallisation du polypropylène et polyamide 66 à différentes vitesses de refroidissement

Commentaire :

On observe que la température de cristallisation dépende de la vitesse de refroidissement (figure IV-2), plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la température de cristallisation est faible. Par exemple pour une vitesse égale 5°C/min on a $T_c = 235^\circ\text{C}$, par contre pour une vitesse égale 100°C/min on a $T_c = 205^\circ\text{C}$. Pour les exothermes de cristallisation des mélanges à différentes vitesses de refroidissement, voir annexe IV-1.

A partir des pics de cristallisation obtenus à différentes vitesses de refroidissement, nous avons, par intégration par rapport à la variable température (logiciel « **partial area** »), tracé les courbes donnant l'évolution du taux de transformation de cristallinité relative en fonction de la température.

Signalons que ce taux de transformation de la cristallinité ne correspond pas au taux de cristallinité. Par exemple si un produit en fin de cristallisation (100 % de transformation) a un taux de cristallinité de 40 %, le taux de transformation de 50 % correspond à un taux de cristallinité de 20 % et ainsi de suite ; d'où viens l'idée de la cristallinité relative. Pour effectuer ce type d'exploitation, nous avons admis que la variation d'enthalpie associée à la cristallisation reste proportionnelle à la quantité de polymère cristallisée.

IV-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température des produits purs

La cristallisation des produits purs (polyamide 66 et le polypropylène) avec des vitesses de refroidissement comprises entre 5°C/min et 100°C/min a été réalisée, et les taux de transformation de la cristallinité relatifs ont été calculés lors du processus. On obtient des courbes telles que celles présentées sur la figure IV-3. Les taux de transformation X_T/X_∞ évoluent entre 0 % (polymère fondu ou non encore cristallisé), et 100% cristallin, puisqu'il y subsiste des zones amorphes, même en fin de cristallisation.

L'obtention des taux de transformation de la cristallinité apporte les informations suivantes :

- Les refroidissements rapides provoquent une cristallisation à température de demi-cristallisation ; pour $X_T/X_\infty = 0,5$ passe ainsi aux environs de 206°C pour une vitesse de refroidissement 100°C/min et aux environs de 235°C pour une vitesse de 5°C/min (pour le polyamide 66).
- La pente des courbes à la température de demi-cristallisation s'accroît quand la vitesse de refroidissement est diminuée, traduisant le fait que la cristallisation s'effectue dans un domaine de température étroit.

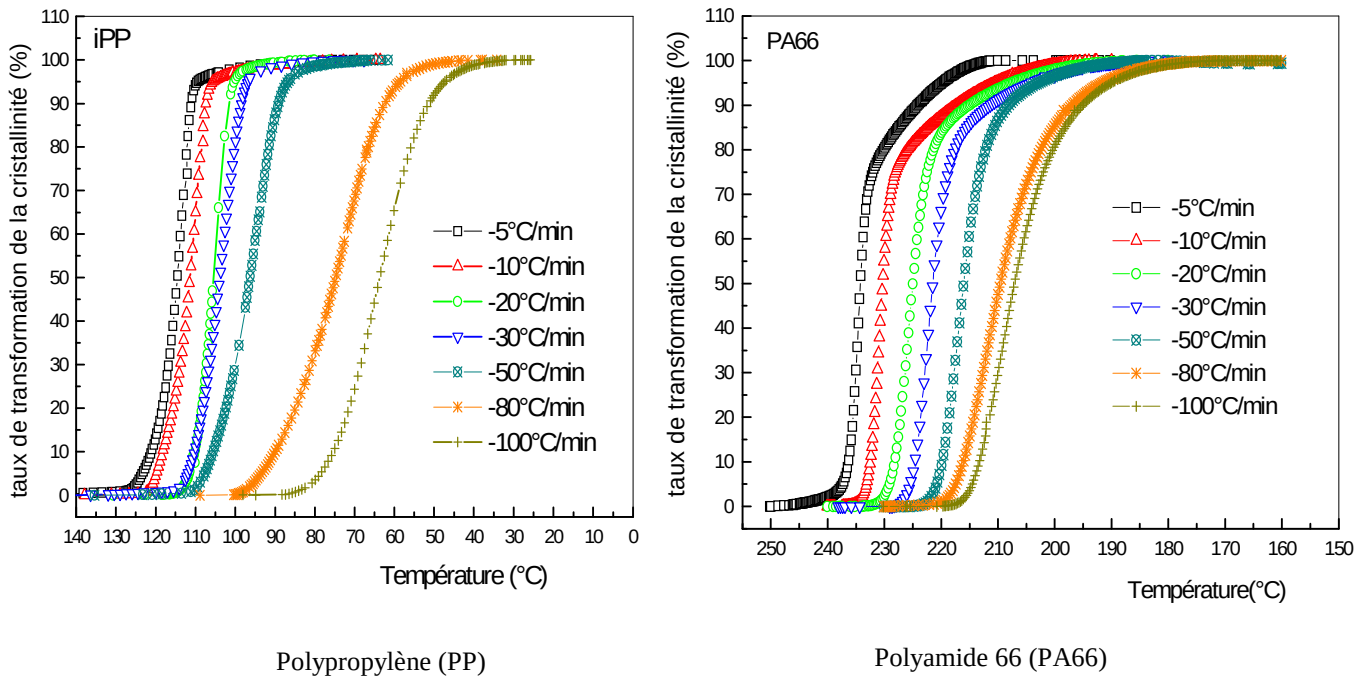


Figure IV-3 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PP et du PA66 purs, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

Exothermes de cristallisation des mélanges (PP/PA66)

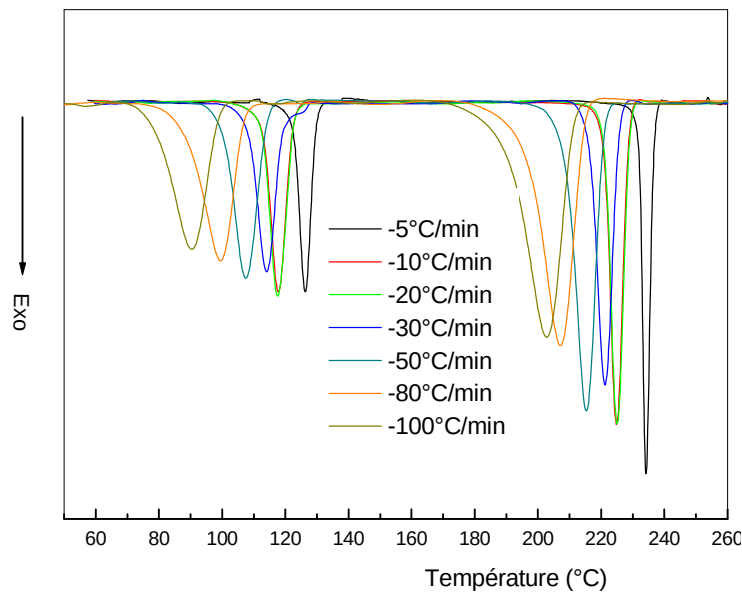
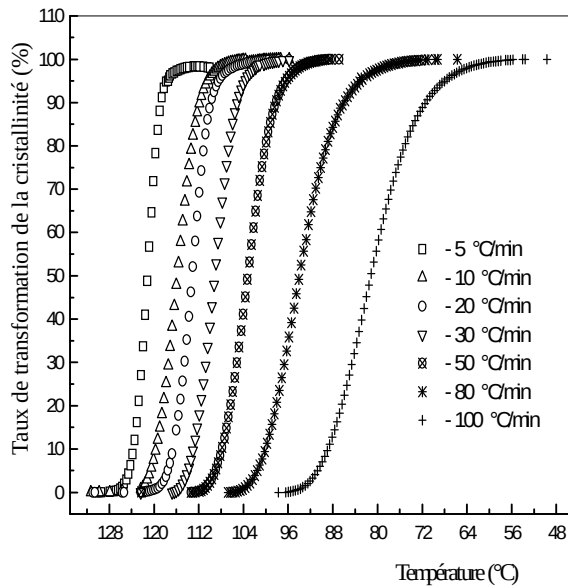


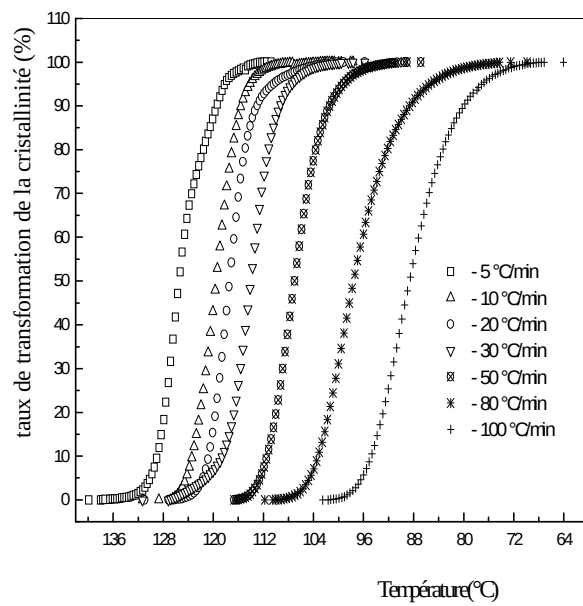
Figure IV-4 : Exothermes de cristallisation du mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à différentes vitesses de refroidissement

IV-3-2 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif dans les mélanges en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

a- La partie polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66)



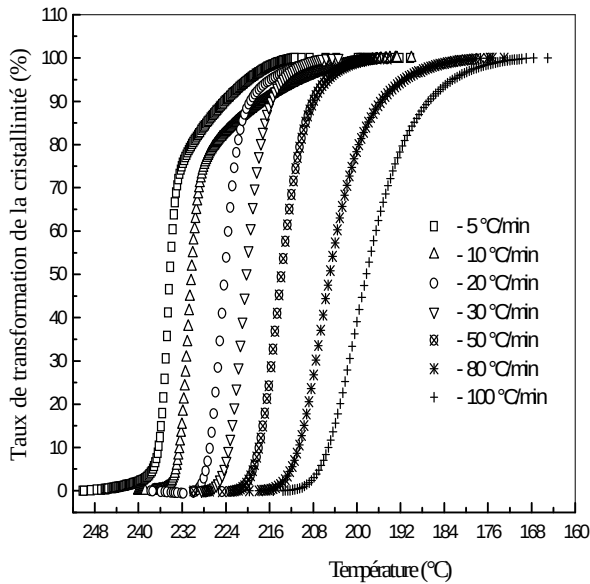
(0 % m PP-g-MAH)



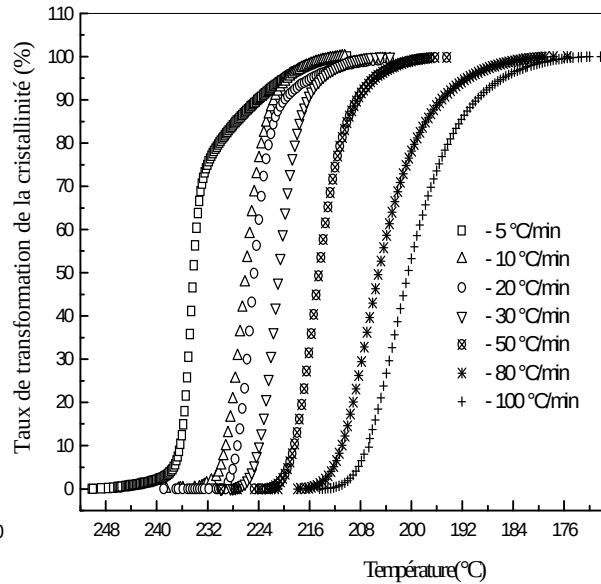
(2,5 % m PP-g-MAH)

Figure IV-5 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du la partie polypropylène PP, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

b- La partie polyamide 66 dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66)



(0 % m PP-g-MAH)



(2,5 % m PP-g-MAH)

Figure IV-6 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du la partie polyamide 66, en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

NB : Les autres évolutions du taux de transformation de la cristallinité relatif pour les deux parties PP et PA66 en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement sont présentées dans l'annexe IV-2.

IV-3-3 Interprétation des résultats

IV-3-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif

A partir des tracés de l'évolution du taux de transformation de cristallinité en fonction de température, nous pouvons, définir approximativement trois domaines distincts selon l'évolution du taux de transformation. Et ceci est valable pour toutes les formulations des mélanges et de plus pour la variation du taux de compatibilisant dans les mélanges à différentes vitesses de refroidissement.

Prenant comme exemple le cas de la composante PP pour un taux de compatibilisant (PP-g-MAH) égal à 2,5 % en masse et une vitesse de refroidissement de -30 °C/min (figure IV-7).

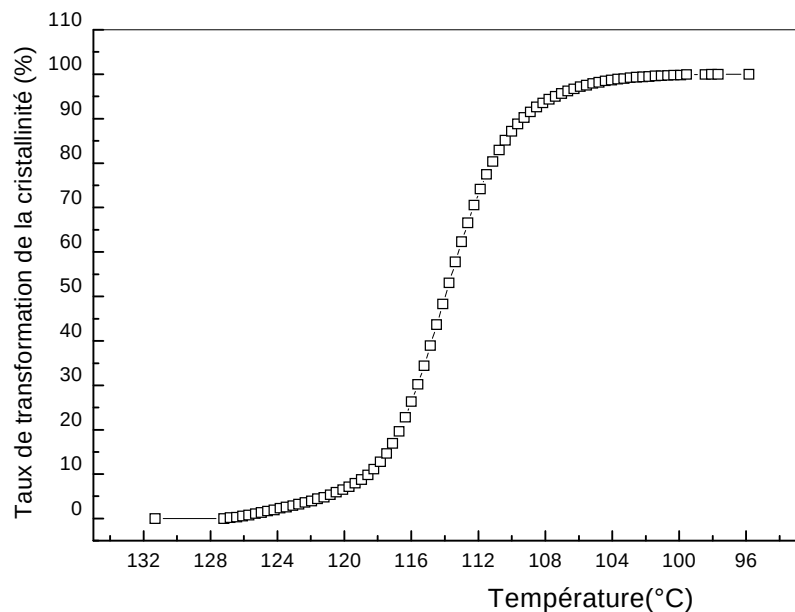


Figure IV-7 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement de -30 °C/min .

a. Domaine I (taux de transformation compris entre 0 et 10 %)

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.

b. 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.

c. Domaine III (taux de transformation compris entre 80 et 100 %)

Le domaine III est représentatif de la fin de cristallisation du polymère. Les courbes obtenues avec ou sans compatibilisant sont seulement décalées en température (décalage induit par la vitesse de refroidissement)

Toutefois le changement de la pente est dû à un ralentissement très net du processus qui peut être causé par l'encombrement des structures cristallines qui en fin de croissance s'entrechoquent et se gênent mutuellement. En effet plus le nombre de germes en croissance est important, plus la fin de cristallisation est ralentie car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de structures cristallines présents.

IV-3-3-2 Influence du taux de compatibilisant

L'incorporation du compatibilisant (PP-g-MAH) dans le mélange semble avoir un effet très modéré sur la cristallisation de la phase continue et ce même pour un taux élevé de PP-g-MAH. On note une élévation de 1° C même pour des taux élevés en PP-g-MAH (figure IV-8).

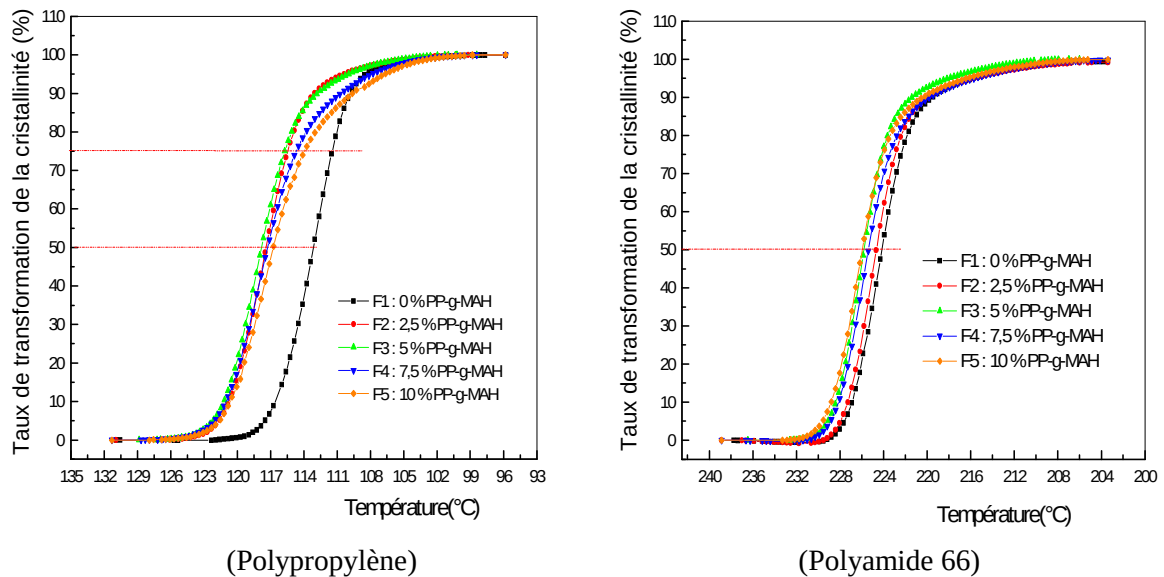


Figure IV-8 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PP et du PA66 dans le mélange à une vitesse de refroidissement (-20 °C/min) en fonction de la température, pour différents taux de compatibilisant

En revanche, la présence du PP-g-MAH a un effet considérable sur la cristallisation de la dispersion (PP) (figure IV-8). On constate d'ores et déjà une élévation de la température de cristallisation (T_c) à 50 % de taux de transformation ; de 113 °C pour les mélanges non compati-

bilisés (0 % m PP-g-MAH) à 117,5 °C pour 2,5 % m de PP-g-MAH et à 116,7 pour un taux de 10 %, ceci est dû à priori à l'effet nucléant joué par le compatibilisant, ou encore par les greffons résultants de la formation d'un copolymère à l'interface entre le PA66 et le PP, liant les phases du système polymérique, de plus dans le domaine de cristallisation de la phase dispersée (PP), le polyamide 66 ($T_f = 260^\circ\text{C}$) est une entité solidifiée qui peut en outre jouer le rôle d'accélérateur en augmentant la probabilité d'avoir des nucléants hétérogènes qui favorisent la cristallisation de la dispersion.

En examinant de près le tracé, on peut se prononcer dès maintenant sur le taux seuil du compatibilisant, on constate qu'à partir de 2,5 % les courbes se superposent.

IV-3-3-3 Influence de la vitesse de refroidissement

Les courbes obtenues sont seulement décalées en température comme est présenté dans toutes les figures précédentes ; ceci est valable pour les deux parties dans le mélange. Cependant un changement de la pente (aplatissement) est observé dans le cas de la partie majoritaire (PA66) au delà de 80% de transformation ; figure IV-9, et pour des taux de compatibilisant élevés et des faibles vitesses de refroidissement ; ceci est peut être due à un ralentissement très net du processus de cristallisation qui peut être causé par l'encombrement des superstructures ; qui en fin de croissance s'entrechoquent et se gênent mutuellement.

En effet plus le nombre de germe en croissance est important plus la fin de cristallisation est ralentie, car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de superstructures présents.

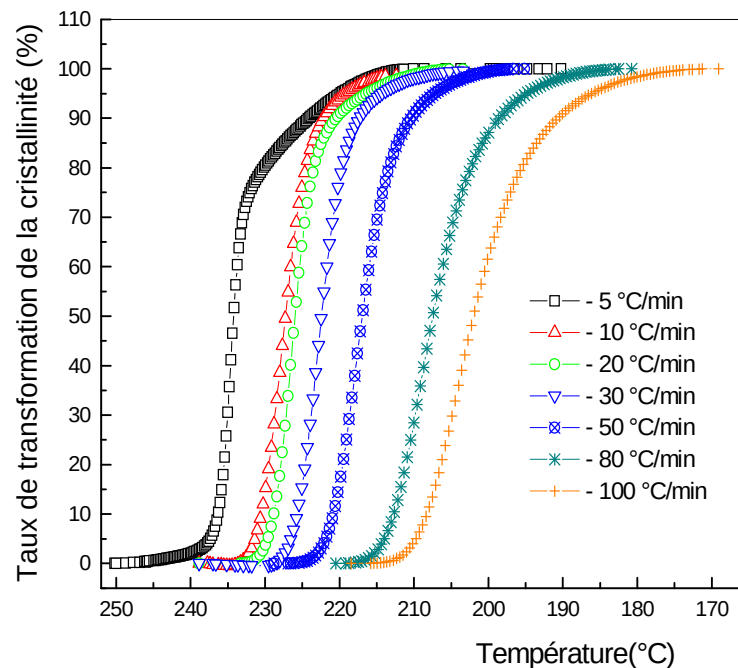


Figure IV-9 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 dans le mélange (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

Il est toutefois important de noter qu'aux grandes vitesses de refroidissement (au delà de $-80^{\circ}\text{C}/\text{min}$), la pente des courbes de transformation s'accroît, traduisant le fait que la cristallisation s'effectue dans un domaine de température plus large, (figure IV-10) avec un décalage vers les basses températures.

Ce phénomène peut être interprété par le fait qu'à des vitesses importantes la matière fige prématurément ; ce qui rend la cristallisation difficile mais se révèle tardivement.

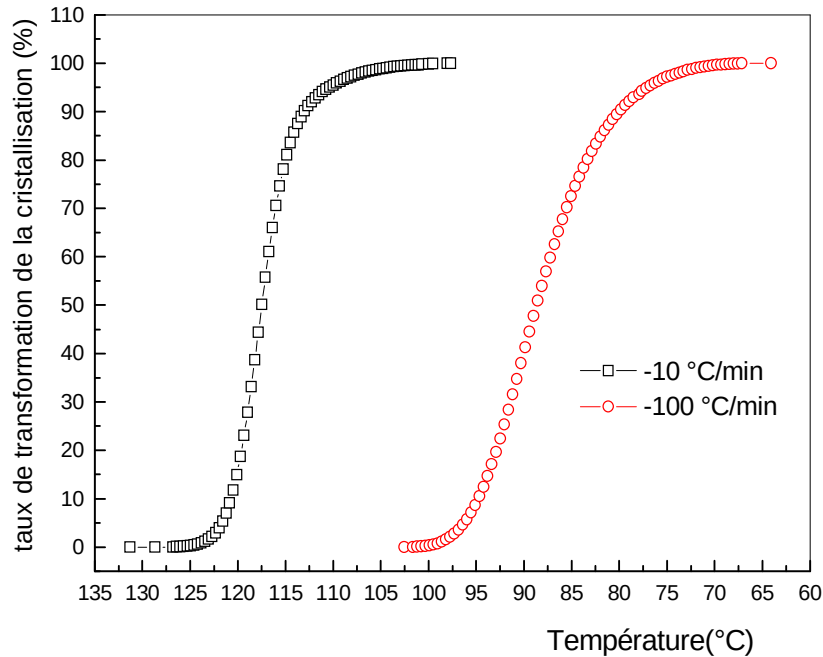


Figure IV-10 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH) en fonction de la température, pour les vitesses de refroidissement -10 et $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

IV-4 Etablissement des diagrammes ; Taux de transformation de la cristallinité relatifs en Refroidissement Continu (T.R.C)

Les diagrammes du Taux de transformation de la cristallinité relatif en Refroidissement Continu (T.R.C) ou « Continuous Cooling Transformation of relative crystallinity » CCT, ont été réalisés à partir des exothermes de cristallisation enregistrés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

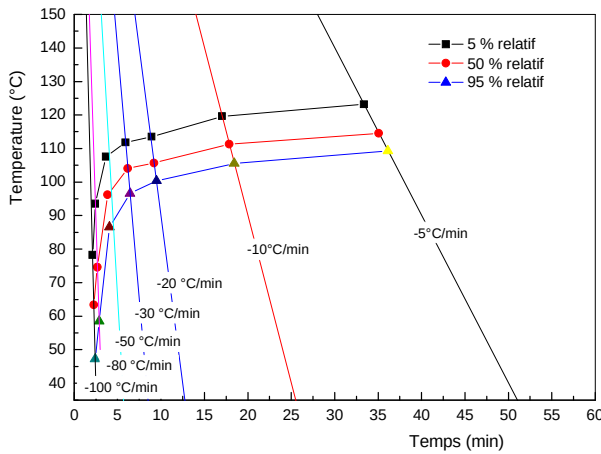
A partir des pics de cristallisation obtenus à différentes vitesses de refroidissement, nous avons, par intégration par rapport à la variable température en utilisant le logiciel « **partial area** », tracé les courbes donnant l'évolution du taux de transformation de cristallinité relatif en fonction de la température (les figures IV-3, IV-5 et IV-6, comme exemple).

Les diagrammes TRC des deux composantes (PP, PA66) ont été établis pour différents taux de transformation de cristallinité relatifs de 5%, 50% et 95% sur un plan de température-temps. La méthodologie de traçage a été détaillée dans le chapitre II ; section II-3-1-2-8.

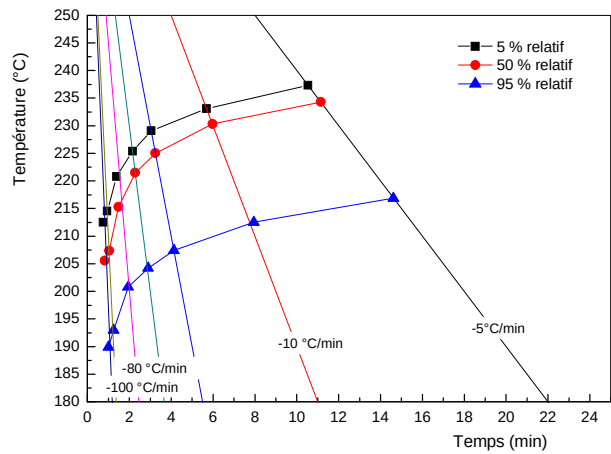
Les différents diagrammes obtenus sont représentés dans la figure IV-12, pour la partie polypropylène dans les mélanges, et la figures IV-14, pour la phase continue (polyamide 66) dans les mélanges respectivement.

IV-4-1 DIAGRAMMES DES TAUX DE TRANSFORMATION DE LA CRISTALLINITE RELATIFS EN REFROIDISSEMENT CONTINU (T.R.C)

IV-4-1-1 Cas des composés purs



Polypropylène (PP)



Polyamide 66 (PA66)

Figure IV-11 : Diagrammes TRC du polypropylène et du polyamide 66 purs, pour différents taux de transformation en cristallinité relative.

IV-4-1-2 Cas des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA66)

a- Composante polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66)

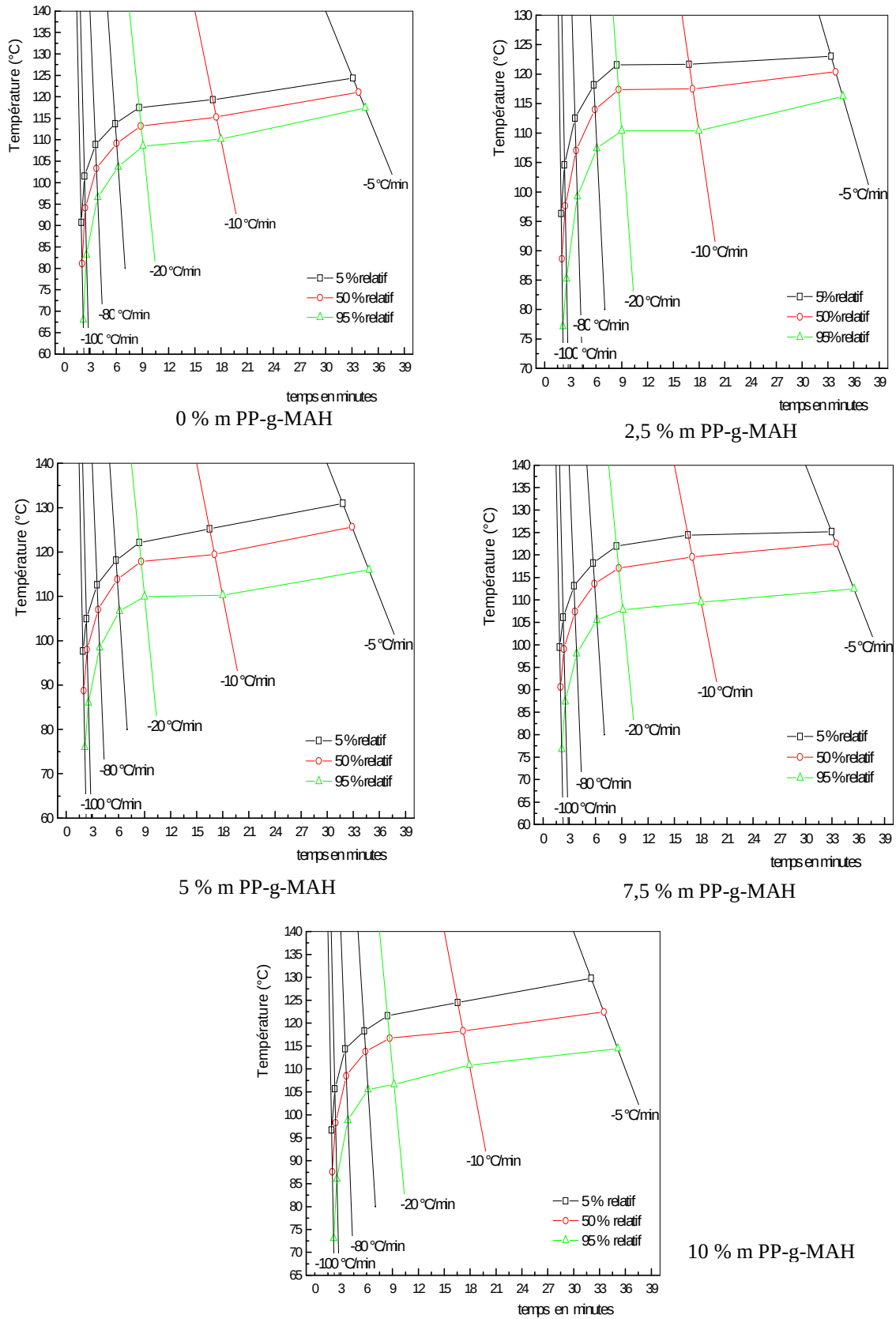


Figure IV-12 : Diagrammes TRC de la partie polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) pour différents taux de transformation en cristallinité relative.

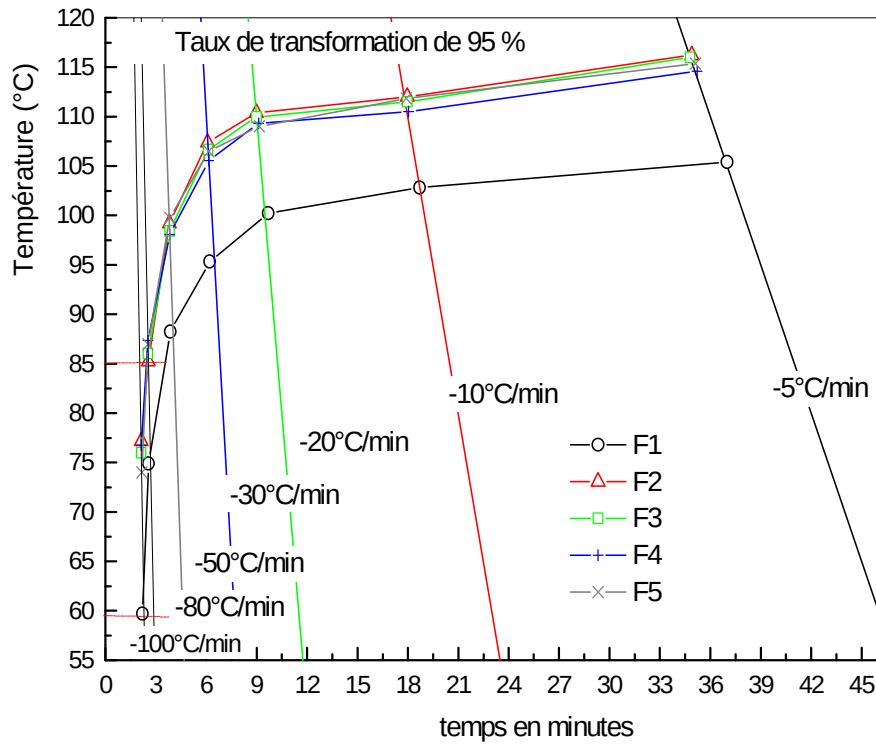
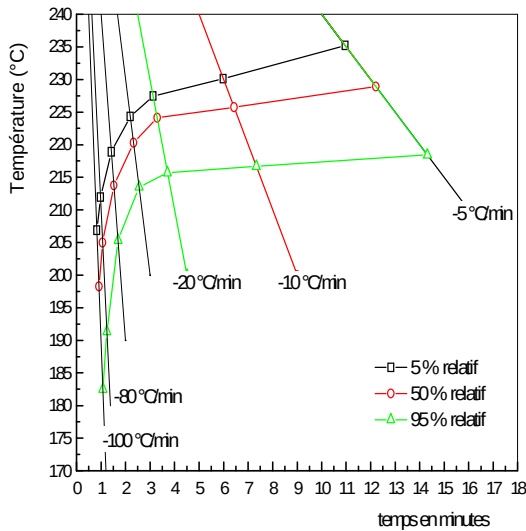
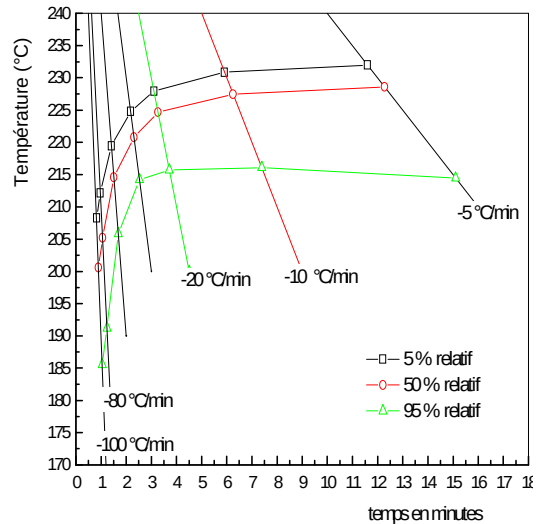


Figure IV-13 : Diagrammes TRC de la partie polypropylène dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95%.

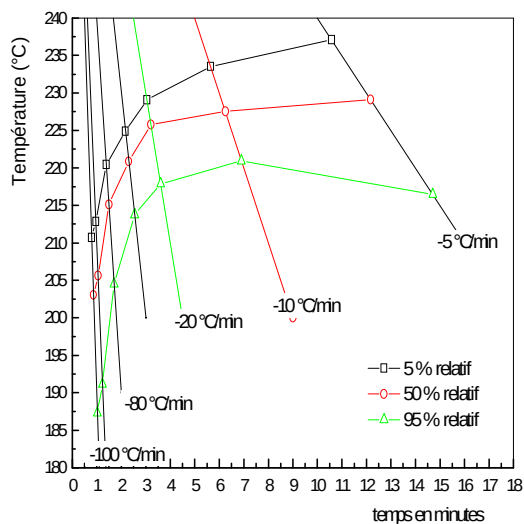
b- Composante polyamide 66 dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66)



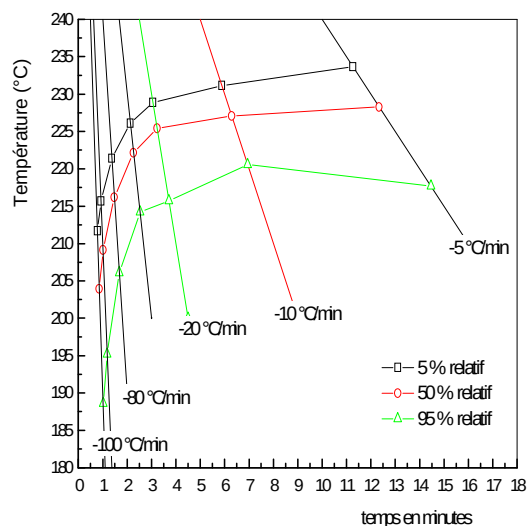
0 % m PP-g-MAH



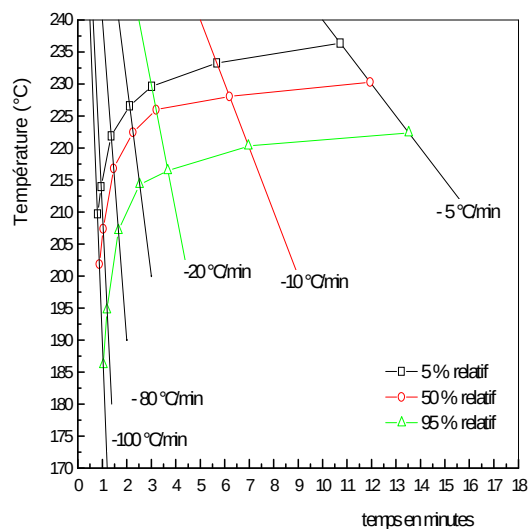
2,5 % m PP-g-MAH



5 % m PP-g-MAH



7,5 % m PP-g-MAH



10 % m PP-g-MAH

Figure IV-14 : Diagrammes TRC de la partie polyamide 66 dans le mélange (PP/PP-g-MAH/PA66) pour différents taux de transformation en cristallinité relative.

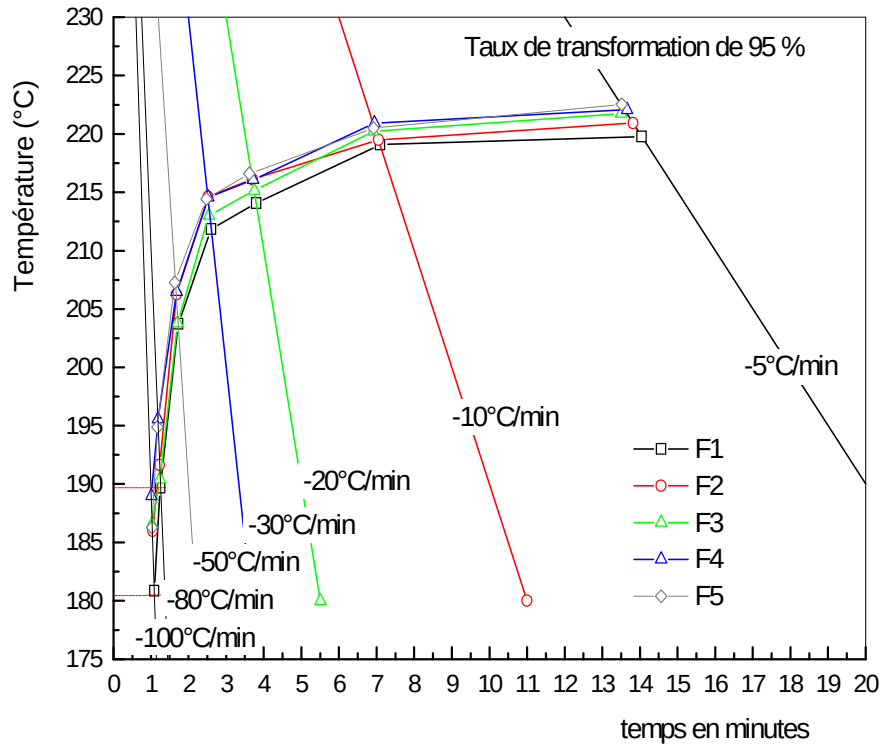


Figure IV-15 : Diagrammes TRC de la partie polyamide 66 dans le mélange (PP / PP-g-MAH/PA66) à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95%.

VI-4-2 Interprétation des résultats

L'allure de ces diagrammes peut s'expliquer de la manière suivante :

Les diagrammes TRC présentent une forme en « demi C », contrairement à ce qu'on peut prétendre pour la cristallisation des polymères considérés, c'est-à-dire avoir la forme « C » évoquée dans la littérature et par certains chercheurs qui ont étudiés des systèmes polymériques où l'étape de germination et l'étape de croissance sont apparentes. En effet, Corine Bas [17] lors de ses travaux sur le PEEK a obtenu des formes de TRC en C, contrairement à notre cas et ceci est dû au fait que les polymères thermoplastiques semi cristallins en l'occurrence PP et PA 66 possèdent des poids moléculaires relativement modérés, donc une certaine mobilité des chaînes macromoléculaires. De ce fait la phase de germination est dissimulée par l'étape de croissance [8, 22], c'est ainsi que le processus de cristallisation est apparu seulement avec l'étape de croissance.

Les allures en « demi C » se sont des courbes d'isotransformation (5 %, 50 % et 95 %) et les droites inclinées se sont les lois de vitesses (-100 °C/ min à -5 °C/ min). Entre autre sur un diagramme TRC, sont représentées les températures de cristallisation (T_c), temps nécessaires pour atteindre une isotransformation de la cristallinité relative, les droites de refroidissement, les

courbes d'isotransformation (5%, 50 % et 95 %) et les différentes formulations dans le cas de l'étude des mélanges.

De la figure IV-11 qui comporte les tracés TRC du PP et PA 66 seuls il ressort ce qui suit :

- Le domaine de cristallisation du PP et du PA 66 prisent séparément s'étant dans une gamme de température large pour le PP et elle comprise entre 47°C et 95 °C avec un ΔT de 48 °C (figure IV-11) et étroite pour le PA 66 et elle est comprise entre 190°C et 212°C, avec un ΔT égal à 22 °C.

Se sont des domaines privilégiés de température où la vitesse de cristallisation est maximale, ce qui veut dire ne requière que des temps faibles pour atteindre un taux de transformation de 95 % (vers la fin de la cristallisation). Ces domaines de température et de temps sont recueillis au dit « nez » des diagrammes TRC. C'est là où la cristallisation s'évoque rapidement pour une isotransformation de 95 %.

En outre, les diagrammes TRC montrent que la cristallisation du PA 66 est deux fois plus rapide que celle du PP (figure IV-11).

Pour le cas des mélanges, le point culminant de notre étude, le domaine de cristallisation de la partie polypropylène s'étant dans une large gamme de température et elle est comprise entre 59,5 °C et 85 °C (figure IV-13), par contre le domaine de cristallisation de la partie polyamide 66 est étroit et on note un ΔT de 9 °C dans une gamme s'étendant de 180,6° C à 189,4 ° C (figure IV-15).

Se sont entre outre les domaines de température privilégiés pour les deux composantes (PP et PA 66) des mélanges compatibilisés. On examinant de près la figure IV-13, il se trouve que la partie polypropylène semble avoir cristallisé dans une gamme rétrécie (60 °C à 75°C). Pour la partie polyamide, un chevauchement des courbes d'isotransformation est observé au niveau du « nez » des diagrammes TRC tracés (figure IV-15).

En outre, les diagrammes TRC tracés et illustrés dans les figures précédentes apportent les informations suivantes :

- La vitesse de cristallisation est maximale au “nez” des présents diagrammes dont les domaines privilégiés sont susmentionnés,
- Le domaine privilégié de la cristallisation pour la composante majoritaire (PA66) reste inférieur à 190 °C (figure IV-15),
- Pour une température de cristallisation T_c fixe, temps évolue avec le taux de transformation de la cristallinité et avec la vitesse de refroidissement (figures IV-12 et IV-14 respectivement),

- La dispersion (PP) est affectée par une double présence de la composante (PA 66) et celle de l'agent compatibilisant (PP-g-MAH), suite aux interactions physiques et de l'effet nucléant,
- L'effet nucléant joué par le compatibilisant PP-g-MAH, fait augmenter les températures de cristallisation de la partie polypropylène (PP), en effet on assiste à une augmentation de 105,40 °C à 116, 20 °C, ce qui donne une différence de 11 ° C (figure IV-13),
- Une concentration optimale de l'agent compatibilisant serait égale à 2,5 % en masse est juste suffisante pour améliorer la cristallisation de la dispersion (PP), à ce taux optimal les courbes d'isotransformation se superposent voire même une légère diminution de la température de cristallisation avec l'évolution de la teneur du compatibilisant (figure IV-13).
- La composante majoritaire (PA66) et du point de vue cristallisation semble non affectée par la présence de l'agent compatibilisant (figure IV-15). Ce résultat est en accord avec les constatations de X. ZHANG [58]. Et ceci est dû comme il a été déjà signalé dans la littérature au fait que la matrice cristallise à des températures élevées, où dans cet intervalle de cristallisation ($>170^{\circ}\text{C}$) qui est d'ailleurs celui de la surfusion du polypropylène ($T_f = 164,91 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$), l'agent compatibilisant à base de polypropylène (PP-g-MAH). "taux de greffage du MAH est de 1%" se trouve à l'état fondu qui ne favorise pas les sites de nucléation. Les T.R.C permettent de faire ressortir ces constatations (figure IV-15).
- En outre, les tracés TRC révèlent l'effet du compatibilisant comme déjà signalé.

Cependant et pour des raisons déjà discutées précédemment, la cristallisation de la composante majoritaire (PA 66), ne semble avoir des améliorations suite à l'incorporation du compatibilisant (PP-g-MAH).

IV-5 Evolution du taux de cristallinité absolu

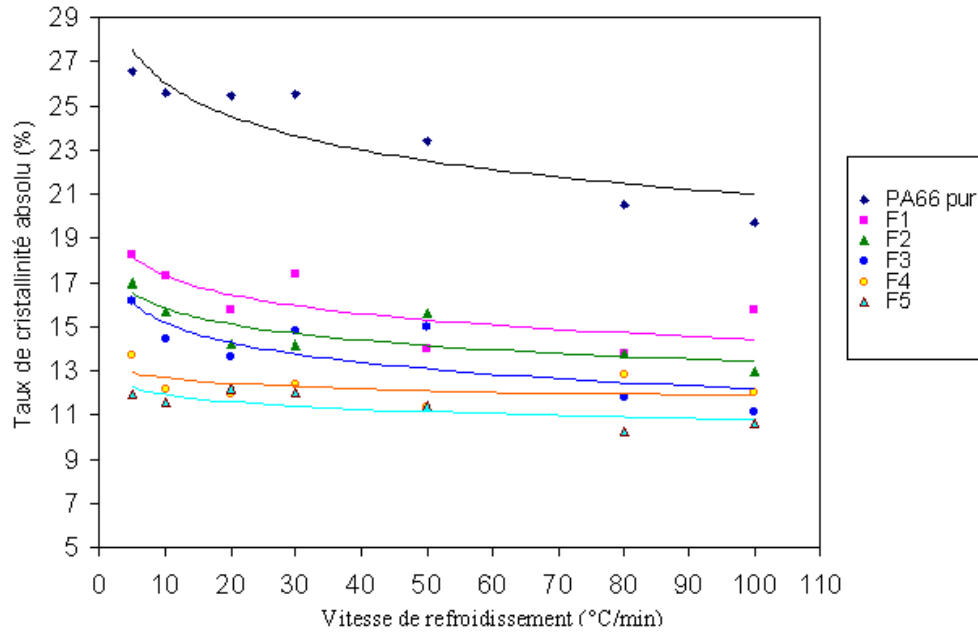


Figure IV-16 : Evolution du taux de cristallinité absolu de la partie polyamide 66 dans le mélange en fonction de la vitesse de refroidissement et pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH).

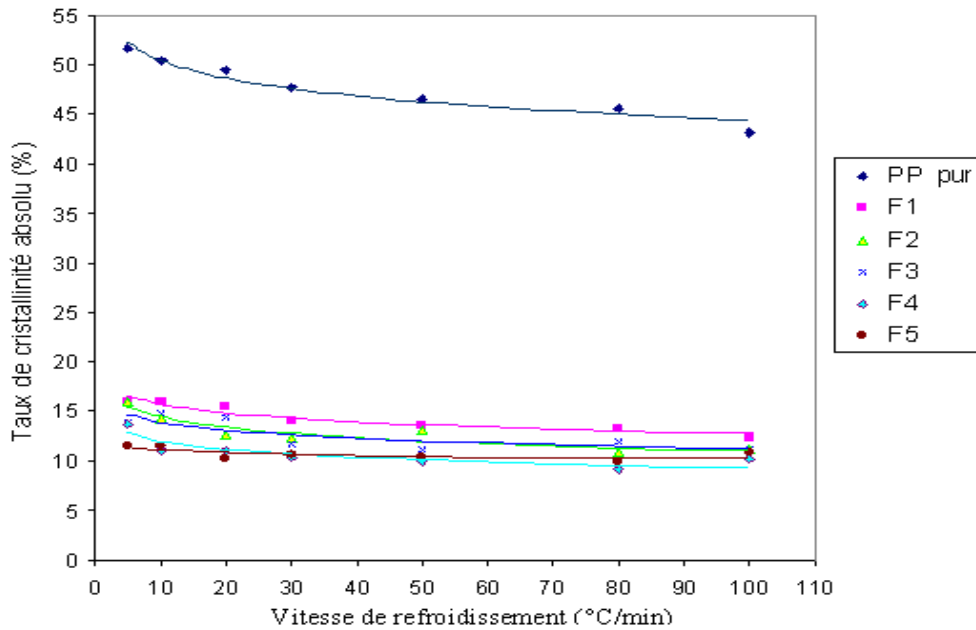


Figure IV-17 : Evolution du taux de cristallinité absolu de la partie polypropylène dans le mélange en fonction de la vitesse de refroidissement et pour différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MAH).

L'ensemble des courbes décelaient l'évolution de la cristallinité des différents matériaux sont présentées dans les figures IV-16, IV-17. Nous pouvons constater que le taux de cristallinité absolu diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ceci est dû aux difficultés de réarrangement des chaînes polymériques, pour donner un état d'ordre cristallin à des vitesses

de refroidissement élevées. De telles constatations ont été évoquées par plusieurs chercheurs. [17-18, 20]

IV-6 Interprétation par la théorie d'OZAWA

Les résultats de la cristallisation anisotherme du polyamide 66, polypropylène et les mélanges ont été confrontés à la théorie d'Ozawa [17], qui permet en principe de quantifier au moyen d'un facteur n (le coefficient d'Avrami) le type de nucléation (homogène ou hétérogène) et la géométrie de croissance. Cette théorie est une extension de la théorie d'Avrami [14], dans le cas de cristallisations isothermes.

La caractérisation du type de nucléation par la méthode d'Ozawa utilise l'équation suivante :

$$\text{Log} [-\log (1-X_T/X_\infty)] = \log (K_{(T)}) - n \cdot \log (\phi) \quad \text{IV-1}$$

Où :

X_T : Taux de conversion à la température T

X_∞ : Taux de conversion en fin de cristallisation

$K_{(T)}$: Fonction de refroidissement

n : Coefficient d'Avrami

ϕ : Vitesse de refroidissement en °C/min.

Cette équation générale sous-entend un certain nombre d'hypothèses qui ne confèrent qu'une valeur indicative à son utilisation.

Parmi celles-ci, la cristallisation secondaire des polymères n'est pas prise en compte, $\log K_{(T)}$ doit être une fonction linéaire de la température, et le coefficient n doit être constant quelle que soit la température.

Ce coefficient est susceptible de prendre une valeur comprise entre 1 et 4 selon le type de nucléation et la géométrie de croissance (tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Valeurs du coefficient d'Avrami n en fonction du type de nucléation et de la géométrie de croissance [19].

GEOMETRIE DE CROISSANCE	NUCLEATION HOMOGENE		NUCLEATION HETEROGENE CROISSANCE LINEAIRE
	Croissance linéaire	Croissance contrôlée par la diffusion	
TRIDIMENSIONNELLE	4	2,5	$3 \leq n \leq 4$
BIMENSIONNELLE	3	2	$2 \leq n \leq 3$
MONODIMENSIONNELLE	2	1,5	$1 \leq n \leq 2$

A titre d'exemple nous allons suivre étape par étape, le déroulement complet de l'exploitation des résultats, en utilisant les courbes avec le mélange (2,5 % m PP-g-MAH).

a)- Tout d'abord, nous traçons les thermogrammes de cristallisation anisothermes aux différentes vitesses de descente en température (figure IV-18).

b)- L'intégration par rapport à la variable température des pics de cristallisation (figure IV-18) nous permet de d'obtenir les courbes d'évolution du taux de transformation en cristallinité relative en fonction de la température (figure IV-19).

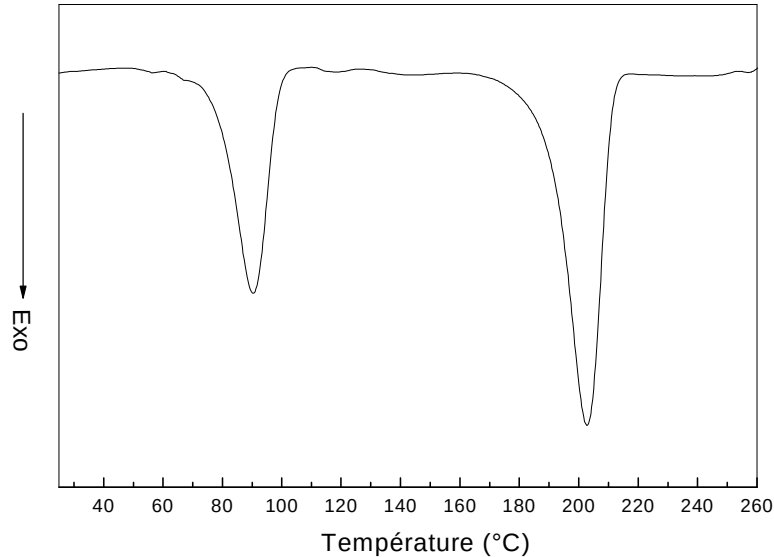


Figure IV-18 : Thermogramme de cristallisation anisotherme du mélange (2,5 % m PP-g-MAH) pour une vitesse de refroidissement de -100 °C/min

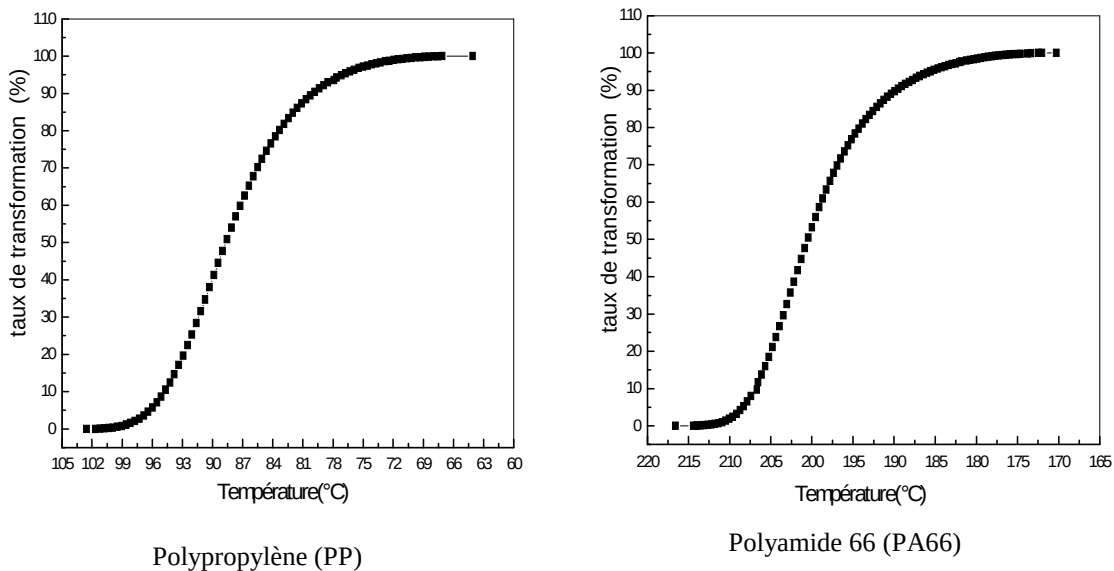


Figure IV-19 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie PP et la partie PA66 dans le mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à une vitesse de refroidissement de -100 °C/min et en fonction de la température.

c)- Par intégration partielle par intervalle de 0,5 °C des pics de cristallisation aux différentes vitesses de descente en température, nous avons tracé des « droites d'Ozawa » pour chaque température pour les deux composantes du mélange (2,5 % m PP-g-MAH) (figures IV-20 et IV-23), donnant l'évolution de $\log [-\ln (1- X_T/X_\infty)]$ en fonction de $1/\log \phi$.

Pour obtenir ces « droites d'Ozawa » nous devons prendre en compte un domaine de validité en température pour chaque pic de cristallisation. Les domaines de validité des pics de cristallisation aux différentes vitesses de descente en température pour les deux composés de mélange (2,5 % PP-g-MAH) sont donnés dans les tableaux IV-2 et IV-3.

d)- La pente de ces droites d'Ozawa nous donne le coefficient d'Avrami n , tandis que l'ordonnée à l'origine nous donne le coefficient $\log (K_{(T)})$ avec la température (figures IV-21, IV-22, IV-24 et IV-25). L'approche doit vérifier que : n **doit être indépendant de la température**, tandis que **$\log (K_{(T)})$ doit être une fonction linéaire de la température**. Avrami prévoit des valeurs entières comprises entre 1 et 4 suivant la nature de la germination homogène (sporadique) ou hétérogène (initiale), et suivant le type de croissance des entités cristallines (unidimensionnelle, bidimensionnelle, ou tridimensionnelle).

e)- Le tableau IV-1 reprend les interprétations possibles des valeurs de n selon la littérature [13, 16,19].

f)- L'exploitation de ces résultats est traitée par informatique [104-106], et permet en outre de vérifier la validité des hypothèses précédentes en traçant n et $\log (K_{(T)})$ en fonction de la température.

Tableau IV-2 : Domaine de validité des pics de cristallisation (Ex : polypropylène dans le mélange, F2 (2,5 % m PP-g-MAH))

Température°C	vitesses de refroidissement °C/minute						
	-100	-80	-50	-30	-20	-10	-5
139							X
138							X
137							X
136							X
135							X
134							X
133							X
132							X
131				X		X	X
130				X	X	X	X
...	...	...	...	...	...	...	...
115				X	X	X	X
116			X	X	X	X	X
115			X	X	X	X	X
114			X	X	X	X	X
113			X	X	X	X	X
112			X	X	X	X	X
111		X	X	X	X	X	X
110		X	X	X	X	X	X
109		X	X	X	X	X	
108		X	X	X	X	X	
107		X	X	X	X	X	
106		X	X	X	X	X	
105		X	X	X	X	X	
104		X	X	X	X	X	
103		X	X	X	X	X	
102	X	X	X	X	X	X	
101	X	X	X	X	X	X	
...	...	...	...	...	...	...	...
97	X	X	X	X	X	X	
96	X	X	X	X	X		
95	X	X	X	X	X		
94	X	X	X				
93	X	X	X				
92	X	X	X				
91	X	X	X				
90	X	X	X				
89	X	X	X				
88	X	X	X				
87	X	X	X				
86	X	X	X				
85	X	X					
84	X	X					
83	X	X					
82	X	X					
81	X	X					
80	X	X					
79	X	X					
78	X	X					
77	X	X					
76	X	X					
75	X	X					
74	X	X					
73	X	X					
72	X	X					
71	X	X					
70	X	X					
69	X	X					
68	X						
...	...	...	...	...	...	...	...
65	X						
64	X						

Tableau IV-3 : Domaine de validité des pics de cristallisation (Ex : polyamide 66 dans le mélange, F2 (2,5 % m PP-g-MAH))

Température°C	vitesses de refroidissement °C/minute						
	-100	-80	-50	-30	-20	-10	-5
265							X
264							X
263							X
262							X
261							X
260							X
...	...	...	...	...	...	...	...
239							X
238					X	X	X
237					X	X	X
236					X	X	X
235					X	X	X
234					X	X	X
233					X	X	X
232					X	X	X
231					X	X	X
230					X	X	X
229			X	X	X	X	X
228			X	X	X	X	X
227			X	X	X	X	X
226			X	X	X	X	X
225			X	X	X	X	X
224			X	X	X	X	X
223			X	X	X	X	X
222			X	X	X	X	X
221			X	X	X	X	X
220		X	X	X	X	X	X
219		X	X	X	X	X	X
218		X	X	X	X	X	X
217		X	X	X	X	X	X
216	X	X	X	X	X	X	X
215	X	X	X	X	X	X	X
...	...	...	...	...	...	...	...
212	X	X	X	X	X	X	X
211	X	X	X	X	X	X	X
210	X	X	X	X	X	X	X
209	X	X	X	X	X	X	X
208	X	X	X	X	X	X	X
207	X	X	X	X	X	X	X
206	X	X	X	X	X	X	X
205	X	X	X	X	X	X	X
204	X	X	X	X	X	X	X
203	X	X	X	X	X	X	X
202	X	X	X				X
201	X	X	X				X
200	X	X	X				X
199	X	X	X				X
198	X	X	X				X
197	X	X	X				X
196	X	X	X				X
195	X	X	X				X
194	X	X	X				X
193	X	X					
...	...	...					
177	X	X					
176	X	X					
175	X	X					
174	X						
173	X						
172	X						
171	X						
170	X						

IV-6-1 Traitement Informatique de la théorie d'OZAWA

- 1- Etablissement de tableaux du domaine de validité des pics de cristallisation.
- 2- Faire sortir les valeurs du taux de cristallinité relatif, pour chaque vitesse de refroidissement à une Température constante.
- 3- Les températures sont 70, 80, 90, 100, 110 et 120 °C pour le composant polypropylène, et 180, 190, 200, 210 et 220 °C pour le composant polyamide 66, elles sont tirées du tableau de validité.
- 4- La saisie des valeurs de vitesse de refroidissement et du taux de cristallinité relatif correspondants.
- 5- Pour l'algorithme de traitement des données par le « Visuel Basic » voir l'annexe IV-3.

IV-6-1-1 Cas du polypropylène dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH)

Cette démarche expérimentale a été menée dans un premier temps sur la partie polypropylène dans le mélange (2.5 % m PP-g-MAH), et est illustrée sur les figures IV-20, IV-21 et IV-22. On constate que la théorie d'Ozawa est a priori applicable dans ce cas, puisque l'évolution de n et $\log(K)$ en fonction de la température répond de manière satisfaisante aux hypothèses de base de cette théorie (figures IV-21 et IV-22). Une valeur moyenne du coefficient d'Avrami sensiblement égale à 2 est obtenue, que l'on peut alors interpréter d'après le tableau IV-1, comme témoin d'une nucléation hétérogène suivie d'une croissance bidimensionnelle disque, les résultats sont en accord avec littérature [106].

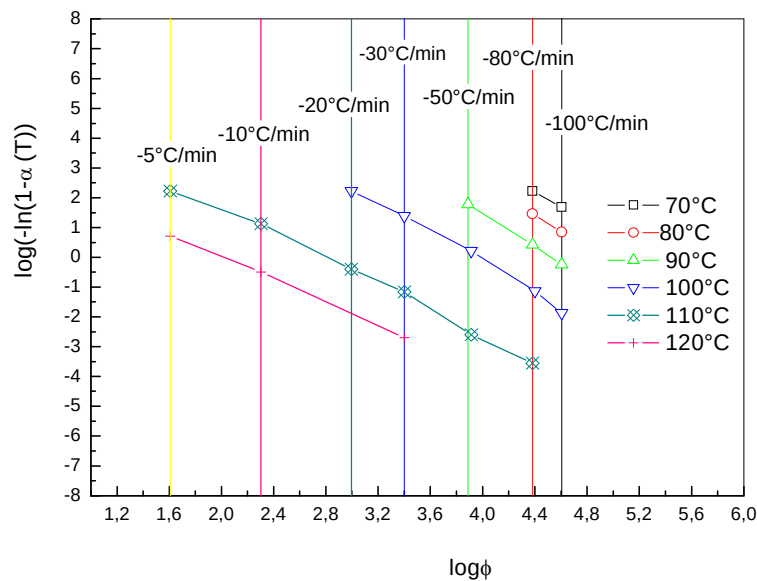


Figure IV-20 : Graphe d'OZAWA pour le polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à partir de l'état fondu pour différentes températures de cristallisation.

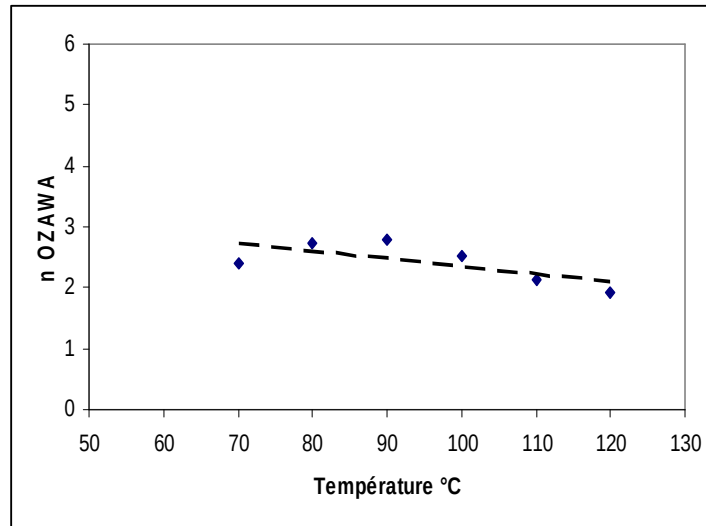


Figure IV-21 : Evolution du coefficient d'Avrami n en fonction de la température après cristallisation anisotherme du polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).

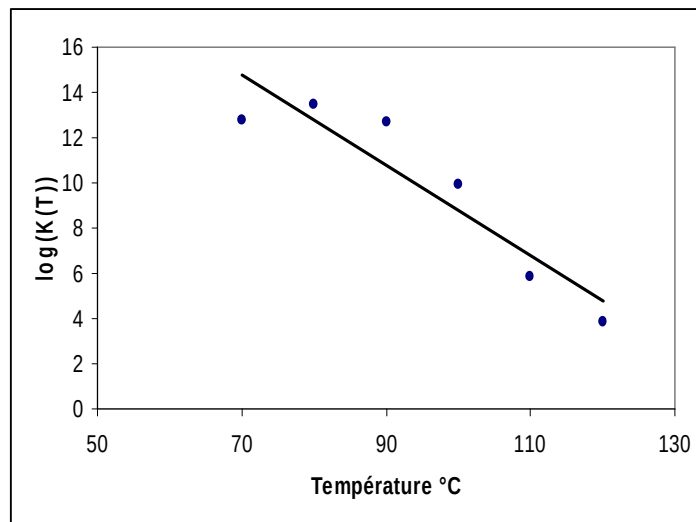


Figure IV-22 : Evolution de la fonction de refroidissement avec la température après cristallisation anisotherme du polypropylène de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).

IV-6-1-2 Cas du polyamide 66 dans le mélange (2,5 % PP-g-MAH)

On a suivi la même démarche expérimentale pour le polyamide 66 dans le mélange (2,5 % m PP-g-MAH), et les résultats sont illustrés sur les figures IV-23, IV-24 et IV-25. On constate que la théorie d'Ozawa est aussi à priori applicable dans le cas de la composante polyamide 66, puisque l'évolution de n et $\log(K)$ en fonction de la température répond de manière satisfaisante aux hypothèses de base de cette théorie (figure IV-24 et IV-25). Une valeur moyenne du coefficient d'Avrami sensiblement égale à 2 est obtenue, que l'on peut alors interpréter d'après le tableau IV-1, comme témoin d'une nucléation hétérogène suivie d'une croissance bidimensionnelle disque, les résultats sont en accord avec littérature [106].

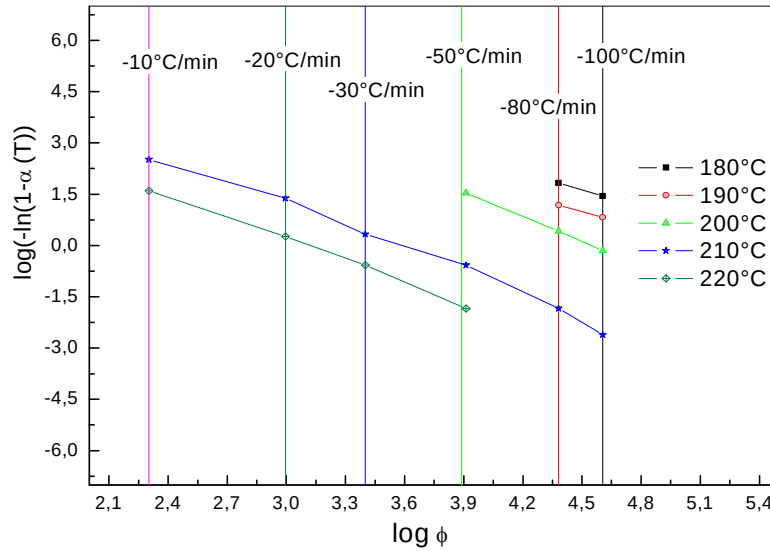


Figure IV-23 : Graphe d'OZAWA pour le polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH) à partir de l'état fondu pour différentes températures de cristallisation.

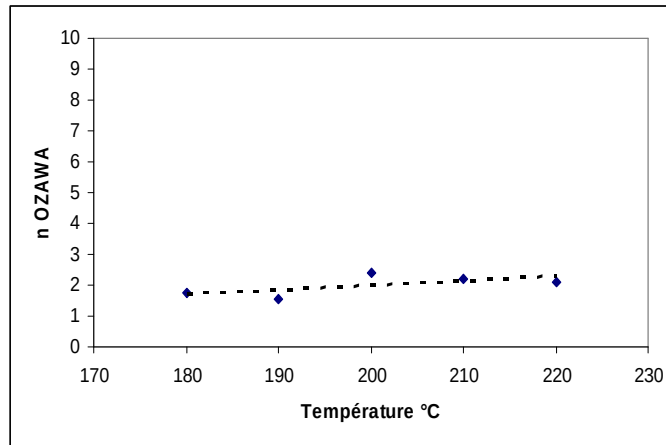


Figure IV-24 : Evolution du coefficient d'Avrami n en fonction de la température après cristallisation anisotherme du polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).

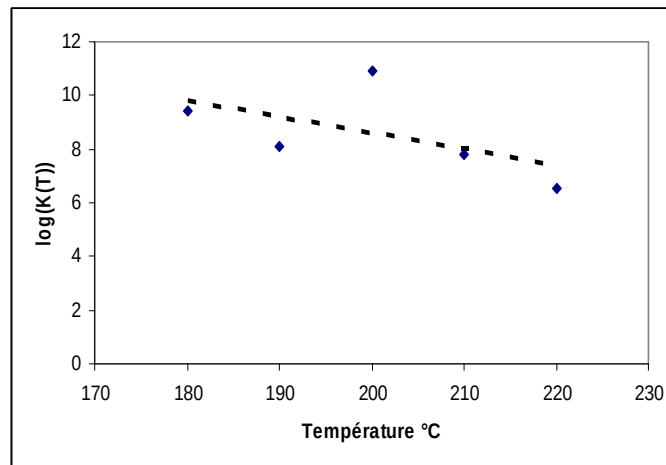


Figure IV-25 : Evolution de la fonction de refroidissement avec la température après cristallisation anisotherme du polyamide 66 de mélange (2,5 % m PP-g-MAH).

ETUDE DE LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DES MELANGES-COMPOSITES : PP/PP-g-MAH/PA 66 RFVC

Etablissement des diagrammes Taux de transformation de la cristallinité en Refroidissement Continu (TRC)

IV-7 Préambule

De même que pour les mélanges de polymères étudiés précédemment, et par les tracés des diagrammes du taux de Transformation de la cristallinité relatif en Refroidissement Continu (TRC), On se propose de préciser l'influence de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de cristallisation des systèmes polymériques considérés, et en outre, déceler le taux seuil du compatibilisant pour un meilleur temps à une température de cristallisation (T_c) adéquate, qui permet d'atteindre le maximum de transformation de la cristallinité. Le même cycle thermique que dans la figure IV-1, est appliqué pour le cas des mélanges-composites. Rappelons seulement que le maintien à l'état fondu et gardé le même, c.-à-d. 290°C pour un temps de 05 minutes pour leur conférer la même histoire thermomécanique.

IV-8 Evolution du taux de transformation de la cristallinité en fonction de la température

La figure IV-26 présente les exothermes de cristallisation de la composante majoritaire (PA 66 RFV) pour différentes vitesses de refroidissement.

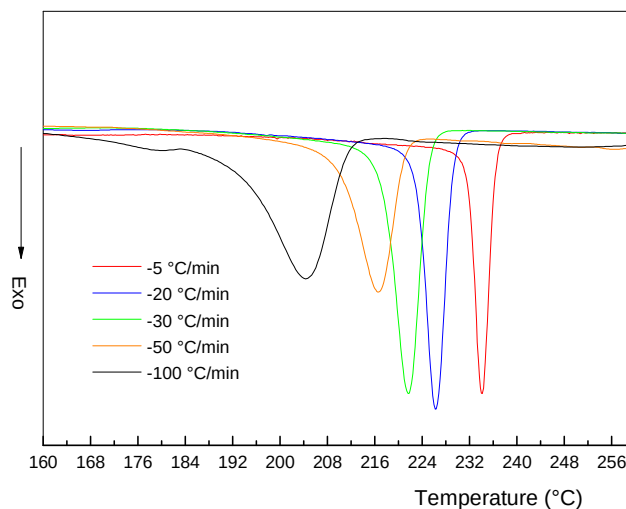


Figure VI-26 : Exothermes de cristallisation du PA 66 RFVC pour différentes vitesses de refroidissement.

Dans la figure IV-27, sont présentés les exothermes de cristallisation des mélanges-composites pour une vitesse de refroidissement de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, et pour différents taux de PP-g-MAH. Par intégration partielle on obtient, comme est le cas des mélanges, des allures décrivant une courbe sigmoïdale caractéristique du double mécanisme de nucléation et de croissance [7, 20, 23, 61, 107-108]. Pour effectuer ce type d'exploitation, nous avons admis que la variation d'enthalpie associée à la cristallisation reste proportionnelle à la quantité de polymère cristallisée.

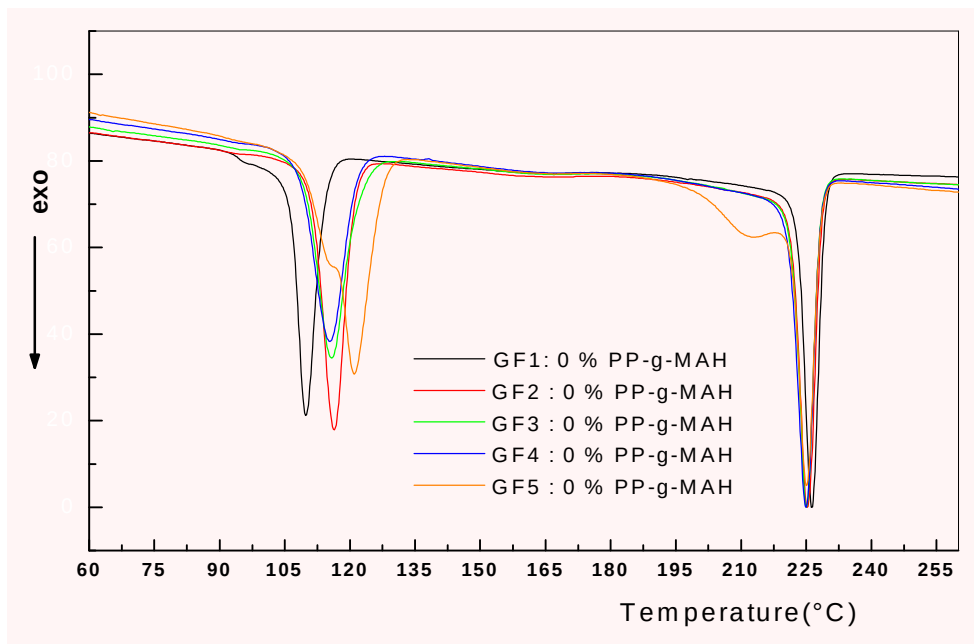


Figure IV-27: Exothermes de cristallisation des mélanges-composites à une vitesse de -20°C et pour différents taux de PP-g-MAH

La cristallisation du polyamide 66 renforcé par les fibres de verre, le composé majoritaire, avec du polypropylène (le composé dispersé) au sein des mélanges-composites pour des vitesses de refroidissement comprises entre -5 et $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a été réalisée, et les taux de transformation ont été calculés lors du processus. Les taux de transformation X_T/X_{∞} évoluent entre 0 (polymère fondu ou non encore cristallisé), et 1 (cristallisation terminée). Cette dernière valeur ne signifie pas que l'échantillon est 100 % cristallin, puisqu'il y subsiste des zones amorphes, même en fin de cristallisation.

Les courbes d'évolution du taux de transformation de la cristallinité avec la température du GFR PA 66, sont données dans la figure IV-28.

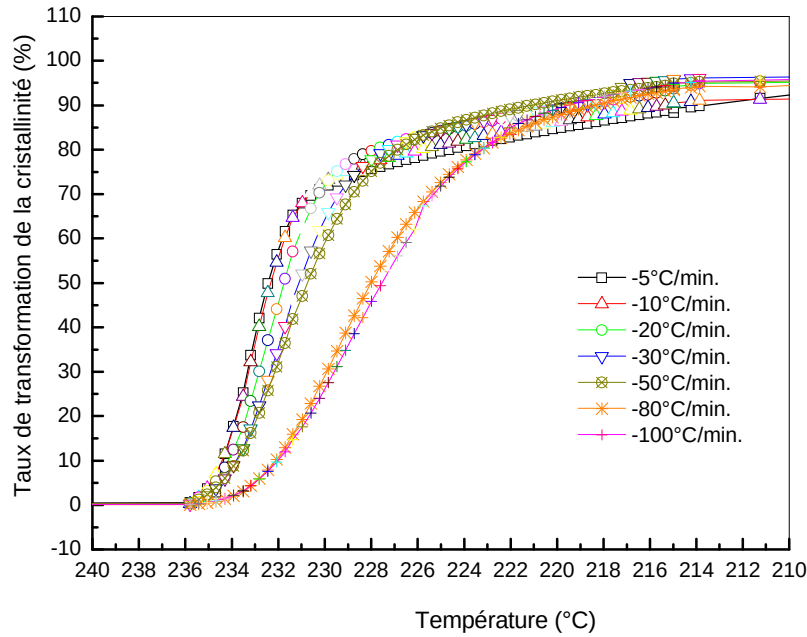


Figure IV-28 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du PA 66 RFV pour différentes vitesses de refroidissement

Les courbes d'évolution du taux de transformation de la cristallinité avec la température des parties : polypropylène et le polyamide 66 RFV sont données dans les figures IV-29 à IV-33 et dans les figures IV-34 à IV-38 respectivement.

IV-8-1 Composante polypropylène

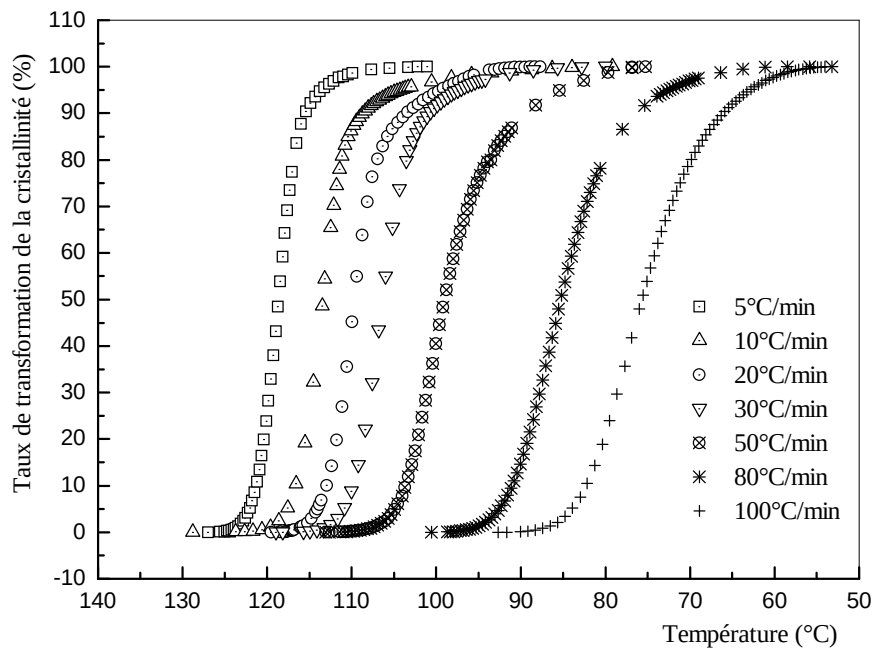


Figure IV-29: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

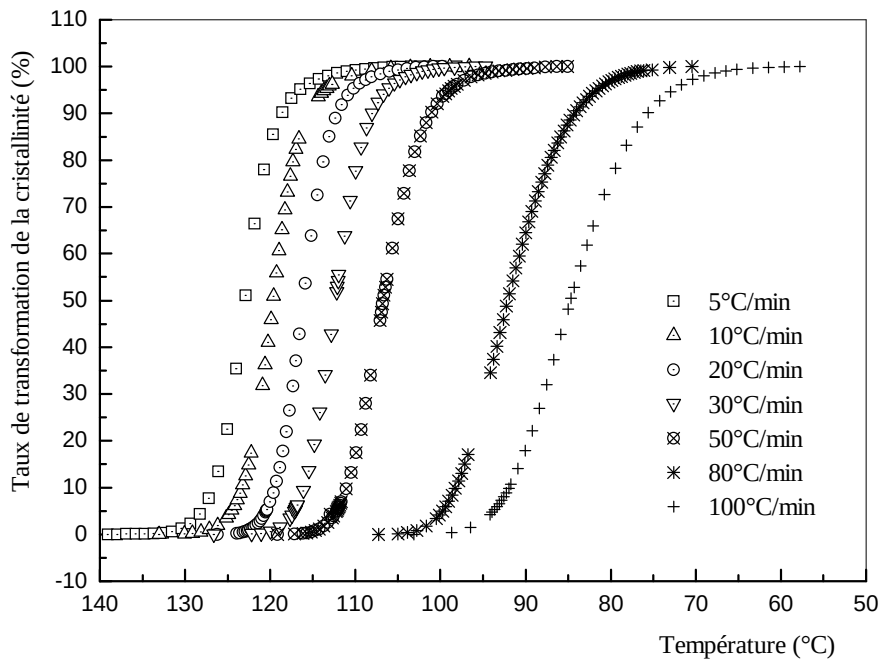


Figure IV-30 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2.5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

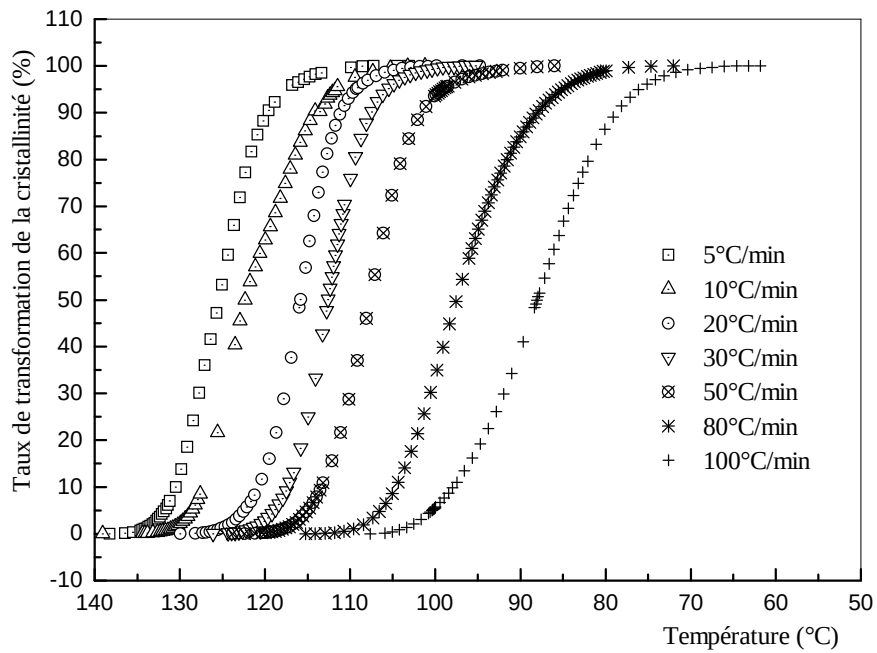


Figure IV-31: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

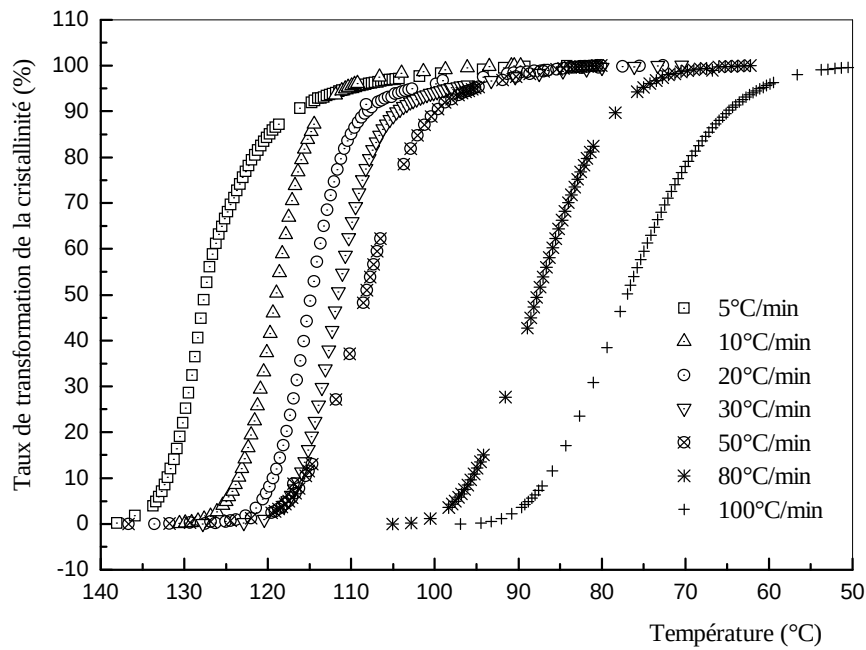


Figure IV-32: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (7,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

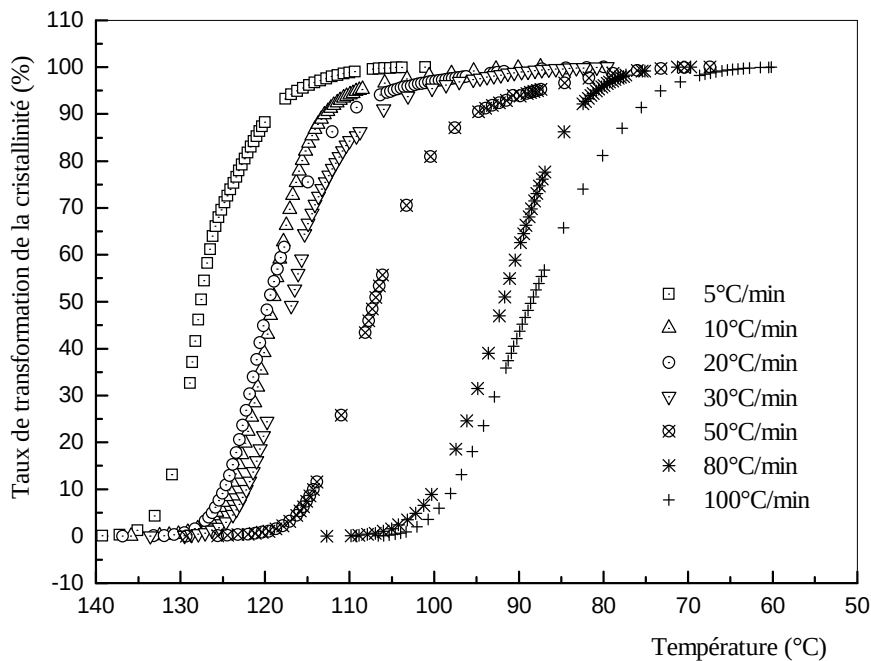


Figure IV-33: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

IV-8-2 Composante polyamide 66 RFV

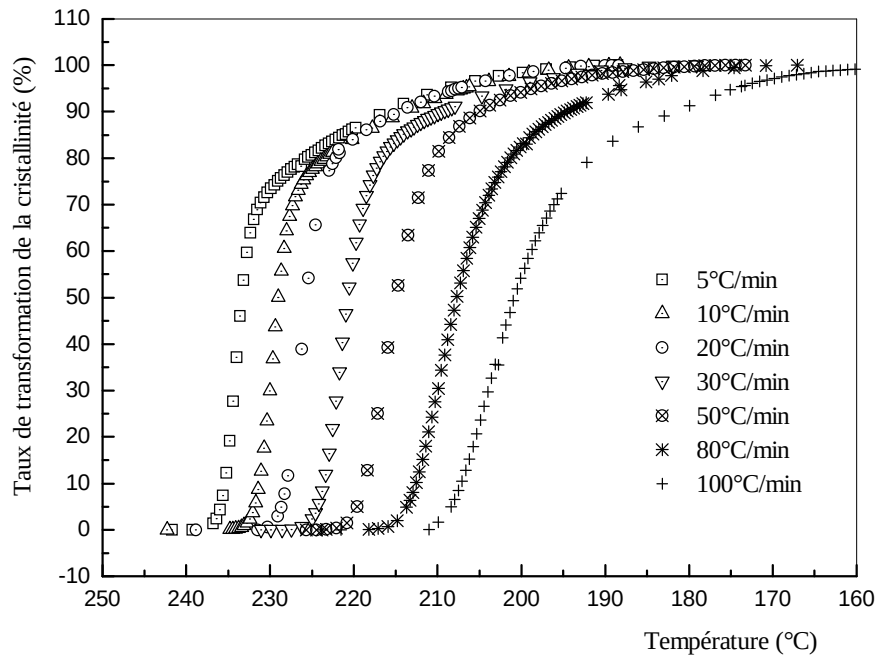


Figure IV-34: Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (0 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

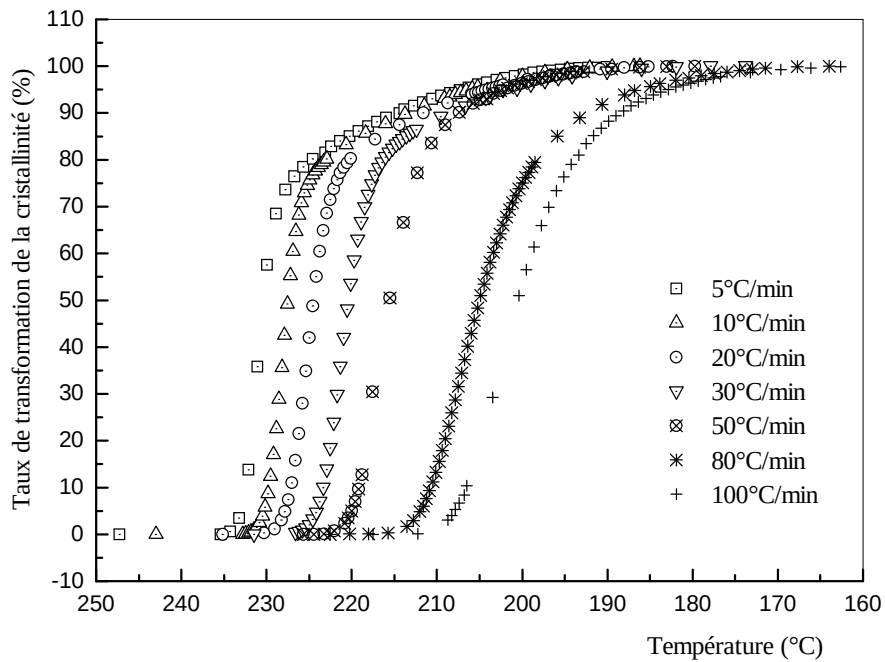


Figure IV-35 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

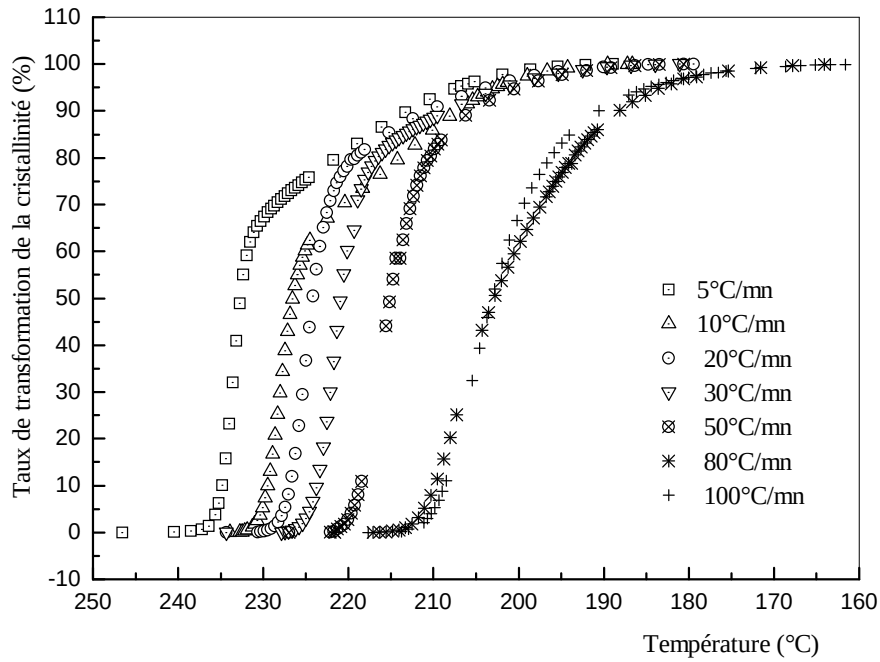


Figure IV-36 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

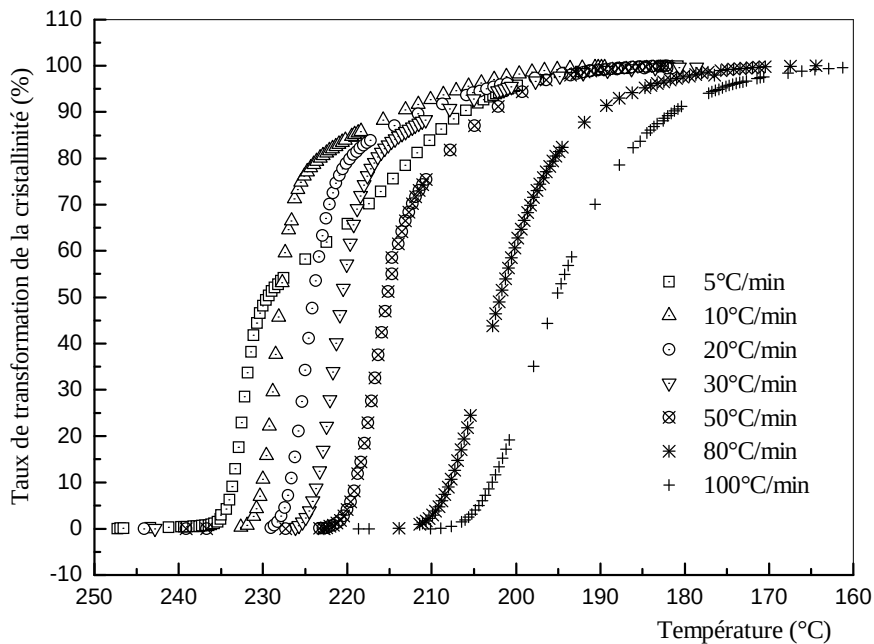


Figure IV-37 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (7,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

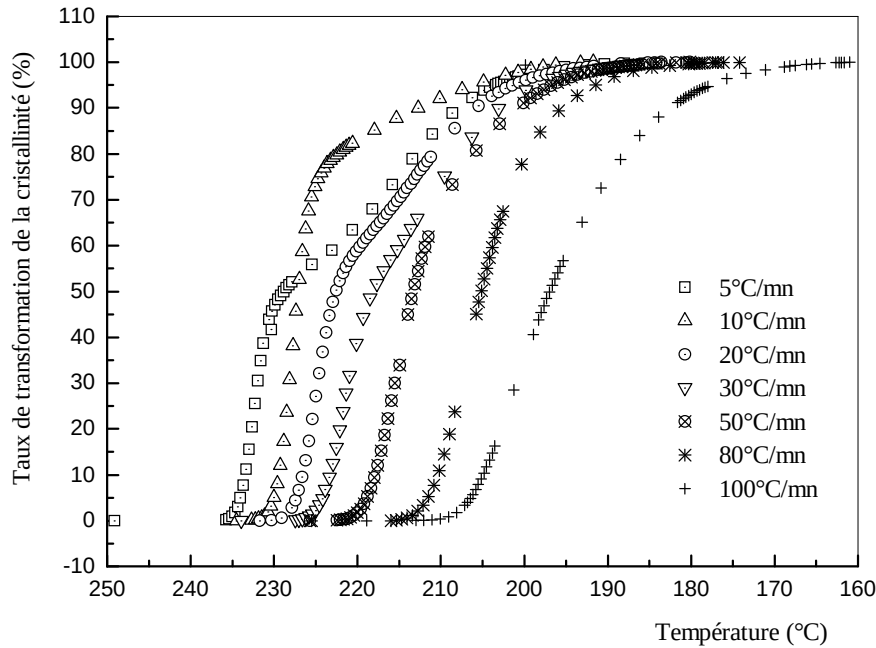


Figure IV-38 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

IV-8-3 Interprétation des résultats

IV-8-3-1 Evolution du taux de transformation de la cristallinité

les tracés de l'évolution du taux de transformation de cristallinité en fonction de température révèlent des courbes sigmoïdales caractéristique du double mécanisme de nucléation et de croissance [9, 17], en fait, si on prend un exemple d'une courbe de transformation de cristallinité relative elle peut être divisé en trois domaines distincts, et ceci est valable pour toutes les formulations des mélanges-composites et de plus pour la variation du taux de compatibilisant dans les mélanges à différentes vitesses de refroidissement. Des phénomènes particuliers seront séparément discuter par la suite.

Prenant comme exemple le cas de la composante PP, pour un taux de compatibilisant (PP-g-MAH) égal à 2,5 % en masse, et une vitesse de refroidissement de -20 °C/min (figure IV-39). Les mêmes interprétations ont été rapportées dans la section IV-3-3-1 de ce chapitre, toutefois il est utile de les reprendre. Une étude comparative avec un autre exemple en présence des fibres de verre va révéler leurs effet.

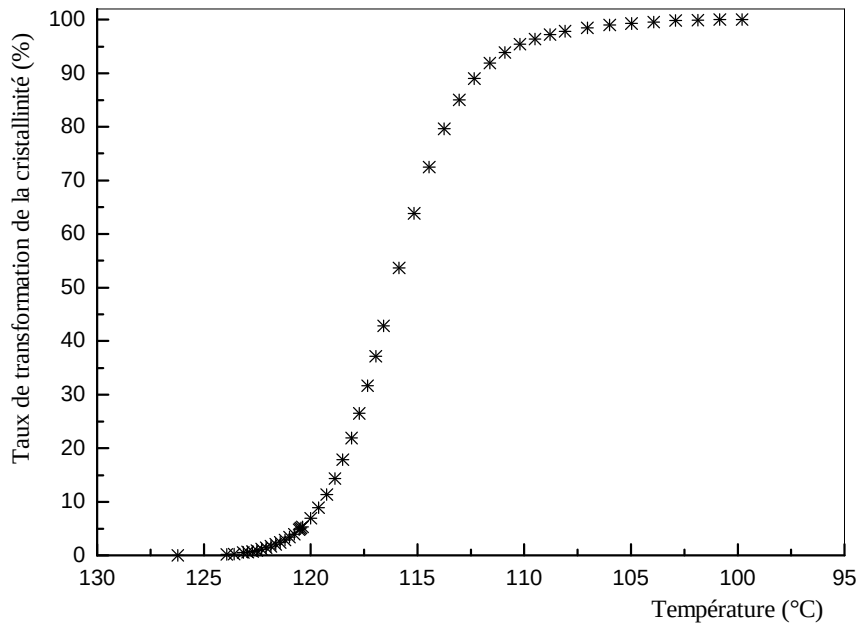


Figure IV-39 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement de -20°C/min.

1. Domaine I (taux de transformation compris entre 0 et 10 %)

Ce domaine est très représentatif de la phase de germination et de début de croissance des entités cristallines formées ou la pente de la courbe est presque nulle.

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 dans le domaine I. On peut toutefois déceler une restriction de ce domaine à 70 % lorsqu'on est en présence de la composante PA 66 RFV (voir figure IV-40).

3. Domaine III (taux de transformation compris entre 80 et 100 %)

Le domaine III est représentatif de la fin de cristallisation du polymère. Les courbes obtenues avec ou sans compatibilisant sont seulement décalées en température (décalage induit dans le domaine I).

IV-8-3-2 Effet de la présence des fibres de verre

La présence des fibres de verre dans le polyamide 66, modifie l'élévation du taux de transformation avec la température en fin de cristallisation, en provoquant un ralentissement très net du processus, ceci se révèle d'autant plus dans le cas des mélanges non compatibilisés et pour des faibles vitesses de refroidissement (5, 10 et 20 °C/min). En outre, il s'accroît quand le taux du compatibilisant excède 5 % en masse (voir figures VI.36, VI.37 et VI.38). Le ralentissement en fin de cristallisation peut être causé par l'encombrement des sphérolites qui en fin de croissance s'entrechoquent et se gênent mutuellement. Cette même gêne physique peut aussi être causée par la présence des fibres de verre dans le composite. De telles constatations ont été rapportées par J. Cinquin [7]

On assiste même à un ralentissement spectaculaire de la cristallisation pour une faible vitesse de refroidissement (5°C/min) à des taux de 7,5 et 10 % en PP-g-MAH (figures VI-36, VI-37 et VI-38).

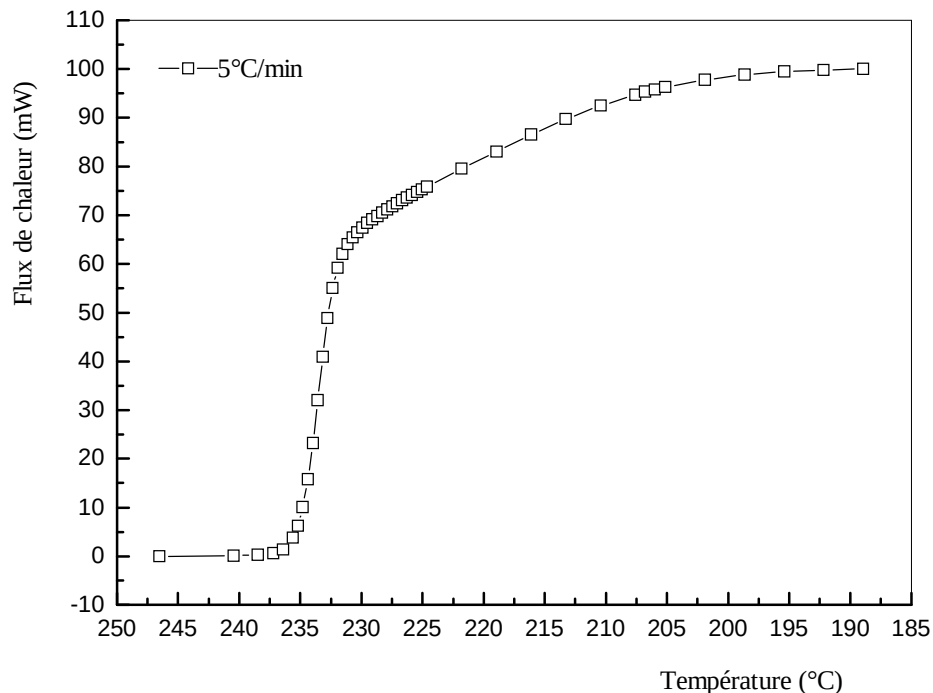


Figure IV-40 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV (30 % en masse) dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour une vitesse de refroidissement -5 °C/min

IV-8-3-3 Influence du taux de compatibilisant

Afin d'analyser l'effet du taux de compatibilisant sur la cristallisation, les courbes de transformation de cristallinités relatives en fonction de la température sont présentées sur les figures IV-41 et IV-43.

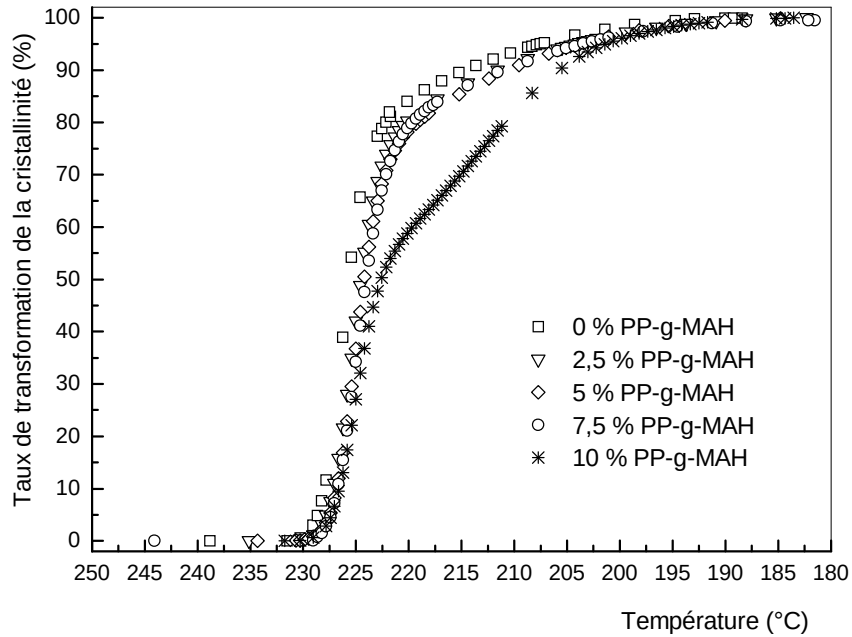


Figure IV-41 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie polyamide 66 RFV dans le mélange-composite à une vitesse de refroidissement (-20 °C/min) en fonction de la température, pour différents taux de compatibilisant

Comme il peut être constaté sur la figure IV-41, l'incorporation du compatibilisant dans le mélange n'influence pas la cristallisation de la partie majoritaire (PA 66 RFV), seulement un ralentissement plus au moins accentué, de la cristallisation pour un taux élevé de PP-g-MAH et ceci est dû aux réactions chimiques développées lors du « processing » de ces matériaux. En effet la présence du compatibilisant à base d'anhydride maleique génère des liaisons covalentes avec le groupement amine de la partie majoritaire au sein du mélange (PA 66), conduit à la formation d'un copolymère, comme il est illustré ci-après (figure IV-42). Ce copolymère entrave le mouvement des chaînes ce qui retarde ces dernières à former un état d'ordre. Les mêmes observations ont été rapportées dans la littérature [7, 49].



Figure IV-42 : Formation d'un copolymère lors de la compatibilisation réactive des mélanges

En revanche la présence du PP-g-MAH a un effet considérable sur la cristallisation de la dispersion (figure IV-43). On constate d'ores et déjà une élévation de la température de cristallisation (T_c) à 50 % de taux de transformation ; de 110 °C pour les mélanges-composites non compatibilisés (0 % m PP-g-MAH) à 120 °C pour 10 % de PP-g-MAH, ceci est dû à priori à l'effet nucléant joué par le compatibilisant, ou encore par les greffons résultant de la formation de copolymère à l'interface de PA66 et PP liant les phases du système, de plus dans le domaine de cristallisation de la phase dispersée (PP), le polyamide 66 RFV ($T_f = 260^\circ\text{C}$) est une entité solidifiée qui peut en outre jouer le rôle d'accélérateur en augmentant la probabilité d'avoir des nucléants hétérogènes qui favorise la cristallisation de la dispersion.

En examinant de près le tracé, on peut déjà se prononcer sur le taux seuil du compatibilisant, on constate qu'à partir de 2,5 % les courbes se superposent. A l'exception du 10 % en PP-g-MAH, qui au début de cristallisation semble s'écarter puis revient en fin de processus.

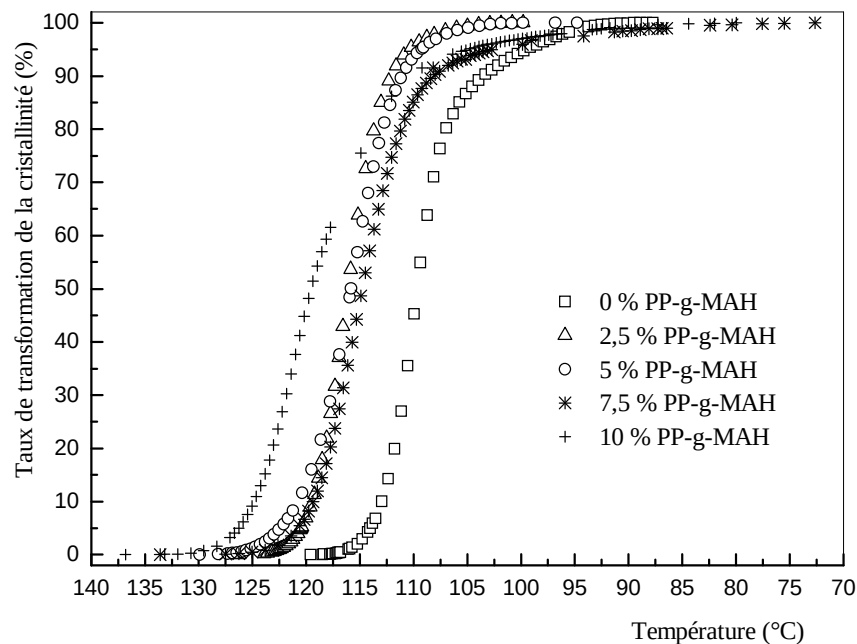


Figure IV-43 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène mélange-composite aune vitesse de refroidissement (-20 °C/mn) en fonction de la température, pour différents taux de compatibilisant

IV-8-3-4 Influence de la vitesse de refroidissement

Les courbes obtenues sont seulement décalées en température comme le présente toute les figures précédentes ; ceci est valable pour les deux parties dans le mélange composite, cependant un changement de la pente (aplatissement) est observé dans le cas de la partie majoritaire (PA66 RFV) ; figure IV-44, pour des taux de compatibilisant élevés et des faibles vitesses de refroidissement ; ceci est peut être due a un ralentissement très net du processus qui peut être

causé par l'encombrement des sphérolites ; qui en fin de croissance s'entrechoquent et se gênent mutuellement. Ces résultats sont tout à fait logiques, et corroborent ceux trouvés ailleurs. [7]

En effet plus le nombre de germe en croissance est important plus la fin de cristallisation est ralentie, car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de sphérolites présents, de plus la présence des fibres de verre courtes et traitées active la cristallisation de la matrice (PA66) par un effet nucléant [17, 49], cette activation est tellement accentuée quelle aura comme conséquence un ralentissement en fin de cristallisation pour des raisons sus citée.

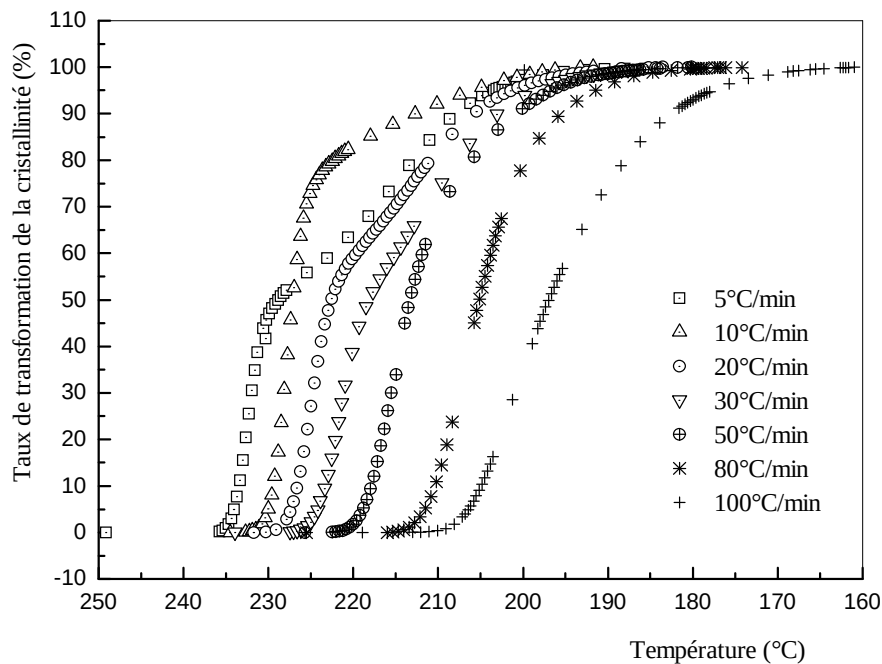


Figure IV-44 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polyamide 66 RFV 30 % dans le mélange-composite (10 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement

Il est toutefois important de noter qu'aux grandes vitesses de refroidissement (au delà de 80 °C/mn) on obtient des courbes avec une légère diminution de la pente (figure IV-45) avec un décalage vers les basses températures.

Ce phénomène peut être interprété par le fait qu'à des vitesses importantes la matière fige subitement ; ce qui rend la cristallisation difficile à hautes températures de cristallisation, mais se révèle tardivement.

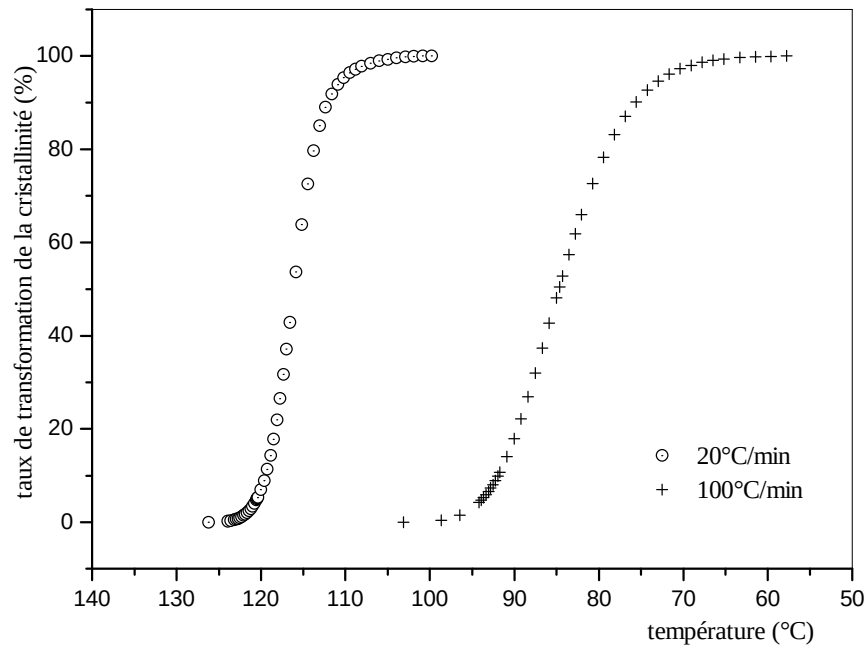


Figure IV-45 : Evolution du taux de transformation de la cristallinité relative de la partie polypropylène dans le mélange-composite (2,5 % m PP-g-MAH) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

IV-9 DIGRAMMES TAUX DE TRANSFORMATION DE LA CRISTALLINITE EN REFROIDISSEMENT CONTINU (T.R.C)

En utilisant une méthodologie déjà décrite au chapitre II, les diagrammes TRC des deux composantes (PP, PA 66 RFV) ont été établis pour différents taux de transformation de cristallinité relatifs. On rappelle d'une manière succincte que les TRC sont obtenus par le tracé sur un plan de température-temps, des courbes d'isotransformation de la cristallinité relative de 5 %, 50 % et 95 %.

Le diagramme TRC du PA 66 RFV est présenté dans la figure IV-46, tandis que les différents diagrammes obtenus sont représentés dans les figures IV-47, IV-48 et IV-49 pour la partie polypropylène dans les mélanges composites, et les figures IV-50, IV-51 et IV-52 pour la phase continue (PA 66) renforcée dans les mélanges composites, respectivement.

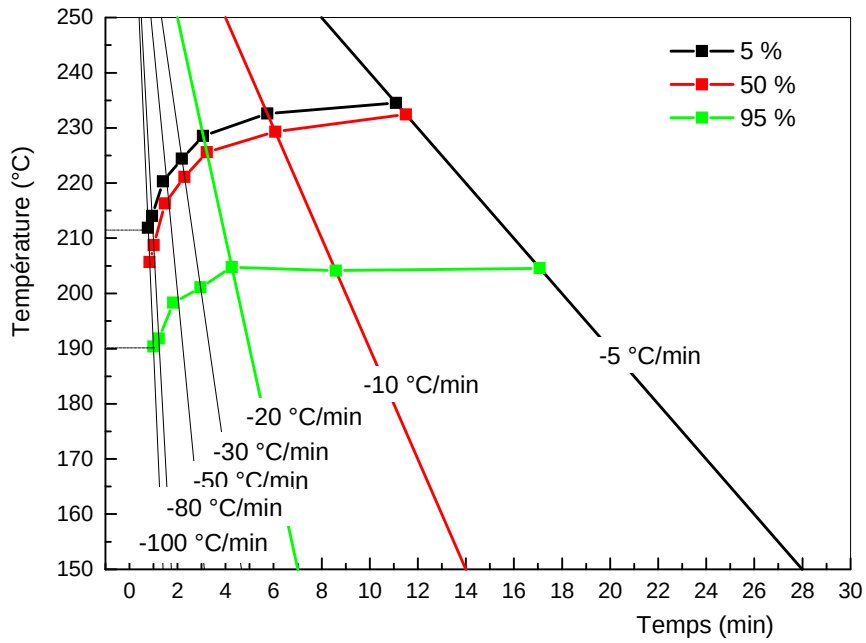


Figure IV-46 : Diagramme T.R.C du PA 66 RFV à différents taux de transformation de la cristallinité relatifs (5%, 50% et 95 %)

a- Composante polypropylène

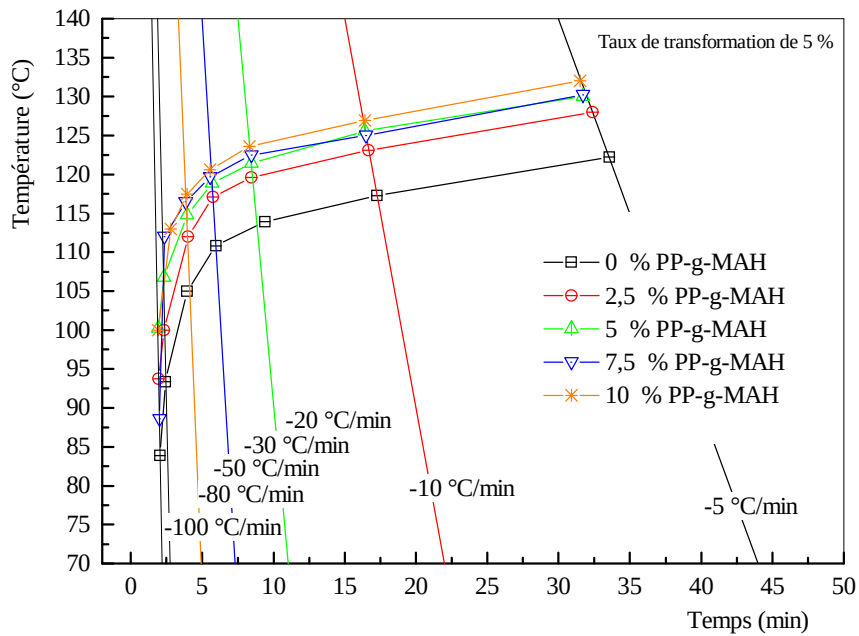


Figure IV-47 : Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 5 %.

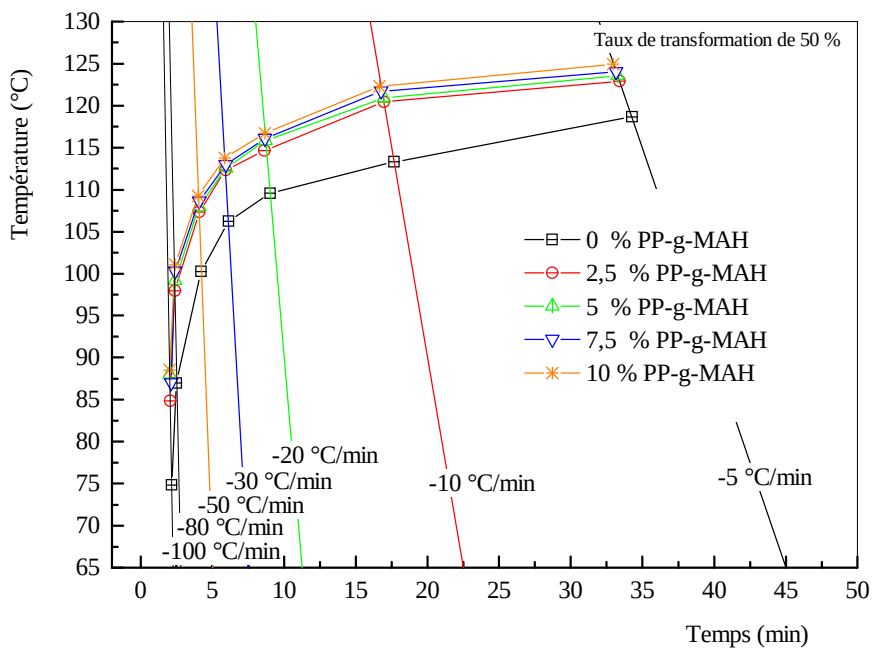


Figure IV-48 : Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 50 %.

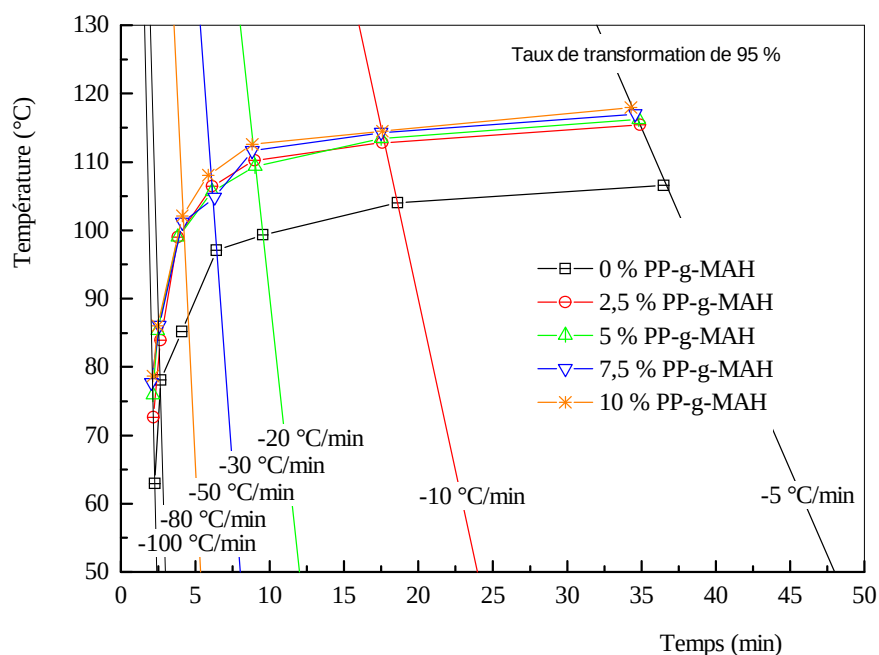


Figure IV-49 : Diagramme T.R.C de la partie polypropylène dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95 %.

b- Composante polyamide 66 RFV

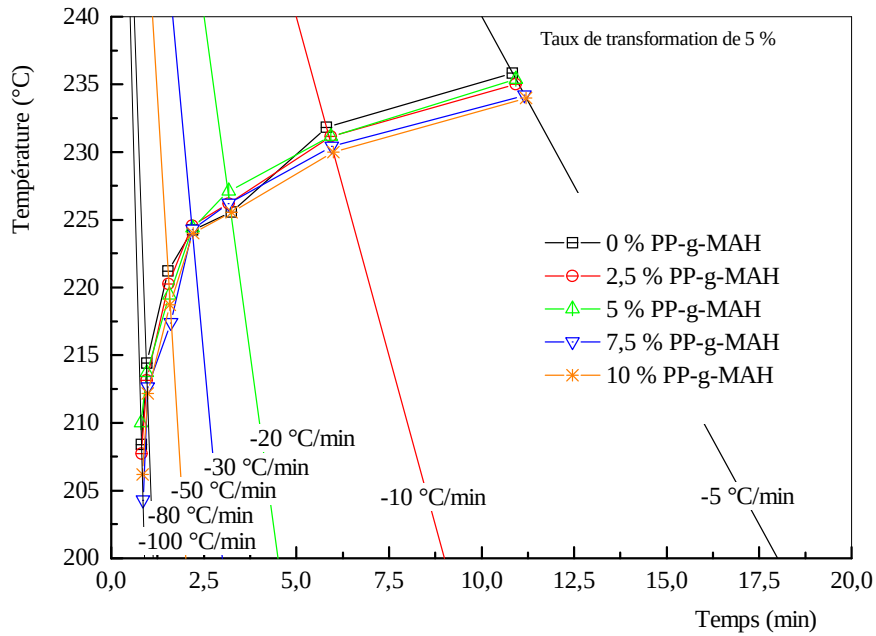


Figure IV-50: Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 5 %.

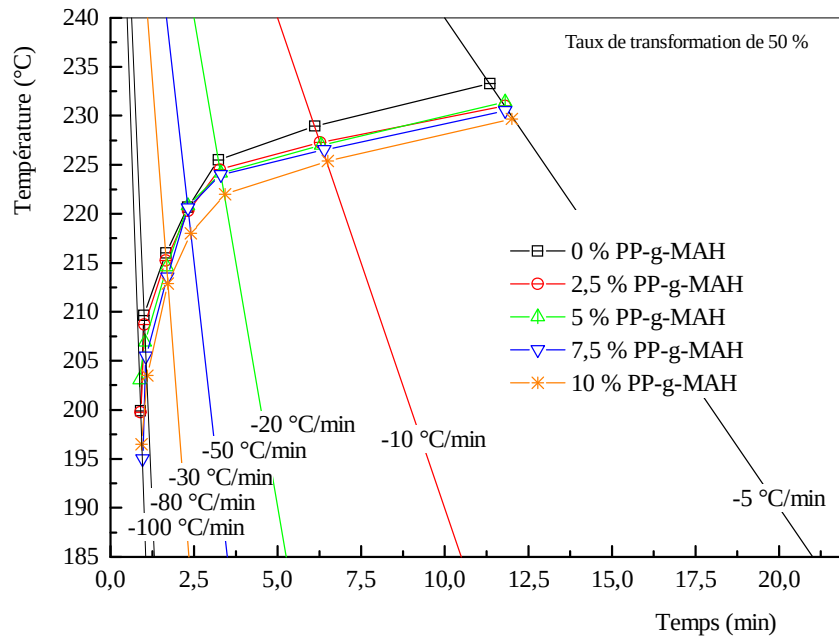


Figure IV-51 : Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 50 %.

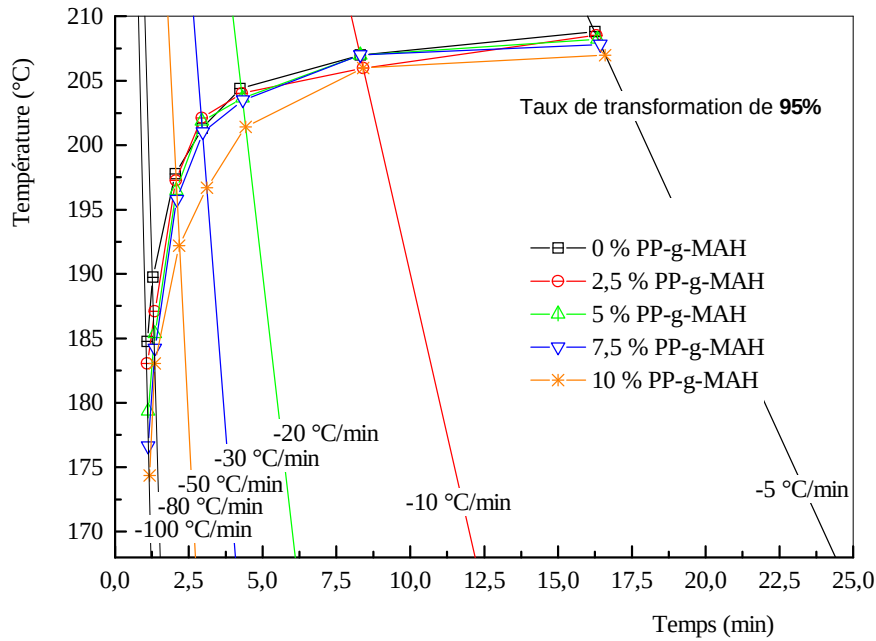


Figure IV-52 : Diagramme T.R.C de la partie PA66 RFV dans les mélanges-composites à différents taux d'agent compatibilisant (PP-g-MA) pour un taux de transformation en cristallinité relative de 95 %.

Discussions

- L'allure de ces diagrammes peut s'expliquer de la manière suivante

Comme pour les TRC des mélanges, ceux des mélanges-composites présentent encore une forme en « demi C », contrairement à ce qu'on peut prétendre pour la cristallisation des polymères considérés. Ceci est dû au fait que les polymères thermoplastiques semi cristallins (PP et PA 66) possèdent des poids moléculaires relativement modérés, donc une certaine activité des chaînes macromoléculaires. De ce fait la phase de germination est dissimulée par l'étape de croissance. C'est ainsi que le processus de cristallisation est apparu seulement avec l'étape de croissance.

Pour ce qui est du diagramme (TRC) du composite ; polyamide 66 renforcé par les fibres de verre courtes et traitées et en comparaison avec celui du polyamide 66, ce dernier montre un domaine de cristallisation privilégié s'étant dans une gamme de température allant de 190 °C à 211 °C, avec un $\Delta T = 21$ °C. Il est toutefois utile de reprendre le TRC du PA 66 pour révéler l'effet de la présence des fibres de verre. Selon la figure IV-53 comportant ainsi les deux diagrammes juxtaposés, la présence des fibres de verre cause un ralentissement de la cristallisation en fin du processus.

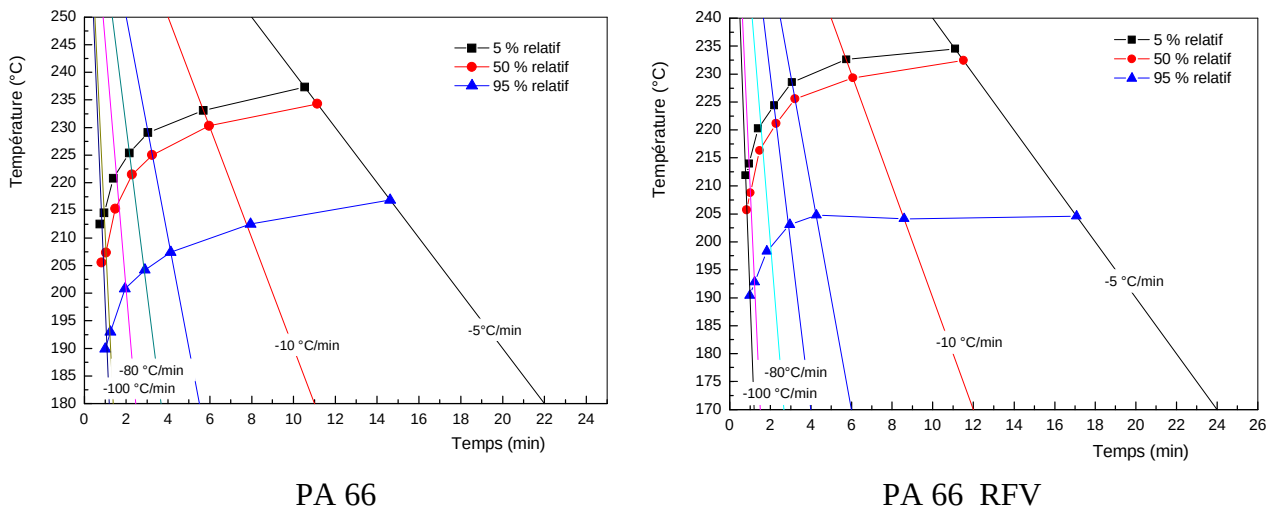


Figure IV-53 : Diagrammes TRC du PA 66 et PA 66 RFV

Selon la figure IV-53, la présence des fibres de verre semble avoir un effet néfaste en fin de cristallisation. En effet et pour des vitesses de refroidissement faibles (-5 °C/min), pour atteindre un taux de transformation de 95 %, le temps recueilli pour le PA 66 est de 14,5 min, il s'élève à 17 min pour le cas du PA 66 RFV, montrant ainsi un gêne mutuel causé par les fibres de verre. Certes la présence des fibres a un effet nucléant est favorise la cristallisation en créant des sites hétérogènes dans la phase de germination, et ceci se révèle d'une manière apparente avec les grandes vitesses de refroidissement. Selon les diagrammes TRC une élévation de température de cristallisation de 2 °C est évoquée.

Le domaine de cristallisation du PP et ainsi pour le PA dans les mélanges composites s'étant dans une gamme de température étroite, elle est comprise entre 60 et 88 °C pour le PP et de 175 °C et 195 °C pour la partie majoritaire PA 66 RFV.

Les diagrammes TRC des deux composantes (PP, PA 66 RFV), tracés et illustrés dans les figures précédentes apportent les informations suivantes :

- La vitesse de cristallisation est maximale au “nez” des présents diagrammes dont les domaines privilégiés sont susmentionnés.
- Le domaine privilégié de la cristallisation pour la composante majoritaire (PA 66 RFV) reste inférieur à 195 °C .
- Pour une température de cristallisation T_c fixe, temps évolue avec le taux de transformation de la cristallinité.
- La dispersion (PP) est affectée par une double présence de la composante (PA 66) et celle de l'agent compatibilisant (PP-g-MAH), suite aux interactions physiques et d'effet nucléant.

- L'effet nucléant joué par le compatibilisant PP-g-MAH, fait augmenter les températures de cristallisation de la partie polypropylène (figures IV-47, IV-48 et IV-49).
- Une concentration seuil de l'agent compatibilisant serait égale à 2,5 % est juste suffisante pour améliorer la cristallisation de la dispersion (PP)
- La composante majoritaire (PA 66 RFV) et du point de vue cristallisation semble non affecté par la présence de l'agent compatibilisant (figures IV-50, IV-51 et IV-52). Ce résultat est en accord avec les constatations de X-ZHANG [58]. ceci est dû comme il a été déjà signalé dans la littérature au fait que la matrice renforcé cristallise à des températures élevées, ou dans cet interval de cristallisation ($>175^{\circ}\text{C}$) qui est d'ailleurs celui de la surfusion du polypropylène ($T_f=164,91 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Dans cet intervalle l'agent compatibilisant à base de polypropylène (PP-g-MAH). 'taux de greffage du MA est de 1%'' se trouve à l'état fondu qui ne favorise pas les sites de nucléation [58]. Les TRC permettent de faire ressortir ces constatations (figures IV-50, IV-51 et IV-52).
- La dispersion (PP) est affectée par une double présence de la composante (PA66) et celle de l'agent compatibilisant (PP-g-MAH), suite aux interactions, type physique et de l'effet nucléant. C'est ainsi que les tracés T.R.C nous permettent encore de déceler cet effet.

Cependant et pour des raisons déjà discutées précédemment, la cristallisation de cette matrice semble avoir des légers abaissements suite aux réactions chimiques qui génèrent la formation des copolymères entravant la cinétique de cristallisation.

IV-10 Interprétation par la théorie d'Ozawa au cas des mélanges-composites

Pour les mélanges-composites non compatibilisés ou compatibilisés par le polypropylène greffé d'anhydride maleique (PP-g-MAH), que ce soit pour la partie dispersée (polypropylène) ou la phase continue (PA 66 RFV), la valeur de n n'est pas exploitable (figure IV-54). En effet les n d'Avrami pour l'équation d'Ozawa décroissent fortement avec la diminution de la température, c'est ainsi dire que la théorie d'Ozawa qui suppose l'invariance de n avec la température n'est donc pas applicable sans ou avec la présence de l'agent compatibilisant. On peut donc constater que dès que le produit polymérique est fortement nucléé, aussi bien par l'agent compatibilisant (PP-g-MAH) que par les fibres de verre courtes pour le cas du PA 66 RFV, la théorie d'Ozawa ne s'applique plus. Le même résultat a été trouvé lors de nos travaux sur les mélanges-composites de type : (PP/PP-g-AA/PA 6 RFV). [21]

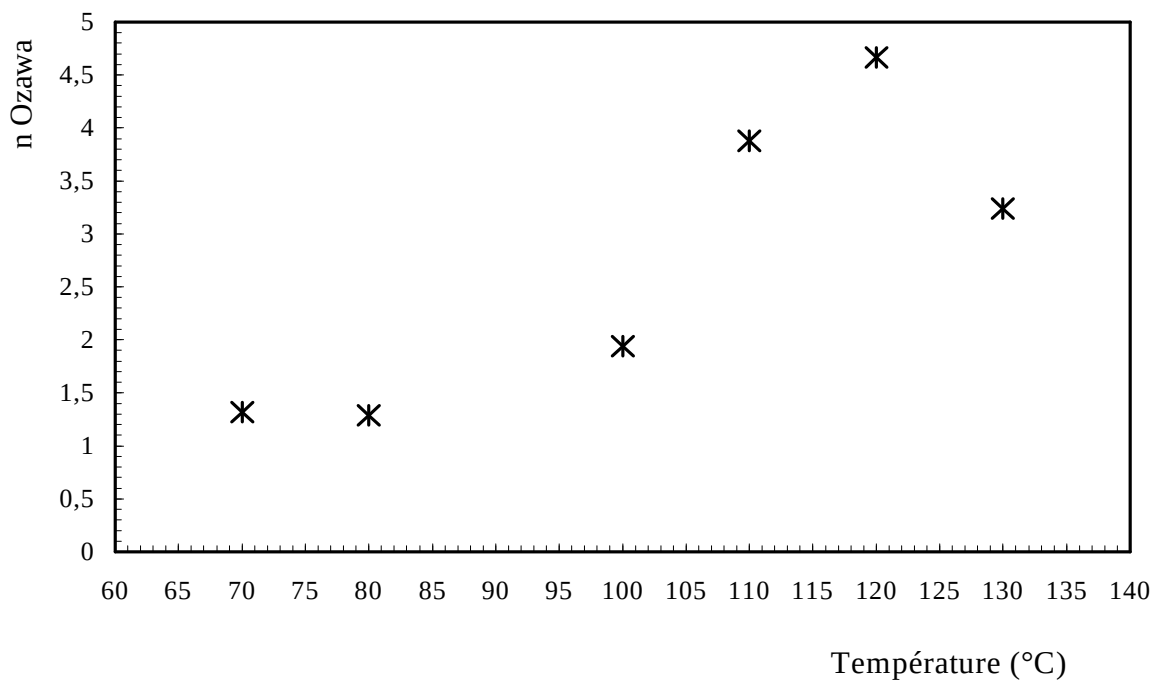


Figure IV-54 : Evolution du n en fonction de la température pour la partie polypropylène dans un mélange-composite non compatibilisé

IV-11 Modélisation des diagrammes Taux de transformation de la cristallinité relatif en Refroidissement Continu (T.R.C), validation du modèle

Le but de cette partie est la modélisation théorique des diagrammes T.R.C; Taux de transformation de la cristallinité relatif en Refroidissement Continu, des constituants de base, en l'occurrence le polypropylène (PP), le polyamide 66 (PA66) et les différentes formulations à

base de mélanges de polymères : PP à raison de 30 % en masse dans le PA66 à raison de 70 % en masse, ces derniers sont compatibilisés par le polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH), selon différents taux allant de 0 à 10 % en masse avec un pas de 2.5 %. Les abréviations utilisées sont F1, F2, F3, F4 et F5 respectivement.

Avant d'entamer le calcul des diagrammes T.R.C, l'évolution des taux de transformation de la cristallinité relatifs en fonction de la température a été réalisée, par l'utilisation du modèle d'Ozawa. Notons que tous les tracés simulés sont en traits continus et ceux expérimentaux sont en pointillés.

IV-11-1 Validation du modèle d'OZAWA à partir des données expérimentales

En utilisant les données expérimentales de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif (α) et les températures correspondantes et en combinant les équations IV-2, IV-3 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log(-\log(1-\alpha(T))) = \log(K(T)) - n\log(\beta) \\ K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{IV-2} \\ \text{IV-3} \end{array}$$

On trouve l'équation :

$$\log(-\log(1-\alpha(T))) = \frac{-E_a}{RT} + \log k_0 - n\log(\beta) \quad \text{IV-4}$$

En introduisant les valeurs de α et T dans l'équation IV-4, on obtient une droite à partir de laquelle on tire les paramètres du modèle, à savoir l'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel.

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[\frac{k_0}{\beta^n} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right] \quad \text{IV-5}$$

Pour vérifier la validité du modèle on prend l'exemple du polypropylène avec une vitesse de refroidissement de 50°C/min et un coefficient d'Avrami de 2 on trouve :

$$* E_a = -1374.93 \text{ cal/mol}$$

$$* k_0 = 1.35679 \text{ min}^{-1}$$

Le tracé de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du polypropylène en fonction de la température, en introduisant les valeurs de E_a et k_0 dans l'équation IV-4, est donné dans la figure IV-1.

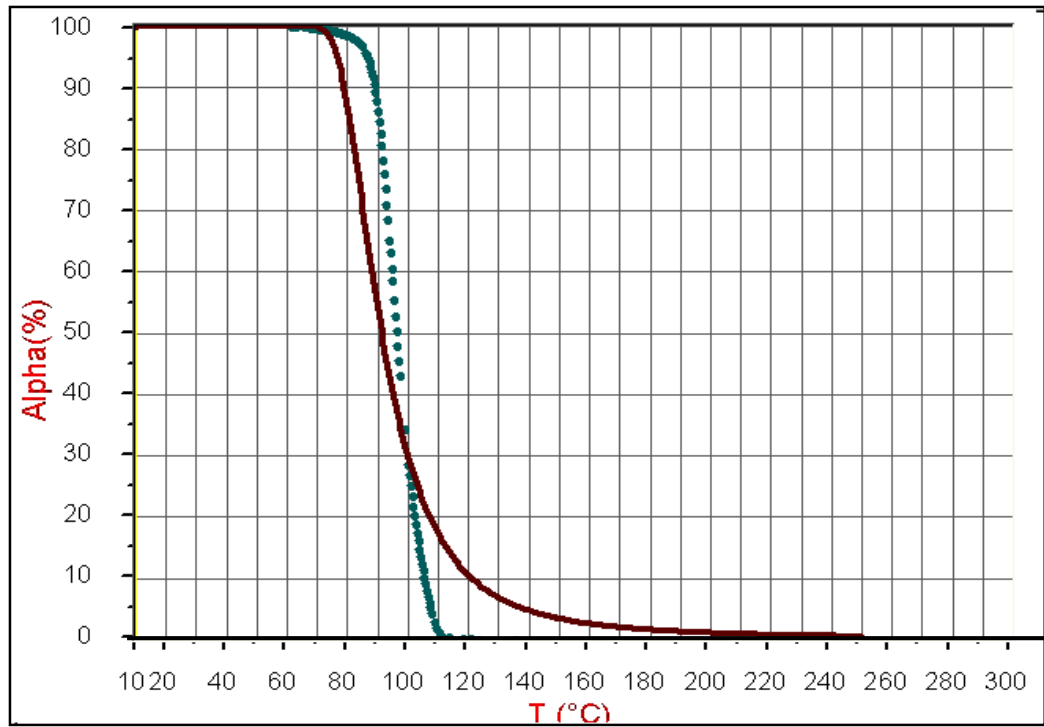


Figure IV-55 : Évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif du polypropylène en fonction de la température, pour 50°C/ min (courbe simulée en continue).

La figure IV-55, montre que la courbe obtenue à partir du modèle à la même allure que celle expérimentale, ce qui nous ramène à dire que le modèle d'Ozawa est applicable pour modéliser la cristallisation en régime anisotherme. On constate bien un décalage entre les deux courbes qui doit être réduit en affinant les paramètres du modèle à savoir l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. Par la suite un ajustement est fait sur le coefficient d'Avrami afin de minimiser l'erreur entre les différentes courbes.

IV-11-1-1 Détermination des paramètres cinétiques du modèle

La détermination de l'énergie d'activation, le facteur critique pour le modèle est d'une importance certaine, car la détermination du facteur préexponentiel dépend d'elle, d'où l'utilisation de plusieurs méthodes pour sa détermination. La plus répandue d'entre elles, est celle de Kissinger, rapporté par [109]. La méthode de Kissinger généralisée permet d'avoir des valeurs moyennes de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur préexponentiel (k_0). Mais la constance de ces paramètres ne procure pas un bon ajustement pour chaque vitesse de refroidissement (β), pour cela nous avons pensé à les faire varier en prenant une valeur constante de E_a (1500 cal/mole pour PP) et calculer k_0 pour chaque β afin d'y remédier à ce problème, en utilisant l'équation IV-6.

$$k_0 = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p}\right) \quad \text{IV-6}$$

✓ **Cas du PP seul**

Tableau IV-4: Variation de k_0 en fonction de la vitesse de refroidissement β pour le cas du PP.

β (°C/min)	5	10	20	30	50	80	100
k_0 (min)	0.180	0.367	0.769	1.159	2.039	3.995	5.296

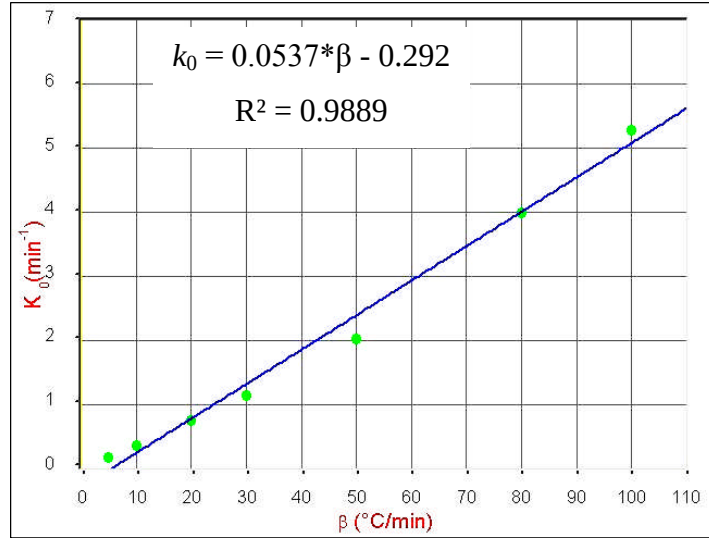


Figure IV-56 : Droite des moindres carrées pour l'ajustement linéaire des valeurs de k_0 en fonction de β cas du PP.

✓ **Cas de la partie polypropylène dans le mélange F4 (7,5 % m PP-g-MAH)**

Tableau IV-5 : Variation de k_0 en fonction de la vitesse de refroidissement β pour la partie PP, dans le mélange F4

β (°C/min)	5	10	20	30	50	80	100
k_0 (min)	0.158	0.341	0.680	1.050	1.849	3.128	4.222

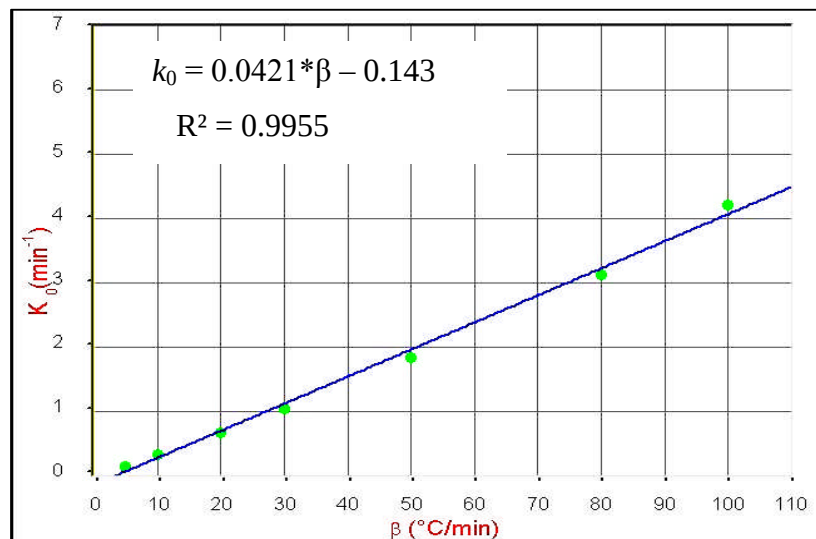


Figure IV-57 : Droite des moindres carrées pour l'ajustement linéaire des valeurs de k_0 en fonction de β pour la partie PP dans le mélange F4.

Après la détermination de l'équation du facteur préexponentiel en fonction de la vitesse de refroidissement, le programme réalisé va permettre de prélever les valeurs de k_0 d'une manière dynamique pour chaque vitesse. Ce qui va nous conduire aux tracés des courbes d'évolution du taux de transformation la cristallinité relatif en fonction de la température et d'ajuster le coefficient d'Avrami afin d'avoir une erreur minimale. (voir annexe IV-4)

IV-11-1-2 Domaine de validité du modèle

Les modèles utilisés dans la théorie, présentent des limites qui sont généralement : un domaine de température étroit ou des vitesses de refroidissement limitées. Le modèle adopté dans le présent travail, sous réserve d'ajustement, a été choisi pour y remédier à ces carences, mais ceci n'empêche guère qu'il présente certaines limites. Ceci a été constaté pour des vitesses de refroidissement faibles, dans le cas du PP et PA66 et leurs mélanges.

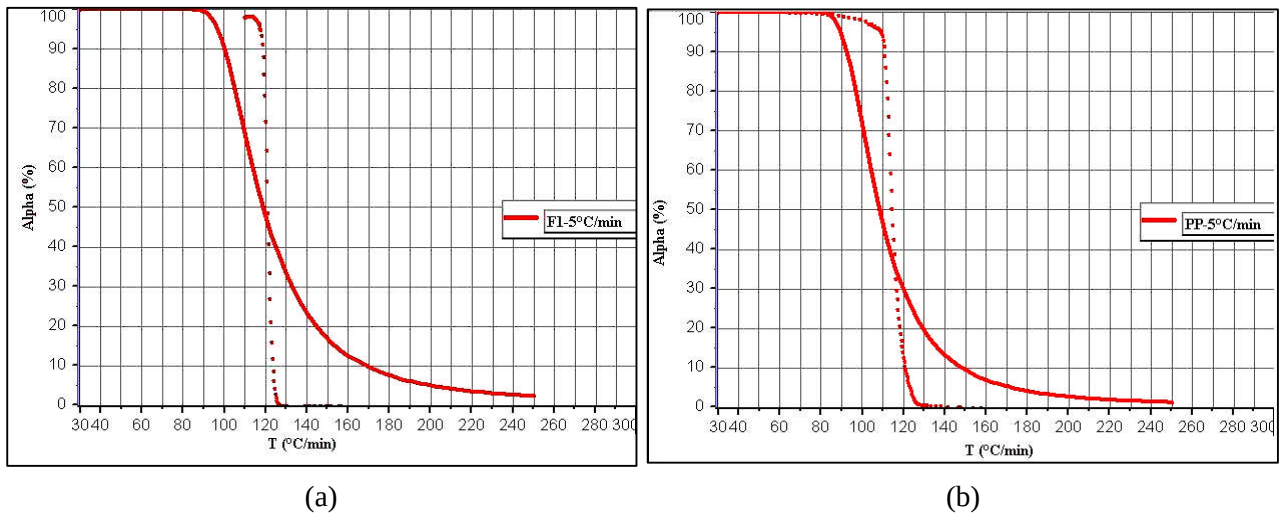


Figure IV-58 : Évolution du taux de cristallinité relatif pour une vitesse de refroidissement de 5 °C/min
(a) cas du mélange F1, (b) cas du PP.

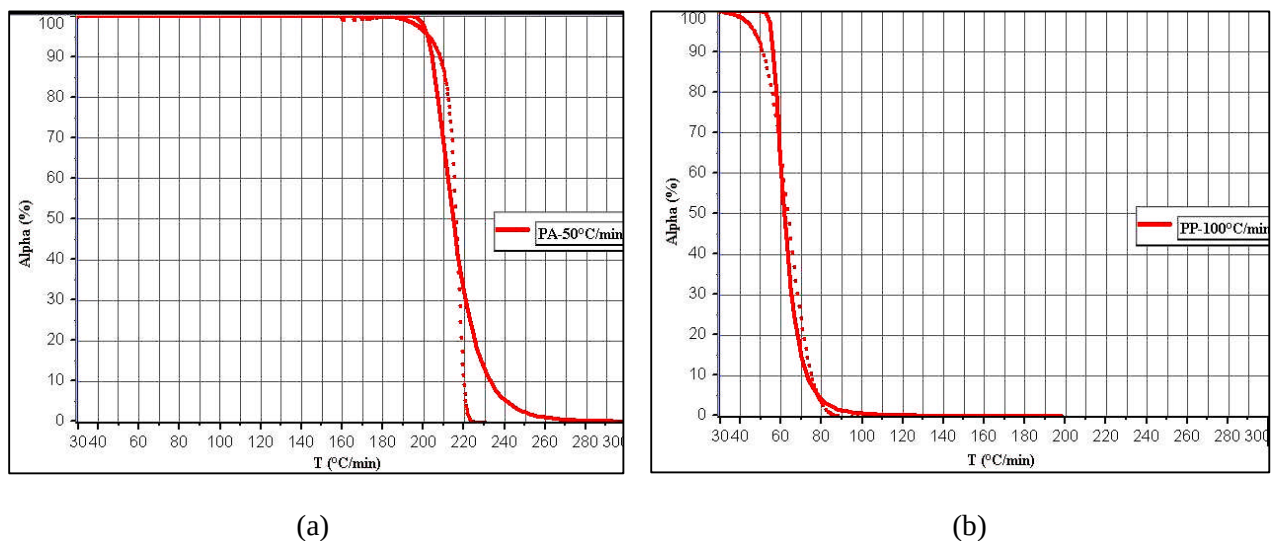


Figure IV-59 : Évolution du taux de cristallinité relatif du PP et PA66 pour des vitesses de refroidissement de 50°C/min et 100 °C/min. a- PA66 pour 50 °C/min b- PP pour 100 °C/min.

La figure IV-58, montre bien cet écart entre la courbe simulée en trait continue et la courbe expérimentale en trait discontinu, pour une faible vitesse de refroidissement et ceci pour le cas du PP et encore généralisée pour l'ensemble des cas étudiés. D'après la figure IV-59, on constate que pour les moyennes et les grandes vitesses l'écart est moins important que pour les faibles vitesses. Pour mieux délimiter ce domaine on calcul l'erreur quadratique moyenne donnée par l'équation IV-7. [110]

$$\sigma = \frac{1}{Z} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{théo}})^2} \quad \text{IV-7}$$

En outre, Afin, de s'affranchir du problème d'inertie thermique de la cellule de mesure lors de l'étude à différentes vitesses de balayage en température, on doit effectuer une correction sur la température [7].

$$T_p \text{ Corrigée} = T_p + 0.06 (\beta - 10) + 1,198 \quad \text{IV-8}$$

Tel que :

- β : Vitesse de balayage en température.
- $T_p \text{ corrigée}$: Température du pic de cristallisation corrigée.
- T_p : Température du pic de cristallisation mesurée sur les courbes.

Après tout ajustement, l'erreur quadratique moyenne est minimisée, l'ensemble des valeurs est présenté dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Évolution de l'erreur quadratique moyenne en % pour chaque constituant de base et leurs mélanges pour chaque vitesse de refroidissement.

	5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min	80°C/min	100°C/min
PP	2.67	2.59	2.40	2.10	1.72	0.51	0.56
PA 66	1.96	1.75	1.31	1.21	0.98	0.75	0.48
PP-F1	3.87	2.99	3.61	3.67	2.79	1.56	0.88
PP-F2	3.46	3.27	3.39	3.01	2.67	1.73	1.65
PP-F3	3.92	3.59	3.03	3.16	2.77	1.82	1.30
PP-F4	3.94	3.36	3.05	3.06	2.49	1.91	1.11
PP-F5	3.75	3.49	3.01	3.22	2.43	1.89	0.95
PA 66-F1	2.62	2.37	2.22	2.57	2.16	1.15	1.07
PA 66-F2	2.10	2.79	2.96	2.70	2.15	0.96	1.17
PA 66-F3	2.86	2.37	2.28	2.08	1.59	0.93	1.01
PA 66-F4	2.90	2.94	2.53	2.67	1.91	1.02	0.77
PA 66-F5	2.27	2.17	1.19	1.27	1.02	1.04	0.95

Le tracé de l'évolution de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la vitesse de refroidissement va nous permettre de décerner la gamme de vitesse où le modèle présente un écart minimal, ceci est décelé pour des moyennes et grandes vitesses de refroidissement (figure IV-60, IV-61).

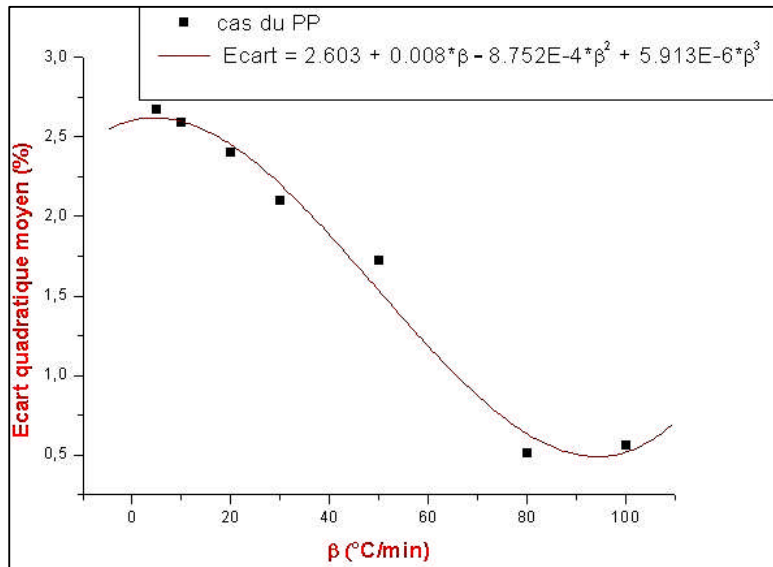


Figure IV-60: Évolution de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la vitesse de refroidissement pour le polypropylène.

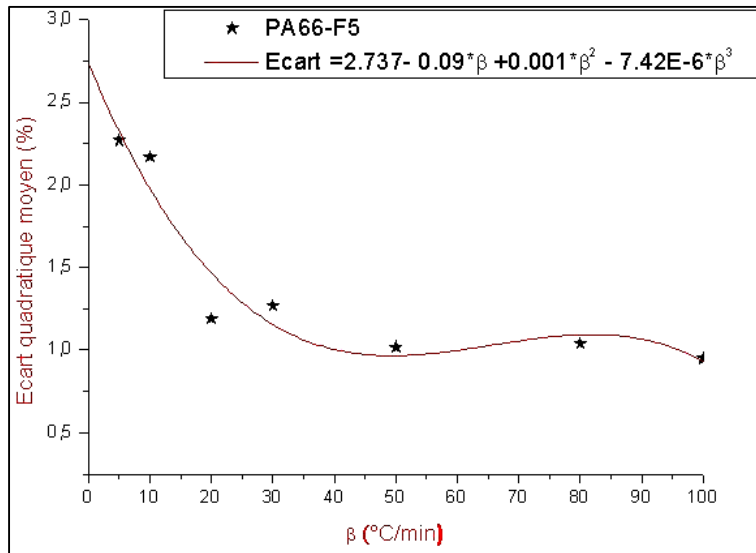


Figure IV-61 : Évolution de l'erreur quadratique moyenne en fonction de la vitesse de refroidissement pour le polyamide 66 dans le mélange (F5).

Ce calcul nous a permis d'ajuster les valeurs du coefficient d'Avrami et les comparer avec celles trouvées par voie expérimentale. Les domaines trouvés corroborent la gamme issue de l'expérimentale et celle donnée dans la littérature [9, 107]. A titre d'illustration, des valeurs sont reportées dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Comparaison entre les valeurs du coefficient d'Avrami théoriques et expérimentales

	n expérimental	n calculé
PA66	2 < n < 2.6	1.8 < n < 2.8
PP	3 < n < 4	2.1 < n < 3.15

IV-11-1-3 Établissement des courbes de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif

Les taux de transformation de la cristallinité relatifs ont été calculés pour des vitesses de refroidissement comprises entre $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, afin d'étudier la cristallisation des polymères de base ; polyamide 66 et polypropylène et leurs mélanges. On obtient des courbes telles que celles présentées sur la figure IV-62 (à titre d'exemple). Les taux de transformation évoluent entre 0% (polymère fondu ou non encore cristallisé), et 100% (cristallisation terminée).

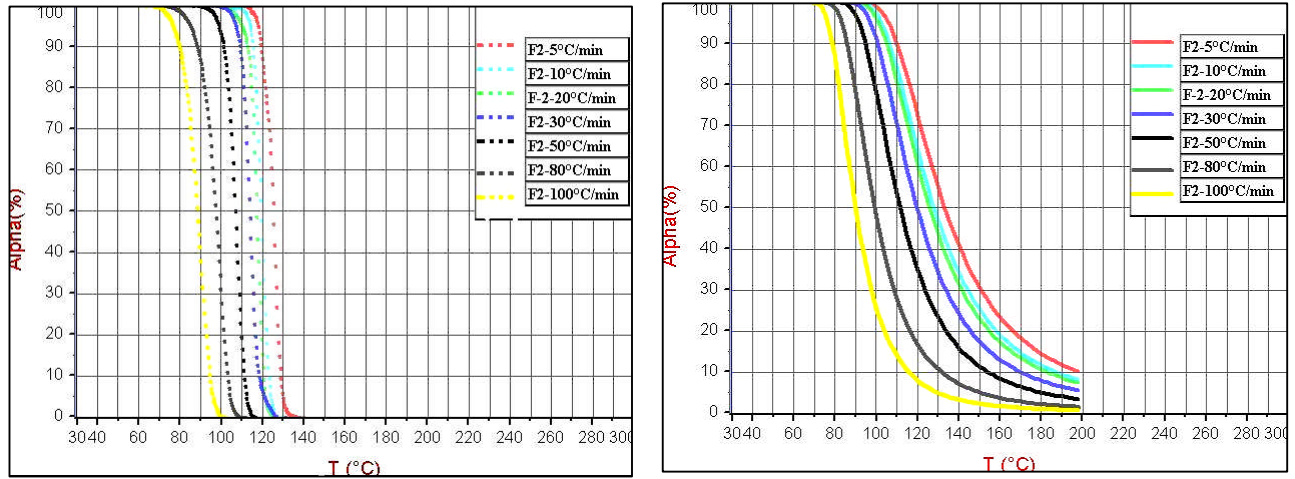


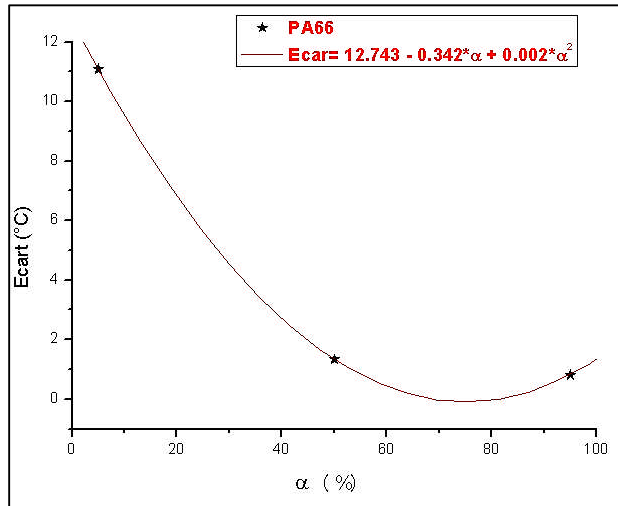
Figure IV-62 : Évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif de la partie PP (F2) en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement (a- expérimentale, b- théorique)

IV-11-1-4 Établissement des diagrammes T.R.C

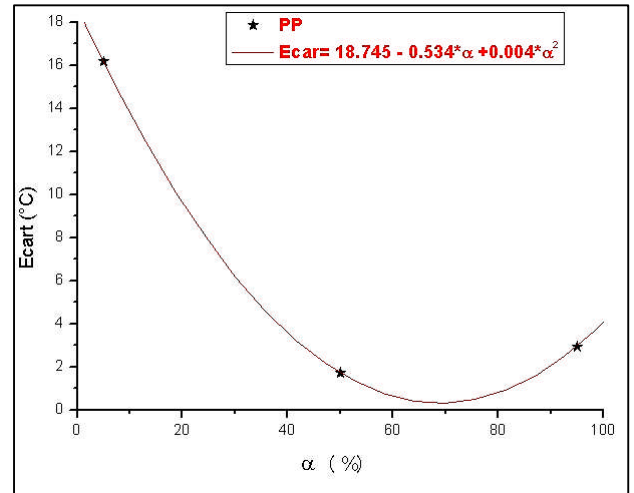
Les T.R.C, ont été réalisés à partir des courbes d'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température pour des valeurs de cristallinité de 5 %, 50 % et 95 %, les valeurs des températures correspondantes sont donc obtenues, par la suite, le logiciel élaboré calcul le temps correspondant à chaque température à partir des équations des droites de refroidissement. L'organigramme de dépouillement du modèle d'Ozawa est présenté ci-après (figure IV-63) portant principalement sur le traçage des diagrammes TRC, en utilisant une interface réalisée par le Visuel Basic en tant que langage employé pour la présente modélisation. L'interface nommée : S et TRC est supplémentaire sous forme de CD joint en annexe, contenant ainsi toute la bibliothèque des données relatifs à la modélisation des diagrammes Taux de transformations de la cristallinité relatifs en Refroidissement Continu (T.R.C). Cependant il serait judicieux de présenter l'affinement sous forme d'évolution de l'erreur quadratique moyenne obtenue est regroupée dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Évolution de l'erreur quadratique moyenne en % pour chaque constituant de base et leurs mélanges pour chaque taux de transformation α .

Matériaux / α (%)	5	50	95
PP	16.17	1.71	2.94
PA 66	11.09	1.34	0.82
PP F1	15.75	3.41	4.22
PP F2	16.34	4.04	2.92
PP F3	14.53	5.00	2.65
PP F4	13.46	2.48	2.84
PP F5	14.96	3.18	2.91
PA 66 F1	9.52	2.18	2.60
PA 66 F2	10.41	2.06	2.81
PA 66 F3	13.51	2.17	3.00
PA 66 F4	10.14	1.62	2.81
PA 66 F5	11.34	2.06	2.82



a



b

Figure IV-63 : Évolution de l'écart quadratique moyen en fonction du taux de transformation relatif pour le cas du PA66 (a) et PP (b).

On constate d'après les courbes données par figure IV-63 (a) et (b), un écart important entre les températures calculées à partir du modèle et celles expérimentales, cela est apparent pour des faibles taux de transformation de la cristallinité relatifs (α). Par contre, un écart minime est noté pour des valeurs de 50 % et 95 % de transformation. Ce qui confirme les résultats obtenus pour les courbes d'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température.

Organigramme de dépouillement du modèle d'Ozawa

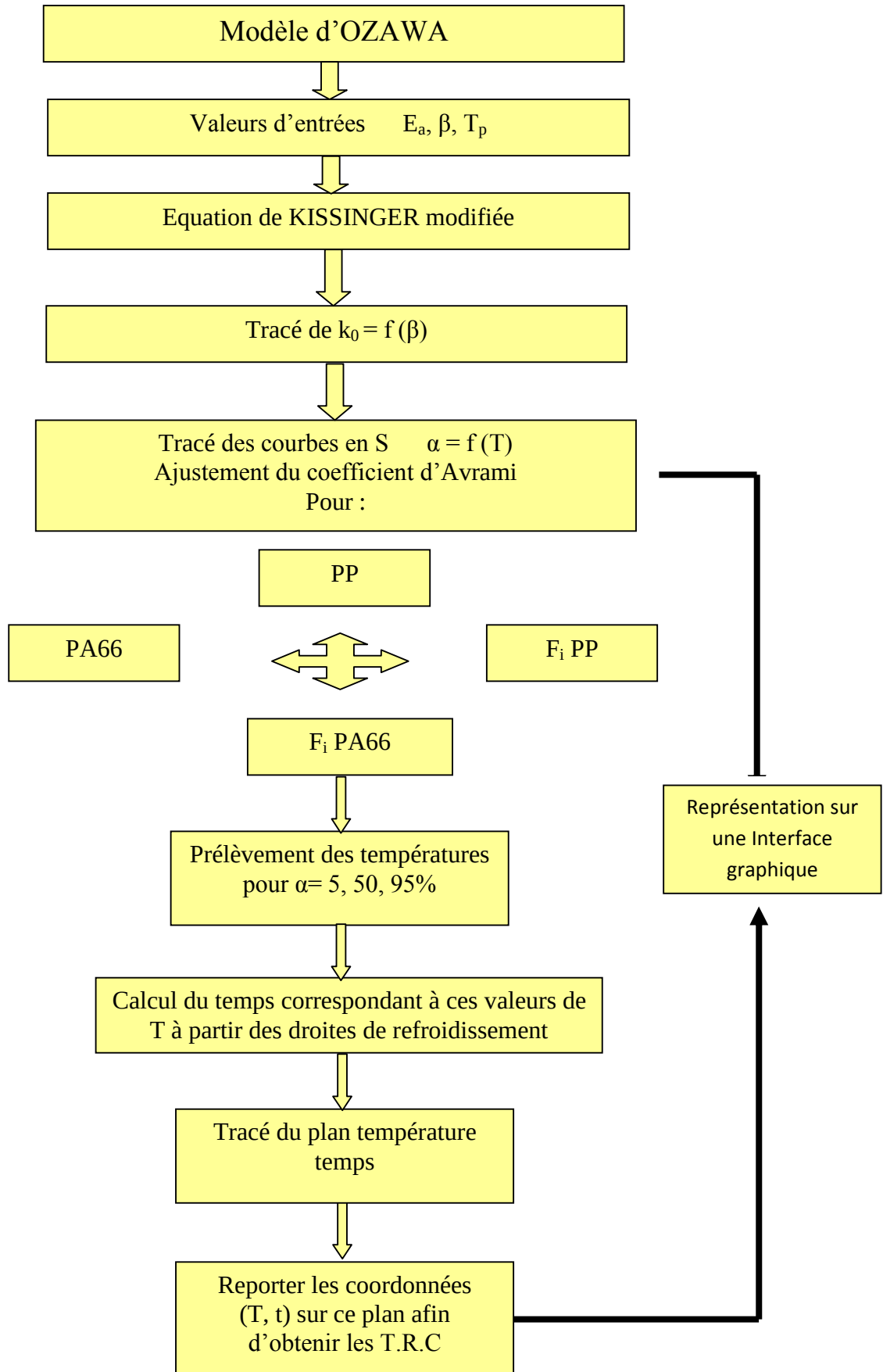


Figure IV-64 : Organigramme de dépouillement du modèle d'Ozawa.

Interface graphique

Afin de mieux présenter les résultats obtenus à partir du modèle, en utilisant le Visuel Basic comme langage de programmation. Nous avons réalisé une interface graphique qui nous permet de voir les différentes courbes de l'évolution de la transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température expérimentales et théorique obtenues à partir du modèle utilisé pour les composants de base et leurs mélanges, pour différentes valeurs de vitesse de refroidissement et du taux de compatibilisant. La superposition des courbes expérimentales et théorique permet de décélérer ces effets, en plus de ceci un zoom est effectué pour une meilleure représentation.

Notons que la partie en haut de la figure IV-65 (parties, formulations) de la forme correspond aux formulations pour les deux parties (polymères). La partie à gauche est réservée aux polymères de base (PP, PA66).

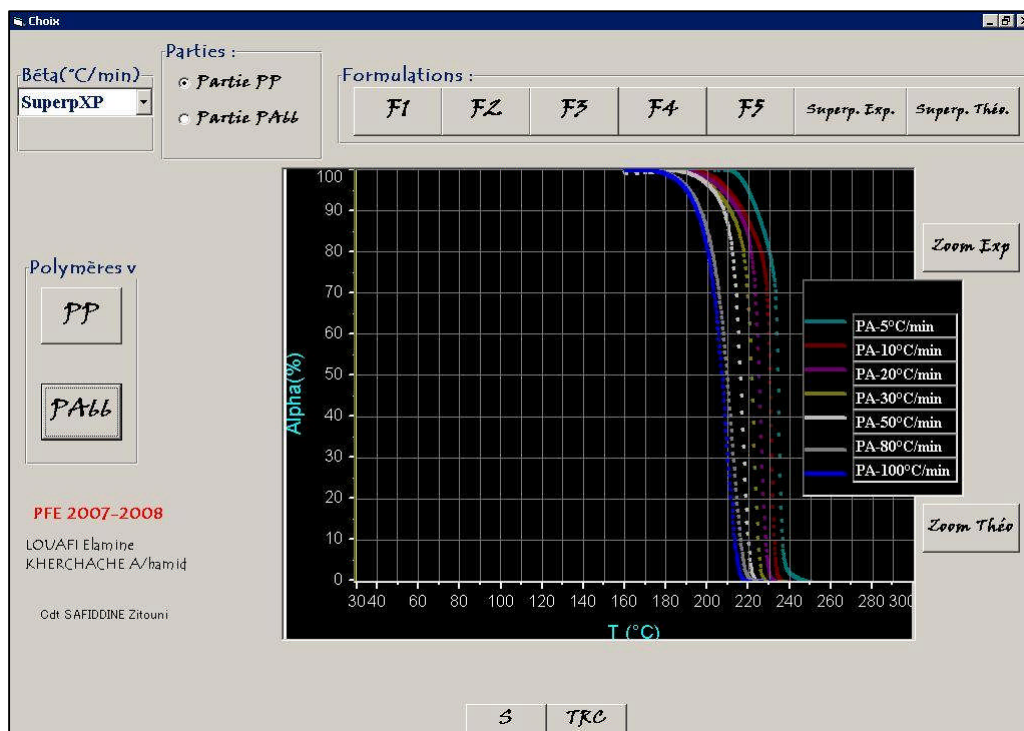


Figure IV-65 : Fenêtre de l'interface illustrant la superposition des courbes expérimentales du taux de transformation de la cristallinité relatif pour différentes vitesses de refroidissement (cas du PA66)

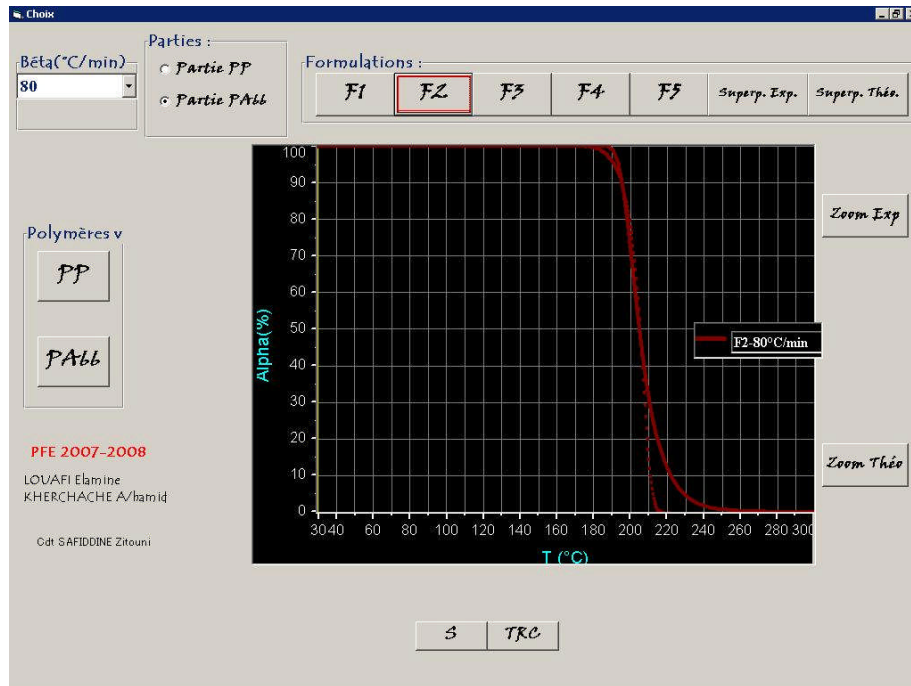


Figure IV-66 : Fenêtre de l'interface illustrant la superposition d'une courbe expérimentale et théorique du taux de transformation de la cristallinité relatif pour la partie PA66 dans la formulation F2 pour une vitesse de 80°C/min.

La figure IV-67, présente une fenêtre d'une application qui nous permet de tracer les T.R.C pour différents taux de transformation à savoir 5, 50, 95 % et de réaliser leurs superpositions et en outre effectuer des zooms si nécessaire (figure IV-68)

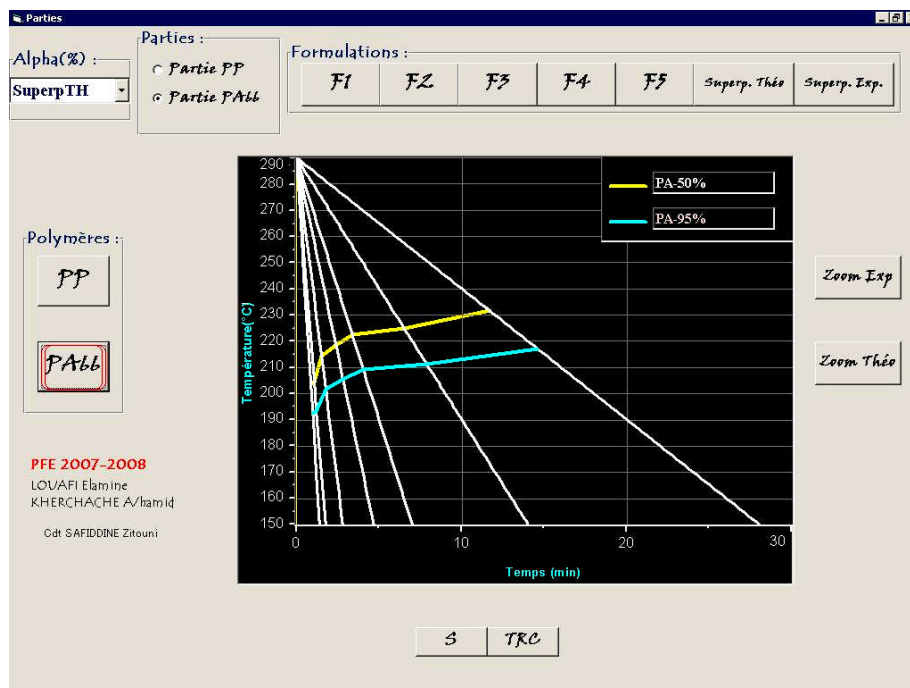


Figure IV-67 : Fenêtre de l'interface illustrant les deux T.R.C théorique pour 50 et 95% cas du PA66



Figure IV-68 : Fenêtre de l'interface illustrant un zoom effectué sur la superposition des T.R.C expérimentales de la partie PA66 pour un taux de transformation de 50 %

Les résultats trouvés lors de cette dernière partie, qui portent sur la construction des diagrammes TRC en s'appuyant sur la modélisation des courbes de l'évolution du taux de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température, réaffirment les TRC obtenus lors l'expérimentation et reproduits d'une manière spectaculaire, dans les limites de leurs domaines de validité, les mêmes phénoménologies qui sont convenablement interprétables. Si on fait abstraction des faibles vitesses de refroidissement et des faibles taux de transformation (α), qui ont en réalité seulement une importance interprétative des phénomènes de germination.

Il serait judicieux de considérer les grandes vitesses de refroidissement, pour des taux de transformation en fin du processus. En effet, pour les industriels il est préférable de manier les paramètres qui se rapprochent le plus, des conditions réelles d'élaboration de tels mélanges dans une machine de moulage par injection par exemple, d'où l'intérêt. (Voir notamment la section IV-4)

Chapitre V

*Investigations : thermique
(ATG), thermomécanique
(DMTA), rhéologique
(MFI, Viscosité apparente),
mécanique (Traction,
Résilience), spectrale (FTIR,
WAXS) et morphologique
(MO, MEB).*

INVESTIGATIONS ; THERMOGRAVIMETRIQUE, RHEOLOGIQUE, THERMOMECHANIQUE, MECANIQUE, SPECTRALE ET MORPHOLOGIQUE DES MELANGES ET MELANGES-COMPOSITES : PP/PP-g-MAH/PA 66 et/ou PA 66 RFV

V-1 Préambule

Les diagrammes Taux de transformation de la cristallinité relatifs en Refroidissement Continu (T.R.C), tracés et étudiés dans le chapitre IV ; apportent d'une part, des informations concernant la cinétique globale de cristallisation des différents matériaux envisagés, en l'occurrence les polypropylène et polyamide 66, prisent séparément et dans leurs mélanges non renforcés et ceux renforcés par les fibres de verre (mélanges-composites), et d'autres part, décèlent le taux optimal du compatibilisant (PP-g-MAH) ; rajouté pour améliorer l'adhésion interphasique. Ces informations et déterminations, sont d'un intérêt indéniable et permettent d'optimiser les conditions opératoires lors d'élaboration des présents mélanges. Dans le domaine des matériaux polymérique et celui de la plasturgie, on s'intéresse souvent à d'autres propriétés à savoir : celles mécanique, rhéologiques et thermomécaniques, d'où une investigation complémentaire, s'avère nécessaire afin de répondre aux exigences des industriels et apporter des éléments de réponses à des questions relatives à l'action du compatibilisant sur diverses propriétés, ainsi on s'intéresse notamment à l'étude :

- ✚ de la stabilité thermique et voir l'influence du compatibilisant sur celle-ci,
- ✚ rhéologique et voir l'influence du compatibilisant sur l'indice de fluidité (MFI) et la viscosité apparente (η) en fonction du taux de cisaillement (γ),
- ✚ des propriétés mécaniques en mode dynamique (DMTA) et quelle serait l'action du compatibilisant sur les différents modules ?,
- ✚ des propriétés mécaniques, par mesure des différents paramètres issus de l'essai de traction,
- ✚ de la résistance au choc, et quelle serait encore l'effet de la présence du compatibilisant sur cette résistance ?,
- ✚ spectrale, par le FTIR en employant différents modes afin de prouver la formation d'un copolymère à l'interface séparatrice des deux phases,
- ✚ par diffractométrie, pour voir l'influence de la présence du compatibilisant sur les formes cristallines des deux phases (PP et PA 66),
- ✚ morphologique, par une observation des fascias de rupture, issues de l'essai de résilience, et ceci sous microscope électronique à balayage (MEB).

V-2 INVESTIGATION THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

V-2-1 Analyse thermogravimétrique des mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66)

- Résultats

Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les mélanges et pour différents taux du compatibilisant (PP-g-MAH).

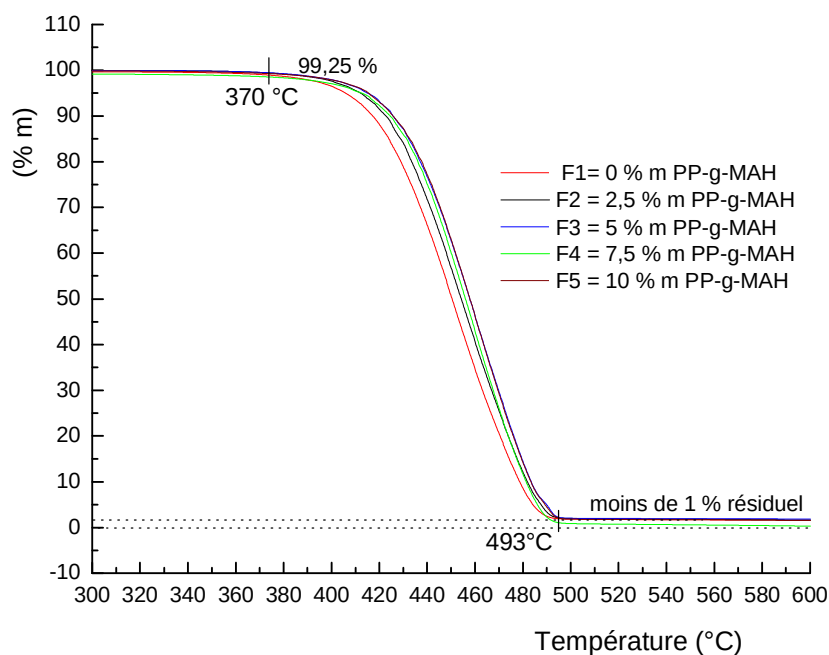


Figure V-1 : Evolution du % de perte de masse en fonction de la température pour différents taux de compatibilisant PP-g-MAH

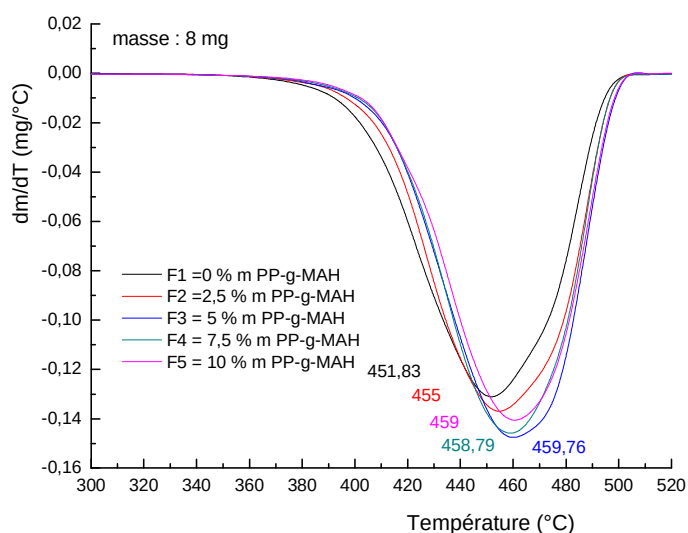


Figure V-2 : Courbes différentielles (DTGA) des mélanges

V-2-2 Analyse thermogravimétrique des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV)

Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les mélanges-composites et pour différents taux du compatibilisant (PP-g-MAH).

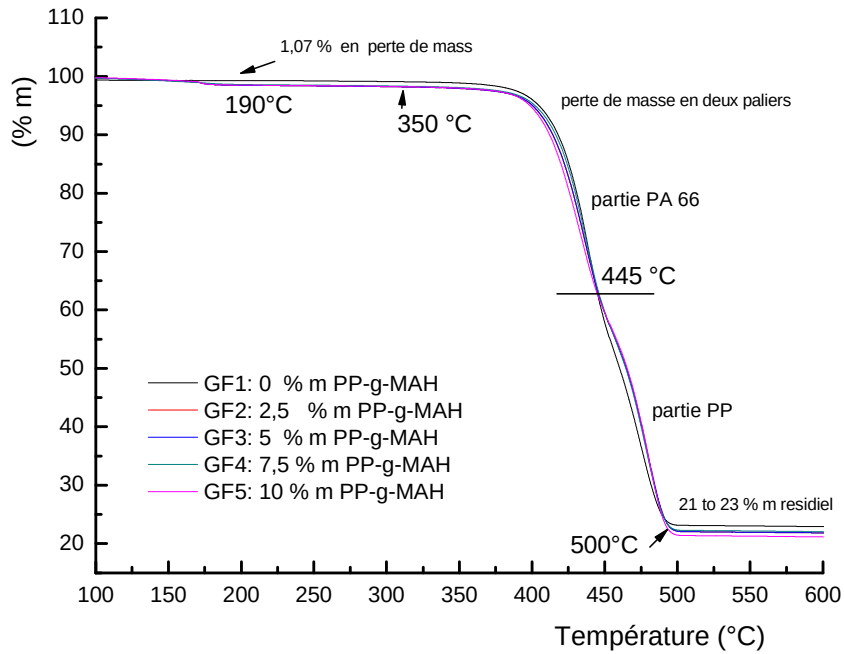


Figure V-3 : Evolution du % de perte de masse en fonction de la température et pour différents taux du compatibilisant PP-g-MAH

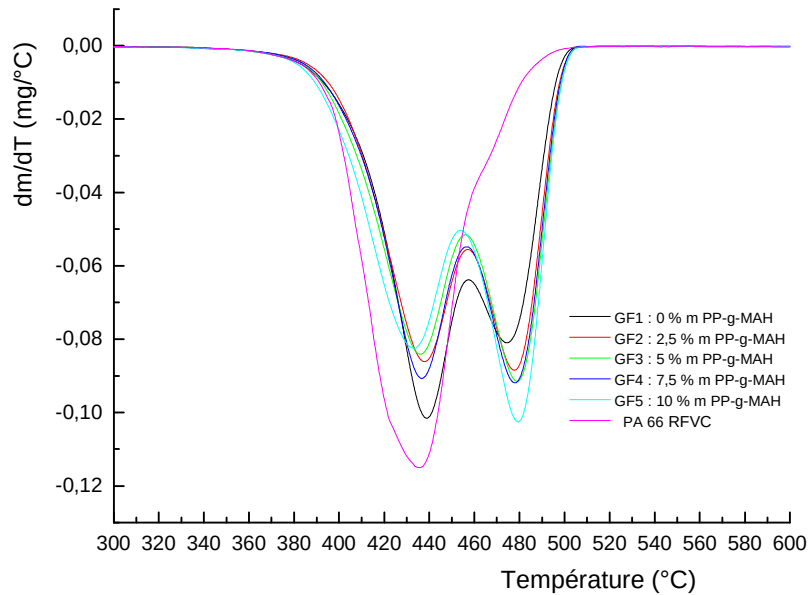


Figure V-4 : Courbes différentielles (DTGA) des mélanges-composites

V-2-3 Effet de la présence des fibres de verre

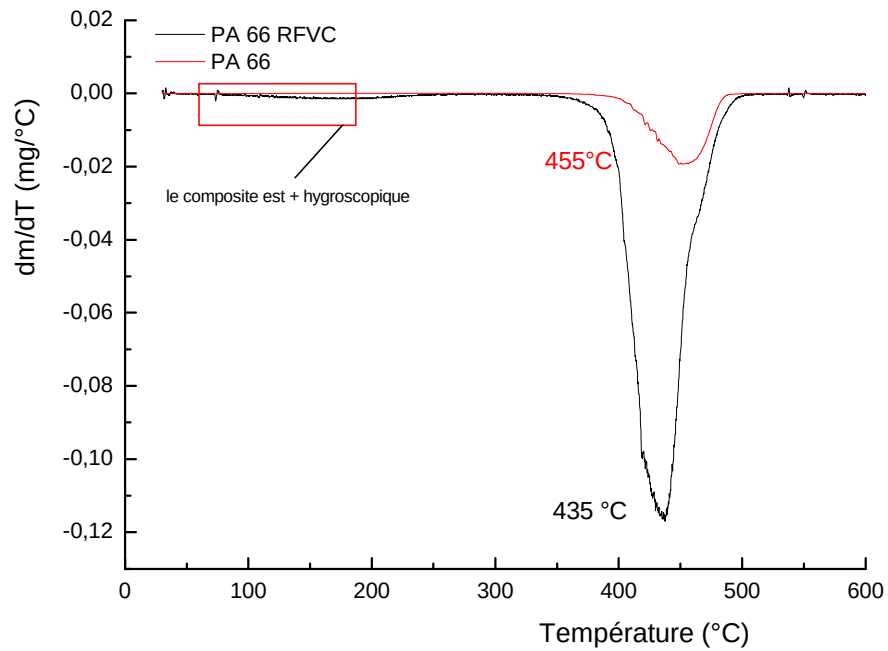


Figure V-5 : DTGA du PA 66 et PA 66 RFVC

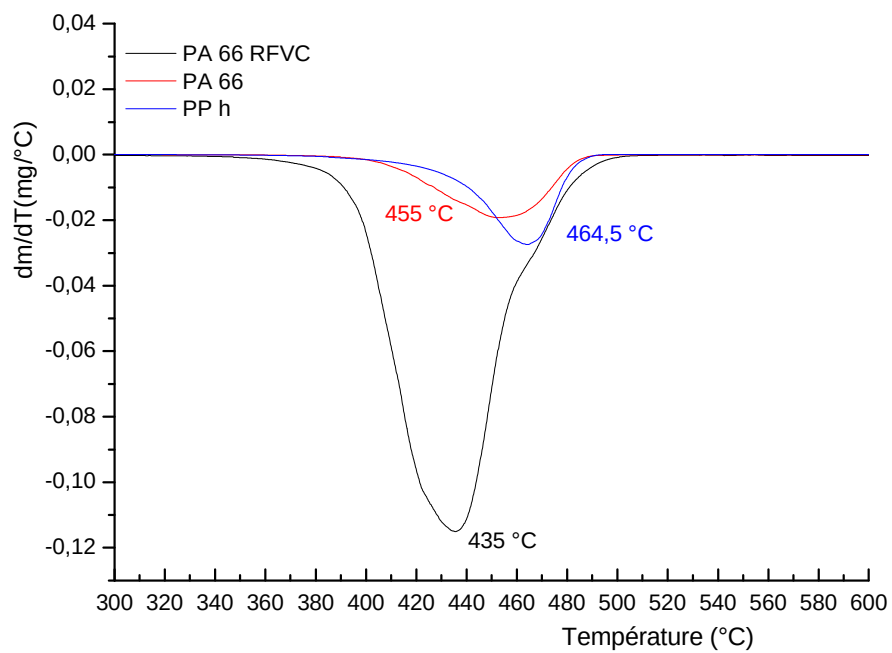


Figure V-6 : DTGA du PA 66, PA 66 RFVC et PP

V-2-4 Les masses résiduelles

Tableau V-1: Les masses résiduelles pour les mélanges (>500°C)

Nomenclature	m_0 (mg)	m finale (mg)	$\Delta m (m_i - m_0)$ (mg)	Perte en fin de processus (%)	Observations
Ultramid ®A3W	8,3200	0,0000	8,3200	100	Polyamide 66 vierge
SABIC ® PP575P	8,3100	0,0000	8,3100	100	Polypropylène
F1	8,2180	0,0619	8,1561	99,24	Une perte quasi totale
F2	8,5040	0,0339	8,4701	99,60	«
F3	8,8321	0,1077	8,7244	98,78	«
F4	8,4360	0,0851	8,3509	99,00	«
F5	8,2250	0,0634	8,1616	99,23	«

Tableau V-2: Les masses résiduelles pour les mélanges-composites (>500°C)

Nomenclature	m_0 (mg)	m finale (mg)	$\Delta m (m_f - m_0)$ (mg)	perte en fin de processus (%)	Observations
PA 66 RFVC Ultramid ®A3WG6	8,7180	2,7216	5,9964	~ 70	Ce composite contient 30 % m. en fibres de verre courtes
Ultramid ®A3W	8,3200	0,0000	8,3200	100	Polyamide 66 vierge
SABIC ® PP575P	8,3100	0,0000	8,3100	100	Polypropylène homopolymère
GF1	8,2570	1,8482	6,4088	77,60	Présence de fibres de verre
GF2	8,0480	1,7562	6,2918	78,20	Fibres de verre + PP-g-MAH
GF3	8,2010	1,7525	6,4485	78,63	«
GF4	8,2800	1,7778	6,5022	78,52	«
GF5	8,6700	1,7821	6,8879	79,44	«

V-2-5 Températures de dégradation

Tableau V-3 : Températures de dégradation des mélanges

Nomenclature	DTG (°C)
PA 66	455,00
PPh	464,50
F1 : 0 % m PP-g-MAH	451,00
F2 : 2,5 % m PP-g-MAH	455,00
F3 : 5 % m PP-g-MAH	459,00
F4 : 7,5 % m PP-g-MAH	458,79
F5 : 10 % m PP-g-MAH	459,76

Tableau V-4 : Températures de dégradation des mélanges-composites

Composants / % PP-g-MAH	DT G (°C) PA 66 RFVC	DTG (°C) PP
PA 66 RFVC	437	
PPh		465
GF1 : 0 % m PP-g-MAH	439	475
GF2 : 2,5 % m PP-g-MAH	438	478,00
GF3 : 5 % m PP-g-MAH	435	478,00
GF4 : 7,5 % m PP-g-MAH	436	477,90
GF5 : 10 % m PP-g-MAH	433	479,53

V-2-6 Effet du taux de compatibilisant (PP-g-MAH)

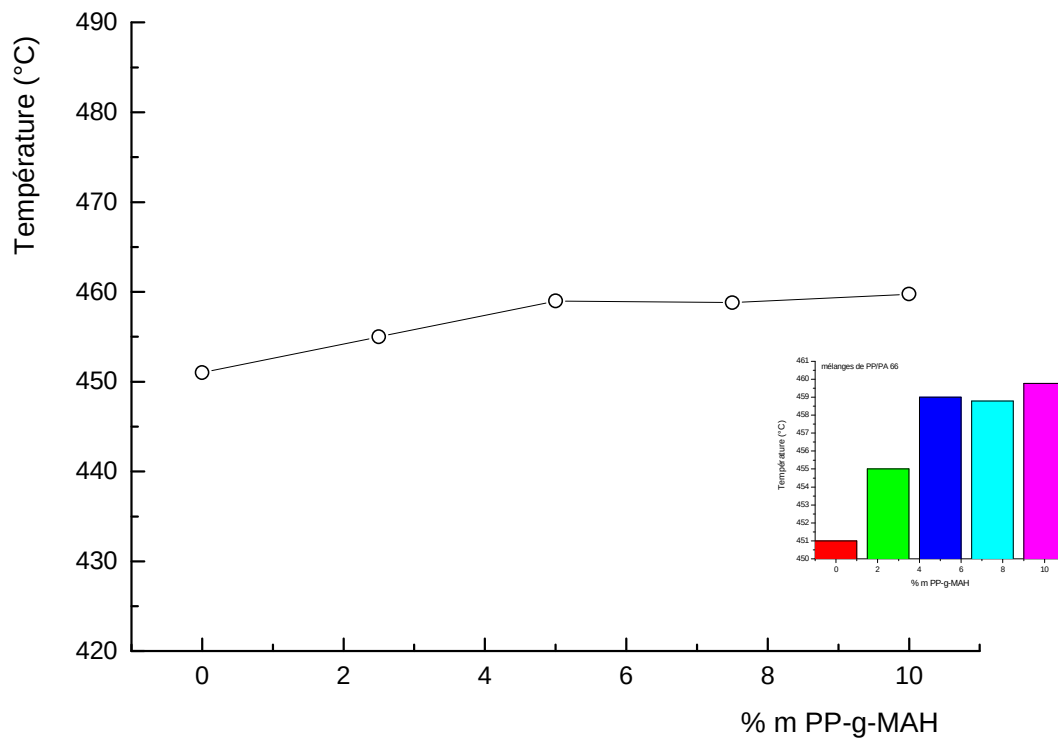


Figure V-7 : Evolution des températures de dégradation maximales en fonction du taux de compatibilisant pour les mélanges (PP/PP-g-MAH/PA 66)

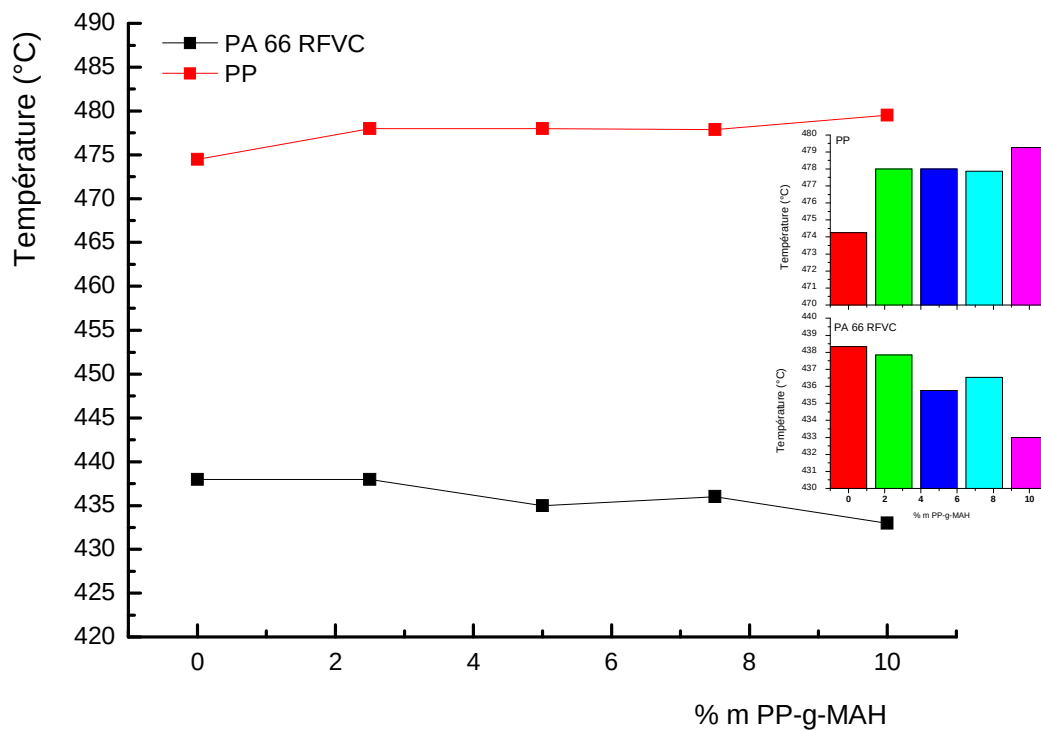


Figure V-8 : Evolution des températures de dégradation maximales en fonction du taux de compatibilisant pour les mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFVC)

- Discussion

Les courbes ATG et DTG obtenues, sont présentées sur les figures V-1, V-2, V-3 et V-4 respectivement. Les deux composants dans les mélanges et les mélanges composites, possèdent des températures de dégradation assez élevées, au-dessus de 430 °C pour le PA 66 (matrice) et supérieures à 470°C, pour le polypropylène (dispersion). Quand le compatibilisant est ajouté aux mélanges renforcés (figures V-3 et V-4), la température de dégradation thermique de la dispersion (PP), s'élève à 478 °C et cette phase minoritaire devient plus thermiquement stable. Ainsi, cette augmentation de la température de décomposition se stabilise à la teneur de 2,5 % m de compatibilisant. En outre, on note une légère augmentation de la température de dégradation de la phase majoritaire (PA 66 RFVC) dans les mélanges-composites et celle-ci devient égale à 438 °C, en comparaison avec celle de la matrice, qui est égale à 435 °C. Egalement, la plus haute température de dégradation est notée à la teneur de 2,5 % *m* en compatibilisant (PP-g-MAH), puis cette dernière diminue légèrement jusqu'à atteindre la valeur de 433°C pour le mélange à une teneur de 10 % m en PP-g-MAH (tableau V-4). L'amélioration du comportement vis à vis la dégradation est soutenue par l'addition de PP-g-MAH comme compatibilisant, qui mène à la dispersion plus homogène et plus fine avec une réduction marquée des tailles des particules de PP, et ceci induit une meilleure adhérence interphasique, améliorant ainsi la stabilité thermique de ces mélanges-composites. Gonzalez et al. [111] a décrit le comportement vis-à-vis la dégradation des systèmes semblables et a conclu qu'il est possible d'obtenir des mélanges avec la stabilité thermique semblable à celle des polymères de base, particulièrement le PA6 ou le PA66 et plus viable du point de vue économique. En outre, les mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFVC) compatibilisés sont plus faciles à traiter que la PA 66 RFVC pur.

Les valeurs obtenues expriment clairement une amélioration de la stabilité thermique des mélanges renforcés et démontrent des avantages de PP-g-MAH comme agent de compatibilisation.

Pour les mélanges, un seul palier est observé, ce qui corrobore des résultats trouvés dans la littérature, notamment ceux évoqués par J. Gonzalez [111].

La présence des fibres de verre, semble avoir un effet néfaste sur la stabilité du composite (PA 66 RFV), par rapport au polymère seul (figures V-5, et V-6). En effet, il a été assez rapporté par la littérature et constaté expérimentalement que la présence des fibres de verre courtes et traitées favorise la dégradation thermique de la matrice polymérique, par la création des sites hétérogènes favorisant ainsi la scission des chaînes macromoléculaires [9]. De même selon la figure V-6, le polypropylène homopolymère, semble plus stable que son homologue, le

polyamide 66, ceci est dû à priori à la composition même du premier, dont sa chaîne principale est nettement hydrocarbonée et se qualifie ainsi d'un polymère inerte.

V-3 INVESTIGATION RHEOLOGIQUE

V-3-1 Indice de fluidité (MFI)

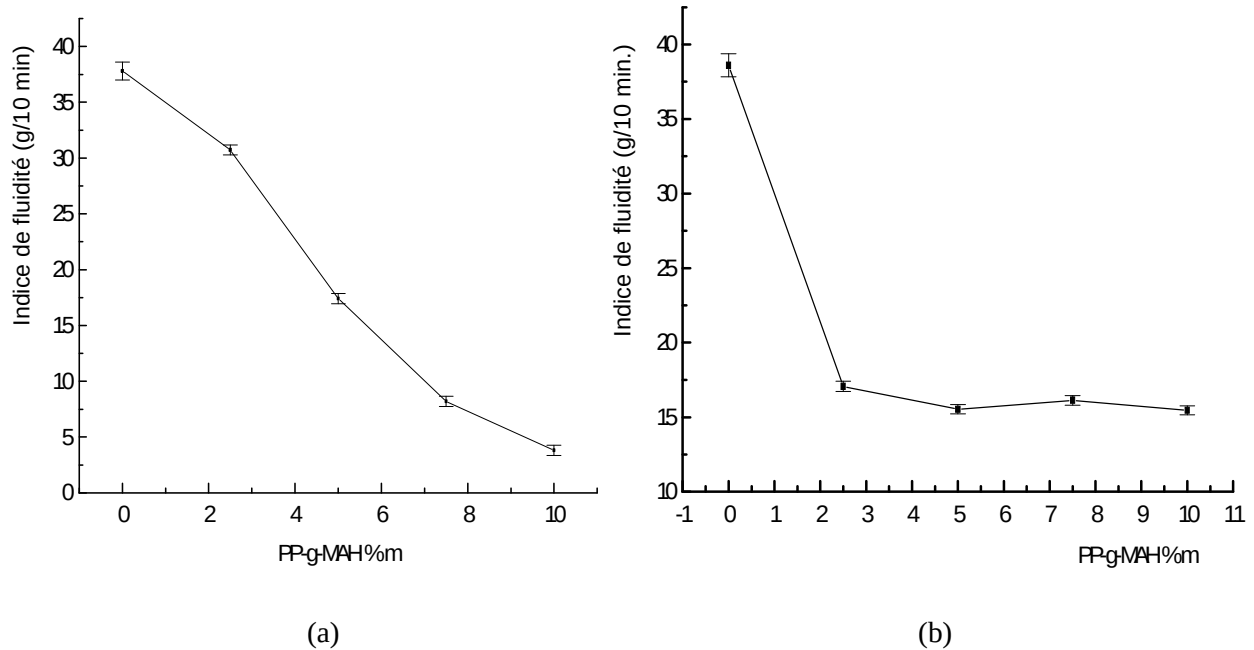


Figure V-9: Evolution de l'indice de fluidité (MFI) en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH) dans les mélanges (a) et les mélanges-composites (b).

Le MFI est une mesure de l'indice de fluidité des polymères fondus et, selon la réduction énergétique de la viscosité, un maximum est observé pour les mélanges-composites non-compatibilisés (figure V-9-a et V-9-b). Un MFI plus élevé (viscosité inférieure) indiquant que les deux homopolymères étaient non-miscibles avec l'un ou l'autre dans le mélange considéré. Cette augmentation énergétique de MFI (réduction de viscosité) a été corrélée avec la présence de la dislocation entre les deux phases non-miscibles en raison de l'interaction réduite et de l'adhérence faible. La figure V-9-a, montre un comportement différent de celui des mélanges-composites, bien que on assiste à une diminution du MFI dans les deux cas, l'action du compatibilisant est plus apparente pour les mélanges-composites. Ceci est dû à la présence des fibres de verre, qui augmentent la viscosité. A 2,5 % m de PP-g-MAH, un rapport de viscosités ; η_{GF2}/η_{F2} , serait égal à 1,72.

Tableau V-5: MFI des matériaux de base et leurs mélanges

items	Indice de fluidité (g/ 10 min)	items	Indice de fluidité (g/ 10 min)
PP	12,00		
PA 66 RFVC	20,80		
GF1	38,60	F1	37,58
GF2	17,06	F2	30,73
GF3	15,53	F3	17,40
GF4	16,13	F4	8,20
GF5	15,46	F5	3,80

Ainsi, la figure V-9, prouve clairement que la présence du compatibilisant dans le mélange-composite peut causer une baisse significative en valeurs du MFI. Les diminutions observées du MFI avec une quantité croissante en compatibilisant, révèlent l'action de ce dernier.

Ce résultat peut seulement être attribué à l'effet du compatibilisant qui a développé quelques interactions entre le PP et le PA 66 RFV à l'interface par la réaction probable d'amidation du groupe terminal d'amine du polyamide et de la fonction carbonyle du compatibilisant, en plus de l'interaction physique, principalement la liaison d'hydrogène, comme a été rapporté [112]. Ceci va avec la littérature, ainsi dire que la formation et la stabilisation de la phase dispersée dans mélanges non-miscibles et compatibilisés sont le résultat d'un équilibre des forces rhéologiques et des forces interfaciales. [113-123]

Les copolymères formés in-situ est de type **PP-co-PA 66** se concentrent à l'interface et éliminent, en conséquence, le frottement interfacial sous l'effort de cisaillement, en causant des difficultés d'écoulement. L'augmentation du frottement interfacial des mélanges compatibilisés par rapport à ceux non-compatibilisés est une autre raison de la viscosité plus élevée observée (MFI inférieur dans la présente étude). Un taux optimal en compatibilisant serait **égal à 2,5 % m** pour le cas des mélanges-composites. En effet, à ce taux on observe une valeur presque minimale du MFI. La même efficacité est obtenue avec un taux de 5 % m, pour le cas des mélanges non renforcés.

V-3-2 Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement

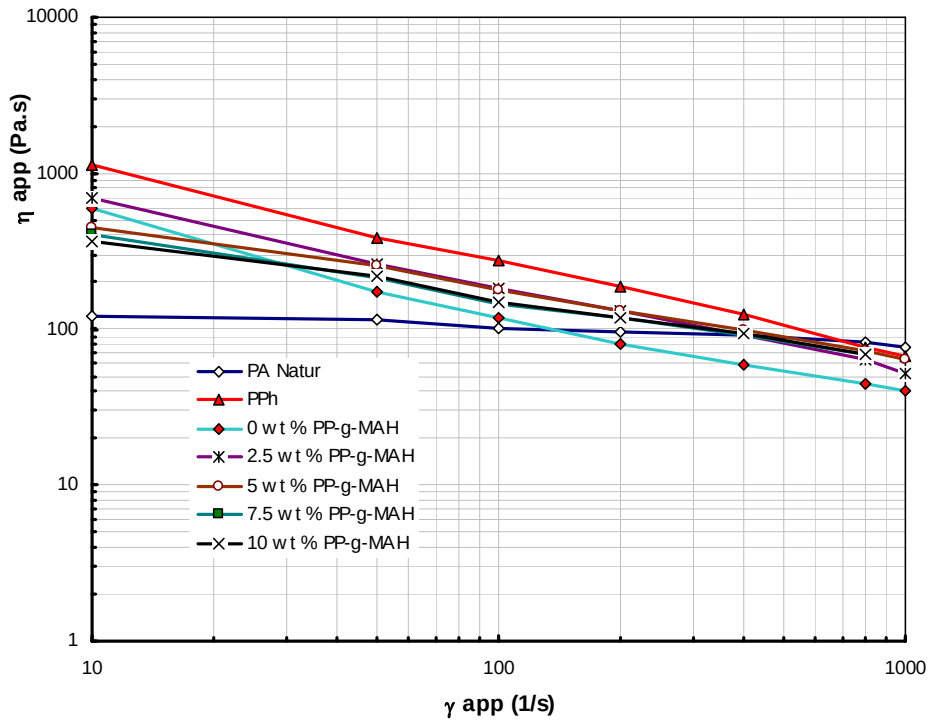


Figure V-10: Viscosité apparente en fonction du taux cisaillement, mesurée avec un capillaire $L/D = 30$, pour les mélanges PP/PP-g-MAH/PA 66

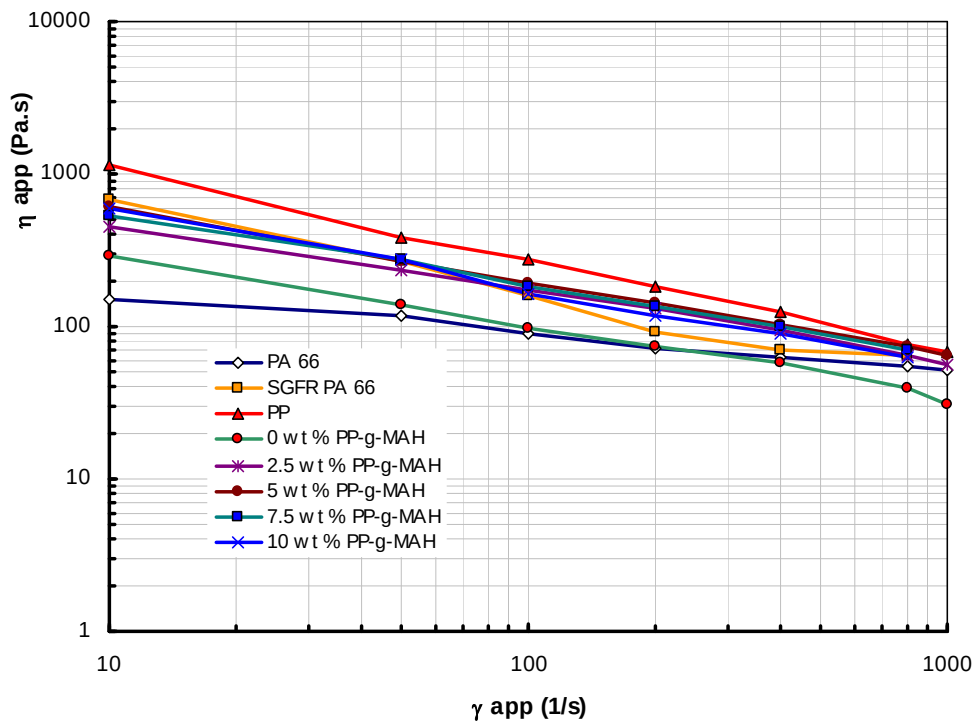


Figure V-11: Viscosité apparente en fonction du taux cisaillement, mesurée avec un capillaire $L/D = 30$, pour les mélanges-composites PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV

On peut observer une augmentation progressive de la viscosité apparente avec la teneur du compatibilisant, et ceci est plus accentué pour des faibles taux de cisaillement. L'augmentation de la viscosité du fondu pour les mélanges et mélanges-composites compatibilisés (figures V-10 et V-11) ne peut être attribuée à la présence du PP au sein des mélanges puisque, comme peut être observé dans les figures données, leurs viscosités est beaucoup plus inférieure que celle du PP pur. L'augmentation de la viscosité doit résulter de nouvelles et plus fortes interactions provoquées par la présence des groupes maléiques [57] et/ou par la formation de nouveaux liens covalents entre ces groupes et les groupes terminaux d'amine du polyamide 66. [57, 124-128]

Autrement dit, on s'attend à ce que la réaction chimique de compatibilisation ait lieu entre l'anhydride ou les groupes carboxyliques de PP fonctionnalisé et les groupes d'extrémité d'amine du polyamide [128]. Le maximum de cette augmentation est noté pour une teneur de **2,5 % m en compatibilisant** (notamment figure V-10). A cette teneur, les courbes dans la figure V-11 se superposent. La formation d'un copolymère à l'interface est examinée plus amplement par l'investigation spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

V-4 INVESTIGATION THERMOMECHANIQUE (DMTA)

- Résultats et discussion

a- Les mélanges PP/PP-g-MAH/PA 66

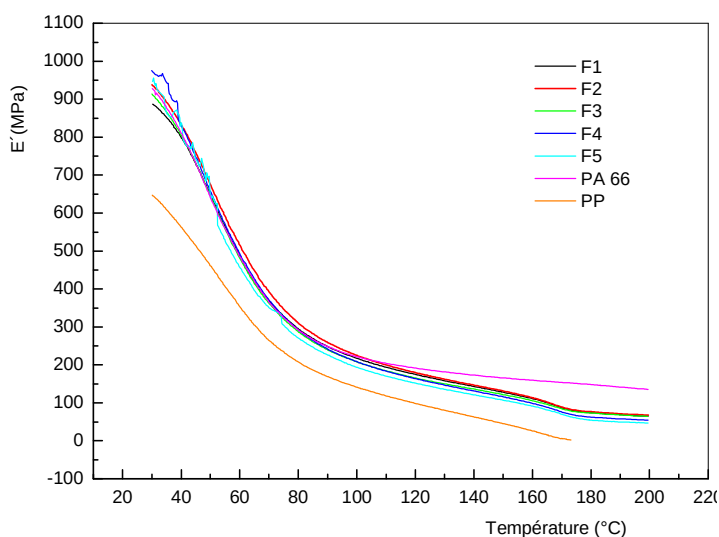


Figure V-12: Evolution du module de stockage (E') en fonction de la température pour les mélanges

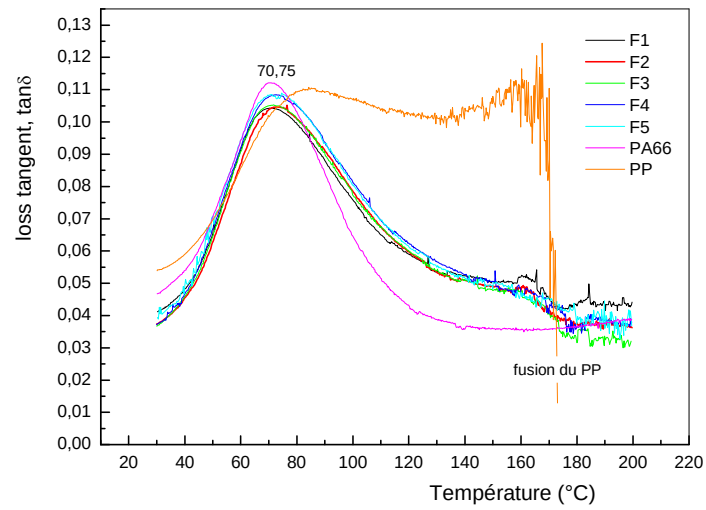


Figure V-13: Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mélanges

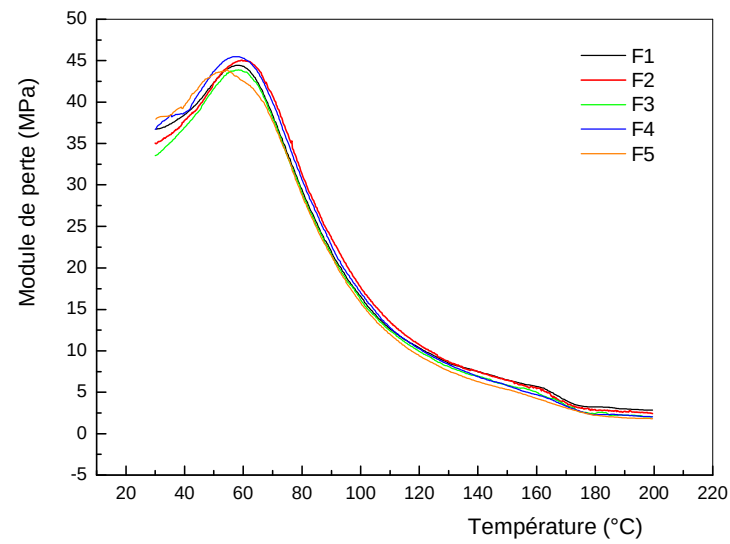


Figure V-14: Evolution du module de perte (E'') en fonction de la température pour les mélanges

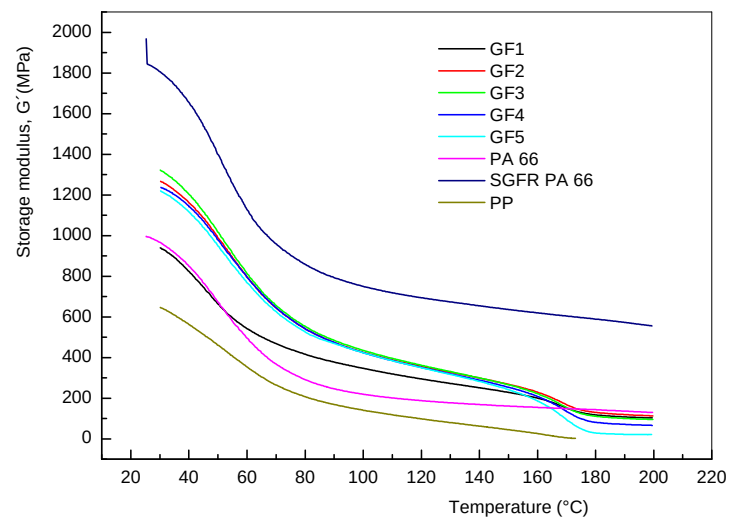


Figure V-15 : Evolution du module de stockage (E') en fonction de la température pour les mélanges-composites

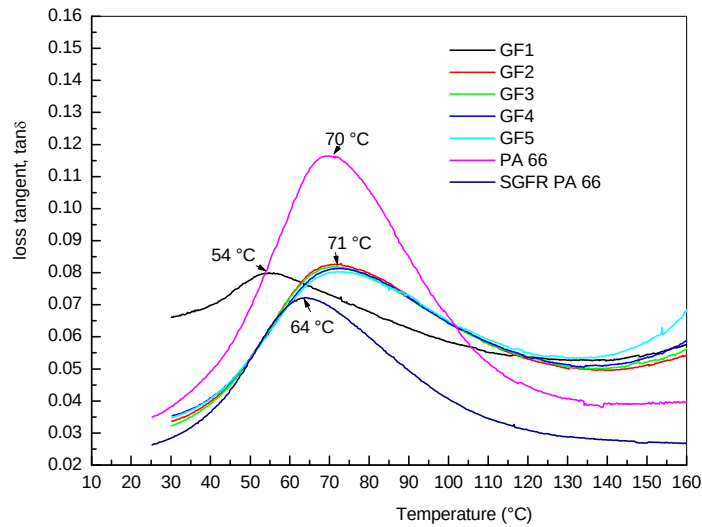


Figure V-16 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les mélanges composites

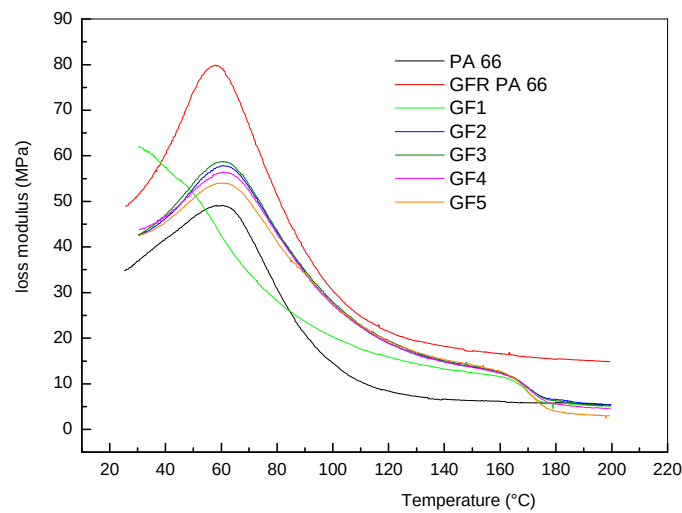


Figure V-17: Evolution du module de perte (E'') en fonction de la température pour les mélanges-composites

Les courbes représentées dans les figures V-12 et V-15 sont obtenues par l'exposition des échantillons sous la forme de barres de 40X10X4 à une fréquence de 1Hz, dans une plage de température de 25 °C à 200 °C et pour une montée en température de 2 °C /min, dans un spectromètre mécanique (DMTA). Le protocole expérimental a été décrit dans le chapitre II. Les présentes figures V-12, V-13, V-15 et V-16 révèlent l'évolution du module de stockage (E') et le module de perte $\tan \delta$ en fonction de la température, pour le PP, PA 66, PA 66 RFV et les mélanges polymériques considérés. On note que, mélanger le PP avec le PA 66 peut influencer les propriétés viscoélastiques des mélanges résultants. En effet, vu leurs caractères

viscoélastiques différents par la différence de leurs taux de cristallinité ; le polyamide 66 a un taux de cristallinité de 45 % et le polypropylène à un taux de cristallinité ne peut excéder les 80 %. [31]

En outre, il est assez rapporté dans la littérature et confirmé par l'expérimentation que le polypropylène homopolymère possédant une température de transition vitreuse de -5°C [13] est plus **plastique** que le polyamide 66 ayant une température (T_g) de $+55^{\circ}\text{C}$. [6]

Le module de stockage (E') diminue avec l'augmentation de la température mais en revanche ce dernier augmente avec le taux du compatibilisant (PP-g-MAH). Le maximum est noté pour une teneur de 2,5 % m en PP-g-MAH, indiquant que la quantité optimale de PP-g-MAH devrait être à cette valeur. La température de transition vitreuse (T_g) est égale à 71°C pour les mélanges-composites compatibilisés qui est d'ailleurs plus élevée que les deux valeurs de T_g enregistrées pour le PA 66 RFV et les mélanges-composites non compatibilisés, tandis que cette T_g reste sensiblement proche de celle du PA 66 (figure V-16).

L'augmentation de la T_g des mélanges-composites compatibilisés a pour conséquences l'obtention des matériaux rigides à la température ambiante. En outre, dans la région de transition vitreuse du composé majoritaire (PA 66), on assiste à une perte d'énergie de stockage et une diminution du module de perte (E''), voir figure V-14 et V-17

Une attention particulière est accordée aux tracés de la tangente δ , qui n'est autre que le rapport de E''/E' . De ces tracés on peut déterminer la température de transition vitreuse (transition β) de la partie majoritaire (PA 66), qui est égale à 64°C et plus élevée que la T_g du PP [61, 103, 107-108, 128-129]. Il est toutefois assez rapporté dans la littérature que le DMTA du polyamide 66 génère une crête dans une région de température s'étant de 60 à 80°C [129], ce qui corrobore nos résultats, et ceci est dû à la transition vitreuse de la fraction amorphe du PA 66. Selon la figure V-13 et V-16, la persistance de la crête dans les mélanges compatibilisés suggère que le processus de compatibilisation n'affecte pas la transition vitreuse du polyamide 66. Si on accepte le fait que la T_g mesurée par DMTA est supérieure de 20°C par rapport à celle déterminée par DSC MT 821^eStar, où on trouve des T_g près de 55°C , la constatation est tout à fait confirmée. En effet, selon les résultats de l'analyse thermique par DSC MT et dans une gamme de température assez étendue (-50°C à 290°C), nous avons pu étudier l'effet du compatibilisant sur la transition vitreuse T_g du PA 66. La figure V-18 reprend ces résultats. La

Tg du PA 66 reste sensiblement constante en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH).

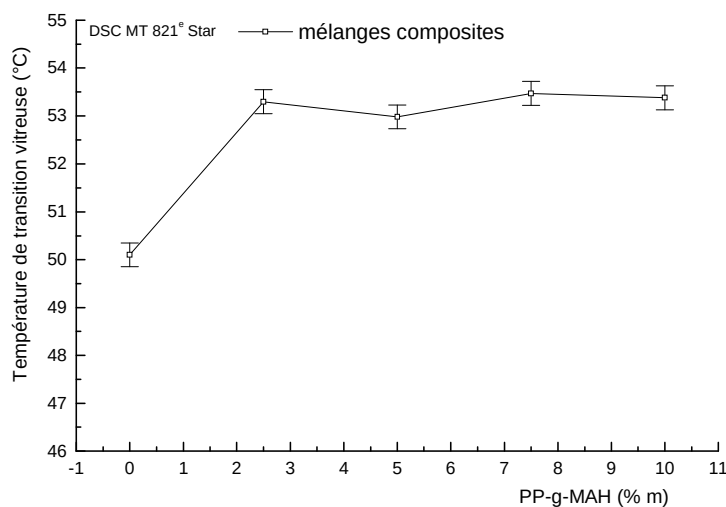


Figure V-18 : Evolution de la Tg en fonction de la teneur de PP-g-MAH pour les mélanges-composites

Selon quelques travaux évoqués dans la littérature, la crête engendrée par les courbes de $\tan\delta$ est également partiellement due à la transition secondaire caractéristique du PP qui apparaît dans la DMA du polypropylène. [130] (figure V-13).

L'étude de l'effet du compatibilisant sur les propriétés viscoélastique dans une plage de température assez étendue (-50 °C à 200 °C) est entreprise plus particulièrement sur les deux formulations GF2 et F2 en comparaison avec GF1 et F1 respectivement.

L'effet du compatibilisant (PP-g-MAH) est focalisé sur l'évolution du $\tan\delta$ en fonction de la température dont, un déplacement du pic et la réduction de la hauteur de celui-ci à des Tg élevées sont souvent évoqués. Les figures V-19 et V-20 montrent l'effet du compatibilisant sur l'évolution en fonction de la température, de $\tan\delta$, module de perte et du module de stockage respectivement.

Il a été surmises que l'atténuation dans la hauteur du pic est due, suite aux réactions chimiques surgissant entre les phases, c.-à-d. formation d'un copolymère de type PP-co-PA 66 à l'interface. Ce copolymère exerce une restriction de la relaxation et de la dissipation de l'énergie à des températures de transition vitreuses élevées, comme est le cas du polyamide 66, le compose majoritaire dans les mélanges-composites. Ce phénomène est moindre à des Tg basses, suite à la

présence des entités rigides du matériau possédant une T_g élevée, en exerçant des entraves dans la mobilité moléculaire qui dominent l'action imposée par le compatibilisant (PP-g-MAH). Cependant la ductilité des mélanges n'a pas été affectée par le compatibilisant (figure V-19-a), contrairement aux mélanges-composites dont une élévation de T_g est notée (figure V-19-b).

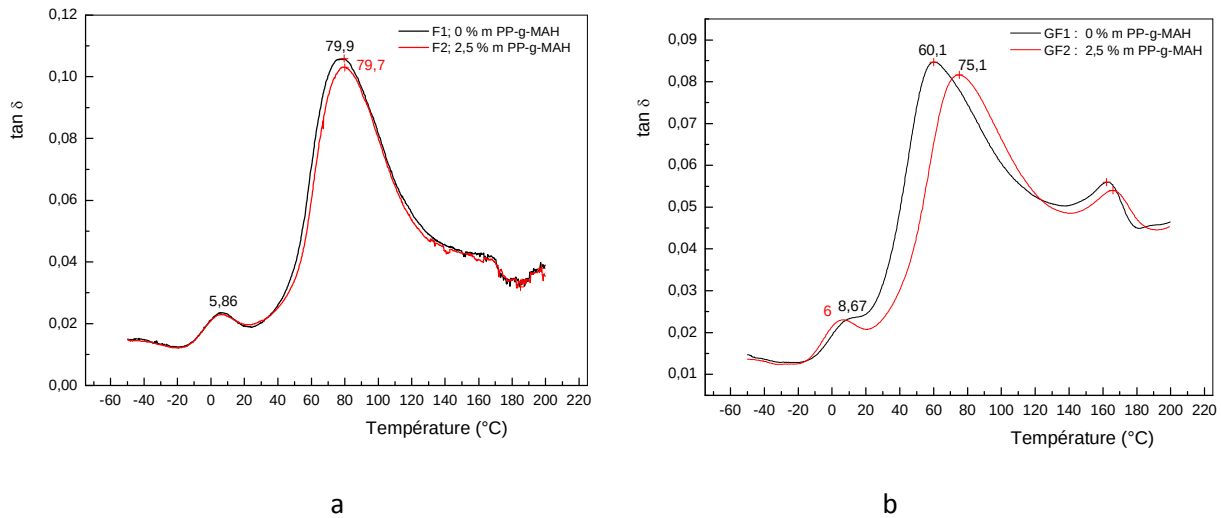


Figure V-19 : Effets de la compatibilisation sur la DMTA des mélanges

Les mélanges-composites possèdent des modules de stockage plus élevés par rapport à ceux non-renforcés (figure V-20), traduisant le fait que ces derniers sont du point de vue solidité plus tenaces.

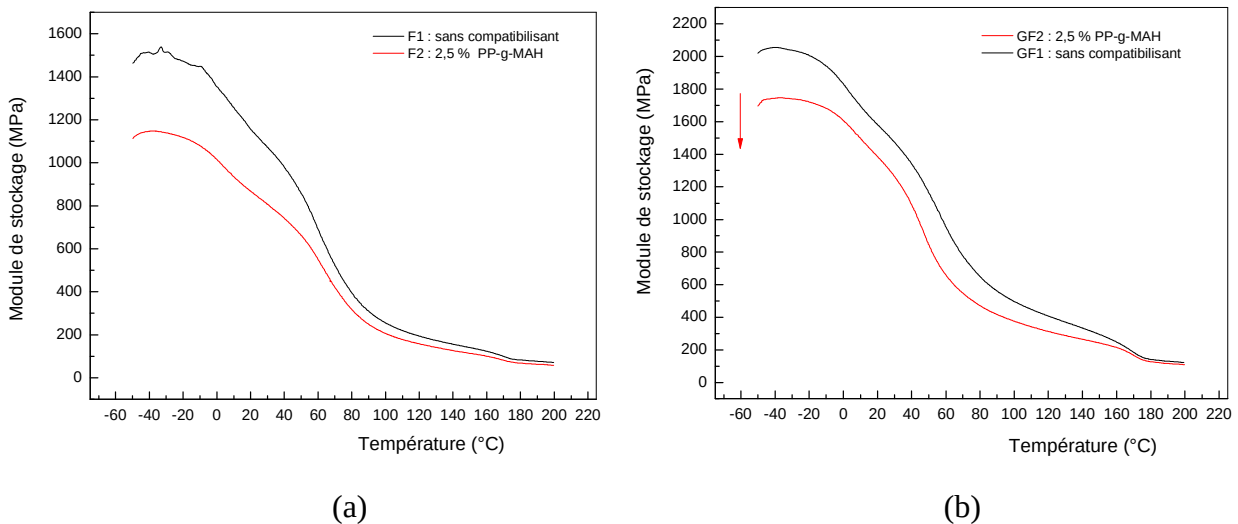


Figure V-20 : Evolution du module de stockage (E') pour les mélanges (a) et mélanges-composites (b)

En conclusion, ces résultats corroborent ceux trouvés dans la littérature [131-136], et constituent un appui indéniable pour expliquer des lacunes observées lors de l'essai de résilience sur les mélanges-composites.

La concentration optimale du PP-g-MAH serait égale à **2,5 % m**, teneur décelée par diagrammes TRC établis lors de l'étude de la cristallisation en conditions anisothermes.

V-5 INVESTIGATION MECANIQUE

V-5-1 Test de traction

Les tests ont été effectués à l'aide d'une machine d'essai de traction de type Zwick, dans un laboratoire où la température était 23 °C et le taux d'humidité était de 50 %. Les spécimens sont placés dans les mâchoires de Zwick à une séparation indiquée de poignée et tirés jusqu'à un allongement provoquant la rupture. Un extensomètre est utilisé pour déterminer l'élongation et le module de Young. Les tests de traction ont été effectués sur les spécimens de tests de traction dont les dimensions sont indiquées sur la figure VI-02. Pour l'ASTM D 638 la vitesse de test est déterminée par les spécifications matérielles. La vitesse de test est placée pour être 10 mm/min. pour la force et l'allongement de mesure et 1 mm/min. pour le module de Young.

Les tests ont été effectués au moins dix fois pour chaque spécimen et les résultats ont été ramenés à une moyenne arithmétique.

Les calculs suivants peuvent être effectués à partir des résultats d'essai de traction :

1. Résistance à la traction σ_M .
2. Contrainte de limite d'élasticité (σ_y)
2. Module de Young ou d'élasticité (E_t)
4. Elongation ou allongement limite d'élasticité (%) (ϵ_y)
5. Elongation ou allongement (%) à la rupture

Interprétations

a- les mélanges PP/PA 66

La figure V-21, représente l'évolution de la contrainte σ en fonction de l'allongement ϵ pour les mélanges PP/PA 66, compatibilisés et non-compatibilisés.

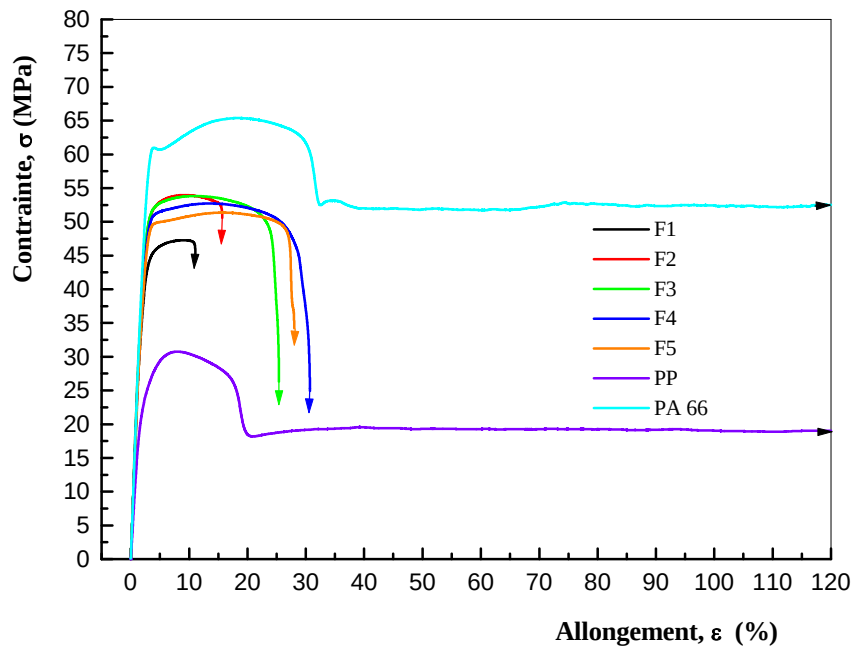


Figure 21: Courbe contrainte-allongement des mélanges

Les propriétés de la traction obtenues à partir de la contrainte-allongement sont montrées dans le tableau V-6. Selon la figure V-21, la résistance à la traction augmente en fonction de la teneur du compatibilisant, dont le maximum est noté à une concentration en PP-g-MAH égale à 2,5 %. Le comportement des mélanges compatibilisés est celui d'un matériau plutôt **rigide et légèrement ductile** que **rigide-ductile pour des teneurs élevées en compatibilisant**. En effet on assiste à une élévation de la contrainte maximale (σ_M) de 6 MPa en comparaison avec le mélange non-compatibilisé, cependant la variation de l'allongement reste non significative (0,17 %).

L'allongement augmente de 10,6 ; 12,9 et 15,3 pour cent pour les mélanges à 5, 7.5 et 10 % en PP-g-MAH et inversement la contrainte mécanique diminue légèrement. L'amélioration de la résistance mécanique est attribuée à l'action du compatibilisant au niveau de l'interface conduisant à une bonne adhésion et une fine dispersion du polypropylène au sein de la matrice (PA 66) de telle constatation a été reportée dans la littérature [48, 136].

Tableau V-6 : Résultats numériques des courbes de contrainte /allongement, pour les mélanges

Formulations	σ_y [MPa]	ε_y [%]	σ_M	ε_M	σ_b [MPa]	ε_b [%]	E [MPa] (0,5 %)
F1	-	-	48,20	8,58	46,80	11,70	2490
F2	54,70	8,90	54,80	8,85	52,00	14,90	2600
F3	53,70	11,00	53,7	10,6	29,30	25,50	2520
F4	52,90	13,00	52,9	12,9	31,60	29,90	2440
F5	51,20	15,00	51,2	15,3	30,70	30,30	2330
PP	30.8	8.0	30,8	7,98	-	-	1480
PA 66	65.8	18	68,60	86,00	54	122	2530

b- les mélanges-composites PP/PA 66 RFV

La figure V-22, présente les courbes typiques de contrainte-allongement pour les mélanges-composites compatibilisés et non-compatibilisés. Les propriétés de la traction obtenues à partir de la contrainte-allongement sont montrées dans le tableau V-7.

De cette figure, la résistance à la traction des matériaux polymériques augmente selon le la teneur du compatibilisant et la présence des fibres de renfort

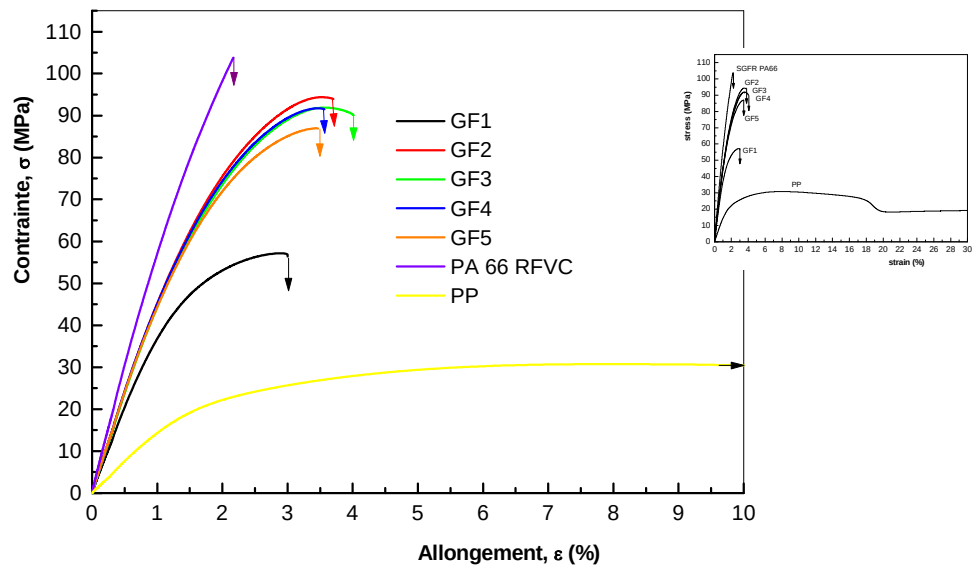


Figure V-22 : Courbe contrainte-allongement des mélanges-composites

Tableau V-7 : Résultats numériques des courbes de contrainte /allongement, pour les mélanges-composites

Formulations	σ_y [MPa]	ε_y [%]	σ_M	ε_M	σ_b [MPa]	ε_b [%]	E [MPa]
GF1	-	-	57,29	3,50	56.87	2.98	4890
GF2	-	-	93,28	3,50	92.51	3.68	5900
GF3	-	-	92,64	3,56	91.55	3.85	5900
GF4	-	-	91,80	3,50	90.96	3.65	5930
GF5	-	-	87,31	3,45	87.31	3.45	5860
PP	30.8	8.0	30,80	7,98	-	-	1480
PA 66	65.8	18	68,60	86,00	54	122	2530
SGFR PA 66	-	-	160,21	3,71	160.21	3.71	9000

Un dépouillement des résultats rapportés dans le tableau V-6 conduit à ce qui suit : le PA 66 non renforcée s'est a une résistance à la traction (σ_M) de 68,60 MPa, qui s'élève jusqu' à 160,21 MPa avec l'addition de fibres de verre à raison de 30 % en masse. Ainsi dire, quand le PA 66 avait été renforcée avec 30 % de fibre de verre courtes, on a observé un incrément dans la résistance à la traction de 197 %. De telles constatations ont été rapportées dans la littérature [ref2]. La résistance à la traction du mélange-composite non-compatibilisé est de 57,29 MPa. Des augmentations de **63 %**, 61 %, 60 % et 54 % quand 2.5 %, 5 %, 7.5 % et 10 % de PP-g-MAH ont été ajoutés respectivement.

L'ajout du compatibilisant améliore la résistance à la traction dont une teneur optimale serait égale à **2.5 %** en masse. Ainsi, l'amélioration des propriétés de traction des mélanges-composites compatibilisés est assignée à la bonne adhérence à l'interface entre les phases. Ajouter PP-g-MAH aux mélanges-composites PP/PA RFV a eu comme conséquence une dispersion plus fine de la phase dispersée (PP). En outre, il a été rapporté ailleurs [48, 136-142], que l'amélioration de la résistance à la traction de des mélanges compatibilisés peut être attribuée au changement de leurs morphologies et de l'adhérence améliorée. Les propriétés de traction des mélanges non-miscibles dépendent de deux facteurs en corrélation; l'adhérence entre deux phases et la taille

des particules du composant dispersé, tous les deux sont contrôlés principalement par la tension superficielle.

Les mélanges compatibilisés, présentent une dispersion plus fine de phase mineure, là où le compatibilisant réside de préférence le long de l'interface. L'amélioration de l'adhérence est due à la formation d'un copolymère à l'interface. Ce copolymère type PP-co-PA66, issu de la réaction entre les groupements amines ou amides du PA 66 et de la fonction anhydride du compatibilisant préalablement enchevêtré avec le PP. En raison de l'élongation excessive du polypropylène, la valeur d'élongation de ce matériel ne pourrait pas être déterminée mais les études précédentes prouvent qu'elle a 600-700 % de l'élongation (figure V-22).

V-5-2 Test de résilience

Les essais relatifs à la résistance au choc des éprouvettes entaillées, ont été réalisés sur un pendule de type Zwick après avoir desséchés celles-ci dans une étuve à 120°C pendant au moins une nuit, car la présence d'humidité peut modifier les propriétés choc des présents matériaux. De telles précautions sont à prendre en considération, bien que il est suffisamment rapporté dans la littérature [143-145] et selon ce qui a été constaté lors du maniement de ces matériaux et en outre lors de l'élaboration par extrusion, la présence du compatibilisant réduit d'une manière spectaculaire la reprise d'humidité. Les conditions opératoires et la formule engagée pour le calcul d' a_{CN} ont été reportées au Chapitre II, § II-2-4-2.

Interprétations

a- Les mélanges de polymères (PP/PP-g-MAH/PA 66)

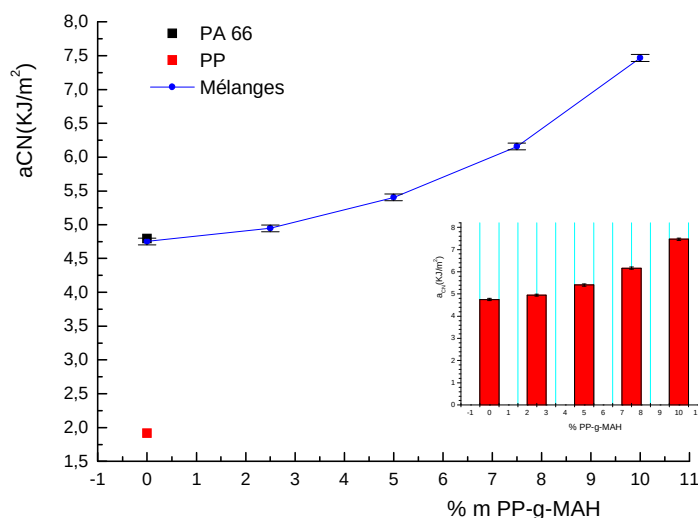


Figure V-23 : Evolution d' a_{CN} en fonction de la teneur du compatibilisant, pour les mélanges

La figure V-23, représente l'évolution de l'énergie a_{CN} (KJ/m²) nécessaire pour casser les éprouvettes entaillées des mélanges en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH). Une nette augmentation est notée par rapport aux mélanges non-compatibilisés (0 % PP-g-MAH), mettant ainsi en exergue l'effet du PP-g-MAH qui conduit à la formation d'un copolymère au niveau de l'interface. Ce dernier, agit comme un agent de liaison entre la phase minoritaire (PP) et la phase continue (PA 66), en augmentant ainsi la ténacité du mélange résultant. En outre, la présence du PP-g-MAH, cause une réduction dans la taille des particules du PP par la diminution de la tension superficielle, ce qui favorise une fine dispersion en rehaussant l'homogénéité du mélange. C'est cette **homogénéité combinée** avec l'action du compatibilisant (PP-g-MAH) qui contribue à l'élévation spectaculaire et selon une loi bien déterminée de l'énergie de résistance au choc. De tels résultats ont été trouvés par plusieurs chercheurs [64, 123 et les références reportées par eux].

b- Les mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV)

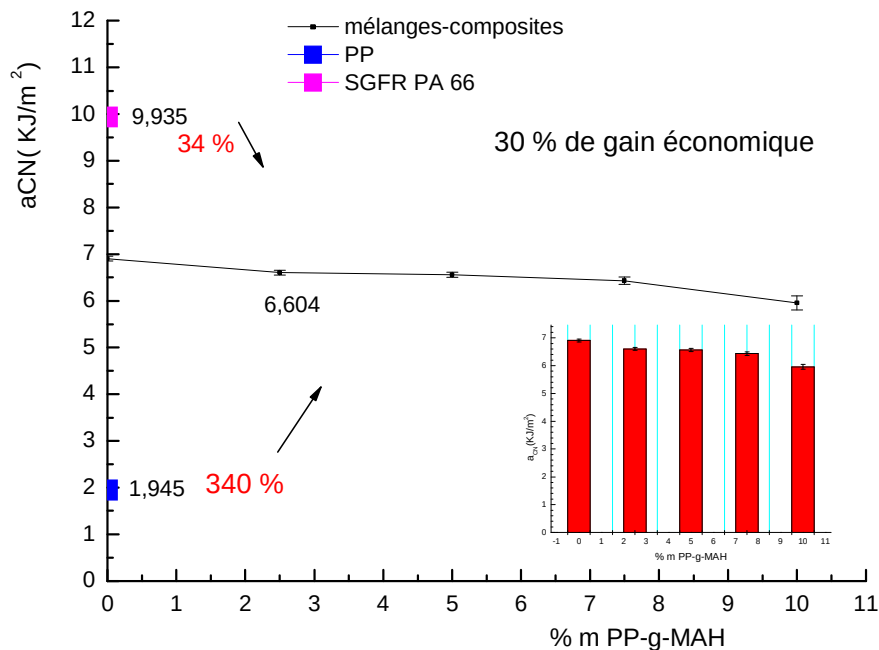


Figure V-24 : Evolution d' a_{CN} en fonction de la teneur du compatibilisant, pour les mélanges-composites

D'après la figure V-24, et contrairement à ce qu'on peut prétendre, l'énergie a_{CN} pour le cas des mélanges-composites subie de légères restrictions et ce en fonction de la teneur du compatibilisant et comparativement aux mélanges non-compatibilisés (0 % PP-g-MAH).

Ce phénomène peut être expliqué par plusieurs causes probables à savoir :

- ✓ La diversité du milieu (PP, PP-g-MAH, Irganox 1010, PA 66, fibres de verre, agent d'ensimage et stabilisant thermique pour le PA 66),
- ✓ Effet additif pour le cas des mélanges-composites non-compatibilisés (PP+PA 66 RFV)
- ✓ La fragilité des fibres de verres [146], en outre, d'une part la bonne adhésion entre les fibres de verre courtes et traitées par un agent d'ensimage (silane) et la matrice qui omis les cavités autour des celles-ci, et d'autre part la présence de la phase dispersée modifiée en favorisant la propagation des fissures au sein de la matrice, ou encore due à la grosseur des fibres de verre qui auraient un diamètre de 10 μm , 10 fois plus grand que la taille des particules de la dispersion (PP) pour des teneurs élevées en compatibilisant, ce qui conduit à une dominance certaine des propriétés médiocre des fibres de verre envers le choc.
- ✓ Encapsulation des fibres de verre par les deux phases en présence, suite à l'action du compatibilisant (PP-g-MAH)
- ✓ Concentration de contrainte des fibres de verre.

Toutes choses égales par ailleurs, le dernier point concernant la concentration de contrainte des fibres de verre et souvent évoqué ou avancé par les chercheurs [69, 147], seulement Clayton C. Bohn [148] a étudié l'effet du compatibilisant PP-g-MAH sur la détérioration des propriétés antichoc des mélanges PA66/PP. selon cet auteur, la diminution des l'énergie a_{CN} aurait due à la forte présence de la phase majoritaire (PP) possédant ainsi des propriétés antichoc faibles par rapport au polymère technique (PA 66), rajoutant à ceci l'inefficacité d'enchevêtrement à l'interface suite à l'incorporation du PP-g-MAH avec un degré de griffage de 0,26 % en masse. Dans notre cas la situation du point du vue formulation est inversée, le polyamide 66 en tant que matrice est renforcé avec les fibres de verre a une énergie mise en jeu égale à 9, 935 KJ/m^2 , cinq fois plus grande que celle du polypropylène dont une valeur de 1,917 KJ/m^2 a été déterminé pour ce dernier (figure V-24). Du point de vue gain de cause on assiste à une perte dans les propriétés antichoc du composite de 34 % devant une élévation de 340 % des propriétés antichoc de la phase dispersée et ce pour obtenir un mélange-composite compatibilisé (2,5 % PP-g-MAH) qui aurait une énergie $a_{\text{CN}} = 6,604 \text{ KJ/m}^2$, plus grande que celle du polyamide 66 (4,796 KJ/m^2) employé comme matrice pour les mélanges non renforcés. En outre, pour une teneur en compatibilisant égale à 2,5 % m PP-g-MAH qui est d'ailleurs prise comme optimale, les mélanges-composites ont une énergie plus grande que celle des mélanges non-renforcés (figures V-25 et V-26).

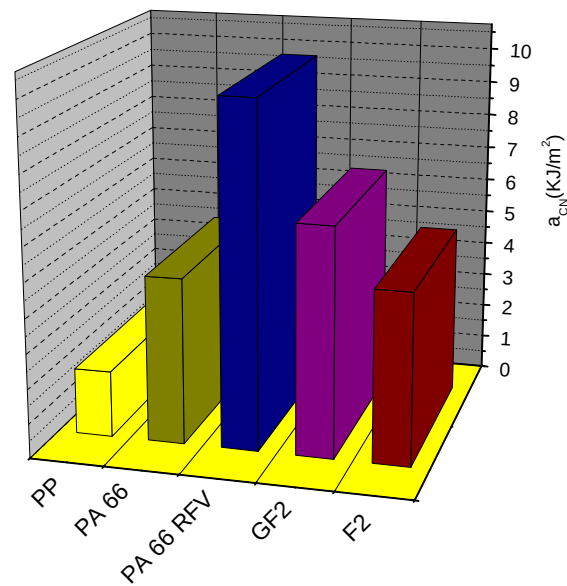


Figure V-25 : Propriétés antichoc des différents matériaux

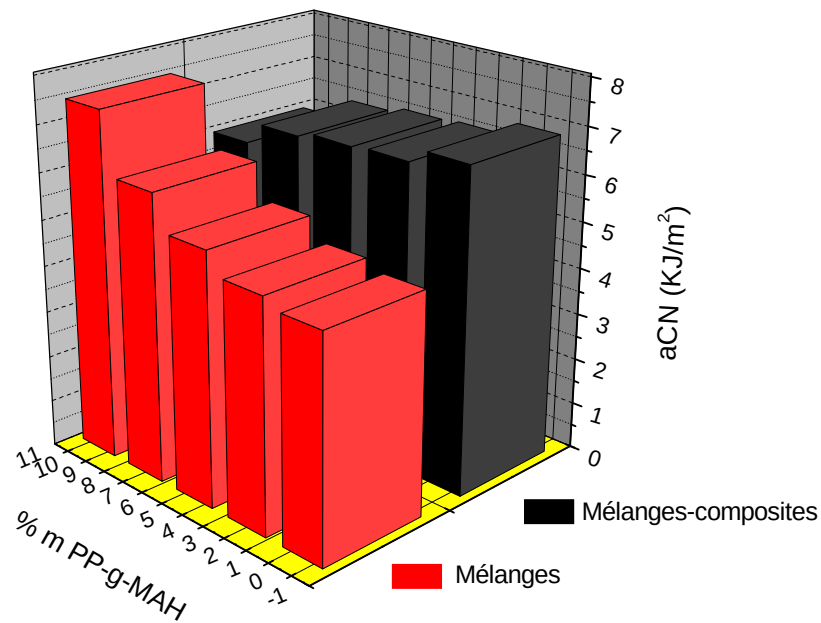


Figure V-26 : Propriétés antichoc des mélanges (noir) et des mélanges-composites (rouge)

Devant un tel regain synergique et économique par l'apport de 70 % du PA 66 RFV dans les mélanges-composites et l'obtention des propriétés antichoc largement supérieures à celles des mélanges non renforcés ; un résultat qui corrobore ceux trouvés dans la littérature notamment les

travaux de SILBERMANN [147] qui a étudié l'effet de l'ajout des fibres de verre courtes et traitées dans une formulation (PP/PA 66 50/50) compatibilisée avec 5 % de PP-g-MAH, et en outre pour avoir un bon compromis entre l'effet du renfort et l'action du compatibilisant, la teneur optimale du PP-g-MAH serait égale à 2,5 % en masse. La formulation retenue est PP (27,5 %)/ PP-g-MAH (2,5 %)/ PA 66 RFV (70 %).

V-6 INVESTIGATION SPECTRALE

V-6-1 Par IRTF

V-6-1-1 Caractérisation des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA66RFV) par la spectroscopie IRTF en mode de transmittance (TR)

Superposition des spectres infrarouges des différentes formulations

(Analyse des solutions contenant le polyamide 66 extrait par l'acide formique)

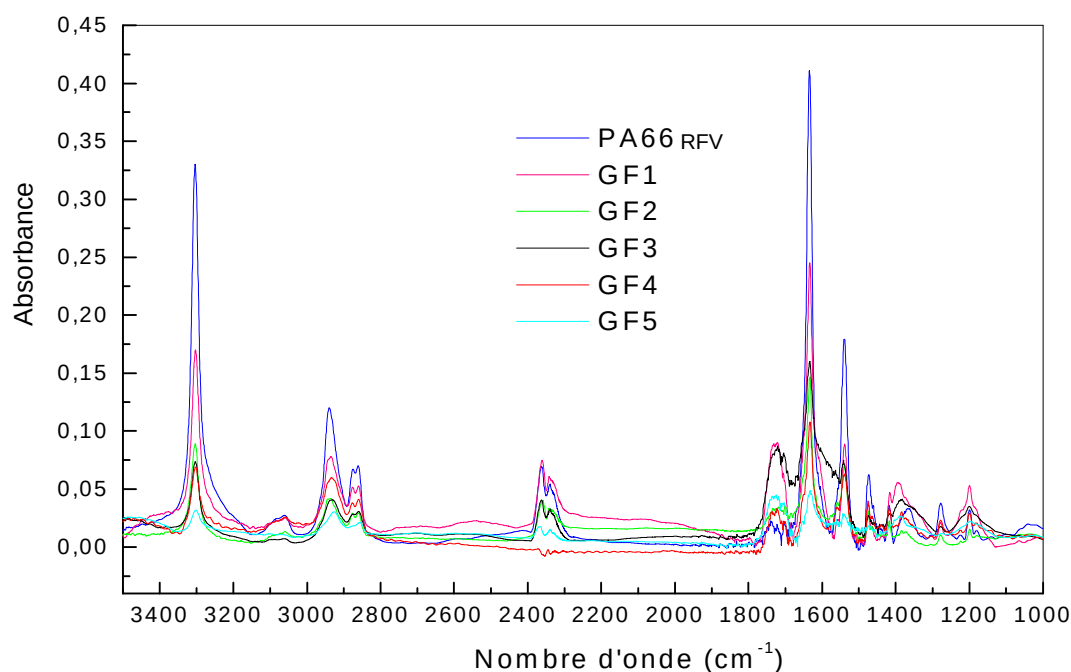


Figure V-27 : Superposition des spectres infrarouge complets des différentes formulations

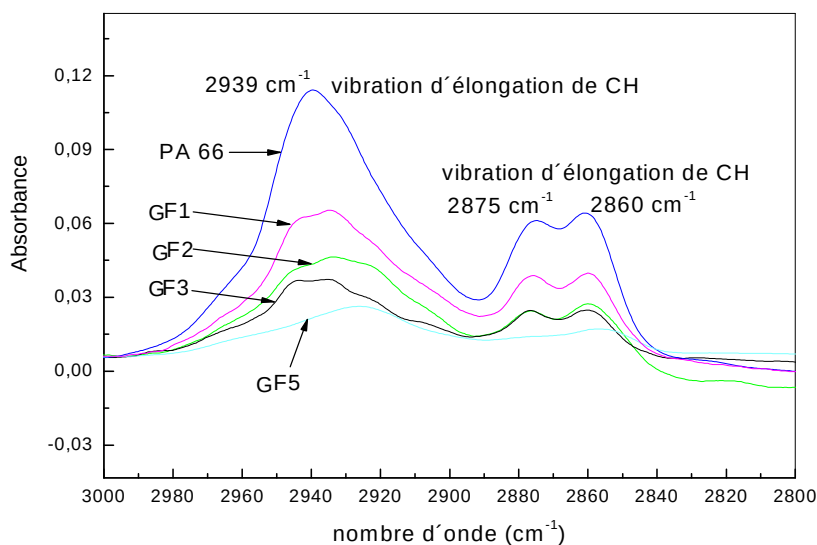


Figure V-28 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements CH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH) au sein des différentes formulations

La figure V-28, montre la diminution de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements CH de la chaîne macromoléculaire du polyamide 66 (PA66), dont elle constitue la partie majoritaire dans les mélanges et qui est extraite par l'acide formique (solvant sélectif), pour le mode opératoire voir chapitre II, §-II-3-6.

Les groupements CH vibrent dans une gamme comprise entre 2840 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , comportant ainsi les CH liés et non liés ; ceux de la chaîne hydrocarbonée et ceux liés aliphatiquement avec le C=O ou N-H au sein de la chaîne polymérique principale.

La superposition des différents spectres des différentes formulations décèle une nette diminution de l'aire des pics correspondants.

Tenant compte des erreurs pratiques, cette diminution met en exergue l'action du compatibilisant comme un agent de liaison entre les différentes phases au sein du mélange ; plus la teneur du compatibilisant augmente et plus il y a formation d'un copolymère à l'interface. Ce copolymère formé suite d'une part, aux réactions chimiques entre la fonction anhydride du compatibilisant et celle amide de la matrice PA66 et d'autre part aux interactions physiques inter-chaînes polymériques ; polypropylène et polypropylène du compatibilisant (figure V-29).



Figure V-29 : Illustration de la réaction de formation in situ d'un copolymère imide à l'interface PP/PA66

La formation du copolymère PP-co-PA66 à l'interface dénote du caractère fortement lié de la matrice polyamide 66 à la phase minoritaire (PP) et par ceci entrave l'action du solvant. De telles constatations ont été évoquées par Chow et al. [120]

En outre, la figure V-30 montre l'évolution de l'aire du pic de vibration des groupements NH au sein des chaînes polymériques du PA66.

Avant d'entamer la suite de la discussion, il est judicieux de présenter les valeurs moyennes de vibration de quelques groupements fonctionnels présents dans la chaîne du polyamide 66 (tableau V-8) [84].

Tableau V-8 : Quelques bandes de vibrations spécifiques

σ (cm ⁻¹)	1540-1425	1680	3350-3250
Vibration	élongation C–N	élongation C=O	élongation N–H

A noter que le nombre d'onde de la vibration d'élongation du groupe carbonyle est inférieur à celui des cétones (1695-1725 cm⁻¹). On l'interprète comme un effet de conjugaison. Le nombre d'onde de la vibration d'élongation $\tilde{N}H$ est modifié par la présence de la liaison hydrogène. On notera en plus que les nombres d'onde des vibrations des liaisons $\tilde{N}H$ associées par la liaison hydrogène subissent un abaissement compris entre 20 cm⁻¹ et 30 cm⁻¹ par rapport aux liaisons non associées.

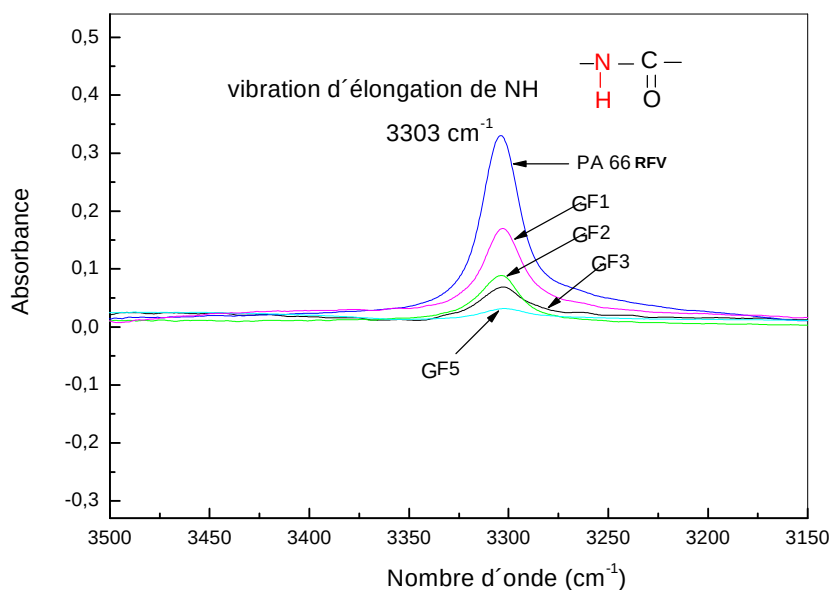


Figure V-30 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements NH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH)

Les groupements NH vibrent dans la gamme comprise entre 3250 cm^{-1} et 3350 cm^{-1}

On assiste à une diminution de l'aire du pic correspondant (PA66, GF1 jusqu'à GF5), ce qui permet de révéler la diminution de la quantité de polyamide 66 dissoute dans l'acide formique.

Cela nous permet d'en déduire que le compatibilisant joue un rôle important en tant qu'agent de renforcement à l'interface.

Les groupements C=O et C-N vibrent dans la gamme comprise entre 1500 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} pour les amides primaires. La superposition des pics de vibration de ces fonctions est illustrée dans la figure V-31.

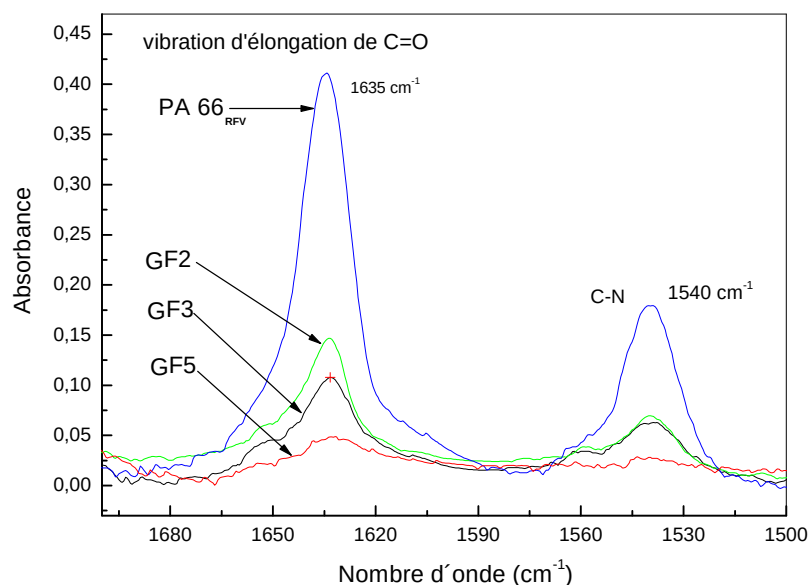


Figure V-31 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH)

La figure V-31, montre la diminution de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements C=O et C-N de la chaîne macromoléculaire du PA66.

Cette diminution décèle l'action du compatibilisant qui augmente l'interface de contact. Plus la teneur du compatibilisant augmente, plus il y a formation in situ d'un copolymère à l'interface qui retient la partie majoritaire dans les présents mélanges.

Ce qui est extrait par le solvant sélectif, se sont les chaînes libres qui ne réagissaient pas avec le compatibilisant. Cette réaction donne lieu à la formation des liens forts, traduisant le fait que la quantité du PA66 libre passant dans la solution est très faible, d'autant plus que la teneur du compatibilisant est élevée (cas du GF5).

L'hypothèse de la formation d'un co-polymère imide à l'interface vient d'être renforcée, cette dernière a été déjà évoquée par plusieurs chercheurs qui proposent un mécanisme de renforcement à l'interface. Une réaction de formation du copolymère PP-g-PA 66 est de type imide est souvent citée. En effet, lors de leurs travaux, Tseng et al [50] et Chow et al [120] ont montré l'existence d'un copolymère type imide à l'interface d'interconnexion entre PP et PA 66.

V-6-1-2 Caractérisation des éprouvettes des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA 66 RFV) par la spectroscopie IRTF en mode réflexion totale atténuée (IR-ATR)

Si la première partie a été focalisée sur l'analyse en mode de transmittance des solutions contenant le polyamide 66, la présente porte sur l'analyse des éprouvettes attaquées par l'acide formique. Les éprouvettes caractérisées se différencient par la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH). Le mode d'analyse en infrarouge est celui de l' H-ATR.

V-6-1-2-1 Spectres ATR d'éprouvettes de polymères de base (PP, PA 66)

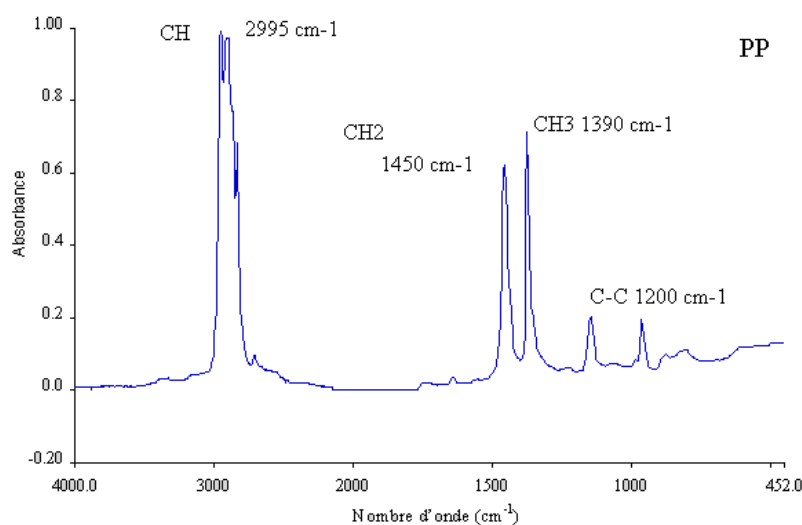


Figure V-32 : Spectre IR du polypropylène (PP) obtenu par l'H-ATR

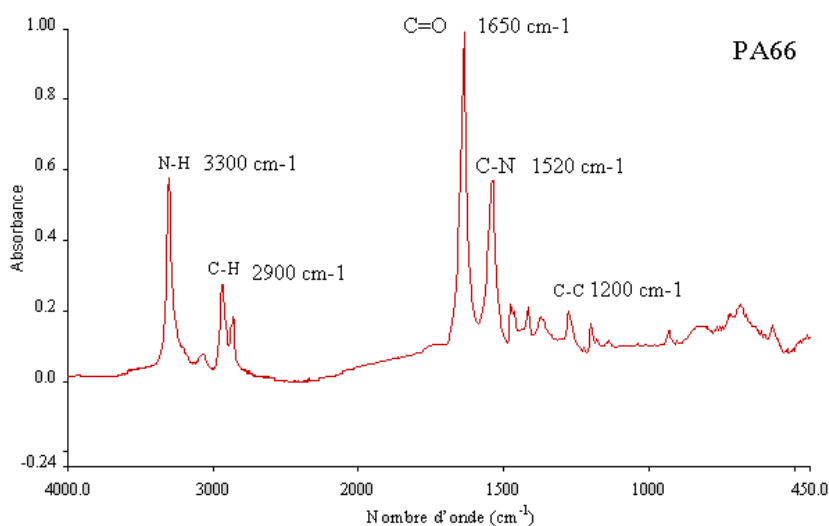


Figure V-33 : Spectre IR du polyamide66 (PA66) obtenu par l'H-ATR

V-6-1-2-2 Spectres infrarouges des éprouvettes des mélanges-composites (PP/PA66 RFV)

Les spectres obtenus après une analyse en mode ATR, sont superposés et présentés sur la figure V-34.

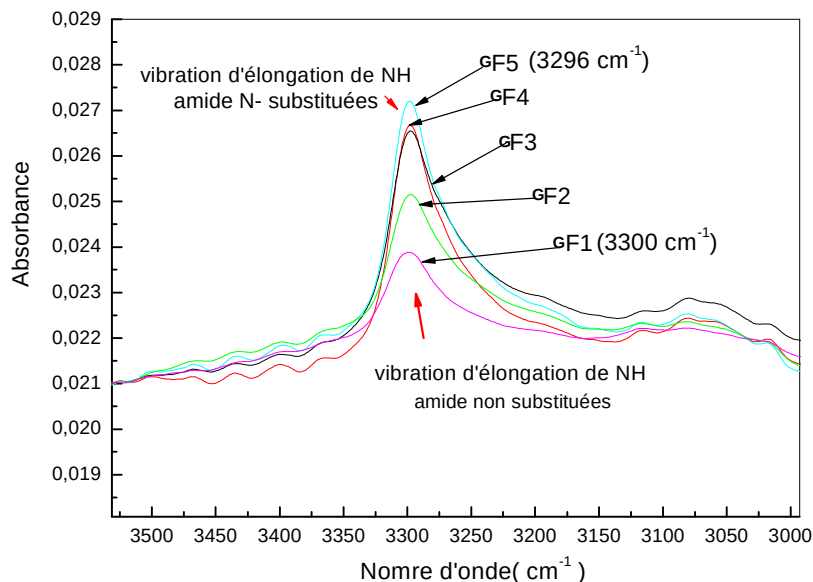


Figure V-34 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements NH de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH)

Les groupements NH vibrent dans une bande comprise entre 3120 cm^{-1} et 3360 cm^{-1} . La figure V-34, montre l'augmentation de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements NH de la chaîne macromoléculaire du PA 66.

La superposition des spectres de différentes formulations illustre la diminution de la quantité de polyamide 66 dissoute dans l'acide formique en fonction de l'augmentation de la teneur du compatibilisant (GF1 à GF5).

En outre, et pour le but de renforcer cette hypothèse, une discussion sur la variation de l'aire des pics de vibration des groupements C=O et C-N de la chaîne du polyamide 66 est entamée ci-après (figure V-35).

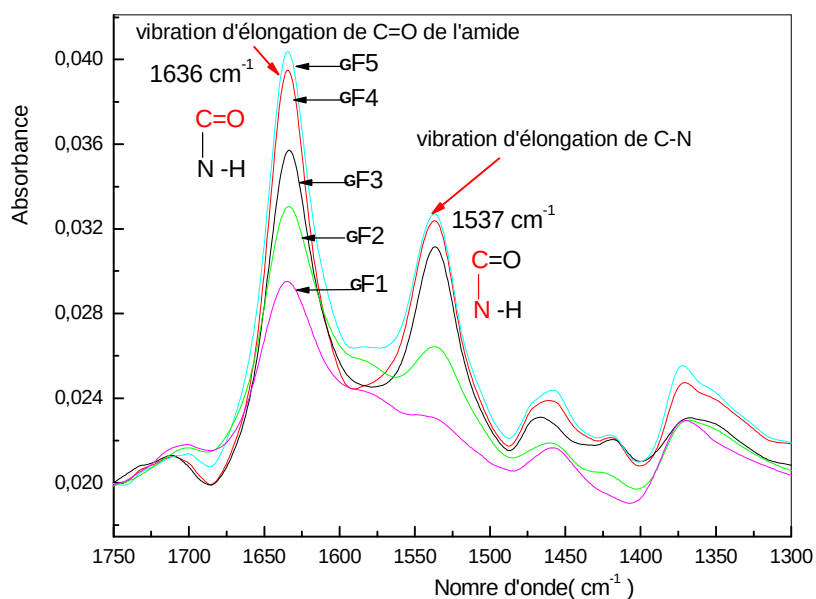


Figure V-35 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O et C-N de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur du compatibilisant (PP-g-MAH)

Les groupements C=O et C-N des amides primaires vibrent respectivement entre 1636 cm^{-1} et 1540 cm^{-1}

La figure V-35, montre l'augmentation de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements C=O de la chaîne macromoléculaire PA 66 en fonction des F_i .

Cette augmentation révèle l'action du compatibilisant qui augmente l'interface de contact.

Donc l'effet du compatibilisant (PP-g-MAH) sur l'interface de l'immiscibilité de mélange (PP/PA66) est apparu par la formation de copolymère type imide à cette interface. Cette hypothèse est tout à fait justifiée. En effet, on assiste à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption et surtout pour des teneurs élevées en compatibilisant (cas du GF5). La figure V-36, montre une bande d'absorption près de 1720 cm^{-1} attribuée aux groupements -C=O de la forme carboxylique de l'anhydride maléique (PP-g-MAH) non réagit, et une seconde bande aux environ de 1734 cm^{-1} caractéristique de la vibration des groupements -C=O de la fonction imide formée suite à une réaction entre la fonction amine du PA 66 et la fonction anhydride du compatibilisant. Cette dernière a été schématisée au début de cette partie (figure V-29). De telles constatations ont été évoquées dans la littérature. [50, 120]

L'insertion du spectre du polyamide 66 dans la figure V-36, est à titre comparatif pour montrer l'absence des C=O de l'imide dans la chaîne de ce polymère.

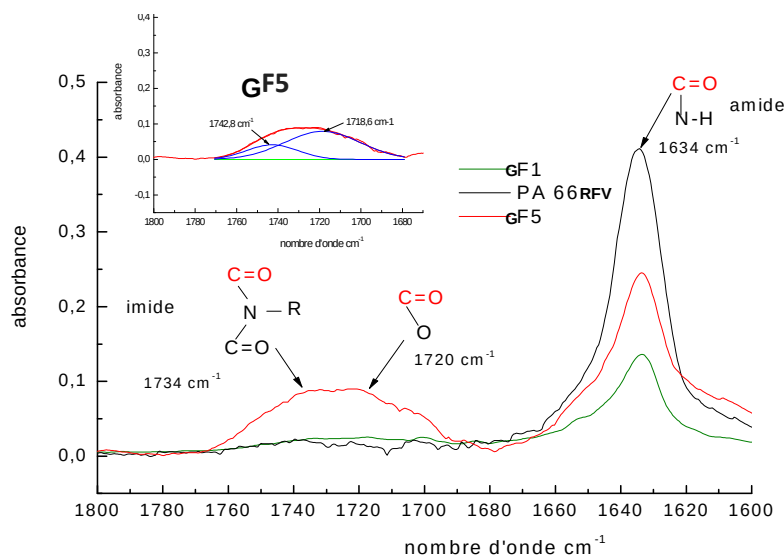


Figure V-36 : Formation d'une bande d'absorption C=O de l'imide pour les mélanges compatibilisés.

V-6-1-3 Caractérisation des éprouvettes des mélanges-composites (PP/PP-g-MAH/PA66 RFV) par la spectroscopie IRTF en mode réflectance diffuse (DRIFT)

V-6-1-3-1 Spectres infrarouges des éprouvettes des mélanges-composites

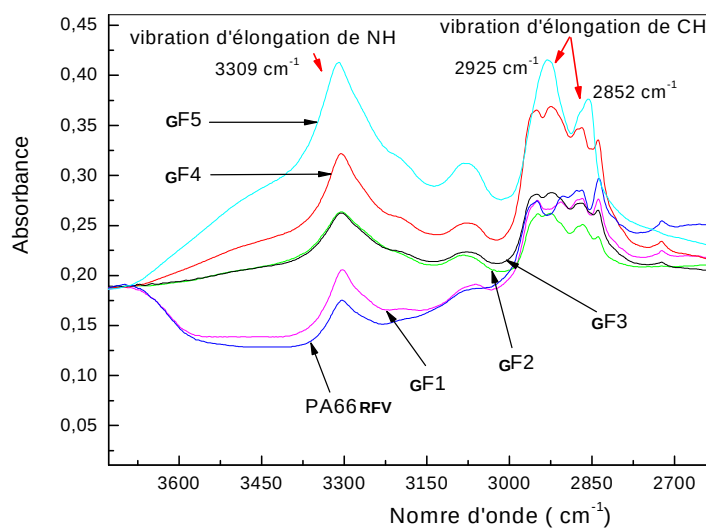


Figure V-37 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements (NH et CH) de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH) au sein des différentes formulations.

Les groupements NH vibrent dans la gamme comprise entre 3120 cm^{-1} et 3360 cm^{-1} .

La figure V-37 montre l'augmentation de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements NH de la chaîne macromoléculaire PA 66 en fonction des GF_i.

Cette augmentation traduit l'action du compatibilisant comme étant un agent de liaison entre les phases (PP et PA 66) ; plus la teneur du compatibilisant augmente et plus les chaînes du polyamide 66 sont retenues par un effet réactif de l'agent d'adhésion. La présence du compatibilisant à l'interface aurait un effet de renforcement.

Une exploitation d'une autre région de vibration des groupements spécifiques à savoir : C=O et C-N, vient s'ajouter afin de consolider nos interprétations. La figure V-38, présente la superposition des différents spectres issus suite à l'analyse infrarouge en mode de réflectance diffuse (DRIFT).

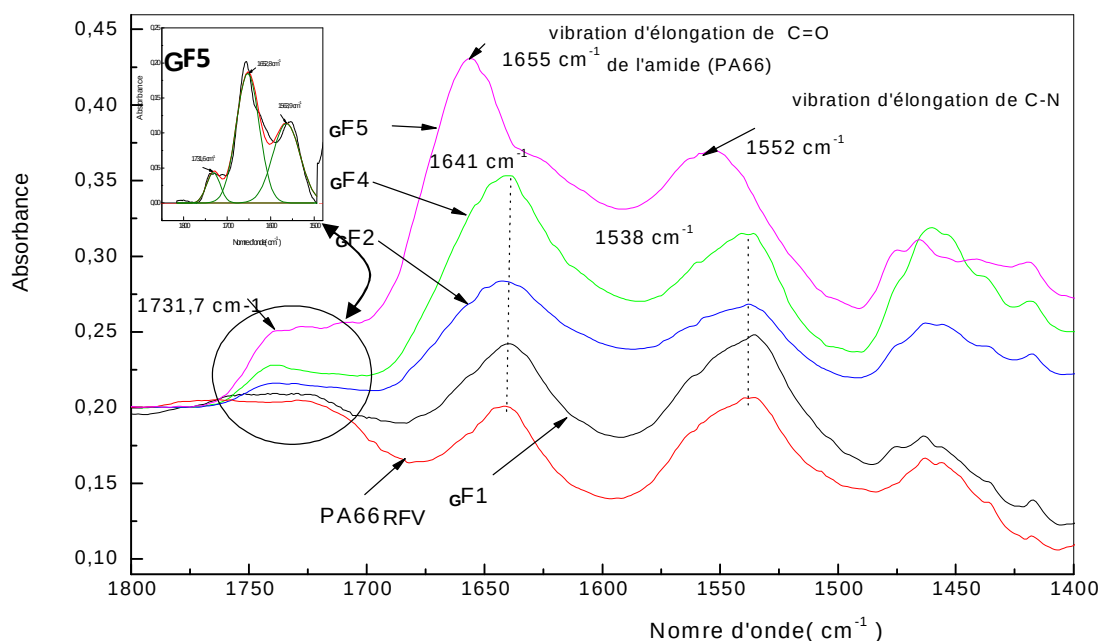


Figure V-38 : Evolution de l'aire des pics de vibration des groupements C=O de la chaîne polymérique (PA 66) en fonction de la teneur en compatibilisant (PP-g-MAH)

Les groupements -C=O, vibrent dans une bande comprise entre 1600 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹ pour les amides primaires.

La figure V-38, montre l'augmentation de l'aire des pics caractéristiques de la vibration d'élongation des groupements -C=O de la chaîne macromoléculaire du PA66.

En examinant de près la région de vibration 1700- 1760 cm⁻¹, et après une déconvolution en utilisant le logiciel « Origin 7.5 » comme pour le précédent cas (le mode ATR), on assiste à l'apparition de nouvelles bandes correspondantes à la vibration des groupements carbonyle -

C=O, de la fonction imide et qui ne peut être que celle issue de la formation d'un copolymère à l'interface de type imide (figure V-40). Cette partie du travail nous a permis d'appréhender l'effet du compatibilisant (PP-g-MAH) à l'interface de l'immiscibilité (PP/PA66), est qui consiste à améliorer l'adhésion entre les deux phases par la formation d'un copolymère type imide à cette interface. ***Le copolymère formé à l'interface à l'issue de l'incorporation d'un compatibilisant durant la formulation des mélanges-composites, favorise la compatibilité entre les deux phases de polymères, ce qui permet l'amélioration des caractéristiques mécaniques, entre autre la résistance au choc et à la traction et d'autres caractéristiques chimiques, en l'occurrence la résistance à l'attaque des acides.***

Un mécanisme de renforcement peut être dégagé et qui corrobore ceux évoqués dans la littérature, notamment par Tseng et al [50], Rahma et al. [64] et Chow et al [120], portant sur la formation d'un copolymère type PP-g-PA66 à l'interface (figure V-40).

V-6-1-4 Détermination de la viscosité des solutions

La viscosité cinématique des solutions a été déterminée afin de consolider nos interprétations relatives à l'action du compatibilisant au sein des mélanges-composites. En effet, selon la figure V-39, on assiste à une diminution nette de la viscosité cinématique en fonction de la teneur du PP-g-MAH, ce qui montre l'action de ce dernier en empêchant la dissolution de la partie majoritaire suite aux réactions développées à l'interface.

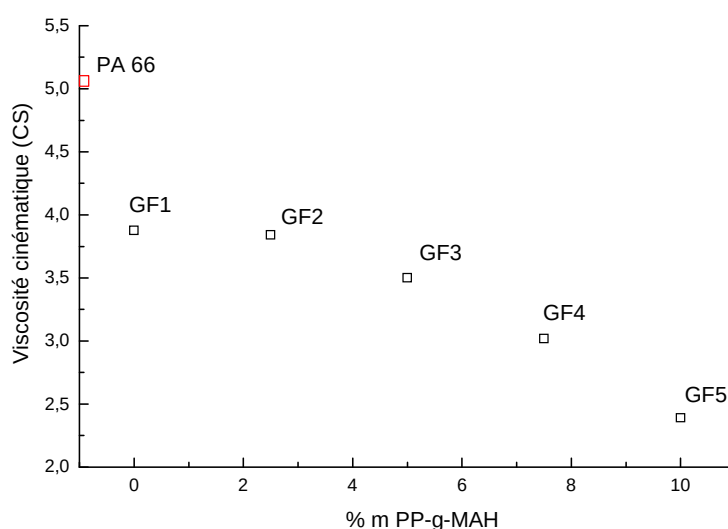
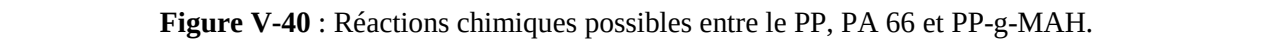


Figure V-39 : Evolution de la viscosité cinématique des solutions après extraction



V-6-2 Par WAXS

Pour étudier si la forme cristalline de chaque composant dans le mélange est affectée par la cristallisation de l'autre composant ou par la présence du compatibilisant, les matériaux purs et les mélanges ont été analysés par WAXS. La figure V-41, montre que les réflexions $2\theta = 13.91^\circ$, 16.79° , 18.36° , 21.3° , 25.19° et 28.34° sont associées à la partie PP, qui demeurent non modifiées en présence du polyamide 66, alors que les réflexions cristallines $2\theta = 20.10^\circ$ et 23.46° restent inchangés par la présence de la partie PP. La présence de l'agent de compatibilisation ne semble avoir aucun effet sur la forme cristalline de chacun des deux composants du mélange.

Ces résultats confirment que le processus de malaxage lors de l'extrusion, n'affecte pas la forme cristalline des composants qui se cristallisent séparément, et ne montrent aucune évidence de cocrystallisation. De telles constatations sont en accord avec la littérature. [51]

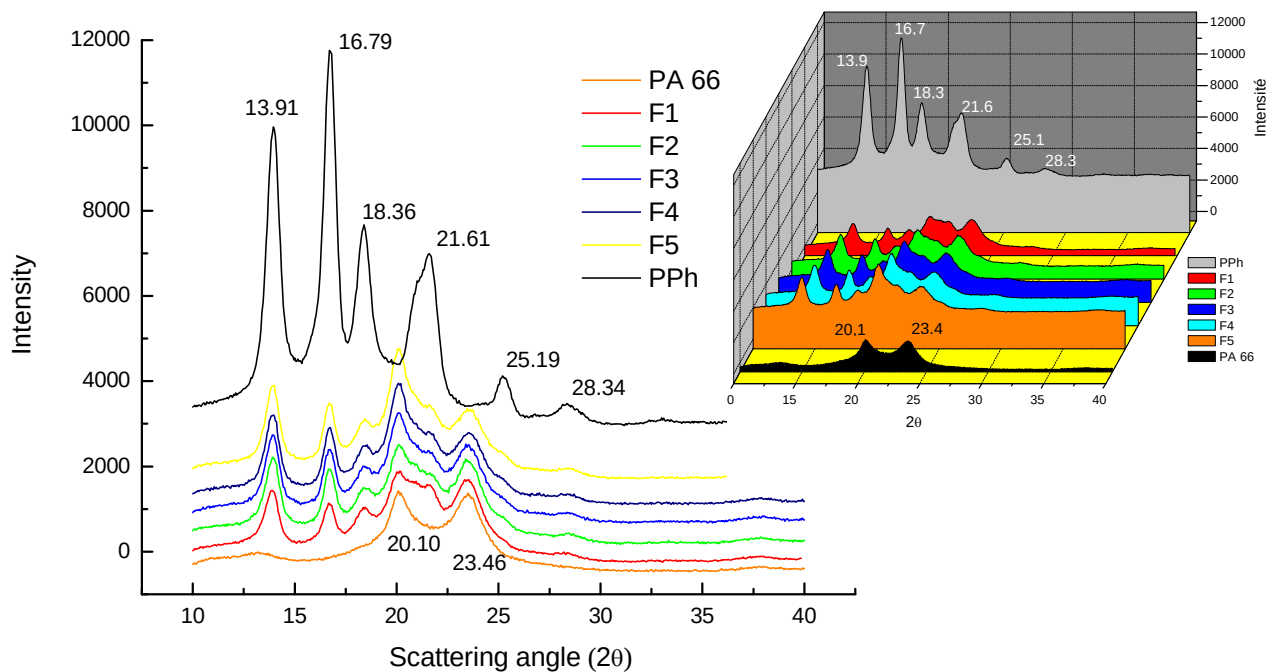


Figure V-41 : Diffractogrammes (WAXS) du PPh, PA 66 et les blends : non-compatibilisés (F1) et compatibilisés (F2, F3, F4 et F5)

A cause de la présence des fibres de verre au sein des mélanges-composites, ces derniers absorbent fortement les rayons X, ce qui engendre une atténuation marquée de ceux-ci (figure V-42).

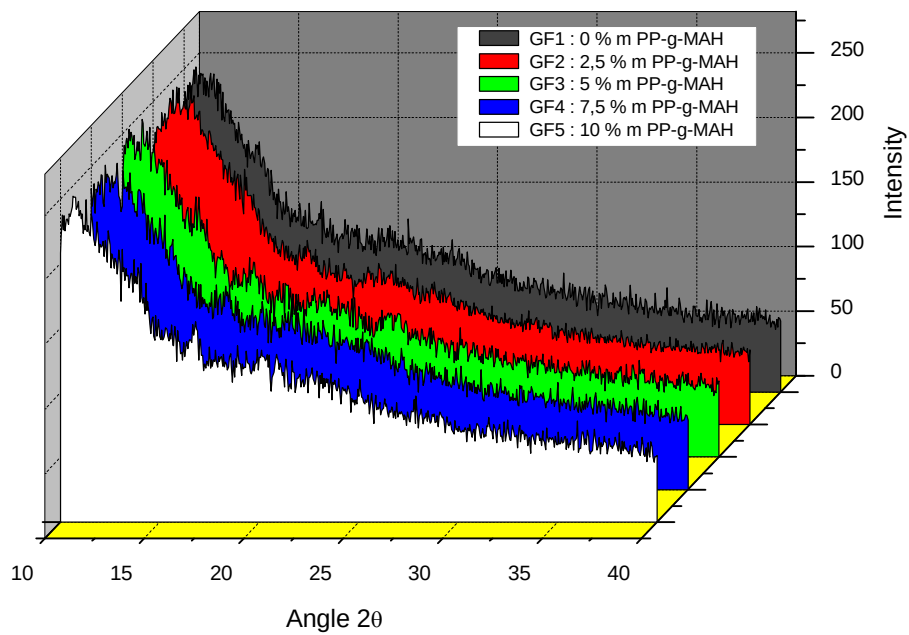


Figure V-42 : Diffractogrammes (WAXS) des mélanges-composites en fonction du taux de compatibilisant PP-g-MAH

V-7 INVESTIGATION MORPHOLOGIQUE

V-7-1 Observation sous microscope optique à lumière polarisée

 Cas des mélanges

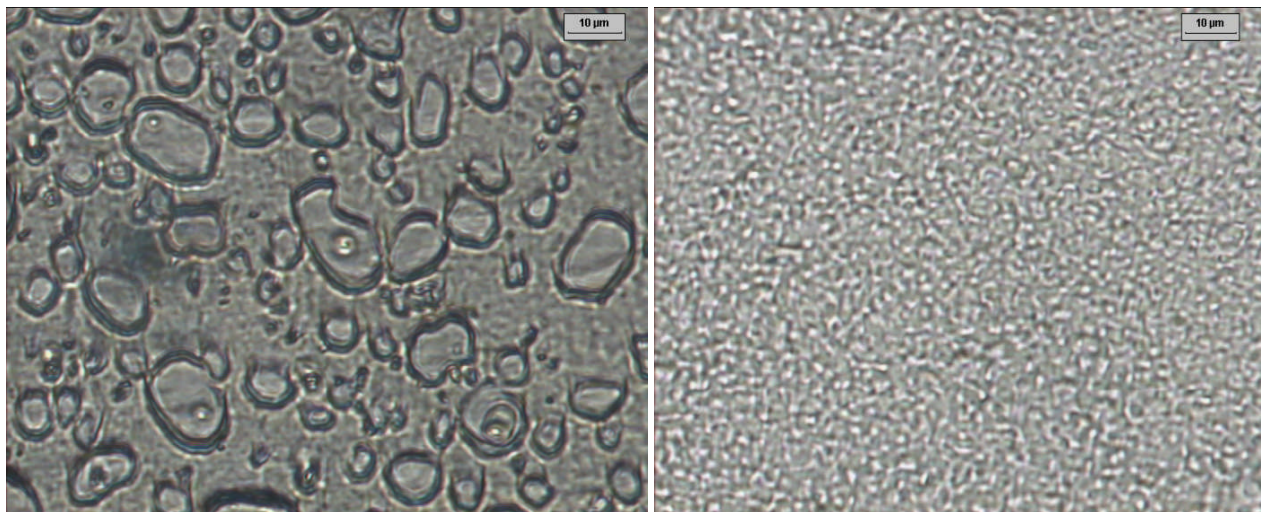


Figure V-43 : Photos obtenues pour les mélanges sans compatibilisant (à gauche) et avec 2,5 % de PP-g-MAH (à droite). 500 X in Pol. mode –Objective 50 X

✚ Cas des mélanges-composites

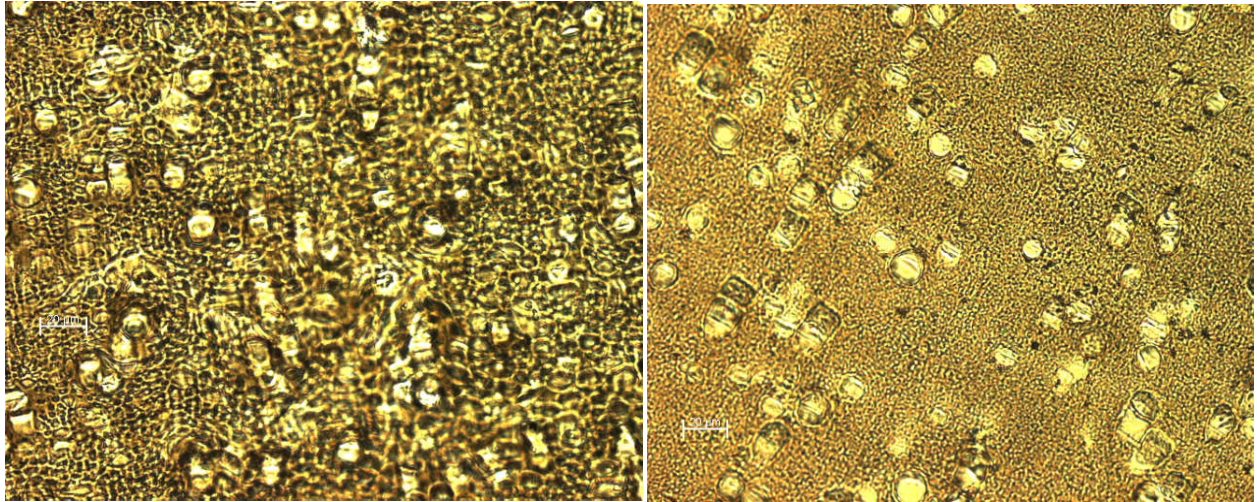


Figure V-44 : Photos obtenues pour les blends composites sans compatibilisant (à gauche) et avec 5 % de PP-g-MAH (à droite). 500 X in Pol. mode –Objective 50 X

Les figures V-43 et V-44 (à gauche), montrent un mauvais mélangeage pour les mélanges préparés par extrusion dans une extrudeuse à double vis, sans autant employer le compatibilisant, constitué de polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH). En fait comme il peut être constaté sur ces clichés, que la dispersion de la partie polypropylène s'avère mauvaise. Ceci est dû à une adhérence faible entre les deux polymères. Cette adhérence entre les matériaux polymérique devrait être améliorée par l'addition du compatibilisant (PP-g-MAH). En effet, et contrairement aux images du côté gauche, celles de la droite, obtenues pour un mélange et un mélange-composite contenant 2,5 et 5 % m de PP-g-MAH respectivement, montrent une bonne adhérence entre le polypropylène et le polyamide 66. Le rajout du compatibilisant, aurait générer des interactions physiques (enchevêtrement) et celles chimiques (linkage), conduits à la formation d'un copolymère à l'interface responsable de l'amélioration de l'adhésion entre le polypropylène (PP) et le polyamide 66 (PA 66). Les résultats présentés corroborent encore ceux trouvés dans la littérature. [149-151]

Un cliché du polyamide 66 renforcé par les fibres de verre a été réalisé pour déterminer le diamètre des fibres de verre et vérifier l'existence d'un traitement de celles-ci par un agent de couplage (composés à base de silane). En effet on constate sur la figure V-45, que l'adhérence fibres/matrice est adéquate. Le diamètre des fibres de verre serait égal à 10 µm. Les autres clichés relatifs aux mélanges de polymères sont présentés en annexe V-1.

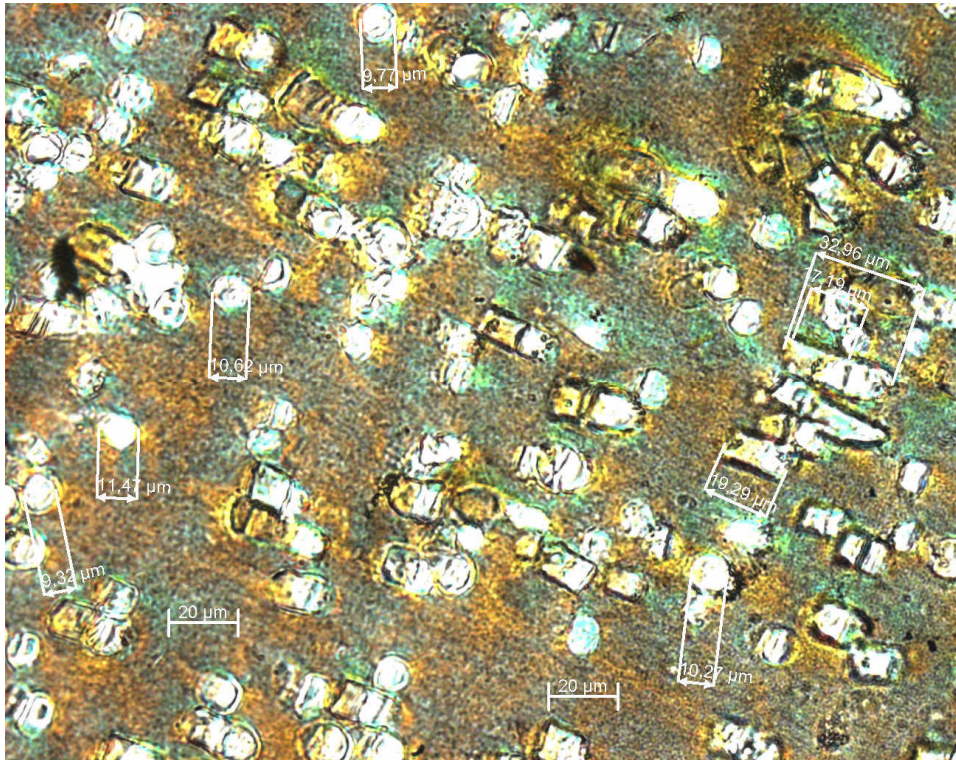


Figure V-45: Polyamide 66 GF ; le diamètre des fibres est : $\varnothing = 10 \mu\text{m}$.

V-7-2 Observation sous microscope électronique à balayage

L'addition polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH) peut améliorer la compatibilité à l'interface de polypropylène/polyamide 66. En même temps, la réduction de la taille des particules de PP, et en outre l'adhérence interfaciale entre PP et le PA 66 est également améliorée.

Les clichés présentés dans la figure V-47, sont obtenus par une observation sous microscope électronique à balayage (MEB), réalisée sur des fascias de ruptures issues de l'essai de résilience. Nous présentons que quelques images pour discuter l'effet de la présence du compatibilisant, les autres images sont portées dans l'annexe V-2

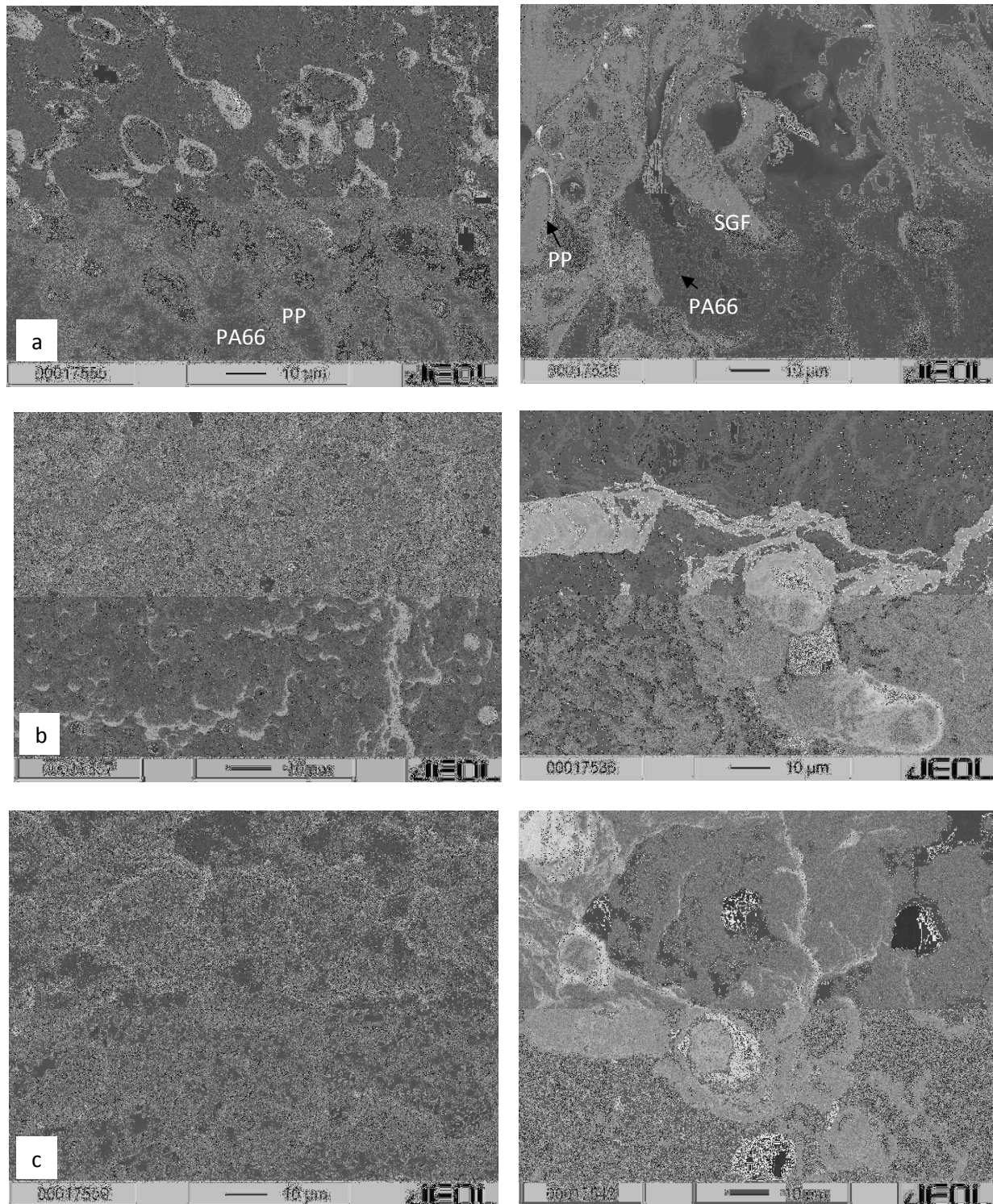


Figure V-46 : Clichés MEB des mélanges (à gauche) et mélanges-composites (à droite), X 1000
a: sans compatibilisant, b: avec 2.5 % m PP-g-MAH, c : avec 5 % m PP-g-MAH.

Les morphologies de PP/PA 66 et de PP/ PA 66 RFV, sans compatibilisant sont montrées dans figure V-46-a. Le PA 66 constitue la phase continue, tandis que le PP en tant que phase minoritaire a été isolée dans des domaines pseudo-sphériques. Aucune évidence morphologique

pour une bonne adhérence à l'interphase entre la matrice et la phase dispersée ne peut être vue. La forme pseudo-sphérique a une surface presque totalement lisse, et pendant le processus de rupture beaucoup de domaines ont été tirés loin de leurs positions précédentes, qui demeurent en tant que trous vides. Le diamètre moyen d'une phase dispersée est environ 12 μm .

Une différence significative dans les morphologies entre les mélanges ou les mélanges-composites sans compatibilisant et ceux avec le compatibilisant a été prévue. L'effet a été étudié pour PP/PA 30 m/70m % (figure V-46-a) et pour des concentrations en compatibilisant de 2,5 % et 5 % m, figure V-46-b et V-46-c respectivement. La dispersion la plus fine est réalisée avec PP-g-MAH comme compatibilisant. La dimension particulaire est moins de 0,5 micromètres (figure V-48), et les domaines séparés peuvent à peine être distingués aux rapports utilisés. PP-g-MAH semble également causer l'adhérence accrue: Les domaines sont irréguliers et plus petits que dans le mélange sans compatibilisant (figure V-46-a). A partir des figures juxtaposées, notamment celle du milieu (V-46-b), dont elle exhibe l'effet du compatibilisant (PP-g-MAH), avec une concentration de 2,5 % m dans le PP/PA 66 RFVC (27,5/70), la taille des particules dispersées a sensiblement diminué à cette concentration minimale de compatibilisant, comparée à la même formulation des mélanges (figure V-46-b, côté gauche). Dans tous les mélanges et mélanges-composites compatibilisés avec 5 % et plus, les particules pseudo-sphériques ne sont plus observables dans les micrographes à cette échelle d'observation, et il est difficile de distinguer les phases continues de celles dispersées. On a observé des morphologies semblables, notamment par R. Holsti et al. [152] pour des mélanges du polyamide 6 et du polypropylène compatibilisés avec du polypropylène greffé par anhydride. En outre ce comportement est en accord avec les études rapportées ailleurs. [51, 153]

Le phénomène de compatibilité peut être induit par un troisième composant, qui agira chimiquement de part et d'autre avec les deux phases ou aura une interaction spécifique avec une phase et un contact physique avec l'autre. Les micrographies du MEB, montrent que l'adhérence du compatibilisant supprime la coalescence des phases est confirmée d'autres méthodes précédemment accomplies, c.-à-d. DSC et la spectroscopie IR, suggérant la formation d'un copolymère à l'interface.

Ainsi, on a observé une réduction encore plus grande des dimensions de la phase dispersée, quand une concentration plus élevée de compatibilisant est employée (figure V-46-c).

L'adhérence interphasique semble être améliorée avec l'augmentation de la teneur du compatibilisant, parce que certaines particules de PP avaient adhérentes à la phase continue. Une meilleure dispersion et une adhérence interphasique améliorée devraient être attribuées à la

formation du copolymère de type : PP-co-PA 66 par la réaction de l'anhydride maléique avec les groupes amines d'extrémité de PA 66 pendant le mélangeage à l'état fondu. C'était ainsi l'effet de la réaction chimique à l'interface. On a rapporté dans la littérature que le copolymère formé est situé à l'interface entre les deux phases avec la pénétration complète des celles-ci, même avec des faibles taux de greffage d'anhydride maléique sur la chaîne polymérique du PP. (figure V-47) [112]

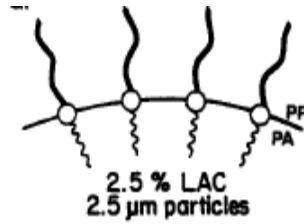


Figure V-47 : Représentation schématique de la stabilité interfaciale

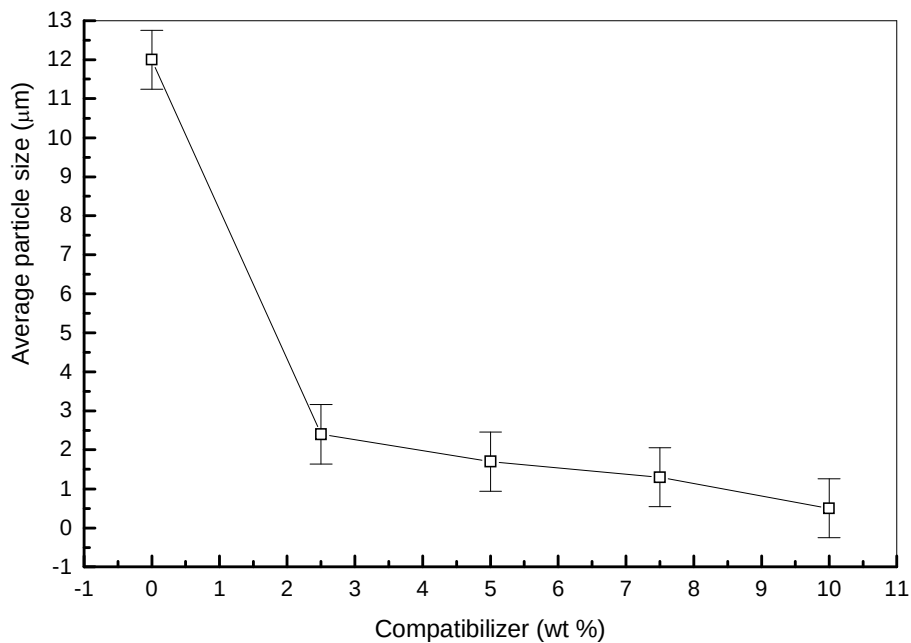


Figure V-48 : Evolution de la taille des particules PP, en fonction de la teneur en compatibilisant

Conclusion

Conclusion Générale.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de cette étude est d'apporter des informations sur la cinétique globale de cristallisation des mélanges-composites à base d'une dispersion PP (30 % en masse) au sein d'une matrice renforcée par les fibres de verre, PA 66 RFV (70 % en masse), sous conditions anisothermes et dans le domaine de leurs managements en industrie (une plage de température allant de 50 à 290 °C). De plus déceler grâce à l'analyse enthalpique différentielle (DSC 7 PE) et d'autres méthodes d'investigation ; thermogravimétrique (ATG), rhéologique (MFI, viscosité apparente), thermomécanique (DMTA), mécanique (test de traction, test de résilience), spectrale (IRTF, WAXS) et morphologique (microscope optique à lumière polarisée, MEB), la concentration optimale d'agent compatibilisant (PP-g-MAH) rajouté pour améliorer l'adhésion interphasique.

Des formulations, sans l'incorporation des fibres de verre, ont été préparées pour permettre des études comparatives et faire ressortir ainsi la synergie des mélanges-composites.

Les mélanges et mélanges-composites ont été obtenus par extrusion dans une extrudeuse à double vis corotative après optimisation du procédé et l'adapté par l'emploi d'une vis modulaire. Les éprouvettes normalisées ont été réalisées par moulage dans une machine à injection qui a nécessité au préalable, la fabrication d'un moule à double circuit de refroidissement, manier des paramètres opérationnels sur la machine afin d'obtenir des éprouvettes appropriées.

Après avoir réalisé les essais préliminaires effectués préalablement sur la cristallisation et la fusion des produits de base et l'effet du compatibilisant sur la fusion des mélanges composites, nous nous sommes attachés à analyser l'effet de l'histoire thermomécanique sur l'aptitude à la cristallisation des différents systèmes polymériques considérés. Cette partie, nous a permis de déterminer les conditions optimales à l'état fondu et de conférer ainsi la même histoire thermomécanique aux différents systèmes étudiés. Se sont entre autre qu'une température de maintien égale à 290°C, pour un temps de maintien égal à 05 minutes. En outre, dans cette étape d'étude, l'effet d'agent compatibilisant sur la cristallisation de la dispersion (PP) est apparent. Cependant la présence du PP-g-MAH, semble n'avoir aucun effet sur la matrice (PA 66) et des restrictions en température sur celle renforcée (PA 66 RFV), sont engendrées.

Dans une seconde étape, nous avons analysé la cristallisation anisotherme relevant des conditions pratiques de fabrication de tels matériaux. Cette analyse a nécessité, au préalable de maintenir tous les échantillons à une température de 290 °C et pour 5 min.

(décelés précédemment) afin de s'affranchir de l'effet de l'histoire thermomécanique. Par l'application d'un cycle thermique, nous avons pu obtenir des exothermes de cristallisation pour

tous les échantillons étudiés, en nombre de 13, sous cinq vitesses de refroidissement (-5 à -100°C/min).

L'évolution du taux de transformation de la cristallinité en fonction de la température pour chaque système a été établie et la confrontation des résultats à la théorie d'Ozawa a été réalisée. Cependant, l'interprétation selon cette dernière s'avère être sans une grande importance pour le cas des mélanges-composites.

Les concepts de la métallurgie sont appliqués pour nos matériaux. C'est ainsi que l'établissement des diagrammes **T.R.C** ; Taux de transformation de la cristallinité en Refroidissement Continu, a permis de mettre en évidence un domaine privilégié de température de cristallisation anisotherme entre 175 °C et 195 °C où on relève des valeurs élevées de vitesses de cristallisation. Le taux optimal d'agent compatibilisant est décelé et s'avère égale à **2,5 %** en masse. Ce taux est juste nécessaire pour améliorer la cristallisation de la dispersion (PP). Cependant la présence d'agent de compatibilisation semble n'avoir aucun effet sur la cristallisation de la matrice au sein des mélanges. Tous ces aspects sont révélés par les diagrammes TRC tracés. L'ampleur des résultats a nécessité d'introduire une partie relative à la modélisation des ces concepts et de réaliser ainsi, une interface permettant d'obtenir les tracés de TRC, sans avoir recours de nouveau à l'expérimentation.

Dans une troisième étape, et suite à l'intérêt incontestable des diagrammes réalisés, nous nous sommes penché à faire une exploration à travers des investigations et ceci pour affirmer encore une fois leur importance, il s'agit de l'analyse :

- ✚ thermogravimétrique, qui a révélé l'action bénéfique du compatibilisant sur la stabilité thermique des présents mélanges, les températures de dégradation ont leurs valeurs maximales ont été décelé pour une teneur de 2,5 % m en PP-g-MAH,
- ✚ rhéologique, révélant d'une part une nette diminution de l'indice de fluidité en fonction de la teneur du compatibilisant et d'autre part une augmentation de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement et pour des teneurs croissantes en agent de compatibilisation, en affirmant ainsi l'action de ce dernier à l'interface. Le taux de 2,5 m en PP-g-MAH, rehausse ces propriétés,
- ✚ thermomécanique, par un spectre mécanique (DMT) débouchant sur le fait que, la présence du PP-g-MAH augmente le module de stockage (E') des présents mélanges. L'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) des différentes formulations selon la teneur du PP-g-MAH, prélevé des tracés de la tangente δ et confirmée par une analyse en DSC, révèle une certaine fragilisation des matériaux.

Ceci, est d'autant plus apparent pour les mélanges-composites que ceux non renforcés. Cette fragilité des mélanges-composites est due à la présence des fibres de verre courtes et ensimées,

✚ mécanique, comportant deux volets :

- o essai de traction montrant l'effet de renforcement du compatibilisant, et le module de Young (E) le plus élevé a été trouvé pour une concentration de 2,5 % m de PP-g-MAH,
- o essai de résilience confirmant l'action de compatibilisation de l'agent interfacial qui conduit à une fine dispersion de la phase minoritaire (PP) au sein de la matrice (PA 66), en réduisant ainsi considérablement la tension superficielle menant à une augmentation spectaculaire de la résistance au choc. Cependant, les mélanges-composites exhibent une légère diminution de l'énergie suite à la présence des fibres de verre. Ce résultat va avec celui constaté en DMTA. Les mélanges-composites sont plus synergétiques que ceux non renforcés. Compte tenu de ce qui a été trouvé précédemment, une teneur de 2,5 % m en PP-g-MAH serait optimale,

✚ spectrale, comportant aussi deux volets :

- o absorption du rayonnement infrarouge (IRTF), qui a révélé l'action du compatibilisant par la formation d'un copolymère au niveau de l'interface de séparation des deux phases en présence (PP, PA 66), différents modes ont été employés (TR, H-ATR, DRIFT) après avoir extrait le composé majoritaire en l'occurrence le PA 66. le copolymère de type imide est formé durant le « process » et qui est généré suite à une réaction chimique entre le groupement amide du PA 66 et les terminaisons anhydride du compatibilisant (PP-g-MAH), manifeste sa présence par de nouvelles bandes dans les spectres infrarouge réalisés. Ce copolymère va conduire à la stabilité morphologique et même sous fortes contraintes lors de la formulation conduisant à l'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide. Ce résultat est incontestable et permet d'appréhender le phénomène de compatibilisation,
- o diffraction des rayons X (WAXS), qui confirme l'invariance de la forme cristalline en présence du compatibilisant. En effet, les deux composants des mélanges cristallisent séparément et l'action d'agent de compatibilisation ne peut surgir qu'au niveau d'interface.

✚ morphologique, par microscopie optique à lumière polarisée (MO) en montrant visuellement une bonne adhésion interphasique, par une réduction de la taille des particules de la phase dispersée (PP), quand le compatibilisant est rajouté. En outre, l'emploi de la microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'observation des fascias de ruptures issues de l'essai de résilience, a conduit aux constatations suivantes :

- o Les fibres de verre sont traitées par un agent d'ensimage,
- o une très bonne adhésion fibre matrice,
- o réduction de la taille moyenne des particules de la phase dispersée (PP), jusqu'à une valeur de moins de $0,5 \mu\text{m}$, ce qui constitue une preuve formelle de l'action du compatibilisant, confirmant ainsi les résultats du test de résilience pour le cas des mélanges de polymères,
- o pour le cas des mélanges-composites la réduction importante de la taille des particules de polypropylène a été constatée même pour une teneur en compatibilisant égale à 2,5 %, ce qui a rendu très difficile à l'échelle d'observation employée, le calcul de leur diamètre,
- o Le détachement des fibres de verre, à partir de la matrice explicite les résultats trouvés lors de l'essai de résilience.

Compte tenu des résultats trouvés, l'agent de compatibilisation (PP-g-MAH) aurait une action de renforcer l'interface par la formation d'un copolymère type imide (PA 66-co-PP-g-MAH). Son action n'est favorable que par un phénomène d'interpénétration. La formulation retenue est :

PP (27,5 % m)/PP-g-MAH (2,5 %m)/ PA 66 RFVC (70 % m)

Comme perspectives à ce présent travail :

- ✚ la construction des diagrammes T.T.T : Transformation de la cristallinité Temps Températures en conditions isothermes et leur modélisation,
- ✚ étalement aux taux de transformation de la cristallinité absolus,
- ✚ emploi des techniques ; MET et MFA.

Références

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Technique d'Ingénieur, Monographie des Thermoplastiques, **2003** ; Polyamides (référence AM3360), Polypropylène (référence AM3320)
2. **J. KARGER-KOCSIS**, Polypropylene structure, blends and composites, volume 2 Copolymers and blends. London: Chapman & Hall, **1995**.
3. **E. P. MOORE**, Polypropylene (commercial), the polymeric Materials Encyclopaedia, **1996**, CRC press, INC.
4. **B. PUKANSZKY**, Polypropylene blends and composites. The Polymeric Materials Encyclopaedia, **1996**, CRC press, INC.
5. **E. P. MOORE**, Polypropylene. Handbook Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. NY: Hanser, **1996**, p. 113-181.
6. **S. M. AHARONI**, n-Nylons: their synthesis, structure, and properties. NY: **1997**, John Willy & Sons, p. 276-318.
7. **J. CINQUIN**, Interface et cristallisation de la matrice des composites unidirectionnels PA66/Fibres de verre. Thèse sci: Université de Claude Bernard Lyon 1, **1988**, 226 p.
8. **E. DEVAUX**, Influence de la présence de renforts et des conditions de mise en œuvre sur la morphologie et les propriétés dans un composite Polypropylène / Fibres de verre. Thèse sci: Université de Claude Bernard Lyon 1, **1992**, p.5-46.
9. **J. VENDRAMINI**, Architecture propriétés mécaniques d'une nouvelle génération de composites : Les comeles poly (butylene terephthalate)/ Fibres de verre unidirectionnelles. Thèse sci.: Université de Savoie, **1999**, 250 p.
10. **J. I. LAURITZEN et J. D. HOFFMAN**, Theory of formation of polymer crystal with folded chains in dilute solution. J. Res. Nat. Bur. Stand., **1960**, vol. 64A, N° 1, p.73-101.
11. **B. WUNDERLISH**, Macromolecular physics, volume 1; Crystal structure, Morphology, defects. NY: Academic press, **1973**.
12. **B. WUNDERLISH**, Macromolecular physics, volume 3; Crystal Melting, NY: Academic press, **1980**.
13. **B. FILLON**, Germination provoquée des polymères cas du polypropylène isotactique. Thèse sci: Université Louis Pasteur de STRASBOURG, **1989**, 240 p.
14. **M. AVRAMI**, Kinetics of phase changes, I-Chemical theory, II-transformation-time relations for random distribution of nuclei, III-Granulation phase change and microstructure, J. Chem. Phys., **1939**, N°7, p.1103-1112, **1940**, N°8, p. 212-224, **1941**, N°9, p. 177-184.

15. **U. R. EVANS**, The laws of Expanding Circles and spheres in Relation of the lateral Growth of surfaces films and the Grain-Size of Metals, Trans. Faraday Soc., **1945**, vol. 41, p. 367-369.
16. **J. C. WON**, Etude de la cristallisation sous pression du polyamide 66- influence de la formulation. Thèse sci : Université de Claude Bernard Lyon 1, **1999**, p.21-101.
17. **C. BAS**, Microstructure et propriétés thermomécaniques du poly (Aryl éther éther cétone) (PEEK) Amorphe et Semi-cristallin. Thèse sci : Université de Savoie, **1994**, 252 p.
18. **T. OZAWA**, Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer, **1971**, vol. 12, p.150-158.
19. **N. ALBEROLA**, Spectrométrie mécanique et mobilité moléculaire dans le polyéthylène. Application: nouvelle approche microstructurale. Thèse sci : Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, **1989**, 241p.
20. **M. MASATTI**, Etude de la morphologie de composites à matrice polyamide renforcés par des nanoparticules. DEA: Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, **1997**, 53 p.
21. **Z. SAFIDINE**, Etude de la cinétique de cristallisation des mélanges composite, PP/PP-g-AA/ PA 6 RFV, Mémoire Magister EMP, **2000**, 131 p.
22. **J. L. THOMSON** et **A. A. VANROOVEN**, Transcrystallized interphase in thermoplastic composites. Part I influence of fibre type and crystallization temperature. Journal of Materials Science, **1992**, vol. 27, p. 889-896.
23. **C. FERNARDO** et **P. CARDENAS**, Modified Avrami Expression for polymer crystallization Kinetics. J. Appl. Polym. Sci, **1991**, vol. 43, p. 779-782.
24. **T. TANG** et **B. HUANG**, Fractionated Crystallization in polyolefin's- Nylon 6 Blends. J. Appl. Polym. Sci, **1994**, vol. 53, p. 355-360.
25. **Y. SEO**, **J. KIM**, **K. U. KIM** et **Y. C. KIM**, Study of the crystallization behaviours of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. Polymer, **2000**, vol. 41, p. 2639-2646.
26. **M. JEROLD SCHULTZ**, Polymer crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers, **2001**, Ed. American Chemical Society.
27. **L. A. UTRACKI**, Polymer alloys and blends; thermodynamics and Rheology, NY: Hanser, **1990**, p.53-57.
28. **B. D. FAVIS**, Polymer Alloys and Blends: Recent Advances. The Canadian Journal of Chemical Engineering. **1991**, vol. 69, p. 619-625.

29. **L. A. UTRACKI**, Commercial polymer Blends, **1998**, Ed. CHAPMAN & HALL, p. 87, 117.
30. **O. GABRIEL SHONAIKE, P. GEORGE SIMON**, Polymer Blends and Alloys, **1999**, by Marcel Dekker, Inc, p.1-49, 621-629.
31. **D. R. PAUL, C. B. BUCKNALL**, Polymer Blends, **2000**, Ed. JOHN WILEY & SONS, p. 184-185, 349-356.
32. **J. PIGLOWSKI, M. TRELINSKA-WLAZLOK et B. PASZAK**, Adhesion in polyamide (compatibilizer/ polypropylene Systems). Morphology and micromechanics of polymers. **1998**, European conference on Macromolecular physics, vol. 221, p. 24.
33. **C. J. G. PLUMEER, H. H. KAUSCH, C. CRETON, F. KALB et L. LEGER**, Structure and Micro deformation of (iPP/iPPgMA)-PA6 reaction Bonded Interfaces, Macromolecules, **1998**, vol. 31, p. 6164-6176.
34. **S. DATTA et D. J. LOHSE**, Polymeric compatibilizers uses and benefits in polymer Blends. NY: Hanser, **1996**, p. 97-101.
35. **M. VAN DUIN, A V MACHADO et J. COVAS**, A look inside the extruder: evolution of chemistry, morphology, and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending, Macromolecular Symposia, **2001**, vol. 170, p.29-39.
36. **D. J. LOHSE**, Graft Copolymer Compatibilizers for Blends of Polypropylene and Ethylene-Propylene Copolymers. Macromolecules, **1991**, vol. 24, p.561-566.
37. **T. TANG et B. HUANG**, Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends, Polymer, **1994**, vol. 35, N°2, p. 281-285.
38. **D. J. LOHSE et D. SUDHIN**, Compatibilizers for blends: The polymeric Materials Encyclopaedia, **1996**, CRC press, INC.
39. **H. ASTHANA et K. JAYARAMAN**, Development of morphology in nylon 6-polypropylene blends, Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., **1997**, p.1101-1105.
40. **S. C. TJONG**, the falling weight impact properties of maleic anhydride compatibilized polypropylene-polyamide blends, J. Mat. Sci., **1997**, vol. 32, p. 4613-4617.
41. **B. OHLSSON, H. HASSANDER et B. TORNELL**, Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS. Polymer, **1998**, vol. 39, N° 26, p.6705-6714.
42. **S. C. MANNING et R. B. MOORE**, Reactive Compatibilization of polypropylene and Polyamide-6, 6 with Carboxylated and Maleated Polypropylene, Polym. Eng. and Sci. **1999**, vol. 39, N°10, p. 1921-1929.

43. **K. LARSEN BORVE et H. K. KOTLAR**, Polypropylene- phenol formaldehyde-Based Compatibilizers II Application in PP/ PA6 75/25 (wt/ wt) Blends. *J. Appl. Polym. Sci*, **2000**, vol. 75, p. 355-360.
44. **DE-L. XIE, D. CHEN, B. JIANG et C. Z. YANG**, Synthesis of novel compatibilizers and their application in PP/nylon-66 blends. I. Synthesis and characterization, *Polymer*, **2000**, vol. 41, p. 3599–3607.
45. **F. RAHMA et S. FELLAHI**, Study of compatibilizers for glass fibre reinforced nylon 6/ polypropylene blends. *Polym. Int*, **2000**, vol. 49, p. 519-527.
46. **G. DE BELDER, V. SCHIEPERS et SC G. GROENINCKX**, Investigation of the phase morphology development in PA-6/PP blends using a reactive compatibilizer (Glycidyl Methacrylate Grafted Polypropylene). Antec, conference proceedings editor(s): SPE Orlando, fl., 7th-11th may, **2000**, paper 346.
47. **A. TEDESCO, R. V. BARBOSA, S. M. B. NACHTIGALL et R. S. MAULER**, The effect of PP-MA and PP-GMA as compatibilizers on polypropylene/nylon 6 blends, *ANTEC*, **2001**, p. 3524-3527.
48. **C. MARCO, E P. COLLAR, S. ARESO GARCIA-MARTINEZ J M**, Thermal studies on polypropylene/polyamide-6 blends modified by succinic anhydride and succinyl fluorescein grafted polypropylenes. *J. Polym. Sci.: Polymer Physics Edition* 40, **2002**, N° 13, p.1307-1315.
49. **S. M. B. NACHTTIGALL et A H O FELIX, R S MAULER**, Compatibilized polypropylene/polyamide blends. *ANTEC 2001*.Conference proceedings Editor(s): SPE Dallas, Texas, 6th-10th May, **2001**, paper 547.
50. **F.-P. TSENG, J.-J. LIN, C.-R. TSENG et F.-C. CHANG**, Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends, *Polymer*, **2001**, vol. 42, p. 713–725
51. **J. ROEDER, R. V. B. OLIVEIRA, M. C. GONÇALVES, V. SOLDI et A. T. N. PIRES**, Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains, *Polymer Testing*, **2002**, vol. 21, p. 815-821
52. **A. TABTIANG et R. A. VENABLES**, Compatibilizer activity and morphology stability during twin-screw extrusion and injection moulding of compatibilized blends, *Polymer*, **2002**, vol. 43, p. 4791-4801.
53. **S. M. HONG, S. S. HWANG, J. S. CHOI et H. J. CHOI**, Compatibility effect of reactive copolymers on polypropylene/polyamide 6 blends from commingled plastic wastes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, vol. 101, p. 1188-1193.
54. **H. LIU, T. XIE, Y. ZHANG, Y. OU et G. YANG**, Phase Morphology Development in PP/PA6 Blends Induced by a Maleated Thermoplastic Elastomer, *J. Polym. Sci.*, **2006**, vol. 44, p. 1050-1061.

55. **L. CAMPOY, J. M. ARRIBAS, M. A. M. ZAPORTA, C. MARCO, M. A. GOMEZ et J. G. FATOU**, Crystallization Kinetics of Polypropylene- Polyamide Compatibilized Blends. *Eur. Polym. J.* **1995**, vol. 31, N° 5, p. 475-480.
56. **C. SILVESTRE S. CIMMINO et E. DIPACE**, Crystallisable Polymer Blends, *The polymeric Materials Encyclopaedia*, **1996**, CRC press, INC.
57. **C. MARCO, G. EUIS, M. A. COMEZ, J.G. FATOU, J. M. ARRIBAS, I. CAMPOY et A. FONTECHA**. Rheological Properties, Crystallization, and Morphology of Compatibized Blends of Isotactic Polypropylene and Polyamide. *J. Appl. Polym. Sci*, **1997**, vol. 65, p. 2665-2677.
58. **X. ZHANG, G. LI, J. S. LI et J. YIN**, Crystallization behaviour of poly (propylene)/Polyamide 1010 blends using poly (propylene- graft glycidyl) methacrylate as compatibilizer. *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, **1997**, Vol. 248, N° 4347, p. 189-200.
59. **S.H. JAFARI et A. K. GUPTA**, Crystallization behaviour of polypropylene in polypropylene / Nylon 6 Blend. *J. Appl. Polym. Sci*, **1999**, vol. 71, p. 1153-1161.
60. **Y. SEO, J. KIM, K. UNG KIM et Y. CHUL KIM**, Study of the crystallization behaviours of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer*, **2000**, vol. 41, p. 2639-2646.
61. **Z. SAFIDINE, S. FELLAHI, A. FRICK**, Crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/GFR PA 66 Blends: Establishment of their Continuous-Cooling-Transformation of reactive Crystallinity Diagrams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, vol. 104, p.1620-1626.
62. **E. MARTUSCELLI**, Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid Morphology, Kinetics of crystallization and thermal Behaviour of binary Polymer / Polymer Blends. *Polymer Engineering and science*, **1984**, vol. 24, N° 8, p. 563-586.
63. **F. AVALOS et M. A. LOPEZ**, Crystallization Kinetics of polypropylene III. Ternary composites based on polypropylene/ low density polyethylene blend matrices and short glass fibres. *Polymer*, **1998**, vol. 39
64. **F. RAHMA**, Synthesis of polymeric coupling Agent (Acrylic Acid grafted Polypropylene) using Reactive Processing and Study of its effect on the properties of CaCO₃ / Polypropylene Composites and Glass-Fibre Reinforced Nylon 6/Polypropylene Blends. *Mémoire de Magister: IAP (ALGERIE)*, **1999**, 116 p.
65. **J. PIGLOWSKI, I. GANCARZ, M. WLAŻŁAK et H.-W. KAMMER**, Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene, *Polymer*, vol. 41, **2000**, p. 6813-6824.

66. **Z. LIANG et H. L. WILLIAMS**, Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene-Polyamide Blends: Effect of compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci*, **1992**, vol. 44, p.699-717.
67. **B. S. YOON, J. Y. JOANG, M. HO SUH, Y. MULEE et S. HYUN LEE**, Mechanical Properties of Polypropylene / Polyamide 6 blends: Effect of Manufacturing Processes and Compatibilization. *Polymer Composites*, **1997**, vol. 18, N°6, p.757-764.
68. **M. PSARKI, M. PRACELLA et A. GALESKI**, Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blend. *Polymer*, **2000**, vol. 41, N°13, p.4923-4932.
69. **D. BENDERLY et A. SIEGMANN**, Dynamic Rheological Properties of Binary PP/PA and Ternary PP/PA/GF Blends, *Polym. Comp.*, **1998**, vol. 19, N° 2, p. 133-138.
70. **N. ALBEROLA**, Time-Temperature-Transformation diagram of polyethylene: Origin of the double population of lamellae. *J. Mat. Sci*, **1991**, Vol. 26, P. 1856-1860.
71. **S. CHEW, J.R. GRIFFITHS et Z.H. STACHURSKI**, The crystallisation kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions. *Polymer*, **1989**, vol. 30, p. 874-881.
72. **C. F. PRATT et S. Y. Hobbs**, Comparative study of crystallization rates by DSC and depolarization microscopy. *Polymer*, **1976**, vol.17, p.12-16.
73. **J. N. HAY et P. J. MILLS**, The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics. *Polymer*, **1982**, vol. 23, p. 1380-1384.
74. **P. J. BRIMMER**, Perkin Elmer Instruments, DSC as problem solving Tool: measurement of percent Crystallinity of thermoplastics, **1986**, 3 p.
75. **P. E. J. FLEWITT et P. K. WILD**, Physical Methods for Materials Characterisation (DSC). **1994**, Institute of physics Publishing, Ltd, p. 185.
76. **G. W. H. HOHNE, W. HEMMINGER et H-J. FLAMMERSHEIN**, Differential Scanning Calorimetry An introduction for practitioners. Germany: **1996**, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
77. **G. B. GACEVA, A. JANESVSKI et A. GROZDANOV**, Crystallization and Melting behaviour of IPP studied by DSC. *J. Appl. Polym. Sci*, **1998**, Vol. 67, p.395-404.
78. **BARBARA STUART**, Polymer analysis, **2002**, by John Wiley & Sons, Ltd, 279 pages.
79. **P. GEORGE SIMON**, Polymer Characterisation techniques and their application to Blends, **2003**, Ed. American Chemical Society
80. **C. DONALD HYLTON**, Understanding plastic testing, **2004**, Carl Hanser Verlag, Munich, full book.

81. **RYONG-JOON ROE**, Methods of X-Ray and Neutron Scattering in polymer Science, **2000** by Oxford University Press, Inc., Chap. 1, 1-16, Chap. 2, 37-44, 81, Chap. 6, 210-235.
82. **M. DELENE MIROUZE**, Société Thermo Optek, Nicolet, France : «L'apport de l'infrarouge à l'analyse», March **1998**.
83. **F. ROUESSAC** et **A. ROUESSAC**, Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes. Edition Dunod, Paris, **2000** pour la 5^e édition.
84. **J. CHALMERS** et **P. R. GRIFFITHS**, Handbook of Vibrational Spectroscopy, eds. Volume 1: Theory and Instrumentation; Optical Materials for Infrared Spectroscopy, D. Warren Vidrine, pages 368-382, John Wiley UK **2002**.
85. **P. J. BRIMMER**, **P.R. GRIFFITHS** et **N.J. HARRICK**, Appl. Spectroscopy : «Diffuse Reflectance Accessory Upgrade Kit User's Guide», **1986**, p. 40, 258.
86. **A. PANAROTTO** et **M. BERTUCCI**, Differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy in polymer analysis. Macplas International, **1999**, N°10, p. 64-70.
87. **A. PANAROTTO** et **M. BERTUCCI**, Practical examples of the IR and DSC analysis of polymers. Macplas, **1999**, vol. 24, N° 206, p.59-61.
88. **PERKIN ELMER DSC** as problem solving Tool: measurement of percent crystallinity of thermoplastics (**1992**).
89. **V. P. KHANNA** et **A. C. REIMSCHUESSEL**, Memory effects in polymers. I. Orientational Memory in the Molten State; its Relationship to polymer Structure and influence on recrystallization Rate and Morphology. J. Appl. Polym. Sci, **1988**, vol. 35, p. 2259-2268.
90. **P. SUPAPHOL** et **J. E. SPRUIELL**, Crystalline Memory Effect in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene, J. Appl. Polym. Sci., **2000**, vol. 75, p. 337-346.
91. **P. SUPAPHOL** et **J.-S. LIN**, Crystalline memory effect in isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene: effect of fusion temperature on crystallization and melting behaviour, Polymer, **2001**, vol. 42, p. 9617-9626.
92. **J. P. MERCIER** et **E. MARECHAL**, Chimie des polymères, Synthèse, Réactions, Dégradation., France: Presses polytechniques et universitaires, **1996**, 274 p.
93. **L. LAMAS**, **G. A. MENDEZ**, **A. J. MULLER** et **M. PRACELLA**, Thermal stability of blends of Nylon 6 with Polyolefin's that contain Acrylic Acid. Eur. Polym. J., **1998**, vol. 34, N° 12, p. 1865-1870.

94. **P. GIJSMAN et M. GITTON**, Hundred amine stabilizers as long-term heat stabilisers for polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, vol. 66, p. 365-371.
95. **F. P. LA MANTIA et C. MONGIOVI**, Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized nylon 6/ polypropylene blends, *polymer degradation and stability*, **1999**, vol. 66, p. 337-342.
96. **E. VERONIKA REINSCH et L. REBENFELD**, The influence of fibbers on the crystallization of poly (Ethylene TerePhthalate) as related to processing of composites. *Polymer composites*, **1992**, vol. 13, N° 5, p. 353-360.
97. **J. O. IROH et J. P. BERRY**, Heterogeneous nucleation of short glass fibre- polypropylene composites. *Polymer*, **1993**, vol. 34, N° 22, p. 4747-4751.
98. **N. KLEIN, D. SELIVANSKY et G. MAROM**, The effect of a nucleating agent and fibbers on the crystallization of Nylon 66 Matrices. *Polymer composites*, **1995**, vol. 16, N°3, p. 189-197.
99. **M. ULRICH, C. CAZE et P. LAROCHE**, Morphological Studies of Glass-Microbead-Filled polyamide 6.6-Polypropylene Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, vol. 67, p. 201-208.
100. **A. MIGUEL, LÓPEZ MANCHADO, L. TORRE et JOSÉ M. KENNY**, Kinetic crystallization of Polypropylene in ternary composites based on Fiber Reinforced PP-EPDM Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, vol. 81, p. 1063-1074.
101. **Campus ® 5.0-BASF**, 2003, 06, 03
102. **F. CHEMAMEDJI**, Etude de la cinétique de cristallisation du polypropylène isotactique par DSC, mémoire d'ingénieur, EMP, **2001**.
103. **Z. SAFIDINE, S. FELLAHI et N. D. ALBEROLA**, International conference: Polymeric materials 2002- properties processing modification application Vol. 2: Posters **2002**; 180.
104. **A. DUTTA**, Method to obtain Avrami parameters directly from non-isothermal crystallization data. *Polymer*, **1990**, vol. 31, p. 451-452.
105. **J. RYCHLÝ et I. JANIGOVÁ**, Avrami equation and nonisothermal crystallization of polyethylene investigated by DSC, *Thermochimica Acta*, **1993**, vol. 215, p. 211-218.
106. **K. P. CHUAH, S. N. GAN et K. K. CHEE**, Determination of Avrami exponent by differential scanning calorimetry for non-isothermal crystallization of polymers, *Polymer*, **1998**, vol. 40, p. 253-259.
107. **Z. SAFIDINE, S. FELLAHI, A. FRICK**, Proceedings of the PPS 21st Annual Meeting **2005**, Leipzig Germany, [CD-ROM]; Lecture SL 9.24; Polymer Processing Society.

108. **Z. SAFIDINE, S. FELLAHI, H.-J. RADUSCH**, Thermal Investigation of Reinforced Blends, iPP/PP-g-MAH/SGFR PA-66, *Polymerwerkstoffe*, **2006**, 27-29. September, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Sachsen Anhalt News Paper.
109. **J. J. SÚNOL**, Modeling of Polymer crystallization: T-CR-T Diagram construction, *Int. J. Polym. Mat.*, **2002**, vol. 51, p.49-56.
110. **A. DUCATE et B. CAZEUX**, Méthodes numériques et incertitudes en terminale scientifique, articulation entre mathématiques et physique, Montpellier, **1998**.
111. **J. GONZALEZ, C. ALBANO, R. SCIAMANNA**, Dynamic thermal decomposition of blends of polyamide 6 with functionalized and non-functionalized PP, *Polym. Deg. Stab.*, **2000**, vol. 68, p. 9-19.
112. **J. DUVALL, C. SELLITTI, C. MYERS, A. HILTNER et E. BAER**, Interfacial Effects Produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers. *J. Appl. Polym. Sci*, **1994**, vol. 52, p. 207-216.
113. **S. FELLAHI, B. D. FAVIS et B. FISA**, morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide-6 blends, *Polymer*, **1996**, vol. 37 N° 13, p 2615-2626.
114. **J. E. BIDAUX, G. D. SMITH, J. ANDERS, E-C. MANSON, J. G. PULMMER et J. HILBORN**, Fusion bonding of maleic anhydride grafted polypropylene- polyamide 6 blends to polyamide 6. *Polymer*, **1998**, vol. 39, N° 24, p. 5939-5948.
115. **J. DUVALL, C. SELLITTI, V. TOPOLKARAEV, A. HILTNER et E. BAER**, Effect of compatibilization on the properties of polyamide 66/polypropylene (75/25 wt/wt) blends, *Polymer*, **1994**, vol. 35, N° 18, p. 3948-3957.
116. **Y. OU, Y. LEI, et G. YANG**, Maleic Anhydride grafted thermoplastic Elastomer as an interfacial Modifier for Polypropylene/Polyamide 6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci*, **2004**, vol. 91, 1806-1815.
117. **D. GODSHALL, C. WHITE et G L WILKES**, Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of Polypropylene-PA6 bicomponent fibbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, vol. 80, N° 2, p.130-41.
118. **H. ASTHANA et K. JAYARAMAN**, Rheology of reactively compatibilized polymer blends with varying extent of interfacial reaction, *Macromolecules*, **1999**, vol. 32, N°10, p. 3412-3419.
119. **C. C. BOHN, JR., S. C. MANNING et R. B. MOORE**, Comparison of carboxylated and maleated polypropylene as reactive compatibilizers in polypropylene/polyamide-6,6 blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, vol. 79, p. 2398-2407.

120. **W. S. CHOW, A. ABU BAKAR, Z. A. MOHD ISHAK, J. KARGER-KROCSIS et U. S. ISHIAKU**, Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *European Polymer Journal*, **2005**, vol. 41, p. 687-696.
121. **D. SHI, F. JIANG, Z. KE, J. YIN et R. KWOK- YIU LI**, Melt rheological properties of polypropylene-polyamide 6 blends compatibilized with maleic anhydride-grafted polypropylene, *Polym. Int.*, **2006**, vol. 55, p. 701-707.
122. **R. KRACHE, D. BENACHOUR et P. POTSCHEKE**, Binary and Ternary Blends of Polyethylene, Polypropylene, and Polyamide 6,6 : The Effect of compatibilization on the Morphology and Rheology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, vol. 94, p. 1976-1985.
123. **T. BAOUZ et S. FELLAHI**, Interfacial Modification of High Density Polyethylene/Glass Fibbers Reinforced and Non Reinforced Polyamide 66 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, vol. 98, p. 1748-1756.
124. **M. FUJIYAMA, et Y. KAWASAKI**, Rheological Properties of Polypropylene/High- Density Polyethylene Blend Melts. II. Dynamic Viscoelastic Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, vol.42, p.481-488.
125. **W. S. CHOW, A. ABU BAKAR, Z. A. MOHD ISHAK, J. KARGER-KROCSIS et U. S. ISHIAKU**, effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *European Polymer Journal*, **2005**, vol. 41, p. 687-696.
126. **X. WANG, H. LI et R. JIN**, Synchronous Toughening and reinforcing of polypropylene with Ultrahigh-molecular-Weight Polyethylene via Melt Blending : Mechanical Properties, Morphology, and Rheology, *J. Appl. polym. Sci.*, **2006**, vol.100, p. 3498-3509.
127. **M. GAHLEITNER**, Melt rheology of polyolefin's, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, vol. 26, p. 895-944.
128. **A. SACCHI, DI. LANDRO, M. PEGORARO et F. SEVERINI**, Morphology of isotactic polypropylene-polyamide 66 blends and their mechanical properties, *Eur. Polym. J.*, **2004**, vol. 40, p.1705-1713.
129. **A. GNATOWSKI, J. KOSZKUL**, Investigation on PA/PP mixture properties by means of DMTA method, *J. Mat. Process. Techno.* **2006**, vol. 175, p. 212–217.
130. **S-LIN BAI, C. G'Sell, J. M. HIVER et C. MATHIEU**, Polypropylene/polyamide 6/polypropylene-octene elastomer blends. Part 3. Mechanisms of volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension, *Polymer*, **2004**, vol. 46, p. 6437-6446.

131. **J. PIGTOWSKI, M. TRELINSKA-WLAZLAK, I. GANCARZ et W. PISULA**, Struktur und Eigenschaften von Mischungen aus Polyamid 6 und isotaktischen Polypropylen, Kompatibilisiert mit reaktiven Copolymeren auf Basis von Polyethylen. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1999**, vol. 269, N° 4677, p. 61-70.
132. **B. OHLSSON**, Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of crystallized polypropylene / polyamide blends. *Polymer*, **1998**, vol. 39, N° 20, p. 4715-4721.
133. **S. NAGAE, Y. OTSUKA, M. NISHIDA, T. SHIMIZU, T. TAKEDA et S. YUMITORI**, Transcrystallization at glass fibre/ polypropylene interface and its effect on the improvement of mechanical properties of the composites. *Journal of materials science letters*, **1995**, vol. 14, N° 17, p. 1234-1236.
134. **G. POMPE, P. POETSCHKE et J. PIONTECK**, Reactive melt blending of modified polyamide and polypropylene: Assessment of compatibilisation by fractionated crystallization and blend morphology, *J. Appl. Polym.*, vol. 86, N° 13, **2000**, pp. 3445-3453.
135. **M. AFSHARI, R. KOTEK, M H KISH, H N DAST et B S GUPTA**, Effect of blend ratio on bulk properties and matrix-fibril morphology of polypropylene/nylon 6 polyblend fibres. *Polymer*, **2002**, vol. 43, N° 4, p.1331-41.
136. **N. ZENG, S.L. BAI, C. G'SELL, J.M. HIVER et Y.W MAI**, Study on the microstructures and mechanical behaviour of compatibilized polypropylene/polyamide-6 blends, *Polymer International*, **2002**, vol. 51, N°12, p. 1439-1447.
137. **D. WANG et XU-M. XIE**, Novel strategy for ternary blend compatibilisation, *Polymer*, **2006**, p. 7859-7863.
138. **A. GÜLLÜ, A. ÖZDEMİR et E. ÖZDEMİR**, Experimental investigation of the effect of glass fibers on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics, *Materials and Design*, **2006**, vol. 27, p. 316-323.
139. **N. ZENG, SL BAI, C G'SELL, J-M HIVER et YW MAI**, Study on the microstructure and mechanical behaviour of compatibilized polypropylene/ polyamide-6 blends, *Polym. Int.* **2002**, vol. 51, p. 1439-1447.
140. **S. JOSE, S. V. NAIR, S. THOMAS et J. KARGER-KOCSIS**, Effect of Reactive compatibilisation on the Phase Morphology and Tensile Properties of PA 12/PP Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, vol. 99, p. 2640-2660.
141. **S. JOSE, B. FRANCIS, S. THOMAS et J. KARGER-KOCSIS**, Morphology and mechanical properties of polyamide 12/polypropylene blends in presence of reactive compatibilizer, *Polymer*, **2006**, vol. 47, p. 3874-3888.

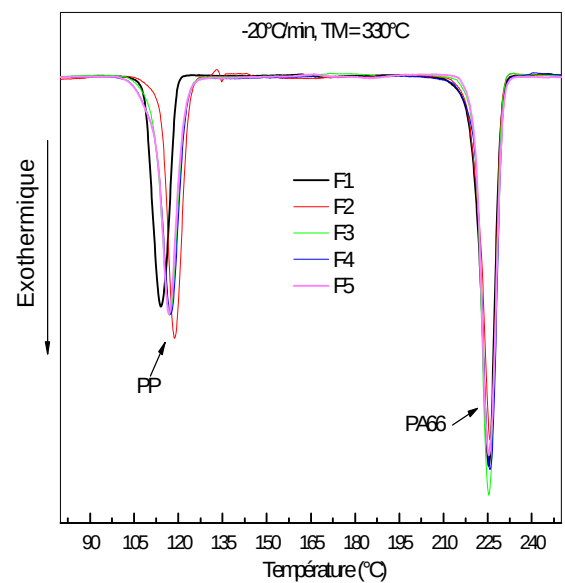
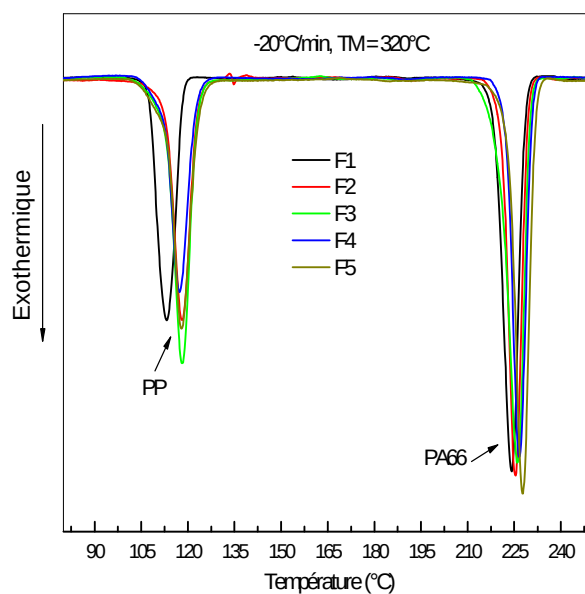
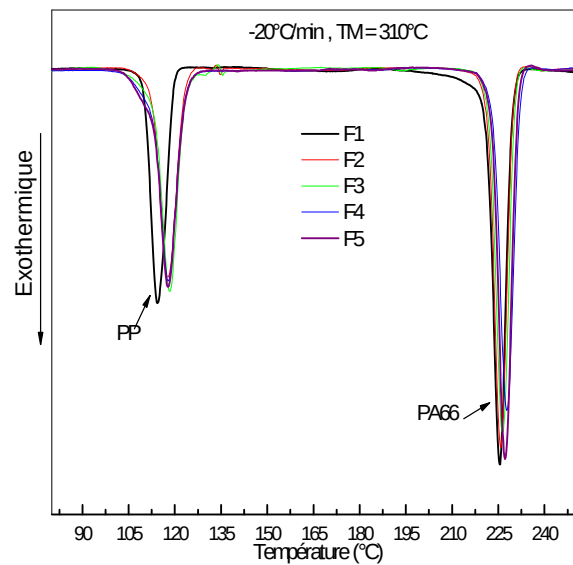
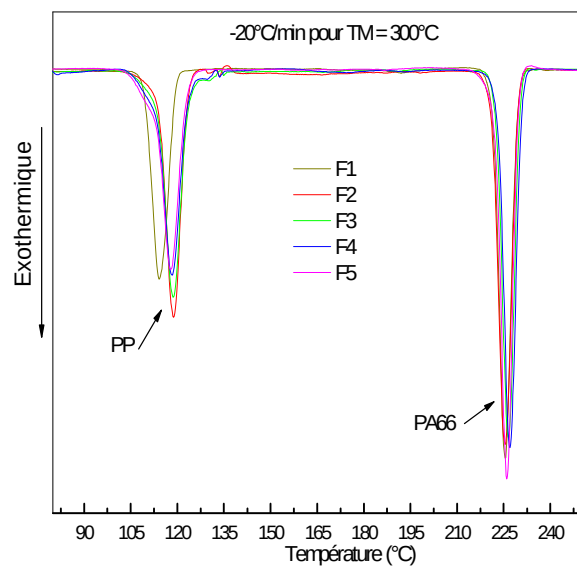
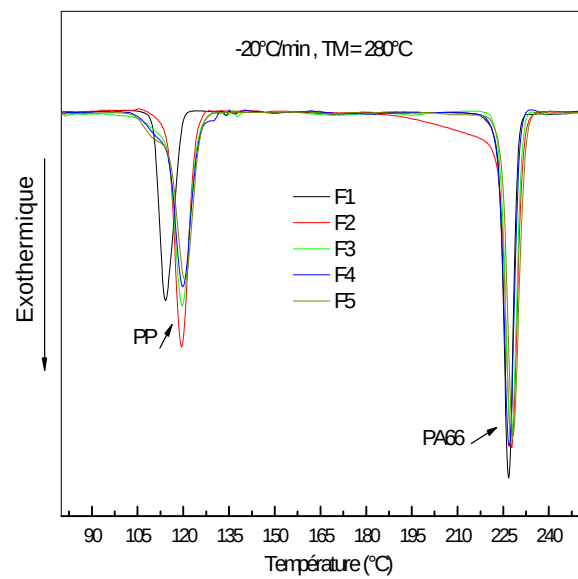
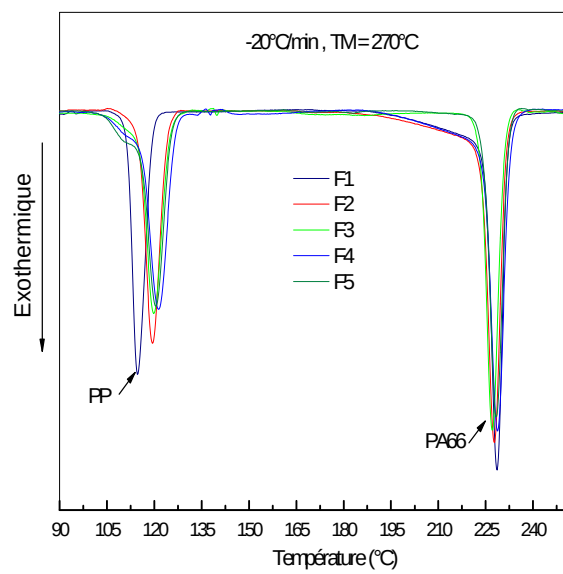
142. **P. G. MALCHEV, C. T. DAVID, S. J. PICKEN et A. D. GOTSIS**, Mechanical Properties of short fibber reinforced thermoplastic blends, *Polymer*, **2005**, vol. 46, p. 3895-3905.
143. **O. FRANZHEIM et M. STEPHAN**, Morphology development of a polypropylene/polyamide 6 BLENDS in the mixing zone of a twin screw extruder, *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, **1997**, p.2591-2596.
144. **X. LI, M. CHEN, Y. HUANG et G. CONG** In-situ Generation of PA-6 fibrils in PP processed with a single screw extruder, *Polym. Eng. Sci.*, **1999**, vol. 39, N° 5, p.881-886.
145. **H. POTENTE, S. KRAWINKEL, M. BASTIAN, M. STEPHAN et P. POETSCHKE**, Investigation of the melting behaviour and morphology development of polymer blends in the melting zone of twin-screw extruders, *Journal of Applied Polymer Science* , **2001**, vol. 82, N° 8, p. 1986-2002.
146. **SHAO-YUN FU, B. LAUKE, R. K. Y. LI et YIU-WING MAI**, Effects of PA 6, 6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fibber reinforced and rubber-toughned polyamide 6, 6/polypropylene blends, *Composites: part B*, **2006**, vol. 37, p. 182-190.
147. **A. SILBERMAN, F. WEINER, et S. KENIG**, Structure-Property Relationships of Short Fiber Reinforced Polypropylene-Polyamide Blends, *J. Vinyl & Additive Tech.*, **1995**, vol. 1, N° 3, p. 187-189.
148. **C. C. BOHN, JR., S. C. MANNING et R. B. MOORE**, Comparison of carboxylated and maleited polypropylene as reactive compatibilizers in polypropylene/polyamide 6,6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci*, **2001**, vol. 79, p. 2398-2407.
149. **M. B. ANDREEVA, T. N. NOVOTORTZEVA, E. V. KALUGINA, V. A. TOCHIN, L. N. GURINOVICH, T. I. ANDREEVA, I. G. KALININA, K. Z. GUMARGALIEVA et G. E. ZAIKOV**, The Improvement of Compatibility in Glass Fibber Reinforced PA6/PP Blends, *Intern. J. Polymeric Mater.*, **2000**, vol. 46, p. 641 -654
150. **SHU-LIN BAI, GONG-TAO WANG, J. M. HIVER et C. G'SELL**, Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends, *Polymer*, **2004**, vol. 45, p. 3063-3071.
151. **R. MINGTAO, Y. CHENGUANG et W. YINGJIN**, Morphology, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly (methylene terephthalate), *Eur. Polym. J.*, **2006**, vol. 42, p. 655–662.
152. **R. HOLSTI-MIE'TTINEN et J. SEPPÄLÄ**, Effects of Compatibilizers on the Properties of Polyamide/ Polypropylene Blends, *Poly. Eng. Sci*, **1992**, vol. 32, N° 13, p. 868-877.

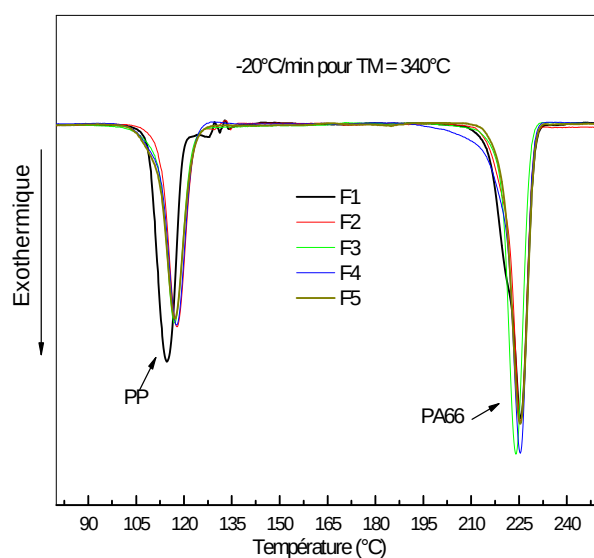
153. **T. TANG, Z. LEI et B. HUANG**, Studies of morphology and crystallization of polypropylene/polyamide 12 Blends, *Polymer*, **1996**, vol. 37, p. 3219-3226.

Annexes

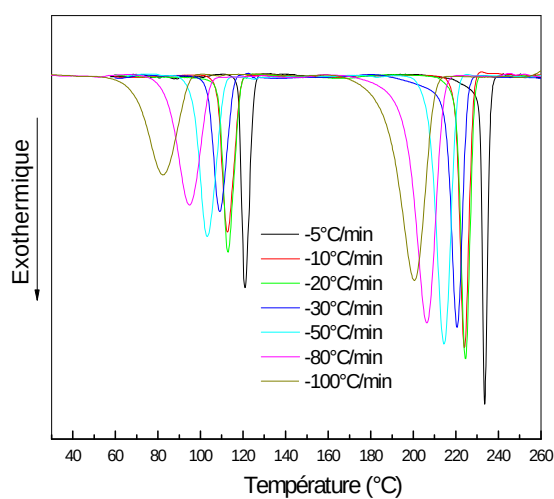
Annexes

Annexe III-1 : Effet du taux de compatibilisant sur l'aptitude à la cristallisation

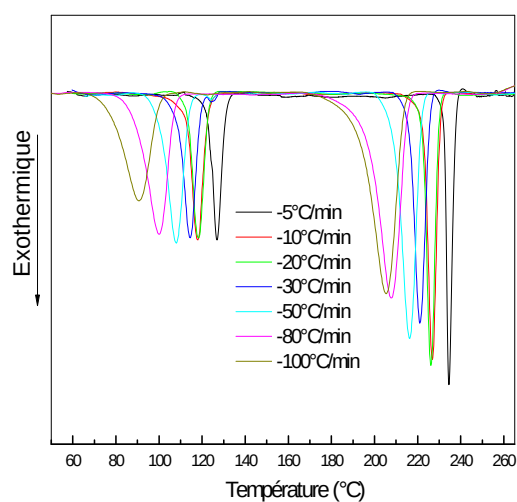




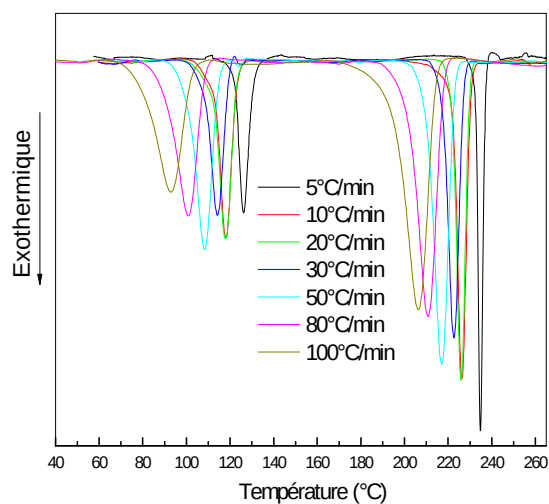
Annexe IV-1 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation des mélanges de polymères



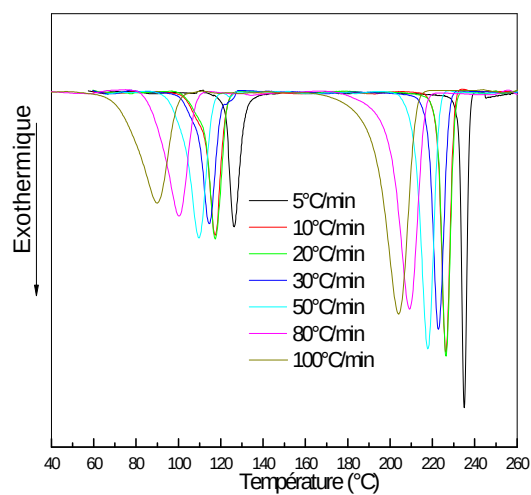
0 % PP-g-MAH



5 % PP-g-MAH



7,5 % PP-g-MAH

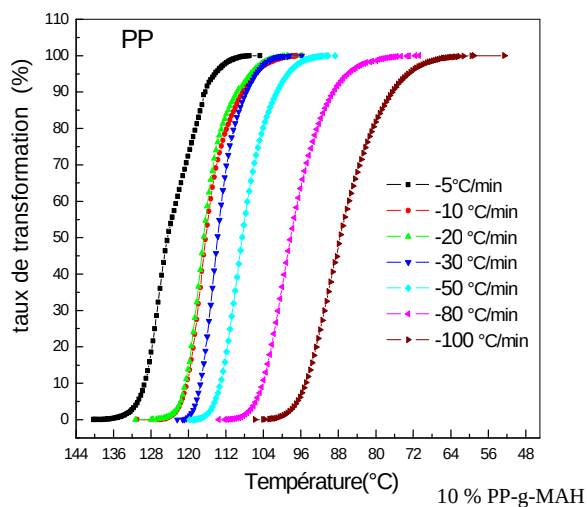
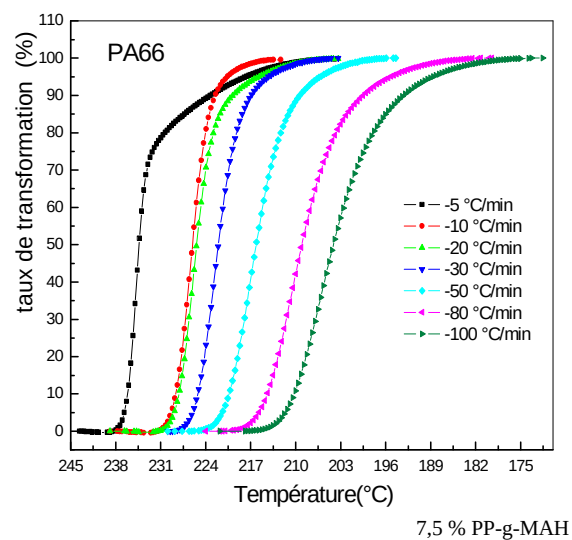
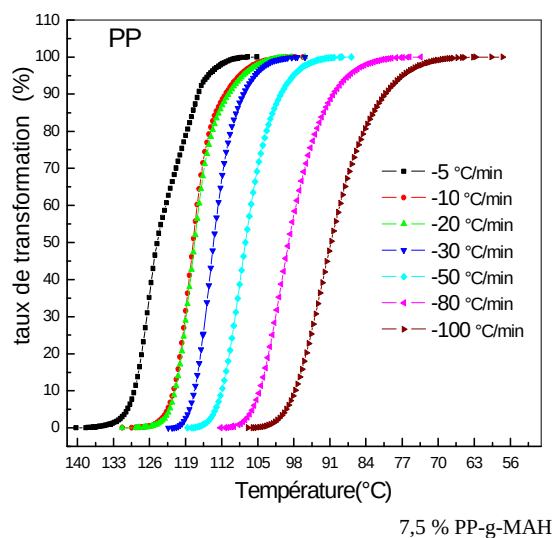
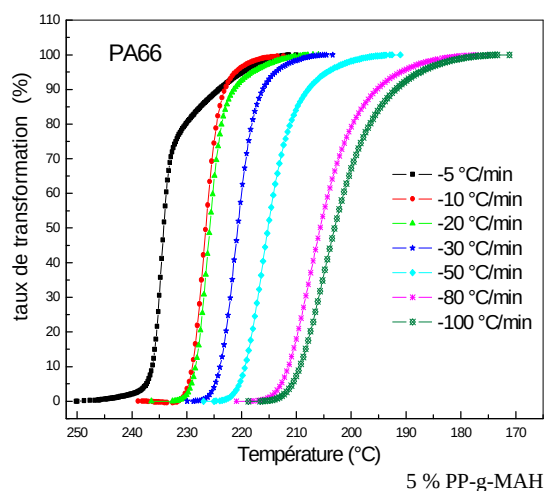
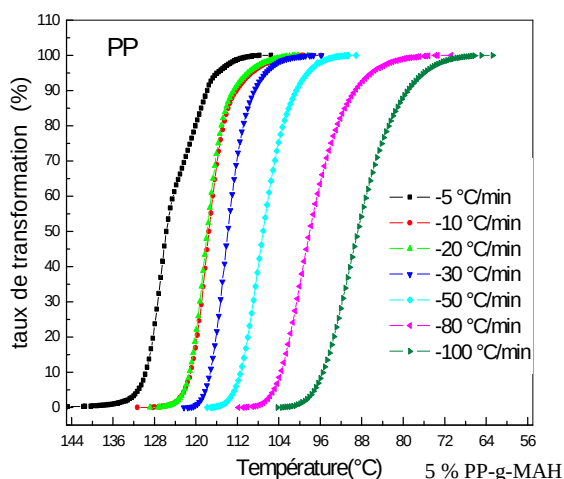


10 % PP-g-MAH

Annexe IV-2 :

Evolution du taux de transformation de la cristallinité relatif dans les mélanges en fonction de la température, pour différentes vitesses de refroidissement.

La partie polypropylène et polyamide 66 dans les mélanges (PP/PP-g-MAH/PA66)



Annexe IV-3 : Traitement informatique de la méthode d'OZAWA (calcul de n et k)

Nous avons retenu la méthode d'OZAWA pour interpréter la cristallisation anisotherme. Le programmes informatique est réalisé à l'aide du logiciel « Visuel Basic », on a crée dans une première étape, des fichiers textes qui sont constitués de couples de points (vitesse de refroidissement, degré de cristallinité $\alpha(T)$). Les vitesses de refroidissement sont : -5°C/min, -10°C/min, -20°C/min, -30°C/min, -50°C/min, -80°C/min et -100°C/min, et les degrés de cristallinités $\alpha(T)$ sont ceux qui corresponds au domaine de la cristallinité de chaque composante (PP ou PA66).

70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C et 120°C pour la partie polypropylène et 180°C, 190°C, 200°C, 210°C et 220°C pour la partie polyamide 66.

Les codes utilisés

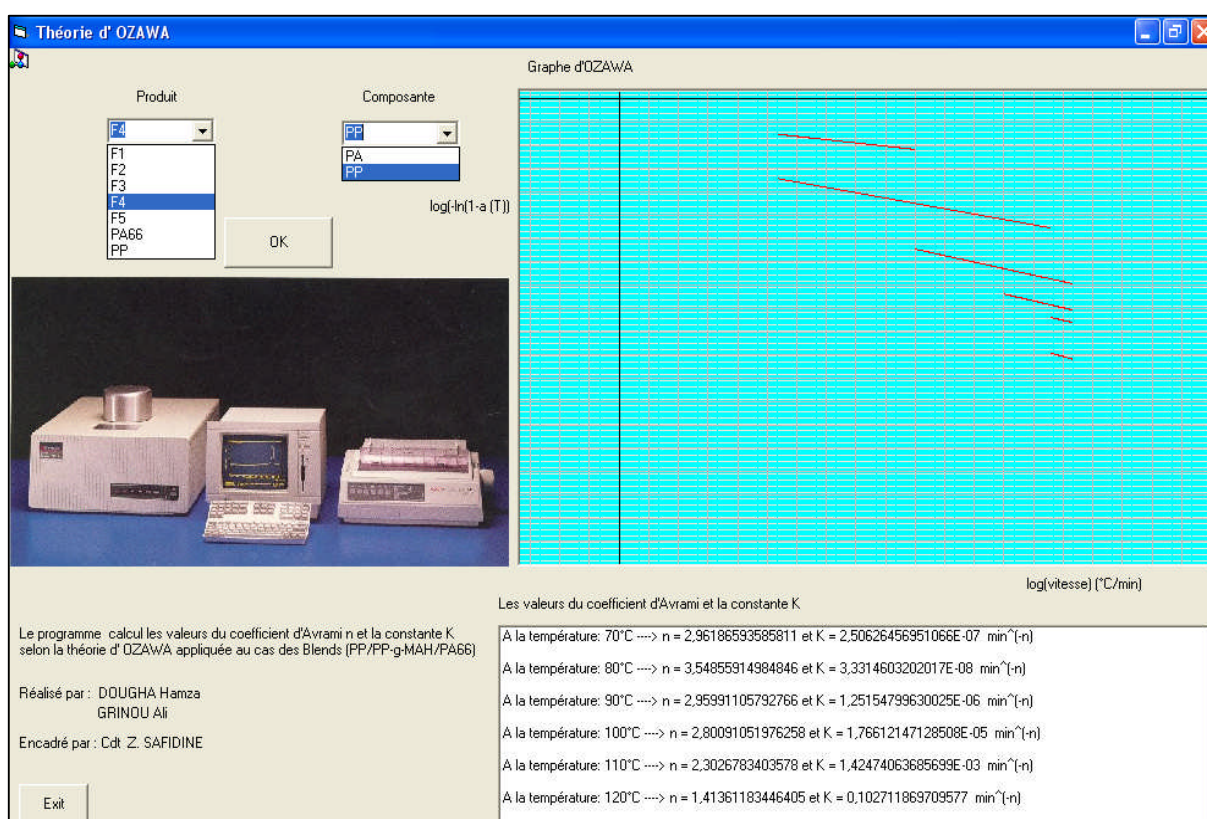
DISQUE : Pour lire les vecteurs à partir des fichiers textes.

MOINDRE CARRE : Pour injecter les vecteurs dans l'équation d'OZAWA

$\text{Log} (-\log (1-\alpha(T))) = \log (K(T)) - n.\log(\beta)$ et calculer la pente n et l'ordonné à l'origine

$\text{Log} (K(T))$.

GRAPHE : Pour tracer la fonction $\log (-\log (1-\alpha(T))) = \log (K (T)) - n.\log (\beta)$.



Annexe IV-4 : Modèle d'Ozawa et les valeurs de k_0 pour chaque vitesse
(Au profit de la modélisation des diagrammes T.R.C)

- Model d'OZAWA

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[\frac{-K(T)}{\beta^n}\right]$$

- $K(T)$ donné par la loi d'Arrhenius

$$K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- n qui représente le coefficient d'Avrami. ($1 < n < 4$)

L'équation finale utilisée afin d'ajuster les courbes de l'évolution de transformation de la cristallinité relatif en fonction de la température :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[\frac{-k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\beta^n}\right]$$

Les valeurs obtenues pour le coefficient d'Avrami et le facteur préexponentiel sont mentionnées dans les tableaux ci-dessous :

✓ Cas du PP

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.180	2.5
10	0.367	2.4
20	0.769	2.35
30	1.159	2.3
50	2.039	2.3
80	3.995	2.75
100	5.296	3.15

✓ Cas PP dans le mélange (F1)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.169	1.8
10	0.360	2.28
20	0.718	2.15
30	1.110	2.1
50	1.949	2.1
80	3.337	2.2
100	4.726	2.45

✓ Cas PP dans le mélange (F2)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.158	2
10	0.342	2.17
20	0.682	2.02
30	1.054	2.01
50	1.856	2.01
80	3.177	2.1
100	4.306	2.22

✓ Cas PP dans le mélange (F3)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.15745397	2.05
10	0.3418973	2.2
20	0.68276717	2.03
30	1.05462892	2
50	1.86014485	2
80	3.16091052	2.08
100	4.30021281	2.25

✓ Cas PP dans le mélange (F4)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.15823707	2.08
10	0.34117839	2.25
20	0.68010579	2.03
30	1.05068488	2.03
50	1.84921281	2.01
80	3.12867143	2.06
100	4.22270053	2.25

✓ Cas PP dans le mélange (F5)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	0.15823707	2.08
10	0.34117839	2.25
20	0.68010579	2.03
30	1.05068488	2.03
50	1.84921281	2.01
80	3.12867143	2.06
100	4.22270053	2.25

✓ Cas PA 66

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	5.411E-09	2
10	1.513E-08	2.1
20	6.454E-08	2.2
30	1.114E-07	2.3
50	4.331E-07	2.4
80	8.249E-07	2.55
100	2.211E-06	2.65

Cas PA 66 dans le mélange (F1)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	3.03E-09	1.9
10	1.23E-08	2.1
20	6.57E-08	2.2
30	2.12E-07	2.4
50	4.34E-07	2.5
80	7.67E-07	2.6
100	9.10E-07	2.8

✓ Cas PA 66 dans le mélange (F2)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	2.00E-09	1.80
10	7.00E-09	2
20	3.00E-08	2.1
30	1.00E-07	2.2
50	2.00E-07	2.3
80	7.00E-07	2.5
100	1.00E-06	2.7

✓ Cas PA 66 dans le mélange (F3)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	6.31E-09	2
10	8.55E-09	2
20	4.21E-08	2.2
30	1.51E-07	2.4
50	8.41E-07	2.5
80	1.85E-06	2.7
100	9.49E-07	2.6

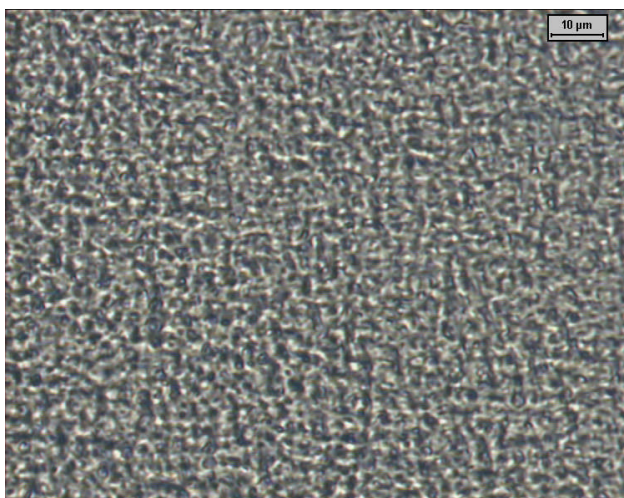
✓ Cas PA 66 dans le mélange (F4)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	3.69E-09	1.9
10	1.43E-08	2.1
20	6.36E-08	2.2
30	9.65E-08	2.3
50	3.20E-07	2.4
80	8.10E-07	2.5
100	3.89E-06	2.8

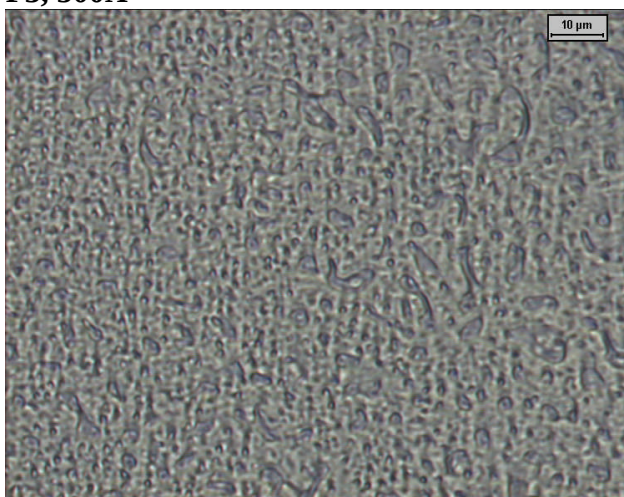
✓ Cas PA 66 dans le mélange (F5)

β (°C / min)	k_0 (min ⁻¹)	n
5	3.45E-09	1.8
10	6.29E-09	1.9
20	3.19E-08	2
30	9.37E-08	2.2
50	3.64E-07	2.4
80	5.03E-07	2.5
100	1.49E-06	2.7

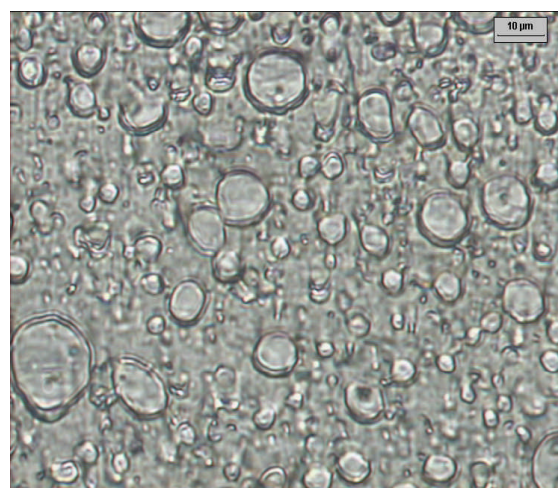
Annexe V-1 : Clichés obtenus par MO, pour les mélanges de polymères à différents taux de compatibilisant (PP-g-MAH)



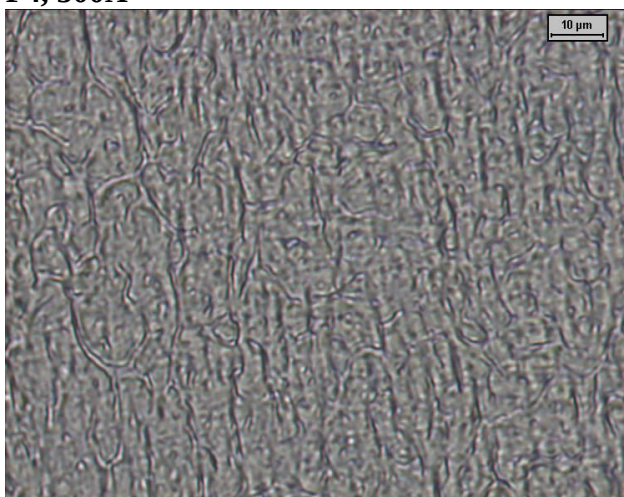
F3, 500X



F4, 500X



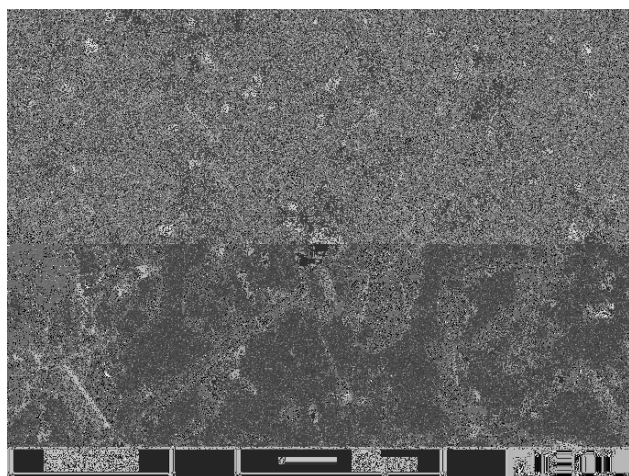
F1. 500X



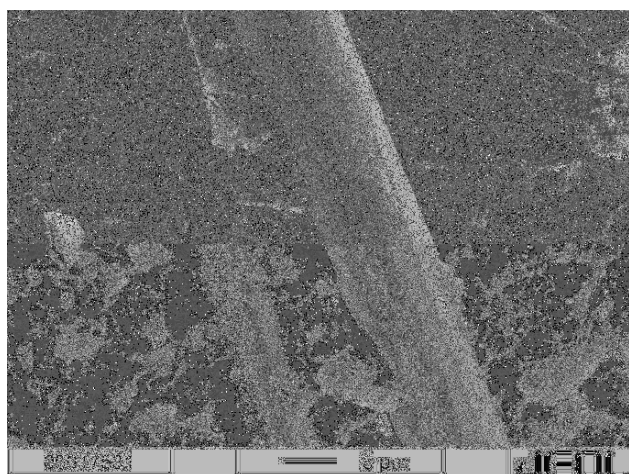
F5, 500X

Annexe V-2 : les micrographes obtenus par MEB :

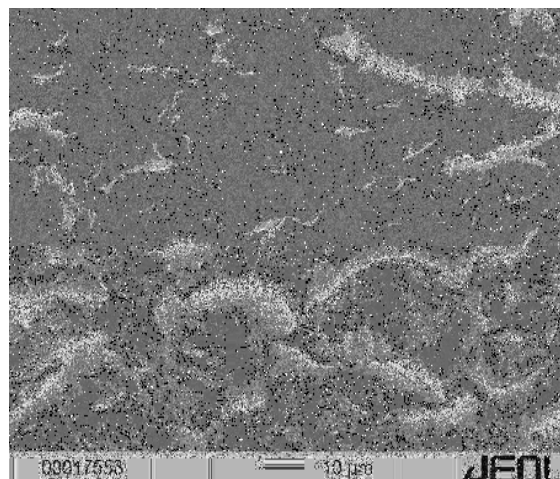
a- Fascias de rupture des **polymères de base** après avoir réalisé le test de résilience



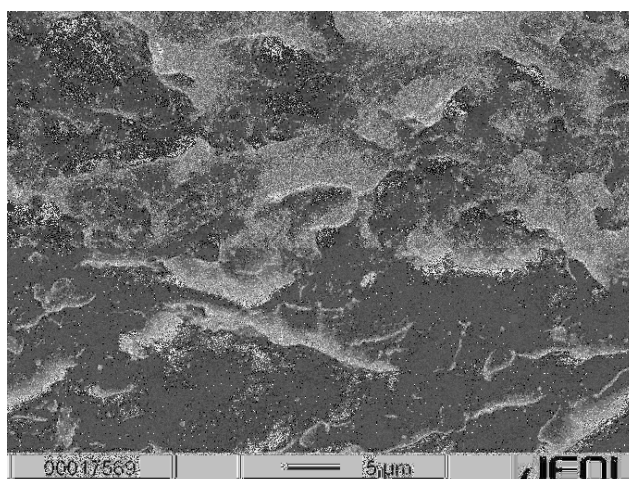
PA 66 RFV X200



PA 66 RFV X2000

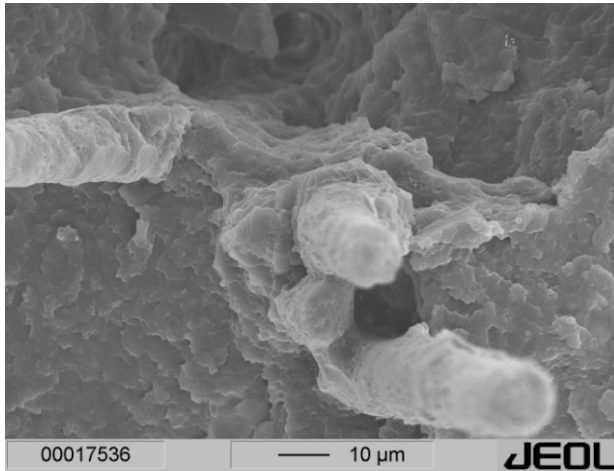


PP X1000

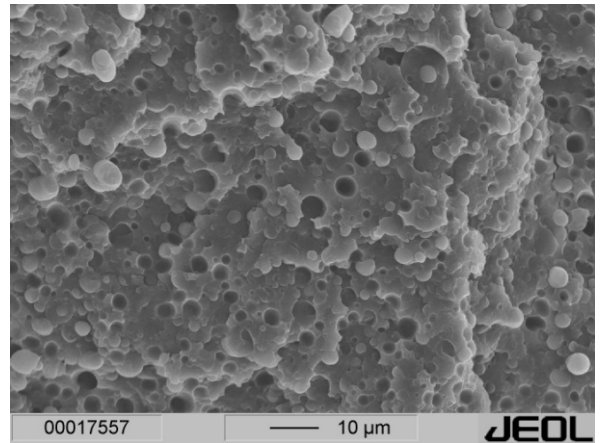


PA 66 X2000

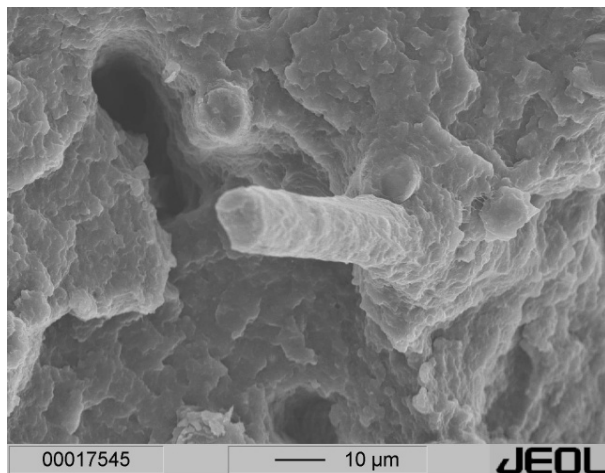
b- Fascias de rupture des mélanges et mélanges-composites



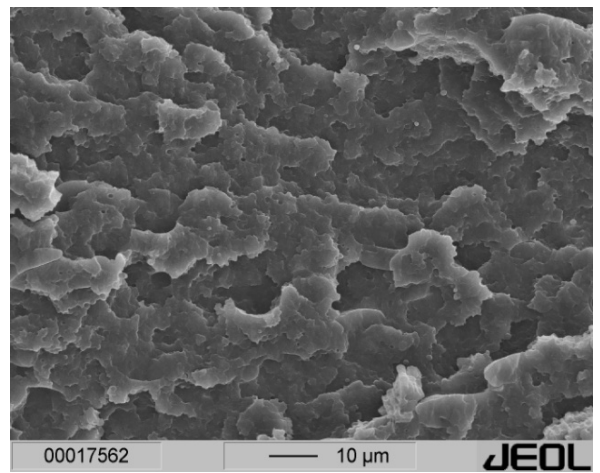
GF2 X1000



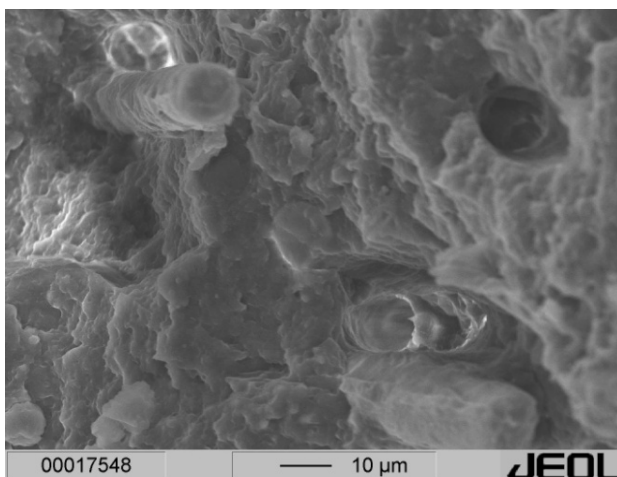
F2 X1000



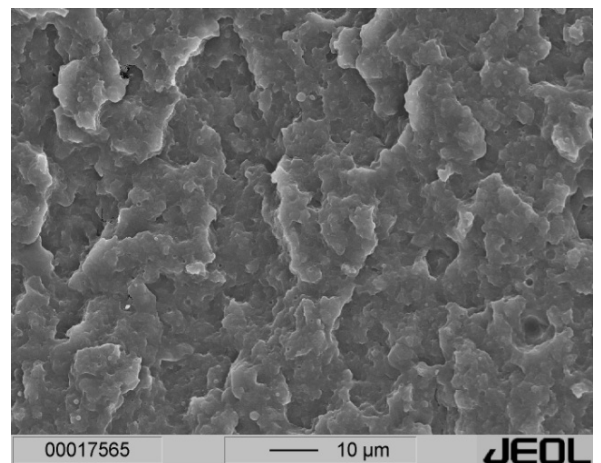
GF4 X1000



F4 X1000



GF5 X1000



F5 X1000



Mr. SAFIDINE Zitouni

- ✚ Né le 16 Septembre 1969 à Sétif
- ✚ Baccalauréat série Chimie, 1988
- ✚ Technicien Supérieur en Chimie option Analyse, 1991, ENITA
- ✚ Ingénieur d'état en Génie Chimique, option Génie des Procédés, 1994, EMP (ex. ENITA)
- ✚ Magister en Génie des procédés, option Systèmes Energétiques, 2000, EMP
- ✚ Inscrit en 2^{ème} Post-Graduation, Spécialité Génie des Procédés, option Génie des Polymères, 2003, UFA-Setif

Thèse sc. intitulée:

ETUDE DES PROPRIETES DES MELANGES COMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE /PP-g-MAH/ POLYAMIDE 66 RENFORCE PAR LES FIBRES DE VERRE, INFLUENCE DE LA MODIFICATION INTERFACIALE.

ملخص

الخلاط المركبة و غير المركبة المكونة من البولي بروبلين المنتشر في البولي اميد أو من البولي بروبلين المنتشر في البولي اميد 66 والمدعم في حد ذاته بألياف الزجاج القصيرة و المعالجة حيث تم اضافة لهذه الخلاط عو ن التجانس المكون من البولي بروبلين المتغير بالأ نيدر يد مالبيك و ذلك ليتم دراسة مدي تأثيره علي الخواص الحرارية، الحرارومكانيكية و التركيبية. تم استعمال عدة طرق لتحري: التحليل الجرافيمتري (TGA)، المسح الحراري التفاضلي (DSC)، مؤ شر السيولة (MFI)، اللزوجة المتباينة، التحليل الميكانيكي ألد يناميكي (DMTA)، التحليل الطيفي ما تحت الحمراء (FTIR)، انعكاس الأشعة السينية ذات الزوايا الواسعة (WAXS)، المجهر الضوئي (OM) و كذا الأ لكتروني (SEM). علي ضوء النتائج المحصل عليها، وجد أن عو ن التجانس يؤ ثر علي تبلور البولي برو بيلين ووجد أيضا من خلال جل التحاليل أن كمية 2,5 بالمائة كتلي، كافية لتحسين جميع الخواص. منحنيات جديدة استنبطت من التعدين تم إدراجها لدراسة حركية التبلور في شروط درجة حرارة غير ثابتة و تسمي نسبة التغير لدرجة التبلور تحت التبريد المستمر (CCT)، المركب الرئيسي لهذه الخلاط لم يتأ ثر بحضور عو ن التجانس برغم من التركيز المرتفع. **المفاتيح:** البولي بروبلين، البولي اميد 66، الخلاط، ألياف الزجاج، عو ن التجانس، التبلور، DSC، منحنيات (CCT)، MFI، TGA، SEM، WAXS، FTIR، DMTA.

Résumé

Les mélanges à base de PP/PP-g-MAH/PA 66 et/ou PA 66 RFVC, sont étudiés avec et sans l'incorporation du compatibilisant (PP-g-MAH). L'effet de ce dernier sur la cristallisation et les propriétés thermiques, thermomécaniques et morphologiques a été entrepris par l'emploi de plusieurs méthodes de caractérisation à savoir: l'ATG, DSC, l'Indice de fluidité (MFI), la viscosité apparente, spectrométrie mécanique (DMTA), tests mécaniques, l'IRTF, WAXS, microscopie optique à lumière polarisée (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB). Selon les résultats obtenus, il en découle que la présence du compatibilisant affecte la cristallisation de la phase minoritaire (PP), il a été ainsi trouvé que le taux de 2,5 % m de PP-g-MAH est considéré comme optimal et que toutes les propriétés des présents mélanges s'améliorent à cette teneur. De nouvelles approches issues de la métallurgie moderne ; les diagrammes T.R.C : Taux de transformation de la cristallinité en Refroidissement continu, sont introduits pour étudier la cristallisation en conditions an isothermes et apportent des informations importantes et confirmées par toutes les méthodes employées. Dans ces mélanges, le composé majoritaire (PA 66), s'emble n'avoir été affecté par la présence du compatibilisant.

Mots clés: PP, PA 66, Mélanges, fibres de verre, compatibilisant, cristallisation, DSC, TRC, ATG, IRTF, MEB.

Abstract

Both Isotactic Poly (Propylene)/Isotactic Poly (Propylene)-graft-Maleic Anhydride/Fibber Polyamide 66 (IPP/PP-g-MAH/ PA66) Blends and Poly (Propylene)/Isotactic Poly (Propylene)-graft-Maleic Anhydride/Short Glass Fibber Reinforced Polyamide 66 (IPP/PP-g-MAH/ SGFR PA66) Blends-Composites were investigated with and without the addition of Poly (Propylene)-graft- Maleic Anhydride (PP-g-MAH) as a compatibilizer. The effect of this later on the thermal, thermomechanical, rheological, spectral and morphological behavior, were investigated by several methods : TGA, DSC, MFI, Apparent viscosity (η) versus shear rate (γ), DMTA, Tensile Strength, Charpy Impact Strength, FTIR, WAXS, polarized light microscopy and SEM. From the results it is found that the crystallization of IPP is significantly affected by the presence of PP-g-MAH. In both IPP/PP-g-MAH/PA66 (30/70) blends and IPP/PP-g-MAH/ SGFR PA66 blends-composites containing various amount of compatibilizer, it's found that 2.5 wt % of PP-g-MAH was the optimal concentration. Non-isothermal crystallization kinetics also was performed in order to investigate the influence of the compatibilized process on the nucleation and growth mechanism. New approaches using metallurgical concepts; i.e. Continuous Cooling Transformation of crystallinity (CCT) diagrams were plotted. These are used to study the crystallization of different components under non-isothermal conditions. In these blends and blends-composites, concurrent crystallization behavior was not observed for PA66, even though the amount of PP-g-MAH was high.

Keywords: Isotactic polypropylene, Polyamide 66, Isotactic Polypropylene-polyamide blends, Glass Fiber, compatibilizer, crystallization, DSC, CCT diagrams, TGA, MFI, Viscosity, DMTA, FTIR, WAXS, SEM.

Crystallization Behavior of PP/PP-g-MAH/GFR PA66 Blends: Establishment of their Continuous-Cooling-Transformation of Relative Crystallinity Diagrams

Z. Safidine,¹ S. Fellahi,² A. Frick³

¹Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UER Chimie Appliquée, EMP (Ex ENITA), BP 17 Bordj El Bahri 16111 Algiers, Algeria

²Polymer Engineering Department, IAP-Sonatrach-Boumerdes, 35000, Algeria

³Polymers Technology Department Aalen University, D-73430 Aalen, Germany

Received 6 March 2006; accepted 2 October 2006

DOI 10.1002/app.25768

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Polypropylene/polypropylene-grafted-maleic anhydride/glass fiber reinforced polyamide 66 (PP/PP-g-MAH/GFR PA 66) blends-composites with and without the addition of polypropylene-grafted-maleic anhydride (PP-g-MAH) were prepared in a twin screw extruder. The effect of the compatibilizer on the thermal properties and crystallization behavior was determined using differential scanning calorimetry analysis. The hold time was set to be equal to 5 min at 290°C. These conditions are necessary to eliminate the thermomechanical history in the molten state. The crystallization under nonisothermal conditions and the plot of Continuous-Cooling-

Transformation of relative crystallinity diagrams of both PP and PA 66 components proves that PP is significantly affected by the presence of PP-g-MAH. From the results it is found that an abrupt change is observed at 2.5 wt % of PP-g-MAH as a compatibilizer and then levels off. In these blends, concurrent crystallization behavior was not observed for GFR PA66. © 2007 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 104: 1620–1626, 2007

Key words: polypropylene/polyamide blends; glass fibers; PP-g-MAH compatibilizer; crystallization kinetics; differential scanning calorimeter; CCT diagrams

INTRODUCTION

Polypropylene–polyamide (PP/PA) blends have received a great attention during the last decade.^{1–15} In fact, on one hand, their formulation results in a combination of thermomechanical properties (impact resistance, heat resistance) of polyamides, and on the other hand, their inertness to humidity and ease of processing because of the presence of polypropylene.

But because of their incompatible character, several attempts have been undertaken to compatibilize these blends using polypropylene grafted acrylic acid or maleic anhydride, ionomers, and finally block copolymers of functionalized styrene.^{9,10}

The effect of compatibilization on crystallization is an important aspect because crystallinity has a profound effect on major properties such as impact resistance as well as other mechanical and physical-chemical properties. The way that crystallinity and crystalline structures are induced in the blend components are also important aspects to be considered.^{9,10}

Since the properties of such polymers depend on microstructure, many studies dealing with crystallization of PP/PA blends have been reported. Then, the crystallization behavior under isothermal and nonisothermal conditions and the resulting microstructure have been extensively studied using various methods such as differential scanning calorimetry (DSC), IR spectroscopy, optical microscopy, wide angle X-ray scattering, small angle X-ray, and electron microscopy.^{1–13,16–19}

The conventional ways to express the effect of some additives on crystallization is by measuring the relative crystallinity from DSC's exotherm peak as a function of time or temperature. This approach has been used for both neat polymers as well as for polymer blends.^{14–19} Few works exist in the literature regarding the influence of the concentration of the compatibilizer on the coincident crystallization behavior in compatibilized blends, especially for the component of higher crystallization temperature as the matrix phase.^{14,15,20}

Recently, new approaches based on a concept developed in physical metallurgy to follow the crystallization behavior of neat polymers have been introduced by Alberolla,^{16,21} Bas,^{17,18} and Vandramini,¹⁹ termed the Continuous-Cooling-Transformation of

Correspondence to: Z. Safidine (safi192003@yahoo.fr).

TABLE I
Raw and Formulated Materials

Materials	ρ (g/cm ³)	T_m (°C)	MFI/MVI (g/10 min/cm ³ /10 min)	M_n (g/mole)	M_w/M_n	AEG (amine end Group) (μ eq/g)	Nom. code	Supplier
PP homopolymer	0.905	Range 140–170	230°C/2.16 Kg (MFI) 10.6	40,000	5.9	–	Sabic [®] PP 575 P	SABIC
PP-g-MAH	–	162	190°C/2.16 Kg (MVI) 120	–	–	–	Fusabond [®] P M613-05 -MAC (Medium Anhydride Compatibilizer)	DuPont
PA66	1.14	260*	275°C/5 Kg (MVI) 150	18,000	–	42	Ultramid [®] A3W	BASF
GFR (30 wt %) PA 66	1.36	260*	–	–	–	–	Ultramid [®] A3WG6	BASF
PP/GFRPA66	–	–	–	–	–	–	–	–
PP/PP-g-MAH/ GFRPA66	–	–	–	–	–	–	–	–
Stabilizer	1.15	Range of 110–125	–	–	–	–	IRGANOX [®] 1010	Ciba

relative crystallinity (CCT) diagrams. They evidence the changes in the crystallized fraction versus cooling rate. These latter diagrams also illustrate the evolution of the relative (or absolute) crystallinity index versus time and temperature.

Other authors have used these concepts for polymers under high cooling rates but rarely for polymer blends.^{14,15} CCT diagrams can be useful tools to give evidence for the microstructure gradients developed in injection molded items.¹⁷ Unfortunately, these concepts have not been used for reinforced polymer blends.

Therefore, in the present work, the effect of the concentration of the compatibilizer [polypropylene-grafted-maleic anhydride (PP-g-MAH)] on the global crystallization process of both PP and GFR PA 66 when blended at 30/70 wt %, respectively, is investigated. Their CCT diagrams are established.

EXPERIMENTAL

Materials and blends preparation

The materials used in this study and formulations are shown in Tables I and II. Glass Fiber Reinforced Polyamide 66 (GFRPA66) (Ultramid[®] A3WG6 from BASF, Germany) was dried under vacuum for 72 h at 110°C before blending. Polypropylene (PP) (Stamylan[®] P become Sabic[®] PP 575 P, from SABIC, Saudi Arabia) had a Melt Flow Index of 10.6 g/10 min, and was also dried in oven at 80°C during 48 h. PP-g-MAH (Fusabond[®] P M613-05-MAC) (Medium Anhydride Compatibilizer) was supplied by DuPont (France).

The blends were prepared in a corotating twin screw extruder ($L/D = 40$). The barrel temperature profile ranges from 265 to 280°C. The screws speed

was set to 200 rpm. The TSE used was a ZSE 18 HP 40D from Leistritz Extrusionstechnik GmbH. The blends considered are PP (30 wt %) in GFRPA66 (70 wt %). The amount of PP-g-MAH used was 2.5, 5, 7.5, and 10 wt %.

Testing

To perform the crystallization tests, both DSC 821^e Mettler Toledo STAR^e system and DSC 7 Perkin-Elmer were used under nitrogen flux to avoid thermal oxidation. The sample mass is about 8 mg and the instruments were calibrated using Indium ($T_m = 156.60^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 28.5$ J/g) and Zinc ($T_m = 419.47^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 108.37$ J/g), respectively.

In any study concerning the crystallization of polymers, it is necessary to eliminate the thermomechanical history of the material, i.e., to destroy any pre-existing crystalline germs capable of acting as nucleating agents for subsequent crystallization. To carry out this part of study, all materials were heated at 50°C/min to a temperature above their melting temperature, starting at 270°C till 350°C, with an increment of 10°C. Then, they were kept at each holding temperature for 5 min. Samples were then cooled at

TABLE II
Blends Formulation

N° /wt %	F1	F2	F3	F4	F5
PP homopolymer	30	27.5	25	22.5	20
PA 66 (GFR 30 wt %)	70	70	70	70	70
PP-g-MAH	0	2.5	5	7.5	10
MAH Grafting degree	1	1	1	1	1
Stabilizer Irganox [®] 1010; In PP part	2	2	2	2	2

Blends (PP 30 wt %/GFR PA 66 70 wt %).

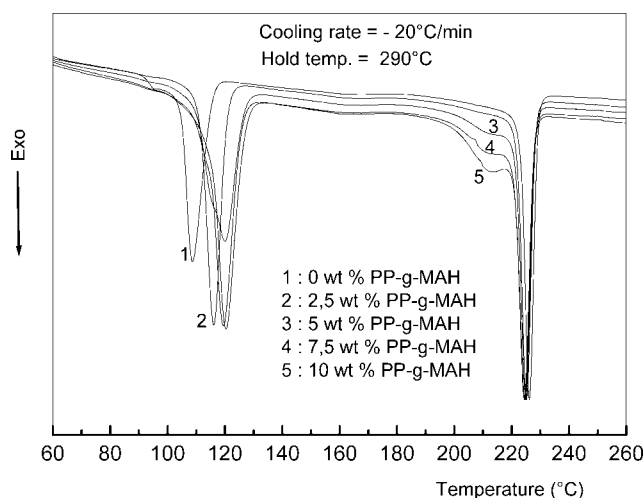


Figure 1 Exotherms of PP and GFR PA 66 components in blends-cooled from $T_{\text{hold}} = 290^{\circ}\text{C}$.

$-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nonisothermal crystallization kinetics are recorded during this decrease in temperature. The typical DSC thermograms are shown as exotherms in Figure 1.

As far as the nonisothermal crystallization of the different materials is concerned, this test was performed using a program called "multitasking." The samples were heated at $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from ambient temperature till a hold temperature (chosen T_{hold}). They were held at this temperature for 5 min and then cooled at various cooling rates till ambient temperature. The crystallization temperatures (T_c) are then recorded from the exothermic crystallization peak.

RESULTS AND DISCUSSION

Study of the aptitude of materials to crystallization

It is known that the thermal history in the melt could affect the crystallization behavior of polymers. Thus, no molten crystalline seeds or local chain organization could remain at temperatures above the melting point.^{17–19} Thus, the presence of such primary nuclei decreases the crystallization free energy barrier and thus increases the crystallization rate. Such a phenomenon is also defined as self-nucleation.¹⁸ To determine the optimal conditions of the molten state leading to a decrease in this "memory" effect, two parameters (i.e., hold time and hold temperature) were chosen.

The hold time has been set to 5 min. In fact, it has been reported in the literature^{17,18} that the hold time at the hold temperatures being considered has a negligible effect on the crystallization temperature. For the determination of a unique hold temperature (T_{hold}), it is necessary to plot T_c versus T_{hold} . From the obtained thermograms (Fig. 1) the T_c of each

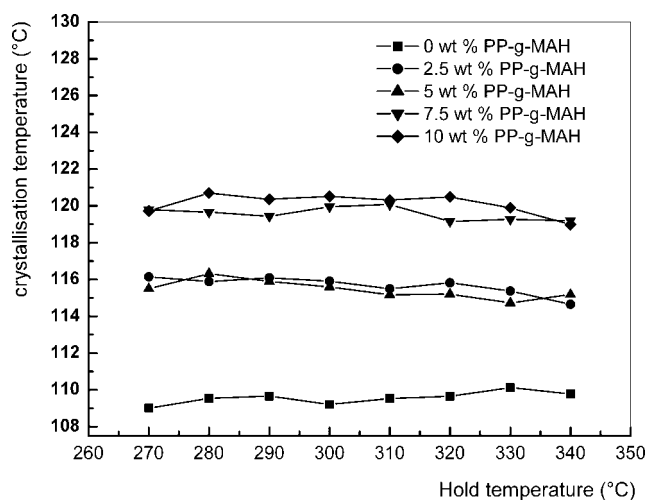


Figure 2 Crystallization behavior of PP in blend-composites for 0 wt % to 10 wt % of PP-g-MAH, cooled from the molten state, maintained during 5 min.

component in the blends was taken at the maximum of the peak and recorded versus hold temperatures. The results for PP and GFRPA66 component are shown in Figures 2 and 3, respectively. The effect of various amounts of PP-g-MAH is also illustrated in the same figures. The existence of an interval comprised between 290 and 310°C , where the crystallization temperature (T_c) of PP and GFRPA66 does not change as a function of the hold temperature (T_{hold}), is obtained.

This interval permits to detect a unique hold temperature in the molten state for all considered polymeric systems and equals 290°C , as shown in Figures 2 and 3. Taking into account such variations of the crystallization temperature versus the molten state temperature, the chosen holding conditions in

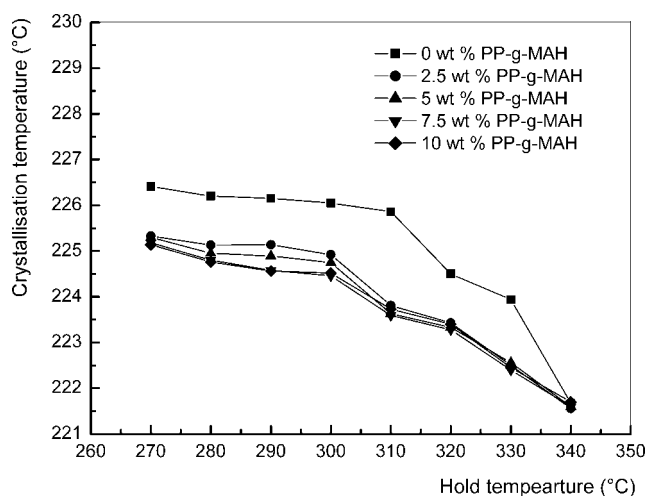


Figure 3 Crystallization behavior of GFR PA 66 part in blend-composites for 0 wt % to 10 wt % of PP-g-MAH, cooled from the molten state, maintained during 5 min.

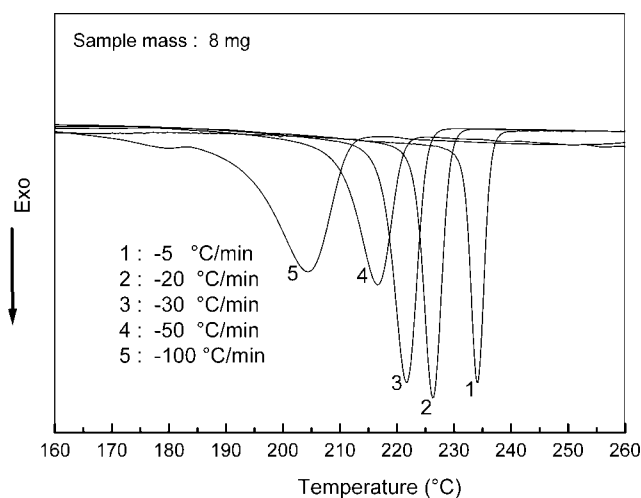


Figure 4 Exothermic thermograms at various cooling rates of GFRPA66 in PP/2.5 wt % PP-g-MAH/GFRPA66 blends.

the melt state are 290°C for 5 min, which could be considered as a good compromise between the self-nucleation and the degradation process. These conditions are in agreement with those defined by many authors.^{18,22} Yet, the selected holding temperature corresponds to the processing temperature of GFRPA66, which is the matrix in these reinforced blends and is equal to 290°C as reported in its data sheet,²³ while the processing temperature of PP must not exceed 310°C to avoid thermal degradation.

It can be noticed that the compatibilizer can act as nucleating agent. In fact, the discussion related to the crystallization of neat polymers directly applies to compatibilized polymer blends, in which crystallization occurs within nearly pure resin. The presence of the compatibilizer may strongly affect the overall crystallization growth rates. Figure 2 evidences the effect of PP-g-MAH on the crystallization temperature of PP in the reinforced blends. Adding various amounts of PP-g-MAH as a compatibilizer increases crystallization temperature of PP to 120°C, while the T_c of PP component in uncompatibilized blend was 111°C. PP-g-MAH can provide a nuclei center for PP to enhance the crystallization growth. However, the presence of PP-g-MAH seems to cause a slight decrease of the T_c of GFRPA66 in these reinforced blends (Fig. 3).

Nonisothermal crystallization study

For engineering purposes, nonisothermal crystallization of polymers is of great interest because injection molding, for example, is a nonisothermal semibatch processing technique. On the basis of the crystallization thermograms obtained under nonisothermal conditions, and using some metallurgical concepts,

the CCT diagrams are established. This relatively new approach in semicrystalline polymers allows showing the evolution of the relative crystallinity index as a function of time and temperatures under continuous cooling conditions. The realization of the thermal cycle using the "multitasking" program in DSC 7 PE apparatus leads to exothermic thermograms, as shown in Figure 4. The cooling from the molten state was achieved at a rate ranging from $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ till $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The integration of the surface area under the exothermic peak by the use of "partial area" software gives the evolution of the relative crystallinity index as a function of temperature at different cooling rates. Typical curves for PP and GFRPA66 with 2.5 wt % PP-g-MAH compatibilizer are shown in Figures 6 and 7, respectively. All nonisotherms have a sigmoidal shape, typical of polymer crystallization behavior. This results from a double mechanism, i.e., nucleation and growth phenomena. In fact, because the nucleation and growth rates simultaneously vary with temperature, the non-isothermal crystallization rate evolves globally.¹⁴⁻¹⁹

From Figure 6, it is clearly seen that the cooling rate affects greatly the crystallization of each part in the blends. In fact, the higher the cooling rate, the lower the crystallization temperature (the peak shifts to lower temperatures). This makes the crystallization more difficult. This phenomenon has been reported earlier by several researchers.^{14,15,17,18}

The effect of the compatibilizer content is evidenced in Figures 2 and 5. The presence of PP-g-MAH as compatibilizing agent increases the crystallization temperature (T_c) of dispersed phase (PP). In fact, the T_c of PP shift from 110°C to 117°C when 5 wt % of PP-g-MAH was added. These results can be ascribed to the nucleating effect of the compatibilizer

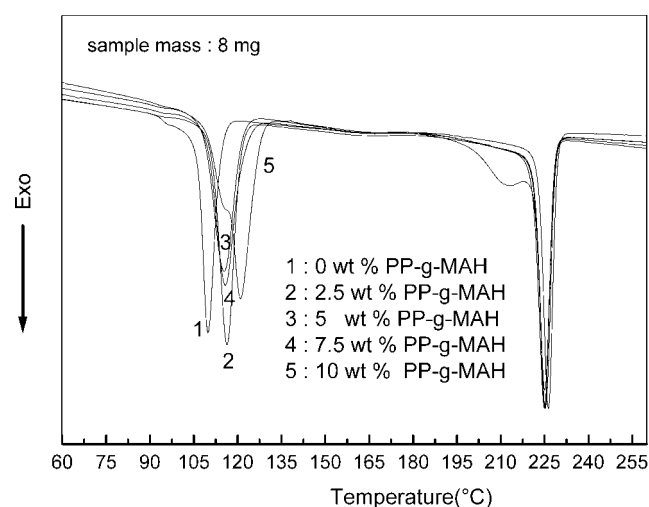


Figure 5 Effect of the compatibilizer content on crystallization of GFRPA66 and PP in blends-composites under fixed cooling rate ($-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

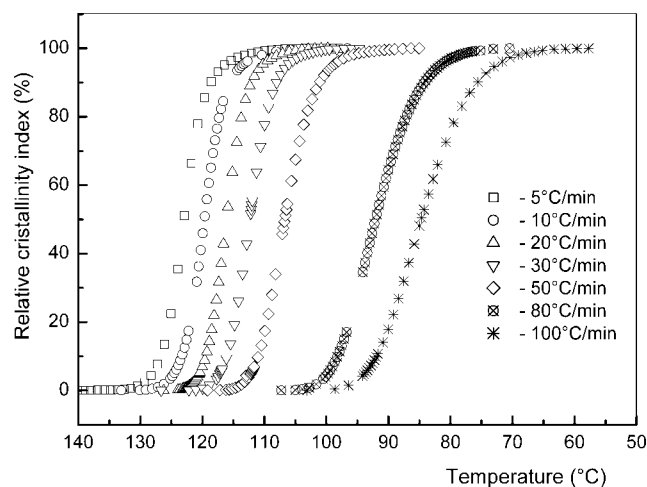


Figure 6 Evolution of the relative crystallinity index as a function of temperature for PP component in the blends at 2.5 wt % of PP-g-MAH and under various cooling rates.

on the crystallization of the PP component. However, the effect of the compatibilizer on the crystallization behavior of the matrix (GFRPA66) is negligible (See Fig. 5). Similar observations have been reported in the literature.^{20,24}

In addition to these observations it can be noticed the presence of bend in the crystallization peak of PP and GFRPA66, in the blends when the amount of compatibilizer was high (10 wt %). This might be attributed to the formation of PP-g-MAH-co-PA66 block copolymer. Similar finding have been reported elsewhere.^{20,24–27} The bend corresponds to each part of the block copolymer. The delay in crystallization might be hindered by this link between the different components of the blends.

GFRPA66 in the considered blends exhibits the fastest rate of primary crystallization compared with PP (Figs. 6 and 7). The curves shown in Figure 7 illustrate the abrupt and drastic decrease in the crystallization rate caused by the impingement of crystal entities occurring at above 70% relative crystallinity. This phenomenon was observed by Chuah et al.,²⁴ and attributed to the branching mechanisms that lead to solid sheaves.

CCT diagrams

From the curves given in Figures 6 and 7 and following the methodology of plotting CCT diagrams as reported in the literature,¹⁷ the methodology to plot the CCT is detailed (Fig. 8).

The sample is subjected at a given cooling rate at which the exothermic peak of crystallization is recorded [Fig. 8(a)].

From the exothermic peak recording for each cooling rate, the relative crystallinity ratio $X_c(T)$ can be determined using the following relationship:

$$X_c(T) = \frac{\Delta H_c(T)}{\Delta H_c(\infty)}$$

where $\Delta H_c(\infty)$ is the total area under the crystallization exotherm for a given cooling rate and $\Delta H_c(T)$ is the partial area for a chosen crystallization temperature T_c and for the same cooling rate. The variations of the relative crystallinity index [$X_c(T)$] versus temperature are shown in Figure 8(b).

From the S-shaped curves, and for each cooling rate i.e., ($-20^\circ\text{C}/\text{min}$), the X_c (i.e., 95%) and its corresponding temperature is extracted from Figure 8(b), and put into Figure 8(c) on the line corresponding to the cooling rate used. As far as the straight lines were drawn previously by two points, the first one, $t = 0$ for start temperature, i.e., 290°C , and the second one $t = t_{\text{required}}$ at the final temperature, i.e., 30°C , in most cases and for each cooling rate as shown in Figure 8(c). The CCT diagram can be drawn for the analyzed cooling rates range by plotting the graphs representing equal transformation [Fig. 8(c)]. The continuous line gives the time corresponding to 95% relative crystallinity index. The straight lines express the cooling laws for seven cooling rates (5, 10, 20, 30, 50, 80, and $100^\circ\text{C}/\text{min}$).

The CCT diagrams drawn with relative crystallinity indexes are established for both PP and GFRPA66 components in blends by plotting the crystallization temperature for 95% crystallized fraction versus time for different cooling rates and are shown in Figures 9 and 10, respectively.

The half “C” shape of the CCT diagrams shows that the crystallization domain of PP and PA is narrow 40°C . The half “C” shape of the CCT diagram gives evidence of the competition between nucleation and growth phenomena. At high temperature,

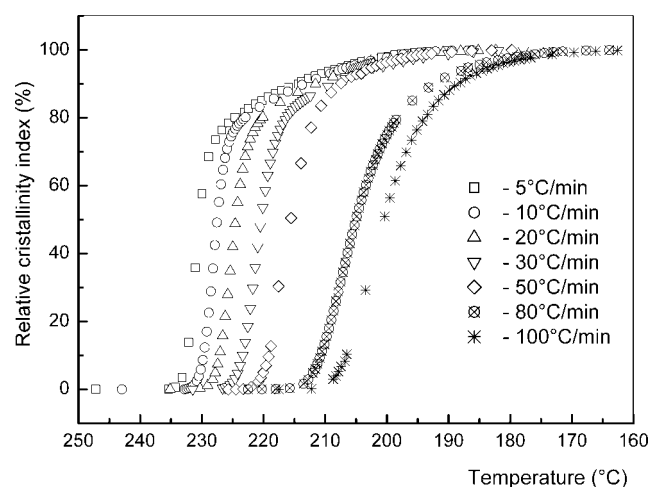
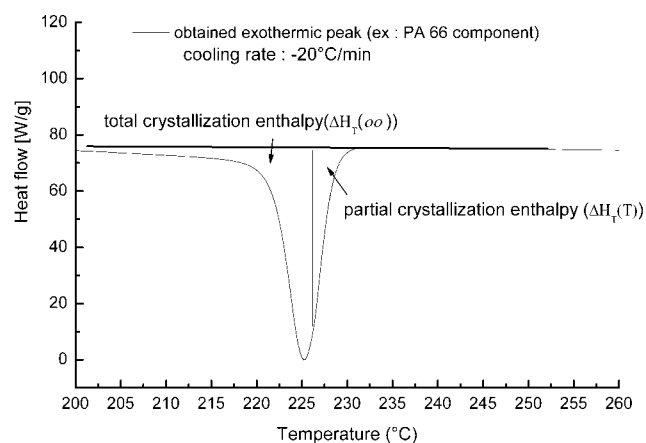
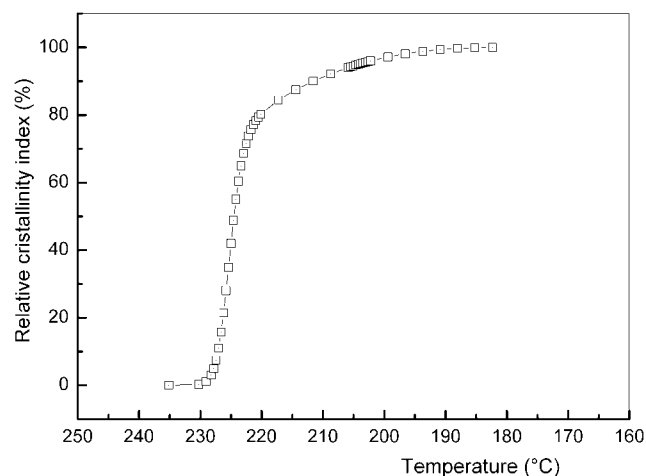


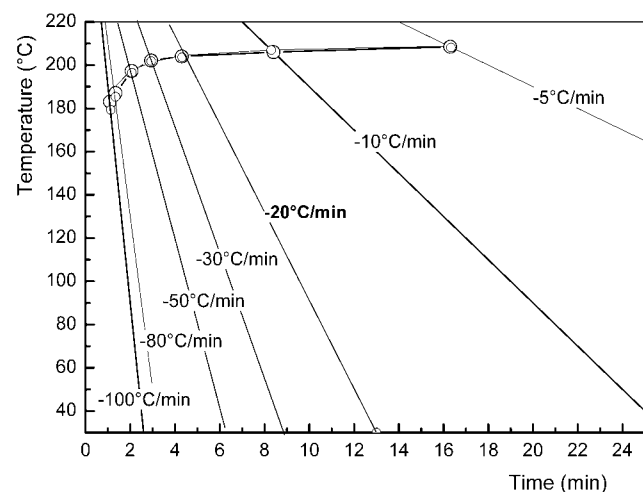
Figure 7 Evolution of the relative crystallinity index as a function of temperature for GFRPA66 component in the blends at 2.5 wt % of PP-g-MAH and under various cooling rates.



(a)



(b)



(c)

Figure 8 Illustration of methodology for the tracing of CCT diagrams.

crystallite growth predominates; this might be due to the fact that both polymers having a moderate molecular weight, allowing some molecular chain mobility

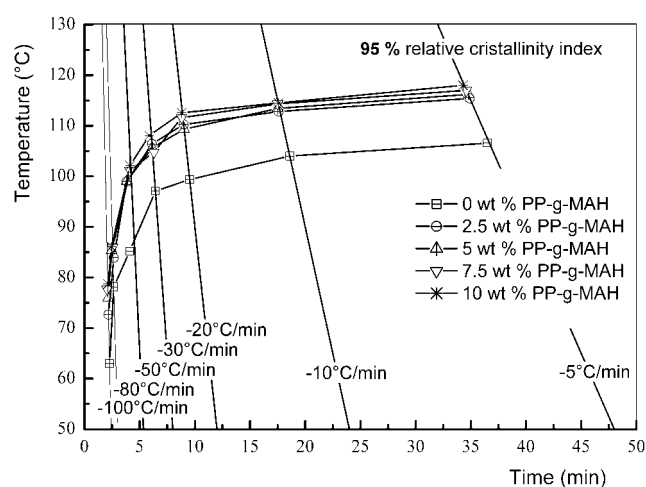


Figure 9 CCT diagrams corresponding to 95% relative crystallinity index for PP component in the blends with various amounts of PP-g-MAH. Straight lines express the cooling laws for seven cooling rates (5 till 100°C/min.).

are capable of crystallizing even during the cooling stage from the molten state causing the hiding of the germination step by the growth step. Similar observations have been reported elsewhere.¹⁷⁻¹⁹

The CCT diagrams bring the following informations:

The crystallization speed is maximal at the “nose” of the present diagrams where a privileged range of temperature is defined for polypropylene to be 60–80°C and between 175 and 190°C for GFRPA66.

The compatibilizing agent content 2.5 wt % is enough to reduce the time necessary to reach a given crystallization transformation ratio for the PP part in the blends considered as shown in Figure 9.

Meanwhile, no significant effect of the compatibilizer is observed on the crystallization of the matrix GFRPA66 as shown on Figure 10. This result is in

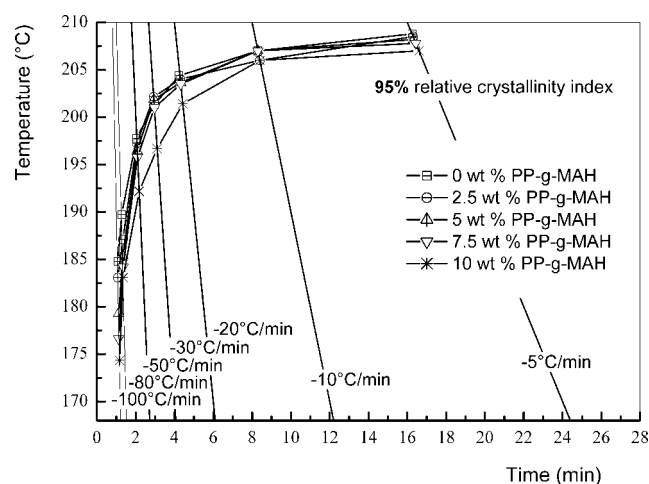


Figure 10 CCT diagrams corresponding to 95% relative crystallinity index for GFRPA66 component in the blends with various amounts of PP-g-MAH. Straight lines express the cooling laws for seven cooling rates (5 till 100°C/min.).

agreement with those obtained by Chuah et al.²⁴ In fact, PA having the higher crystallization temperature (over 200°C), such that the crystallization can not be affected by the presence of PP-g-MAH as a compatibilizing agent having a lower crystallization temperature (about 110°C). In the range of temperatures close to the crystallization region of PA, the compatibilizer is still in liquid state like PP.

CONCLUSION

The study of the crystallization under nonisothermal conditions of reinforced polymer blends evidenced the influence of the thermomechanical history as well as the effect of a compatibilizer on the crystallization behavior of the blend constituents, namely, PP and GFRPA66. The holding time and temperature are found to be 5 min and 290°C, respectively. The presence of PP-g-MAH as a compatibilizing agent for PP/GFRPA6 blends caused an increase in the crystallization temperature of PP in PP/GFRPA66 blends.

The CCT curves established from the determination of no-isothermal kinetics give evidence for the changes in the crystallized fraction versus cooling rate. The CCT diagrams show a decrease in the crystallization ability of both PP and GFR PA 66 components with increasing cooling rate. CCT diagrams evidence the existence of a temperature domain between 60 and 80°C and 175–195°C where the crystallization rate is maximal for PP and GFRPA66, respectively. Such diagrams have also evidenced the existence of an abrupt change at the concentration of 2.5 wt % of compatibilizer and then levels off. However the concurrent crystallization behavior of GFRPA66 was not observable even though the amount of PP-g-MAH was high. Finally, such crystallization diagrams are useful to evidence the role of each components and the effect of PP-g-MAH as a compatibilizer on the crystallization behavior of both components in PP/GFR PA 66 reinforced blends.

The authors thank Professor Dr. Ing. Achim Frick and the Department Head of Leistriz Extrusionstechnik, Aalen University, for their help.

References

1. Park, S. J.; Kim, B. K.; Jeong, H. M. *Eur Polym Mater* 1990, 26, 131.
2. Liang, Z.; Williams, H. L. *J Appl Polym Sci* 1992, 44, 699.
3. Lamas, L.; Mendez, G. A.; Muller, A. J.; Pracella, M. *Eur Polym Mater* 1998, 34, 1865.
4. Martuscelli, E. *Polym Eng Sci* 1984, 24, 563.
5. Marco, C.; Ellis, G.; Gomez, M. A.; Fatou, J. G.; Arribas, J. M.; Campoy, I.; Fontecha, A. *J Appl Polym Sci* 1997, 65, 2665.
6. Marco, C.; Collar, E. P.; Areso, S.; Garcia-Martinez, J. M. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 2002, 40, 1307.
7. Psarki, M.; Pracella, M.; Galeski, A. *Polymer* 2000, 41, 4923.
8. Paul, D. R., Ed. *Polymer Blends*, Vol. 2; Wiley: New York, 2000.
9. Utracki, L. A., Ed. *Polymer Alloys and Blends*; Carl Hanser Verlag: New York, 1989.
10. Utracki, L. A., Ed. *Commercial Polymer Blends*; Chapman & Hall: London, 1998.
11. Mathot, V. B. F., Ed. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*; Carl Hanser Verlag: New York, 1994.
12. Abbacha, N.; Fellahi, S. *Macromol Symp* 2002, 178, 131.
13. Kim, J. M.; Lee, M.; Kim, S.; Kang, S. *Society of Plastics Engineers*, Brookfield, CT, 2003; 1931. [CD-ROM]
14. Safidine, Z.; Fellahi, S.; Alberola, N. D. In *International Conference: Polymeric Materials 2002—Properties, Processing, Modification, Application*, Vol. 2: Posters, Martin Luther University, Halle (Saale)-Wittenberg, Germany, 2002; p 180.
15. Safidine, Z.; Fellahi, S.; Frick, A. In *Proceedings of the PPS 21st Annual Meeting*, Leipzig, Germany, 2005; [CD-ROM]; Lecture SL 9.24; Polymer Processing Society.
16. Alberola, N. D. *Thèse sci: Institut National des Sciences Appliquées de: Lyon*, 1989; p 241.
17. Bas, C.; Grillet, A. C.; Thimon F.; Alberola, N. D. *Eur Polym Mater* 1995, 31, 911.
18. Bas, C.; Battesti, P.; Alberola, N. D. *J Appl Polym Sci* 1994, 53, 1745.
19. Vendramini, J. *Thèse sci: Université de Savoie: Chambéry*, 1999; p 250.
20. Zhang, X.; Li, G.; Li, J. S.; Yin, J. *Die Angew Macromol Chem* 1997, 24, 189.
21. Alberola, N. D. *J Mater Sci* 1991, 26, 1856.
22. Cinquin, J. *These sci: Universite Claude Bernard: Lyon*, 1988; p 226.
23. Campus[®] 5.0 -BASF 2003, 06, 03.
24. Chuah, K. P. Gan, S. N.; Chee, K. K. *Polymer* 1998, 40, 253.
25. Bidaux, J.-E.; Smith, G. D.; Bernet, N.; Manson, J.-A. E. *Polymer* 1996, 37, 1129.
26. Roeder, J.; Oliveira, R. V. B.; Gonçalves, M. C.; Soldi, V.; Pires, A. T. N. *Polym Test* 2002, 21, 815.
27. Sacchi, A.; Di Landro, L.; Pegoraro, M.; Severini, F. *Eur Polym J* 2004, 40, 1705.