



HAL
open science

Relations entre la microstructure et le comportement mécanique de matrices polyamide 66 injectées

Joan Giraudeau

► **To cite this version:**

Joan Giraudeau. Relations entre la microstructure et le comportement mécanique de matrices polyamide 66 injectées. Polymères. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM080 . tel-01736251

HAL Id: tel-01736251

<https://pastel.hal.science/tel-01736251>

Submitted on 16 Mar 2018

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Relations entre la microstructure et le comportement mécanique de
matrices polyamide 66 injectées

Ecole doctorale n°364

SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Spécialité SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

Soutenue par Joan GIRAUDEAU
le 5 décembre 2016

Dirigée par Noëlle **BILLON**

COMPOSITION DU JURY :

M. Gilles REGNIER
Arts et Métiers, Processes and Engineering
in Mechanics and Materials, Président

Mme. Valérie GAUCHER
Université Lille 1, Rapporteur

M. M'hamed BOUTAOUS
INSA de Lyon, Rapporteur

Mme. Noëlle BILLON
Mines ParisTech CEMEF, Membre du jury

M. Jean-Luc BOUVARD
Mines ParisTech CEMEF, Membre du jury

M. Gilles ROBERT
Solvay Engineering Plastics, Membre du jury

M. Jérôme BIKARD
Solvay Engineering plastics,
R&I/ARTI/APMD, Membre du jury



A mes grands-parents ainsi qu'à Marité, partie le jour où j'ai écrit ces dernières lignes

Remerciements

Lorsqu'il travaille, un thésard est souvent seul. Seul derrière son écran d'ordinateur au bureau ou chez lui, plongé dans des bouquins à la bibliothèque, dans ses manip au labo, dans ses réflexions qu'elles concernent directement son travail ou ses propres questions existentielles.

Pourtant un thésard n'est jamais vraiment seul. Assurément pas. Un certain nombre de personnes contribuent, d'une manière ou d'une autre, à lui permettre d'arriver au bout de son long périple et il serait injuste de ne pas les mentionner.

Je profite de cette partie plus personnelle pour adresser de sincères remerciements à toutes ces personnes.

A mes deux co-directeurs de thèse au Cemef : Noëlle Billon et Jean-Luc Bouvard pour leur soutien infailible, jusqu'au bout, et ce malgré les innombrables difficultés rencontrées tout au long du parcours. Leur apport scientifique fut inestimable.

A Gilles Robert et Jérôme Bikard de Solvay, grâce à qui la thèse a pu voir le jour. Mais leur apport va bien au-delà. Tant sur le plan scientifique qu'humain Gilles et Jérôme sont des personnes que l'on peut qualifier de précieuses et que l'on ne croise pas souvent.

A tous les joyeux travailleurs du Cemef, et tout spécialement les techniciens qui ont été parmi mes plus proches collaborateurs au quotidien. Mes pensées vont vers Gaby, notre expert des rayons-X, de la DSC et des parties de pétanque en plein soleil. A Thierry, le râleur au grand cœur que j'apprécie particulièrement. A Marc, Erick et Francis, les pros de l'usinage et de la mise en forme. A Cyrille pour sa disponibilité sans faille. Et puis comme je suis parti pour citer tous les habitants du bâtiment D, je n'oublie pas Christelle pour sa gentillesse et son expérience en matière de mécanique des polymères, Arnaud pour son travail sur la machine Instron et Christophe, toujours de bonne humeur et prêt à aider tout le monde.

Aux professeurs dont j'ai eu l'honneur de suivre les cours : Jean-Marc Haudin, Michel Vincent, Jean-François Agassant, Tatiana Budtova, Patrick Navard et Bruno Vergnes. Ils sont tous des scientifiques de grand calibre et très accessibles en cas de nécessité.

Aux étudiants qui ont partagé, trop peu de temps hélas, mon bureau et sont tous devenus de très bon amis. Merci d'avoir été présents je leur souhaite à tous la plus grande réussite.

A ma famille, présente en toutes circonstances et d'un très grand soutien moral. A mes yeux rien n'est plus important au monde et c'est pour elle que j'avance.

J'adresse enfin mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'examiner attentivement ce manuscrit et contribué à en améliorer la qualité.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Structure et propriétés du polyamide 66 injecté.....	3
1.1 Découverte et synthèse industrielle du polymère.....	4
1.2 Description microstructurale du polyamide 66	7
1.2.1 Différentes échelles d'organisation	7
1.2.1.1 A l'échelle de l'angström : le système cristallin.....	7
1.2.1.2 A l'échelle de la centaine de nanomètres : la lamelle cristalline	9
1.2.1.3 A l'échelle du micron : la superstructure sphérolitique.....	10
1.2.2 Une phase amorphe aux propriétés multiples.....	12
1.2.2.1 Mobilité des macromolécules	12
1.2.2.2 Hydrophilie et influence de l'humidité sur les propriétés du matériau	14
1.2.2.3 Une phase amorphe hétérogène au sein d'un matériau non-binaire	16
1.3 Le procédé d'injection et son influence sur la microstructure du matériau	18
1.3.1 Description du procédé de moulage par injection	18
1.3.1.1 Plastification et transport de matière	18
1.3.1.2 Remplissage.....	18
1.3.1.3 Compactage ou maintien	19
1.3.1.4 Refroidissement et éjection	20
1.3.2 Cristallisation dans les conditions de la mise en œuvre	20
1.3.2.1 Influence de l'écoulement et des contraintes de cisaillement.....	21
1.3.2.2 Influence de la surface du moule.....	23
1.3.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement.....	23
1.3.2.4 Influence des gradients thermiques	24
1.3.2.5 Influence de la pression	25
1.3.2.6 Influence de la vitesse d'injection	26
1.3.3 Evolutions des microstructures locales induites par le procédé d'injection	26
1.3.3.1 Evolutions dans l'épaisseur de la pièce	26
1.3.3.2 Evolutions dans la direction de l'écoulement.....	29
1.4 Influence de la microstructure sur le comportement mécanique du polyamide 66.....	30
1.4.1 Influence des régions cristallines.....	30
1.4.1.1 Taux de cristallinité	30
1.4.1.2 Morphologies cristallines	31
1.4.2 Influence des régions amorphes et visco-élasticité.....	33
1.5 Choix des matériaux d'étude, propriétés générales	36

Bibliographie du chapitre 1	38
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	43
2.1 Caractérisation de la microstructure : du macroscopique au microscopique	44
2.1.1 Microscopie optique en lumière polarisée.....	44
2.1.1.1 Principe et intérêt.....	44
2.1.1.2 Préparation des échantillons et mode d'observation	45
2.1.2 Dilatométrie libre.....	46
2.1.2.1 Intérêt.....	46
2.1.2.2 Montage expérimental	46
2.1.3 Calorimétrie différentielle à balayage	48
2.1.3.1 Principe.....	48
2.1.3.2 Intérêt et grandeurs déterminées.....	49
2.1.3.3 Protocole expérimental	51
2.1.4 Diffraction des Rayons-X aux grands angles	51
2.1.4.1 Principe et intérêt.....	51
2.1.4.2 Détermination des paramètres microstructuraux	53
2.1.4.3 Montage expérimental	56
2.1.4.4 Méthodologie d'analyse et de décomposition des résultats.....	57
2.1.5 Diffusion des Rayons-X aux petits angles.....	58
2.2 Analyse d'un champ de déformations par corrélation d'images numériques	59
2.2.1 Principe général et justification du choix de la technique	59
2.2.2 Conditions expérimentales	60
2.2.2.1 Systèmes d'acquisition	60
2.2.2.2 Mise au point et réglage de l'exposition.....	61
2.2.2.3 Conditions d'éclairage.....	61
2.2.2.4 Texturation de la surface de mesure des échantillons	61
2.2.2.5 Conditions de corrélation	62
2.3 Caractérisation du comportement mécanique local	63
2.3.1 Analyse mécanique dynamique	63
2.3.1.1 Principe et intérêts	63
2.3.1.2 Conditions expérimentales	63
2.3.2 Essais de tractions uni-axiales à grandes déformations.....	64
2.3.2.1 Mise en place du dispositif expérimental	64
2.3.2.2 Géométrie des éprouvettes	66
2.3.2.3 Expression des déformations et contraintes.....	67
2.3.2.4 Conditions de chargement	67
2.4 Préparation des éprouvettes et cartographie des essais	68

2.4.1	Usinage des éprouvettes d'essai	68
2.4.2	Ajustement des teneurs en eau	69
	Bibliographie du chapitre 2	71
Chapitre 3 : Microstructure et comportement thermomécanique :		
caractérisation des évolutions locales dans une plaque injectée		
3.1	Caractérisation de la microstructure locale des plaques	76
3.1.1	Observations préliminaires par microscopie optique	76
3.1.1.1	Evolutions morphologiques dans l'épaisseur	76
3.1.1.2	Evolutions dans la direction de l'écoulement.....	77
3.1.2	Approche complémentaire : dilatation thermique	80
3.1.2.1	Evolutions dans l'épaisseur	80
3.1.2.2	Evolutions dans la direction de l'écoulement.....	81
3.1.3	Fusion et caractérisation des lamelles cristallines	82
3.1.3.1	Analyse qualitative	82
3.1.3.2	Analyse quantitative	84
3.1.4	Diffraction et diffusion du matériau aux rayons X.....	86
3.1.4.1	Décomposition des contributions au signal de diffraction	86
3.1.4.2	Estimations de la cristallinité.....	87
3.1.4.3	Anisotropie des domaines cristallins	88
3.1.4.4	Tailles apparentes des cristallites et longues périodes	89
3.1.4.5	Perfection cristalline.....	90
3.1.4.6	Interprétations du halo amorphe.....	90
3.1.5	Modifications cristallines au cours de la chauffe du matériau.....	91
3.1.5.1	Transition de Brill.....	91
3.1.5.2	Cristallisation froide	92
3.1.6	Synthèse : cartographie des états microstructuraux.....	95
3.1.6.1	Une organisation à plusieurs couches.....	95
3.1.6.2	Des évolutions subtiles dans la direction de l'écoulement	97
3.2	Caractérisation du comportement mécanique.....	100
3.2.1	Analyse mécanique dynamique	100
3.2.1.1	Evolutions dans l'épaisseur	101
3.2.1.2	Evolutions dans la direction de l'écoulement.....	102
3.2.1.3	Anisotropie	103
3.2.1.4	Impact de la fréquence de sollicitation	105
3.2.1.5	Amortissements maximaux	106
3.2.1.6	Effets d'humidité.....	106
3.2.1.7	Equivalence temps température humidité.....	108

3.2.2	Approche en grandes déformations : essais de traction uni-axiale.....	110
3.2.2.1	Comportement global sur l'épaisseur.....	110
3.2.2.2	Impact de l'humidité sur le matériau.....	116
3.2.2.3	Comportement spécifique des couches superficielles et des couches profondes	120
	Bibliographie du chapitre 3	124
	Chapitre 4 : Elargissement de l'étude	129
4.1	Etude microstructurale	130
4.1.1	Influence des conditions d'injection.....	130
4.1.1.1	Dilatométrie libre.....	130
4.1.1.2	Caractérisation des lamelles cristallines	131
4.1.1.3	Diffraction et diffusion des rayons-X.....	132
4.1.1.4	Synthèse.....	134
4.1.2	Influence du post-traitement.....	134
4.1.2.1	Dilatométrie libre.....	134
4.1.2.2	Caractérisation des lamelles cristallines	135
4.1.2.3	Diffraction et diffusion des rayons-X.....	137
4.1.3	Synthèse.....	139
4.2	Analyse du comportement mécanique	141
4.2.1	Influence des conditions d'injection.....	141
4.2.1.1	Analyse mécanique dynamique	141
4.2.1.2	Comportement en grandes déformations.....	142
4.2.1.3	Synthèse.....	143
4.2.2	Influence du post-traitement.....	143
4.2.2.1	Microdéformations	143
4.2.2.2	Comportement en grandes déformations.....	147
4.2.2.3	Synthèse.....	149
4.3	Etude complémentaire : caractérisations post-mortem d'échantillons étirés	150
	Bibliographie du chapitre 4	157
	Conclusions et perspectives	159

Liste des figures

Figure 1: Répartition de la demande européenne de polymères en 2013	5
Figure 2: Polycondensation du polyamide 66 par voie directe (a) ou par utilisation du sel Nylon (b) ...	5
Figure 3: Cristallisation par repliement des chaînes et représentation d'une maille unitaire	7
Figure 4: Représentation de la maille triclinique α du polyamide 66 selon Bunn et Garner.....	8
Figure 5: Organisation en feuillets des formes cristallines α et β	8
Figure 6: Modèle de Fisher de la macromolécule, structure lamellaire des polymères semi-cristallins	10
Figure 7: Organisation d'un sphérolite à partir de lamelles cristallines.....	11
Figure 8: Schéma de croissance d'un sphérolite à deux lobes à partir d'un axialite.....	11
Figure 9: Observation d'un film polyamide 66 à l'échelle microscopique	11
Figure 10: Second exemple de cristallisation en sphérolite d'un film polyamide 66.....	11
Figure 11: Relaxations moléculaires d'un film polyamide 66 sec en fonction de sa température.....	12
Figure 12: Illustration de la transition vitreuse: évolution du module en fonction de la température ...	13
Figure 13: Illustration schématique des relaxations α , β et γ des chaînes polyamide 66	13
Figure 14: Mécanismes de fixation des molécules d'eau dans une matrice polyamide d'après le modèle de Puffr et Sebenda.....	14
Figure 15: Influence du milieu dans lequel est placé le matériau sur la cinétique d'absorption en eau	15
Figure 16: Influence de la teneur en eau sur les températures des relaxations moléculaires	15
Figure 17: Influence de l'humidité relative sur le comportement en traction du polyamide 66	16
Figure 18: Organisation schématique des régions amorphes inter-lamellaires	16
Figure 19: Dispositif de moulage par injection	18
Figure 20: Schématisation du champ de vitesses lors de la phase de remplissage du moule	19
Figure 21: Suivi des pressions durant un cycle d'injection thermoplastique	20
Figure 22: Morphologie cristallines en fonction de l'intensité de l'écoulement	21
Figure 23: Modèle de la morphologie en Shish-kebab selon Keller	22
Figure 24: Transcristallinité en bordure supérieure et inférieure d'un film polyamide 66	23
Figure 25: Exemple de croissance parabolique de sphérolites soumis à un gradient thermique.....	24
Figure 26: Diagramme PVT d'un refroidissement standard du polyamide 66.....	25
Figure 27: Observation en lumière polarisée de la surface d'un échantillon polyamide 66	27
Figure 28: Visualisation d'une cristallisation sous contrainte d'écoulement en lumière polarisée d'un polyamide 66 injecté	28
Figure 29: Evolution du taux de cristallinité dans l'épaisseur d'une plaque polyamide	29
Figure 30: Evolution de la proportion de phase α dans l'épaisseur d'une plaque polyamide 66	29
Figure 31: Influence du taux de cristallinité sur le module élastique d'un polyamide 66.....	31
Figure 32: Influence du taux de cristallinité sur le seuil de plasticité d'un polyamide 66	31
Figure 33: Influence de la présence de sphérolites de taille observable sur la résistance au seuil.....	32
Figure 34: Influence de la taille des sphérolite sur le seuil de plasticité pour des films compressés et injectés.....	32
Figure 35: Tracé de courbes contrainte-allongement caractéristiques des formes cristallines du polyamide 6	32
Figure 36: Evolution du module d'élasticité dynamique en fonction de la température	34
Figure 37: Evolution de la contrainte au seuil en fonction de la température	34
Figure 38: Double dépendance du module d'élasticité à la fréquence et à la température	35
Figure 39: Plaque injectée de l'étude	36
Figure 40: Schéma d'un microscope optique polarisant	44
Figure 41: Polarisation et réfraction de la lumière	44
Figure 42: Schéma de découpe et sites de prélèvement des échantillons.....	45
Figure 43: Schéma du dispositif expérimental de dilatométrie libre	47

Figure 44: Influence des distorsions optiques sur les mesures de déformation.....	47
Figure 45: Fonctionnement d'un DSC à compensation de puissance	49
Figure 46: Diffraction des rayons-X des plans cristallins.....	52
Figure 47: Cônes de diffraction obtenus en chambre plane debye-Scherrer	53
Figure 48: Indexation des pics de diffraction et plans associés.....	53
Figure 49: Debye-Scherrer en chambre plane sur échantillons polyamide 66	53
Figure 50: WAXS post-mortem sur échantillon déformés par traction uni-axiale.....	57
Figure 51: Fonctionnement de la technique de corrélation d'image	59
Figure 52: Mouchetis aléatoire par peinture aérosol	61
Figure 53: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image.....	64
Figure 54: Emplacement des marqueurs vidéotraction® suite à une déformation uni-axiale de 0.3	65
Figure 55: Tracé des courbes contraintes-déformation à partir des déformations mesurées par Vidéotraction® et Vic2D®.	65
Figure 56: Montage d'essais mécaniques en traction uni-axiale.....	66
Figure 57: Géométrie des éprouvettes de traction	66
Figure 58: Plan d'usinage	68
Figure 59: Reprise en eau des échantillons étuvés	69
Figure 60: Evaporation de l'eau contenue dans des échantillons saturés puis conditionnés à l'air libre	70
Figure 61: Photographie sous lumière polarisée de la surface d'une plaque injectée polyamide 66	76
Figure 62: Photographie sous lumière polarisée du cœur d'une plaque injectée polyamide 66	77
Figure 63: Photographie du cœur d'une plaque injectée polyamide 66.....	77
Figure 64: Diamètres moyen des sphérolites mesurés au cœur de la plaque injectée	78
Figure 65: Photographie sous lumière polarisée de la surface d'une plaque injectée polyamide 66	79
Figure 66: Evolution de l'épaisseur de peau dans la direction de l'écoulement.....	79
Figure 67: Dilatation thermique du matériau prélevé en surface et au cœur de la plaque injectée	80
Figure 68: Dilatation thermique du matériau	81
Figure 69: Thermogrammes DSC : échantillons de surface zones 1 à 4.....	82
Figure 70: Thermogrammes DSC: échantillons de cœur zones 1 à 4.....	82
Figure 71: Thermogrammes DSC d'un échantillon de surface et de cœur superposés.....	83
Figure 72: Evolution des taux de cristallinité apparents mesurés	84
Figure 73: Distribution des tailles de lamelles cristallines	85
Figure 74: Diffractogrammes θ/θ superposés des régions de surface et de cœur.....	86
Figure 75: Diffractogramme θ/θ d'un échantillon polyamide 66 injecté.....	87
Figure 76: Diffractogrammes obtenus par méthode Debye-Scherrer en surface et au cœur.....	88
Figure 77: Organisation lamellaire envisagée d'après nos résultats.....	91
Figure 78: Transition de Brill observée par WAXS sur un échantillon polyamide 66.....	92
Figure 79: Thermogrammes DSC d'un échantillon recuit à 240°C (30 min) superposé à celui d'un échantillon non recuit	93
Figure 80: Dilatométrie sur un échantillon chauffé à 2°C/minute puis maintenu à 240°C pendant 30 minutes	93
Figure 81: Suivi du module élastique (1Hz) et de l'écartement entre les mors d'un échantillon chauffé à 2°C/minute puis maintenu à 240°C durant 30 minutes	94
Figure 82: Synthèse des évolutions microstructurales dans l'épaisseur	98
Figure 83: Synthèse des évolutions microstructurales dans la direction d'injection.....	99
Figure 84: Détermination du domaine d'élasticité d'un échantillon polyamide 66.....	100
Figure 85: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque.....	101
Figure 86: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en zone 1 (proche du seuil), en zone 4 (éloigné du seuil), en surface	102
Figure 87: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en zone 1 (proche du seuil), en zone 4 (éloigné du seuil), au cœur	103

Figure 88: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons orientés dans la direction de l'écoulement (longi.) et transversale (trans.), en surface de plaque, à proximité du seuil d'injection.....	104
Figure 89: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons orientés dans la direction de l'écoulement (longi.) et transversale (trans.), en cœur de plaque, à proximité du seuil d'injection	104
Figure 90: Evolutions des modules de conservation et de perte et de tangent delta en fonction de la température aux trois fréquences de sollicitation cyclique (0,1Hz, 1Hz, 10Hz). Echantillon prélevé en cœur de plaque à proximité du seuil d'injection	105
Figure 91 : Evolution des modules de conservation et de perte d'échantillons prélevés en cœur de plaque en zone 1 (proche du seuil d'injection), aux différents taux d'humidité	107
Figure 92: Courbes maîtresses construites à la température de référence $T_{ref} = 25^{\circ}C$	109
Figure 93: Situation sur la courbe maîtresse des essais aux conditions ambiantes	110
Figure 94: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image.....	111
Figure 95: Mesure de la température surfacique d'une éprouvette en cours de charge.....	111
Figure 96: Charge décharge sur éprouvettes d'épaisseur totale	112
Figure 97: Evolution dans la direction d'injection de l'indice de rigidité et de la contrainte vraie	112
Figure 98: Evolution de la déformation transverse vraie en fonction de la déformation longitudinale vraie.....	113
Figure 99: Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale vraie ...	113
Figure 100: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, de 5% à 80% d'allongement.....	114
Figure 101: Charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale.....	115
Figure 102: Déformations volumiques durant des charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale.....	115
Figure 103: Situation sur les courbes maitresses des essais à $23^{\circ}C$ et vitesse de déf. $4.10^{-3} s^{-1}$ sur éprouvettes sèches (0%) et saturées (7%)	116
Figure 104: Influence de la teneur en eau sur le champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, en condition sèche et humide	117
Figure 105: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charge/décharge, sur éprouvettes d'épaisseur totale.....	117
Figure 106: Influence de la teneur en eau sur le champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image en condition sèche et humide	118
Figure 107: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale.....	119
Figure 108: Influence de la teneur en eau sur les déformations volumiques durant des charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale	119
Figure 109 : Charge décharge sur éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale	120
Figure 110: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charge décharge sur éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale	121
Figure 111: Champs de déformation longitudinal en condition sèche, pour des échantillons de cœur et de surface.....	121
Figure 112: Charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale, de cœur, de surface.....	122
Figure 113: Déformations volumiques durant essai d'éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale	122
Figure 114: Dilatation thermique dans les directions de l'écoulement et transverse du matériau prélevé en surface et en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection.....	130
Figure 115: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacune des conditions d'injection	131
Figure 116: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacune des conditions d'injection	131

Figure 117: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection	132
Figure 118: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection	133
Figure 119: Dilatation thermique en direction longitudinale du matériau prélevé en surface et en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements appliqués à la condition ILCF	134
Figure 120: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacun des post-traitements.....	135
Figure 121: Thermogrammes DSC des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection pour chacun des post-traitements.....	135
Figure 122: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements	138
Figure 123: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements	138
Figure 124: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface pour chacune des conditions d'injection.....	141
Figure 125: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface pour chacune des conditions d'injection.....	141
Figure 126: Charge décharge sur éprouvettes prélevées sur l'épaisseur totale de plaque en zone éloignée du seuil d'injection.....	142
Figure 127: Charge décharge sur éprouvettes prélevées sur l'épaisseur totale de plaque en zone proche du seuil d'injection	143
Figure 128: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface en zone éloignée du seuil d'injection pour chacun des post-traitements	144
Figure 129: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface en zone éloignée du seuil d'injection pour chacun des post-traitements	144
Figure 130: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, en fonction du post-traitement	147
Figure 131: Charge décharge sur éprouvettes prélevées en surface de plaque.....	148
Figure 132: Charge décharge sur éprouvettes prélevées en surface de plaque.....	148
Figure 133: Positionnement des caractérisations aux rayons-X post-mortem sur une courbe contrainte vraie/déformation vraie	150
Figure 134: Evolution du diffractogramme aux rayons X en fonction du taux d'allongement.....	151
Figure 135: Evolution du diffractogramme aux rayons X en fonction du taux d'allongement.....	151
Figure 136: Evolution de la surface du halo amorphe en fonction du taux d'allongement	152
Figure 137: Evolution du diffractogramme d'un échantillon prélevé en surface, sur un balayage azimutal de 90°	152
Figure 138: Evolution des intensités sous balayage azimutal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 3%	153
Figure 139: Evolution des intensités sous balayage azimutal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 15%	153
Figure 140: Evolution des intensités sous balayage azimutal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 60%	153
Figure 141: Orientation des cristallites sous charge.....	154
Figure 142: Evolution de l'intensité du pic correspondant au plan (100) en fonction du taux d'allongement, pour des échantillons de surface	155
Figure 143: Evolution de l'intensité du pic correspondant au plan (100) en fonction du taux d'allongement, pour des échantillons de surface	155

Liste des tableaux

Tableau 1: Inventaire des différentes formes cristallines du polyamide 66 et leurs paramètres de maille correspondant	9
Tableau 2 : Nomenclature des matériaux de l'étude	37
Tableau 3: Valeurs remarquables de la fonction d'orientation et orientations cristallographiques associées	55
Tableau 4: Données quantitatives de l'étude DSC (deux essais par conditions)	84
Tableau 5: Principaux plans cristallins contribuant à la diffraction en rayons X aux grands angles	87
Tableau 6 : Taux de cristallinité calculés par la méthode d'Hermans et Weidinger pour les régions de cœur et de surface.....	88
Tableau 7: Largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (100) et tailles apparentes des cristallites	89
Tableau 8: Longue période mesurée par SAXS, en surface et au cœur d'une plaque injectée	89
Tableau 9: Indices de perfection cristalline et proportion en phase $\alpha 1$ selon Haberkon, en surface et au cœur d'une plaque injectée	90
Tableau 10: Paramètres de position et de forme des halos amorphes diffractés selon deux directions azimutale	90
Tableau 11: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque	102
Tableau 12: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque en zones 1 et 4	103
Tableau 13: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons orientés dans les deux directions principales de la plaque injectée, prélevés en surface et en cœur de plaque en zone proche du seuil d'injection	104
Tableau 14: Valeurs de la température de transition alpha mesurées pour chacun des sites de prélèvement en fonction de la fréquence de sollicitation	106
Tableau 15: Comparaison des amortissements maximaux pour chacun des sites de prélèvement	106
Tableau 16: Mesures de la température de relaxation α des différentes conditions pour chacun des taux d'humidité	107
Tableau 17: Comparaison des amortissements maximaux pour toutes les conditions en fonction des conditions d'humidité	108
Tableau 18: Paramètres C1 et C2 utilisés pour construire les courbes maîtresses par WLF.....	109
Tableau 19: Indices de perfection cristalline et proportion en phase $\alpha 1$ d'échantillons de surface pour chacune des conditions d'injection	133
Tableau 20: Longue période mesurée par SAXS en surface et au cœur pour chacune des conditions d'injection	133
Tableau 21: Comparaison quantitative des résultats DSC des différents post-traitements	136
Tableau 22: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) et tailles apparentes des cristallites mesurées pour les échantillons de surface et de cœur, pour chacun des post-traitements.....	138
Tableau 23: Indices de perfection cristalline et proportion en phase $\alpha 1$ mesurées pour les échantillons de surface et de cœur, pour chacun des post-traitements	139
Tableau 24: Longue période mesurée par SAXS en surface et au cœur pour chacun des post-traitements	139
Tableau 25: Comparaison des amortissements maximaux pour chacune des conditions d'injection. Echantillons longitudinaux prélevés à proximité du seuil d'injection.....	142
Tableau 26: Evolution des modules de conservation de part et d'autre de la transition vitreuse pour chacun des post-traitements, en zone éloignée du seuil d'injection	145
Tableau 27: Valeurs de la température de transition α pour chacun des post-traitements, en surface et à cœur, en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacune des teneurs en eau	146

Tableau 28: Comparaison des amortissements maximaux pour tous les post-traitements en fonction des conditions d'humidité.....	146
Tableau 29: Synthèse du comportement mécanique en traction d'échantillons prélevés au cœur et en surface, aux grandes déformations, pour chacun des post-traitements.....	149
Tableau 30: Calcul des fonctions d'orientation de Hermans en fonction du taux de déformation	154

Introduction

Depuis les débuts du développement industriel des polymères de synthèse au cours de la première partie du XX^{ème} siècle, ces derniers connaissent des applications de plus en plus sophistiquées. Leurs caractéristiques mécaniques, leur coût et leur masse modérés en font désormais des candidats pertinents à la fonction de matériau de structure à condition d'être renforcés. Afin d'optimiser le dimensionnement de ces pièces via le développement de modèles de comportement prédictifs, une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de ces matériaux en relation avec la microstructure induite par le procédé de mise en œuvre est nécessaire.

Tel est le but recherché par le projet DURAFIP, coordonné par Solvay, à propos de matériaux polyamides 66 renforcés de fibres de verre, destinés entre autres à se substituer aux aciers ou alliages d'aluminium qui composent certaines pièces automobiles et permettre ainsi un allègement conséquent.

L'étude présentée ici ne s'intéresse qu'à la matrice polyamide 66 vierge. Son objectif premier est de mettre en évidence les liens qui existent entre la microstructure du matériau et son comportement mécanique. Pour cela l'étude se base sur la constitution d'une base de données expérimentale faisant intervenir des techniques de caractérisation complémentaires, et ce à différentes échelles d'analyse.

Les matériaux de l'étude, des plaques de polyamide 66 moulées par injection fournies par Solvay, possèdent des caractéristiques microstructurales qui sont induites par leurs conditions de mise en œuvre. En effet, le procédé de fabrication des plaques est susceptible de générer des conditions de pression, de température et des contraintes mécaniques qui sont variables d'un point à un autre et qui influencent la cristallisation du polymère durant son refroidissement. Le matériau ainsi généré possède une architecture complexe et non homogène. Un des principaux axes du travail est par conséquent de réaliser une cartographie de la microstructure d'une plaque et d'identifier les évolutions spatiales d'un certain nombre de paramètres qui apparaissent comme pertinents. Des essais mécaniques menés en parallèle en différents points de la plaque doivent ensuite permettre de mettre en évidence, si elles existent, des évolutions sur le comportement et de les confronter à la cartographie mise en place. Telle est la démarche scientifique de cette étude, qui n'oublie pas de tenir compte de la forte sensibilité du polyamide à l'humidité. En effet, l'influence de la teneur en eau du matériau polyamide sur son comportement mécanique est si forte qu'elle oblige à un contrôle rigoureux de l'hygrométrie des échantillons testés. Plus encore, cet aspect constitue un point central de l'étude dans la mesure où il conditionne la façon dont la microstructure intervient dans la déformation du polymère. Des essais à différentes conditions d'humidité sont donc nécessaires pour obtenir une étude plus complète et pertinente. Dans le but d'étoffer l'analyse, cette démarche sera appliquée à des matériaux aux conditions de mise en œuvre variables, en jouant sur des paramètres tels que la pression de maintien, la vitesse d'injection ou encore

la masse moléculaire. Enfin, une attention particulière sera portée à la façon dont le matériau se déforme au cours d'une traction uni-axiale, ceci dans le but de mieux comprendre le rôle que joue la microstructure dans les processus de déformation.

Pour répondre à ces questions, le manuscrit se compose d'un premier chapitre dans lequel se trouve une description de la structure du polyamide 66 à différentes échelles ainsi que du procédé d'injection moulage et son influence sur la microstructure. Quelques éléments bibliographiques sont ensuite apportés à propos de l'impact que peut avoir la microstructure du matériau sur son comportement mécanique. Enfin cette partie préliminaire se porte sur le choix des matériaux d'étude, leur nomenclature et leurs propriétés générales.

Le second chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées, ainsi que la méthodologie mise en place pour les caractérisations qui jalonnent ce travail.

Le troisième chapitre concerne les principaux résultats. Est exposée dans un premier temps la cartographie de la microstructure d'une seule plaque injectée puis dans un second temps l'analyse des essais mécaniques. La démarche prévoit de caractériser le comportement du matériau dans sa globalité : c'est-à-dire de part et d'autre de sa transition vitreuse ainsi qu'à plusieurs niveaux de déformations ce qui permet d'accéder aussi bien à la viscoélasticité linéaire qu'à la non réversibilité des mécanismes de déformation. La prise en compte des conditions d'humidité et leur impact sont intégrés dans toutes les réflexions.

Le quatrième chapitre propose une extension de l'étude à des conditions de mise en œuvre différentes. Un regard est porté sur l'influence de paramètres tels que la masse molaire et les conditions d'injection sur les propriétés du matériau étudiées. Une analyse post-mortem en diffraction aux rayons X grands angles d'échantillons étirés vient apporter un regard complémentaire sur la déformation du matériau.

Une synthèse générale vient clore cet exposé. Le rappel de l'ensemble des résultats principaux permet d'ouvrir une discussion sur l'influence que peut posséder la microstructure sur le comportement mécanique d'une matrice polyamide 66. Les réflexions amènent à envisager certaines perspectives qui sont débattues pour finir.

Chapitre 1

Structure et propriétés du polyamide 66 injecté

Complexe, la structure semi-cristalline du polyamide 66 peut être décrite à plusieurs échelles. De surcroît, la mise en forme du matériau conditionne de nombreux aspects de cette architecture et, de ce fait, ses propriétés physiques et mécaniques. En particulier, le procédé de moulage par injection, dont il est question dans cette étude, est connu pour générer des morphologies toujours variables dans l'épaisseur des pièces et parfois le long du chemin d'écoulement. En outre, les paramètres de l'injection elle-même sont susceptibles d'influencer la structure finale du matériau.

Au cours de ce premier chapitre, nous avons choisi de présenter quelques données bibliographiques sur la structure de ce polymère semi-cristallin et de ses propriétés spécifiques. Le procédé d'injection et son influence sur la microstructure du matériau fait l'objet de la seconde partie. Dans la dernière partie, le propos se positionne sur le choix des matériaux d'étude, leurs conditions de mise en œuvre et leurs propriétés générales.

1.1 Découverte et synthèse industrielle du polymère

Le développement du tout premier polymère synthétique de haute performance, le polyamide 66, a débuté au début des années 30 au sein des laboratoires de la société américaine Du Pont de Nemours. A cette époque les dérivés cellulosiques, la Bakélite ou les caoutchoucs synthétiques constituent les seules apparitions de polymères artificiels dans la vie courante. Du Pont de Nemours, qui souhaite se diversifier et rechercher une alternative à la fibre Rayonne (dérivée de l'acétate de cellulose pressenti pour disparaître en raison de ses mauvaises propriétés à basse température) confie alors la direction d'un programme de recherche axé sur la synthèse de polymères à longues chaînes au chimiste Wallace Carothers. Ce dernier, accompagné de son équipe, parvient à synthétiser pour la première fois en 1935 le polyamide 66 par polycondensation de l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine. En s'inspirant du procédé de fabrication de la Rayonne, le filage à l'état fondu et sous haute pression du polymère est finalement maîtrisé dès 1937 pour permettre la fabrication un fil continu.

Commercialisé en 1938 sous l'appellation Nylon (la brosse à dents, puis les bas figurent parmi les premières applications destinées au grand public), le polymère est ensuite exploité par les Alliés pour les besoins de la Guerre (toiles de parachutes, tentes, gilets militaires...). Dans le même temps le polyamide 6 est développé en Allemagne par Paul Schlack, puis le polyamide 11 fait son apparition en France, si bien que les polyamides dans leur ensemble sont rapidement diffusés à grande échelle, d'autant plus que dès 1941, ils sont également distribués sous forme de granulés et de poudres destinés à l'injection de pièces moulées.

Les matériaux à base de polyamide constituent souvent des produits à haute valeur ajoutée, suscitant l'intérêt pour leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à l'abrasion, dureté), leur bonne stabilité dimensionnelle et leur tenue en température. Ces propriétés destinent tout particulièrement ce polymère aux secteurs de haute technicité : automobile, textiles techniques, composants électronique, médical, sport et loisirs, bien qu'aujourd'hui, la majorité des applications concerne le textile, qu'il soit technique ou non.

En 2013, les polyamides demeurent parmi les polymères les plus utilisés mais représentent pourtant un peu moins de 1% de la demande totale en Europe (loin derrière le polypropylène, le polyéthylène et le PVC) [1]. Environ 35% du volume total de polyamide produit est du polyamide 66, et 15% concerne les secteurs de technicité [2]. Lorsqu'il est injecté, ce thermoplastique « technique » est régulièrement choisi pour se substituer à certains alliages métalliques (aciers, aluminiums). En effet sa masse volumique, d'environ 1.13 g/cm^3 , est plus de deux fois moindre de celle de l'aluminium (2.7 g/cm^3) et sept fois moindre de celle de l'acier (7.85 g/cm^3). La substitution permet ainsi de réaliser des allègements conséquents tout en facilitant, par le procédé d'injection, la mise en œuvre des pièces les plus complexes.

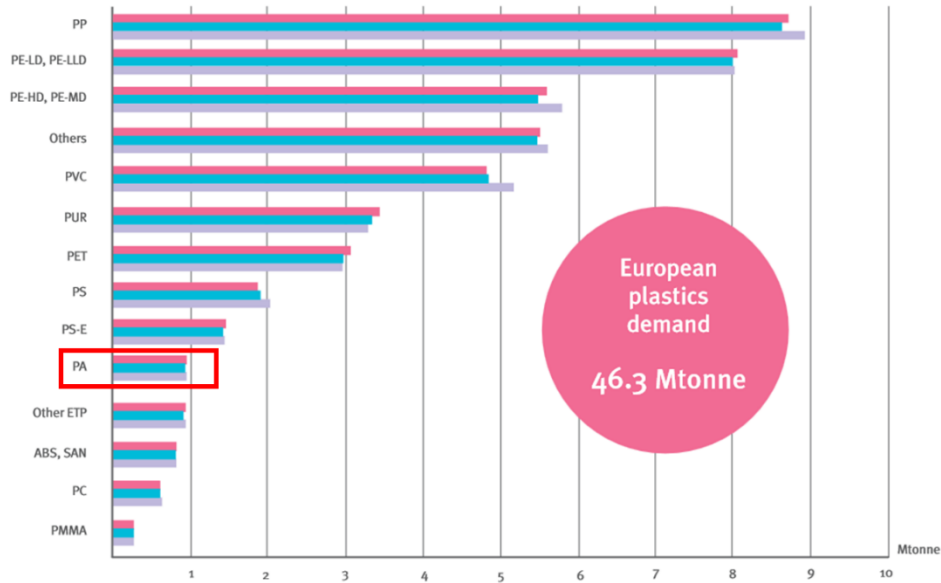


Figure 1: Répartition de la demande européenne de polymères en 2013 [1]

Le procédé industriel, mis en place par la société Du Pont de Nemours, choisit d'utiliser une étape intermédiaire en synthétisant le sel Nylon qui est un complexe ionique d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (**Figure 2**). La synthèse par le sel Nylon permet de maintenir les fonctions diamines et diacides dans les mêmes proportions et d'atteindre grâce à cela d'excellents rendements réactionnels (proches de 100%), ainsi que de plus grandes masses moléculaires pour le polymère produit.

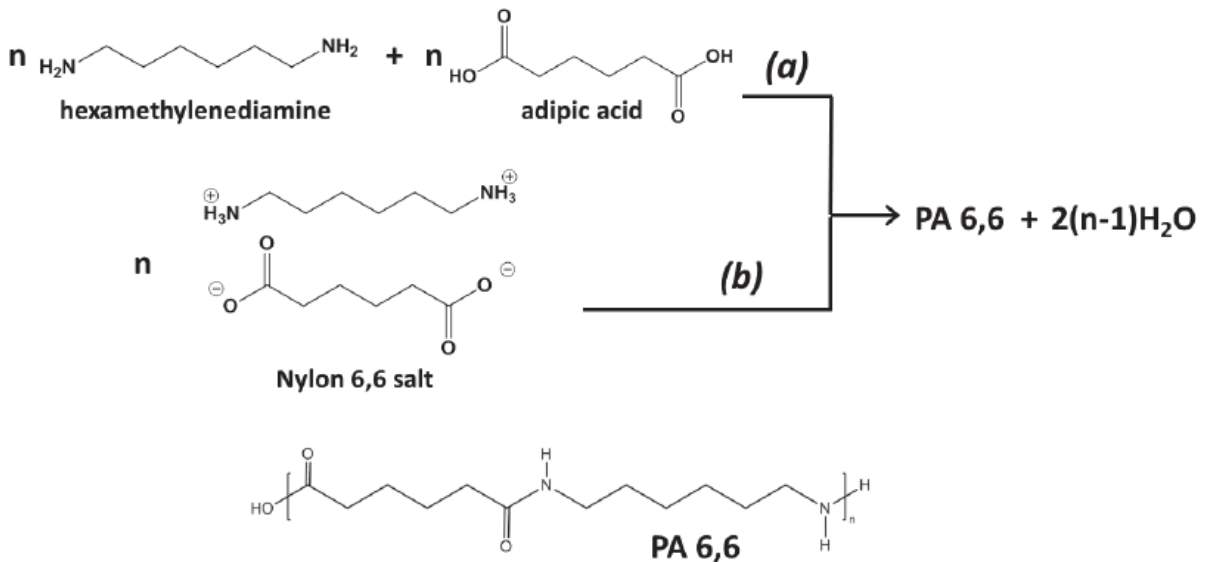


Figure 2: Polycondensation du polyamide 66 par voie directe (a) ou par utilisation du sel Nylon (b) [3]

Une description détaillée du procédé a été faite par J.M. Michel dans sa « contribution à l'histoire industrielle des polymères en France » [4]. Le diacide et la diamine sont des réactifs intermédiaires, synthétisés à partir de composés organiques d'origine pétrolière (cyclohexane, butadiène) et de gaz naturel par des réactions d'oxydation successives et d'hydrogénation sous pression. Durant la réaction

principale le sel nylon placé en solution est progressivement transformé en polyamide par polycondensation. L'eau de la solution ainsi que celle qui est produite par la réaction est éliminée au fur et à mesure pour favoriser cette dernière. C'est durant cette étape que sont généralement ajoutés les différents additifs tels les plastifiants ou les agents matifiant (comme le dioxyde de titane).

Une autre voie de synthèse utilise un dichlorure d'acyle à la place du diacide. Le mécanisme réactionnel est similaire mais nécessite une catalyse acide et produit de l'acide chlorhydrique gazeux en plus de l'eau [5]. Diverses catalyses sont possibles bien que peu utilisées (halogénures métalliques, oxydes ou carbonates) ; l'ensemble des voies opératoires existantes ont été consignées par Melvin Kohan en 1973 [6].

1.2 Description microstructurale du polyamide 66

Le polyamide 66 possède une microstructure semi-cristalline au sein de laquelle coexistent deux formes d'organisation de la matière :

-Un état plus ou moins désordonné, amorphe, pour lequel les chaînes ou portions de chaînes sont de plus enchevêtrées. Il existe sans doute dans le matériau une multitude d'états amorphes correspondant à des degrés de désordre différents. Nous y reviendrons plus loin.

-Un état ordonné et cristallin. Au cours de leur formation, les cristaux s'organisent en cristallites de faibles dimensions qui coexistent avec la phase amorphe.

La microstructure du polymère s'organise selon des systèmes qui peuvent être décrits à plusieurs échelles.

1.2.1 Différentes échelles d'organisation

1.2.1.1 A l'échelle de l'angström : le système cristallin

La configuration régulière du polyamide 66, le faible encombrement stérique associé aux substituants latéraux rendent possible une conformation étirée en zig-zag planaire [7]. L'existence de groupes amine NH et carboxyle CO permettent à deux chaînes adjacentes de développer des liaisons hydrogènes fortes qui confèrent au matériau une grande cohésion.

Lors de la cristallisation les chaînes adoptent donc localement une conformation planaire et s'organisent parallèlement les unes aux autres pour optimiser leurs interactions (**Figure 3**) [8,9].

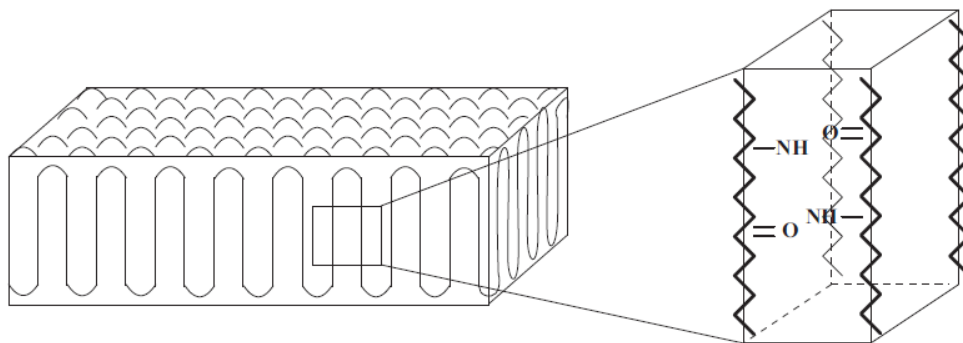


Figure 3: Cristallisation par repliement des chaînes et représentation d'une maille unitaire [8]

Les travaux de Bunn et Garner dans les années 40 fournissent une étude incontournable sur les systèmes cristallins du polyamide 66 [10]. Leur lecture nous apprend que le polymère cristallise majoritairement sous la forme d'un système triclinique nommé α . Cette phase cristalline est la plus stable et correspond à une organisation interchaîne qui optimise le nombre de ponts hydrogènes. L'ensemble des chaînes disposées en zigzag planaire s'apparente alors à une structure en feuillets séparés par une distance constante, toujours selon la même direction. Au sein de cette organisation, la maille généralement

proposée est telle qu'un des axes cristallographiques est confondu avec l'axe de la chaîne carbonée (noté « c » par convention), tandis que le plan contenant l'axe des liaisons hydrogènes contient l'axe cristallographique « a » (**Figure 4**).

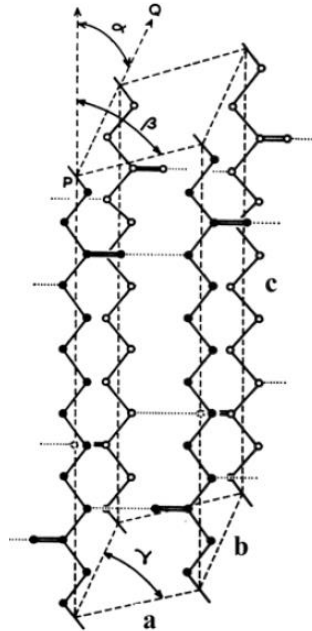


Figure 4: Représentation schématique de la maille triclinique α du polyamide 66 selon Bunn et Garner. Les liaisons hydrogènes mises en jeu sont représentées par les pointillés [11]

Les travaux de ces chercheurs ont également permis de découvrir l'existence d'autres organisations moins stables et moins répandues, parmi lesquelles la phase β monoclinique, d'organisation « antiparallèle ». Cette dernière se différencie de la maille α de par l'alternance des feuillets qui s'effectue selon un sens opposé d'un plan à l'autre (**Figure 5**).

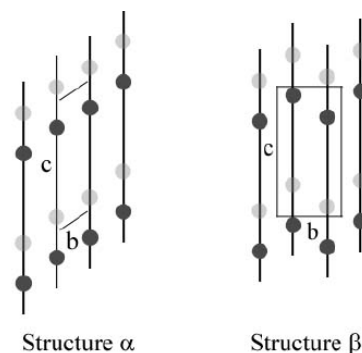


Figure 5: Organisation en feuillets des formes cristallines α et β . Les atomes d'un même niveau de gris se trouvent sur le même plan [12]

Haberkon et al. qui ont étudié la forme α en détail [13], ont été amenés à distinguer deux types de phases α tricliniques qu'ils nomment $\alpha 1$ et $\alpha 2$. La première serait la plus stable et la plus ordonnée et serait très proche de la maille définie par Bunn et Garner trente années plus tôt. Ce cristal apparaîtrait lors d'une cristallisation isotherme au-dessus de 220°C, par recuit au-dessus de 175°C à la suite d'une trempe ou

même lors d'un traitement sous air-chaud à 180°C. La forme $\alpha 2$ moins ordonnée, apparaîtrait quant à elle lors de cristallisations plus rapides, à des températures inférieures à 100°C [13].

Toutes les conditions de cristallisations différentes de ces cas limites aboutissent à un matériau présentant une certaine proportion de phase $\alpha 1$ et $\alpha 2$, ce qui amènera ces auteurs ainsi que les autres scientifiques par la suite à définir un critère de perfection cristalline basée sur la proportion de phase $\alpha 1$ ou $\alpha 2$.

Une forme pseudo-hexagonale notée γ a été également suggérée. Il s'agit d'une forme cristalline métastable résultant d'une transformation progressive de la maille initiale lorsque le polymère est chauffé depuis la température ambiante. Cette transformation résulterait d'une modification de la conformation des chaînes induite par une torsion des groupements méthylènes. Brill et Al. ont observé par la diffraction aux rayons-X cette transition du même nom, qui est complète lorsque la température atteint 170°C [14,15].

Le tableau suivant (**Tableau 1**) répertorie les paramètres de maille correspondant aux différentes formes cristallines du polyamide 66 que l'on peut retrouver dans la littérature [12], définies par les dimensions a, b et c et par les angles α , β et γ .

Paramètre de maille	Forme α	Formes $\alpha 1$ et $\alpha 2$		Forme β	Forme γ
a	4,9 Å	4,97 Å	4,95 Å	4,9 Å	5,0 Å
b	5,4 Å	5,47 Å	5,45 Å	8,0 Å	5,9 Å
c	17,2 Å	17,29 Å	17,12 Å	17,2 Å	16,2 Å
α	48,5°	48,35°	51,80°	90,0°	57,0°
β	77,0°	76,60°	79,90°	77,0°	90,0°
γ	63,5°	62,50°	63,30°	67,0°	60,0°

Tableau 1: Inventaire des différentes formes cristallines du polyamide 66 et leurs paramètres de maille correspondant [12]

La nature et la proportion des différentes formes cristallines, plus ou moins compactes et régulières, influe directement sur le taux de cristallinité du matériau, qui peut varier de 40% à 60% pour les perfections cristallines les plus élevées [16].

1.2.1.2 A l'échelle de la centaine de nanomètres : la lamelle cristalline

A l'instar de la plupart des polymères, le polyamide 66 cristallise sous forme de lamelles, vraisemblablement via le processus de repliement de chaîne, dans une structure périodique (**Figure 6**) [17]. La périodicité de l'empilement des cristallites a été caractérisée dans les années 50 par la technique de diffusion aux rayons X aux petits angles (SAXS) [16-18]. La longue période L_p qui définit cette périodicité correspond à la somme de l'épaisseur de la lamelle et de la distance entre deux lamelles adjacentes (**Figure 6**). Pour le polyamide 66, les épaisseurs de ces lamelles sont très variables selon les

conditions de cristallisation puisqu'elles peuvent atteindre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'angström [19].

Les travaux de Fisher [17] ont montré que chacune des chaînes macromoléculaires dont la longueur dépasse les 10^3 unités monomères reste globalement inscrite dans une sphère dont le rayon peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Compte tenu de la dimension des épaisseurs de lamelles, il est donc fortement probable qu'une même chaîne puisse être constituante à la fois d'une lamelle cristalline ainsi que d'une région amorphe contigüe. Il s'agit là d'un concept évoquant l'existence de chaînes liantes inter-cristallines qui apporteraient une cohésion à l'édifice semi-cristallin. Cet aspect est à prendre en compte lors de l'analyse des mécanismes de déformations du matériau mis en jeu dans cette étude.

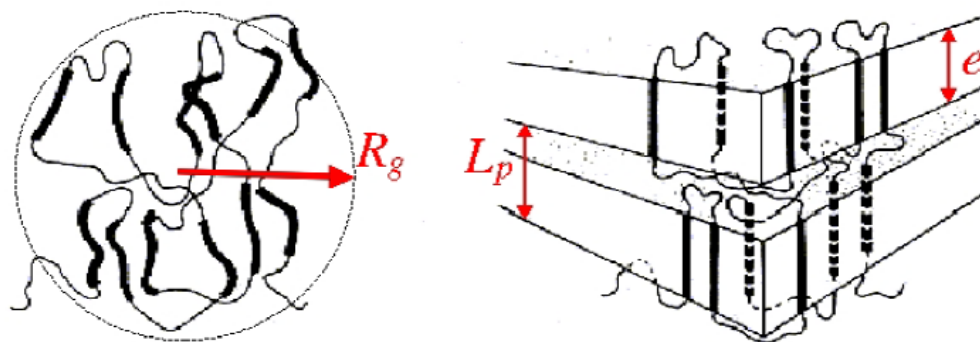


Figure 6: Modèle de Fisher de la macromolécule, structure lamellaire des polymères semi-cristallins [17]

1.2.1.3 A l'échelle du micron : la superstructure sphérolitique

Lors d'une cristallisation statique c'est-à-dire en l'absence de contraintes importantes comme c'est souvent le cas au cœur des pièces injectées, les cristallites issues d'un même germe s'organisent en superstructures plus ou moins sphériques : les sphérolites. Ces objets, dont le diamètre atteint généralement plusieurs microns, sont constitués de lamelles cristallines orientées globalement de façon radiale et séparées par l'amorphe résiduel (Figure 7).

La formation de ces structures s'effectue en deux phases. Une étape préliminaire de nucléation (ou germination) voit apparaître des germes dans le matériau fondu. Ces objets peuvent être un germe cristallin issu du polymère lui-même, ou bien un élément extérieur comme une impureté, une charge, une fibre, un agent nucléant ou encore la paroi d'un moule. Ensuite durant l'étape de croissance, les morphologies des entités cristallines évoluent: les axialites des premiers instants croissent puis se referment progressivement sur lui-même pour adopter une géométrie sphérique (Figure 8).

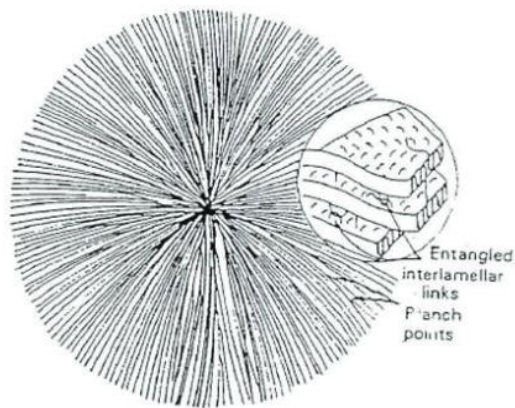


Figure 7: Organisation d'un sphérolite à partir de lamelles cristallines

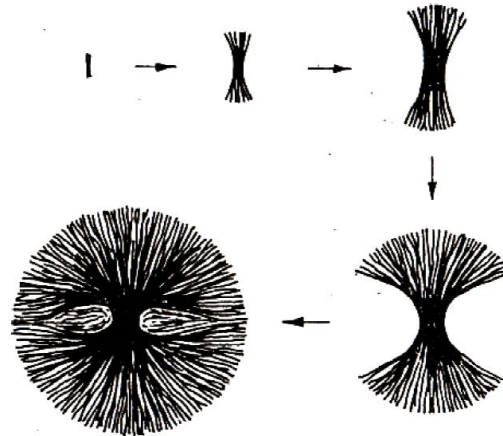


Figure 8: Schéma de croissance d'un sphérolite à deux lobes à partir d'un axialite

La croissance d'un sphérolite se poursuit jusqu'à ce que ses frontières rencontrent celles d'un autre objet (un autre sphérolite, une charge, ou la surface d'un moule). Les sphérolites deviennent donc des polyèdres plus ou moins équiaxes [20,21]. Ainsi l'ensemble de ces superstructures cristallines finit par occuper tout l'espace disponible pour former un « pavage » géométrique (Figures 9 et 10) [22-24]. Le nombre d'objets et leurs dimensions finales sont par conséquent directement reliés à la densité de germes activés durant la cristallisation.

Il est à noter que cette échelle de la microstructure est très sensible aux conditions thermomécaniques durant la cristallisation [20] (cf. 1.3).

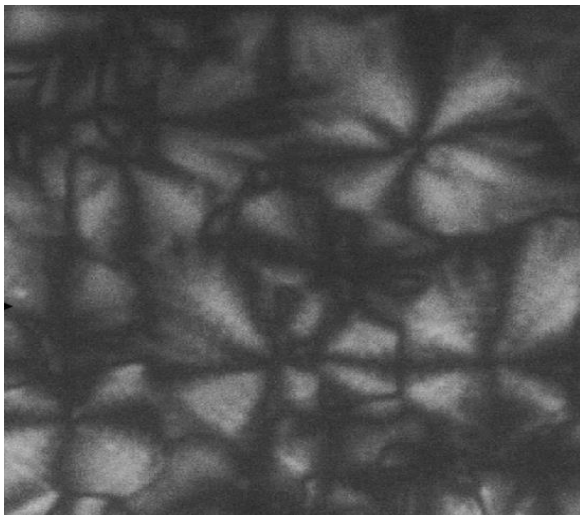


Figure 9: Observation d'un film polyamide 66 à l'échelle microscopique. Les sphérolites présentent une extinction en "croix de Malte" [23]



Figure 10: Second exemple de cristallisation en sphérolite d'un film polyamide 66 [24]

Les sphérolites possèdent des propriétés optiques particulières. Les lamelles cristallines qui les composent sont anisotropes, ce qui confère un caractère biréfringent aux sphérolites et les rend observables en lumière polarisée. Souvent, ces superstructures présentent une extinction partielle suivant

les axes de la polarisation, ce qui leur donne une apparence en « croix de Malte » (**Figures 9 et 10**) [20-25]. Le signe de biréfringence des sphérolites est conditionné par l'organisation (et l'orientation) des lamelles au sein du système. Ainsi la biréfringence des sphérolites de polyamide 66 est généralement de signe positif en raison de la présence des ponts hydrogène qui induisent un indice de réfraction relativement grand dans la direction perpendiculaire aux axes des chaînes [26]. Des chercheurs sont cependant parvenus à observer des entités de biréfringence négative, issues d'une fusion/recristallisation de sphérolites positifs en chauffant le matériau à vitesse constante entre 250°C et 265°C [27].

1.2.2 Une phase amorphe aux propriétés multiples

1.2.2.1 Mobilité des macromolécules

Entre les lamelles cristallines et peut-être aux frontières des sphérolites subsistent des portions de chaînes, des repliements ou encore des impuretés qui n'ont pas cristallisé lors du refroidissement. Dans ces régions, les macromolécules se trouvent dans un état d'enchevêtrement qui est autorisé par leur bonne flexibilité ainsi que leur encombrement stérique limité. La conformation moléculaire y est plus ou moins désordonnée, ce qui implique un compactage moindre par rapport à celui des régions cristallines. Par conséquent le volume libre, défini par l'espace inoccupé entre les macromolécules, y est plus grand ce qui facilite la mobilité des chaînes.

Cette mobilité se traduit par l'existence d'un certain nombre de modes de relaxation moléculaires, qui sont influencés par la flexibilité des chaînes, leur taille, leur nature chimique (polarisabilité des groupements) et les conditions d'humidité.

Trois relaxations ont été identifiées pour les polyamides (**Figure 11**) [28-31].

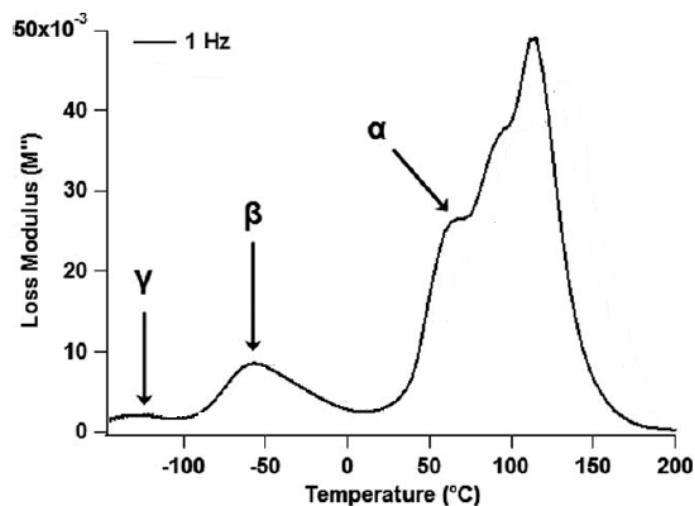


Figure 11: Relaxations moléculaires d'un film polyamide 66 sec en fonction de sa température. Le module de perte M'' est mesuré par analyse diélectrique dynamique [28]

La relaxation α est la plus fréquemment étudiée pour les polymères semi-cristallins et amorphes. Son rôle est central puisqu'elle est généralement associée à la transition vitreuse du polymère (T_{α} mesurée

en sollicitation cycliques de 1Hz est régulièrement considéré comme équivalent à la température de transition vitreuse T_g [32]). La relaxation α correspond à des mouvements coopératifs qui concernent des portions de chaînes relativement importantes (au moins quinze monomères [32]). Sur le plan physique, il en résulte une augmentation sensible de la mobilité des chaînes et un changement de comportement de la phase amorphe qui est vitreux au-dessous de sa température de transition vitreuse, caoutchoutique au-dessus (**Figure 12**). Sur son domaine vitreux, le matériau polymère est plus rigide et présente donc des modules plus élevés. Son comportement est généralement peu ductile. Lors d'une sollicitation mécanique, des fissures peuvent apparaître et la rupture, qualifiée de fragile, survient à des taux de déformation relativement faibles. A l'inverse, le comportement caoutchoutique est associé à des modules plus faibles ainsi qu'à de plus grandes déformations à rupture.

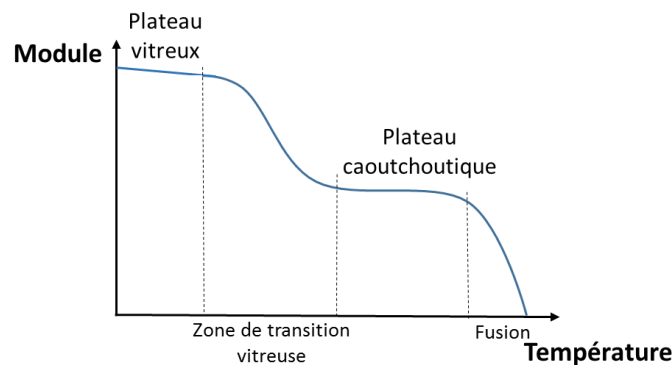


Figure 12: Illustration de la transition vitreuse: évolution du module en fonction de la température

La relaxation α du polyamide 66 est particulièrement dépendante des conditions d'humidité. De fait la température de transition vitreuse d'un matériau polyamide est même directement corrélée à sa teneur en eau [33] (voir **Figure 16**). Les mécanismes décrivant l'influence de l'eau sur les polyamides sont exposés dans la partie suivante.

Les relaxations secondaires β et γ concernent, quant à elles, des mouvements non coopératifs sur des domaines beaucoup moins étendus. Elles correspondent respectivement à la rotation des groupements polaires qui ne sont pas connectés à des liaisons hydrogènes (β) et à la vibration de courts segments polyméthylène (γ) [28,30,31] (**Figure 13**).

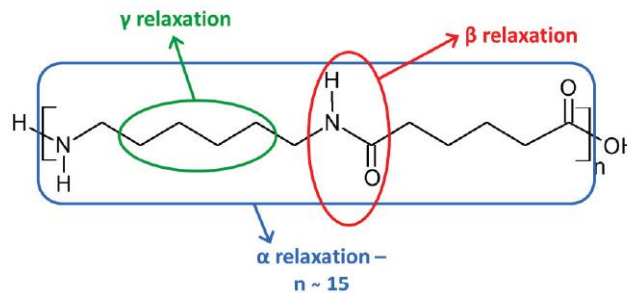


Figure 13: Illustration schématique des relaxations α , β et γ des chaînes polyamide 66 [32]

1.2.2.2 Hydrophilie et influence de l'humidité sur les propriétés du matériau

La présence dans les macromolécules polyamide 66 de groupements de polarité élevée induit une sensibilité importante du matériau à l'humidité. Les molécules d'eau diffusent préférentiellement dans les régions amorphes et viennent s'y fixer en créant des liaisons hydrogène. Selon les travaux de Puffr et Sebenda qui font référence en la matière [34] (Figure 14), le mécanisme d'absorption et de fixation de l'humidité peut être décomposé en plusieurs étapes :

(1) Au sein d'une matrice sèche, les premières molécules d'eau absorbées forment deux liaisons hydrogène avec deux groupements carbonyle C=O en exploitant le doublet libre des atomes d'oxygène. La liaison hydrogène présente initialement entre un groupement carbonyle et amide voisins n'est pas rompue, et les nouvelles liaisons créées ont une énergie identique. Les molécules d'eau concernées par cette première étape sont fortement liées et par conséquent peu mobiles.

(2) L'absorption d'eau entraîne un gonflement du matériau. Les groupements carbonyle et amide qui sont liés s'éloignent ce qui augmente le volume disponible et libère de nouveaux sites. D'autres molécules d'eau s'insèrent alors entre les groupements C=O et N-H, en se substituant aux liaisons hydrogène qui les reliaient auparavant.

(3) Lorsque la saturation des groupements polaires est atteinte, les nouvelles molécules d'eau, aidées par le gonflement du matériau, se greffent à celles qui se sont insérées durant les étapes (1) et (2) pour former des agrégats.

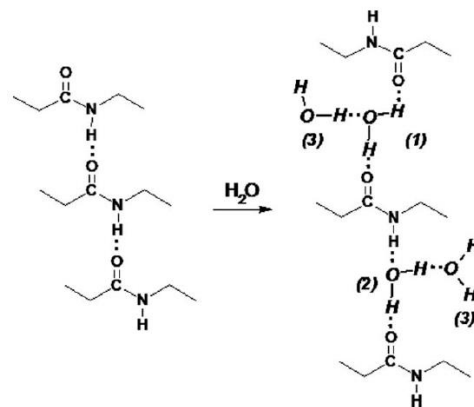


Figure 14: Mécanismes de fixation des molécules d'eau dans une matrice polyamide d'après le modèle de Puffr et Sebenda [34]

Il semble que la saturation en humidité du polymère corresponde à un gain d'environ 8% en masse (ce qui a été vérifié par notre propre expérience). Les cinétiques d'absorption sont fortement dépendantes des conditions dans lesquelles le matériau est humidifié : la température et l'humidité relative (taux d'humidité de l'environnement dans lequel est placé l'échantillon) sont les paramètres les plus influents. Chanda et al. ont testé différents procédés de saturation d'échantillons polyamide 66 [35] et ont

démonstré que le procédé de saturation le rapide consiste à immerger le matériau dans une eau bouillante durant 72 heures (**Figure 15**).

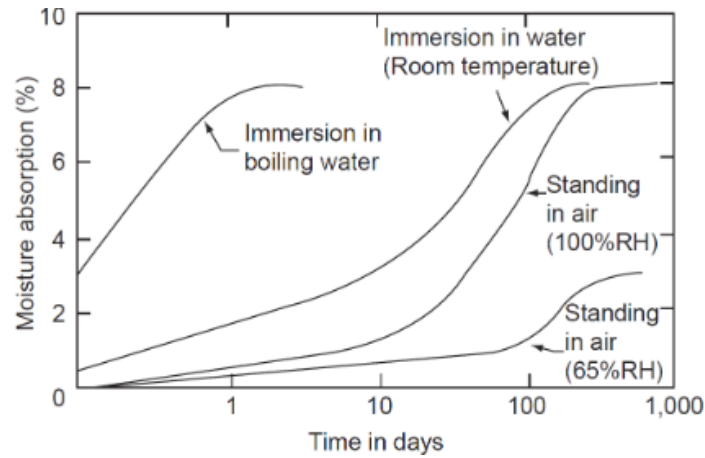


Figure 15: Influence du milieu dans lequel est placé le matériau sur la cinétique d'absorption en eau [35]

En ce qui concerne le séchage, il semblerait que les mécanismes de désorption de l'humidité dépendent de la microstructure du matériau polyamide. En particulier, il a été observé que la température de désorption augmente nettement avec le taux de cristallinité et diminue pour un matériau fortement orientée (fibre polyamide par exemple) [36]. Par ailleurs une chute drastique des cinétiques de désorption est généralement relevée lorsque le matériau se rapproche de l'état sec ce qui rend un séchage complet du polyamide quasi invisible. Les protocoles de séchage les plus couramment utilisés (étuvage sous vide à des températures proches de 100°C) se révèlent insuffisants pour libérer certaines molécules d'eau « piégées » dans la matrice.

L'influence de l'humidité sur la mobilité des macromolécules de polyamide 66 a fait l'objet de nombreuses études [28,31,33,34,37]. L'aspect le plus notable est l'abaissement significatif des températures nécessaires pour activer les relaxations moléculaires, comme le montre la **figure 16**.

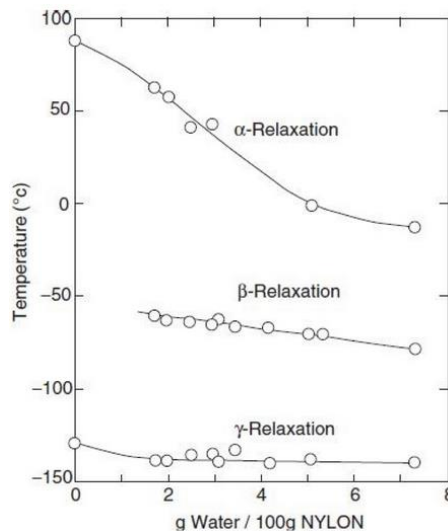


Figure 16: Influence de la teneur en eau sur les températures des relaxations moléculaires du polyamide 66 [37]

Afin d'expliquer ce phénomène, les auteurs suggèrent que l'insertion des molécules d'eau diminue la durée de vie d'une partie des ponts hydrogène liant les groupements stériques et augmente de ce fait la mobilité des macromolécules situées dans les régions amorphes. A fortiori, le gonflement de la matrice et donc l'augmentation du volume libre induite par l'humidification facilite d'autant plus la mobilité moléculaire [31].

Sur le plan du comportement mécanique, la rupture des liaisons secondaires entraîne une plastification du matériau qui se traduit par une augmentation de la ductilité. Elle se manifeste lors d'un essai mécanique par un abaissement de la contrainte au seuil apparent de plasticité, du module d'élasticité ainsi que du rapport contrainte/déformation au-delà du seuil, augmentation de l'allongement à rupture (**Figure 17**).

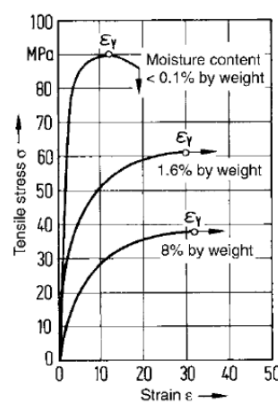


Figure 17: Influence de l'humidité relative sur le comportement en traction d'une éprouvette polyamide 66 [38]

1.2.2.3 Une phase amorphe hétérogène au sein d'un matériau non-binaire

La coexistence de régions ordonnées et désordonnées à une échelle nanométrique qui sont intimement liées permet d'imaginer l'existence d'un gradient dans la mobilité des chaînes entre la phase cristalline et la phase amorphe. On ne peut dès lors parler de système réellement binaire cristal/amorphe en ce qui concerne le polyamide 66 et il est très probable que ce gradient de conformation induise également une évolution continue des propriétés de la matière d'une phase à l'autre. Ce concept amène certains auteurs à introduire une phase intermédiaire, l'amorphe « contraint », ou « lié » qui a été mise en évidence sur le plan expérimental pour plusieurs polymères semi-cristallins [39,40] (**Figure 18**).

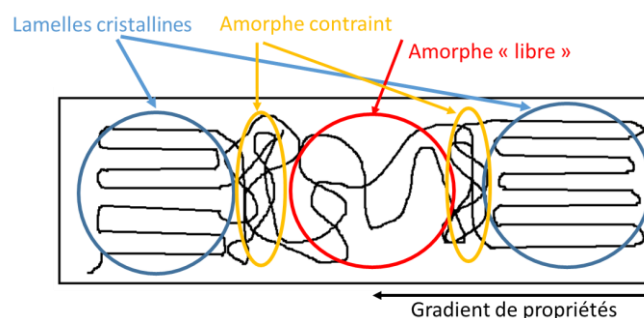


Figure 18: Organisation schématique des régions amorphes inter-lamellaires

A l'intérieur de cette organisation, l'amorphe inter-lamellaire se trouve dans un certain état de contrainte qui dépend de l'organisation spatiale des régions cristallines les plus proches. Le comportement sous sollicitations mécaniques des régions amorphes est donc probablement perturbé par leur environnement direct. Takanagi et al. [40] ont voulu vérifier cela. Ils ont observé lors d'analyses mécaniques dynamiques (DMA) un élargissement et un déplacement vers les hautes températures du pic de la relaxation α lorsque le taux de cristallinité de l'échantillon augmente. Ils attribuent ce phénomène à l'existence d'une phase amorphe « rigide » et confinée, dont la mobilité est entravée par les cristallites voisines.

La compréhension de la réponse du matériau lors de sollicitations mécaniques doit ainsi prendre en compte la complexité d'un système où plusieurs phases possédant des propriétés différentes influent les unes sur les autres.

1.3 Le procédé d'injection et son influence sur la microstructure du matériau

Le moulage par injection est un procédé de mise en œuvre des matériaux polymères couramment utilisé dans le milieu scientifique et industriel. Il s'agit d'un procédé de production de grande série qui permet l'obtention de pièces ayant des géométries complexes en seulement quelques secondes. Le polymère subit durant le processus des gradients thermiques ainsi que des contraintes d'élongation et de cisaillement très importants. Ces traitements, alliés à la transformation rapide du matériau conditionnent les propriétés finales de la pièce. Par ailleurs le procédé de moulage par injection n'est pas homogène et engendre des histoires thermomécaniques très différentes d'un point à l'autre de la pièce. Les morphologies cristallines locales, qui sont induites par les conditions de cristallisation locales, varient par conséquent de manière significative dans l'espace. Nous développons l'influence du procédé de mise en forme sur la microstructure du matériau dans ce qui suit.

1.3.1 Description du procédé de moulage par injection

1.3.1.1 Plastification et transport de matière

Le principe du procédé consiste à injecter un polymère à l'état fondu dans un moule froid, puis à l'éjecter lorsqu'il a adopté la forme du moule en se solidifiant. Le matériau est au départ à l'état solide, sous la forme de poudre ou de granulés qui sont introduits dans la machine d'injection par une trémie. En progressant le long d'une vis à l'intérieur d'un fourreau réglé en température par des colliers chauffants, le polymère passe progressivement à l'état fondu (**Figure 19**). Le changement d'état est provoqué par les apports conjugués d'énergie thermique fournie par les colliers chauffants et d'énergie mécanique due au fort cisaillement infligé à la matière dans l'espace restreint entre vis et fourreau.

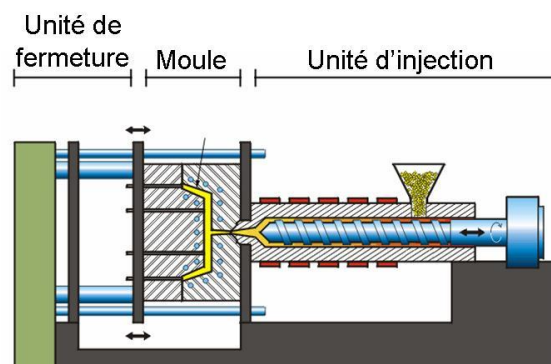


Figure 19: Dispositif de moulage par injection

1.3.1.2 Remplissage

En bout de parcours se trouve une buse d'injection via laquelle la matière fondue est injectée à débit contrôlé dans un moule. Lorsque la matière entre en contact avec les parois bien plus froides du

moule, le processus de cristallisation s’amorce en quelques fractions de seconde. Les premières quantités de matière à atteindre le moule débutent donc leur cristallisation immédiatement et forment une première couche dite de « peau » de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Le polymère de cette couche y cristallise à faible pression et taux de cisaillement, mais il est soumis à de tels gradients thermiques que la solidification s’effectue à de très hautes vitesses (plusieurs centaines de degrés par seconde).

D’importants taux de cisaillement apparaissent à l’interface entre la matière solidifiée de peau et la matière fondue qui avance vers l’intérieur de la pièce, ce qui entraîne un profil de vitesse particulier et notamment l’effet « fontaine » dans le repère du front de matière (**Figure 20**).

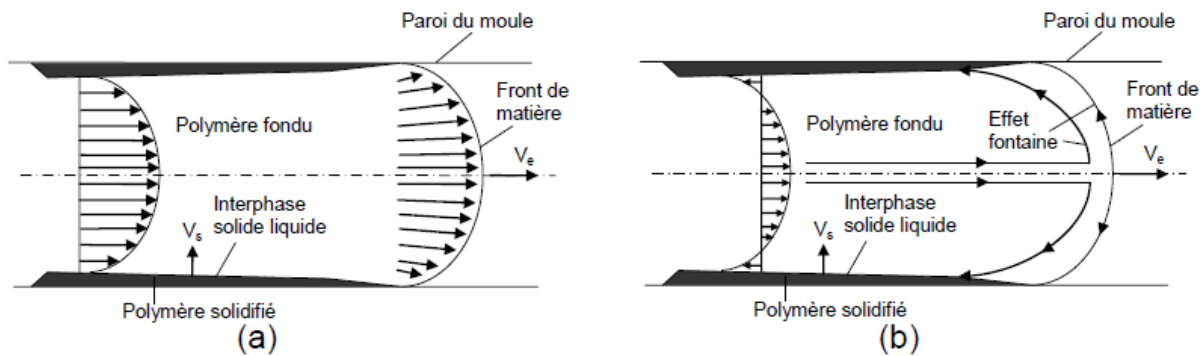


Figure 20: Schématisation du champ de vitesses lors de la phase de remplissage du moule
(a) repère fixe (b) repère lié au front de matière

A l’entrée du moule, l’épaisseur de matière solidifiée augmente, ce qui réduit progressivement la section libre disponible pour l’écoulement de la matière qui se trouve toujours dans la buse. Le débit d’injection étant généralement constant durant l’étape de remplissage, la diminution de section provoque une augmentation de la vitesse locale du flux de matière fondu et donc un renforcement des contraintes de cisaillement. Le polymère proche de l’interface liquide/solide peut alors cristalliser dans son état de déformation s’il n’a pas eu le temps de relaxer l’orientation induite par l’écoulement, et former une couche dite de cisaillement.

1.3.1.3 Compactage ou maintien

Lorsque le moule est rempli, le refroidissement et la solidification d’une partie du polymère entraîne un retrait de matière, de l’ordre de 20% du volume initial pour les polymères semi-cristallins [41]. De la matière supplémentaire est alors injectée sous pression au fur et à mesure afin de combler le retrait.

Le polymère injecté durant cette étape de post-remplissage cristallise sous de faibles contraintes de cisaillement, puisque le front de matière a déjà atteint le fond du moule et que les vitesses de transport sont par conséquent faibles, mais également sous haute pression. Une nouvelle couche dite de post-

remplissage est ainsi formée. L'étape de compactage s'interrompt lorsque le polymère contenu dans le seuil du moule est figé.

Le cycle d'injection et ses différentes phases peuvent être illustrés en traçant l'évolution de la pression dans laquelle se trouve la matière au cours du temps. Il faut préciser qu'en raison de la viscosité du polymère, il existe toujours une différence de pression entre la buse et la cavité (**Figure 21**) :

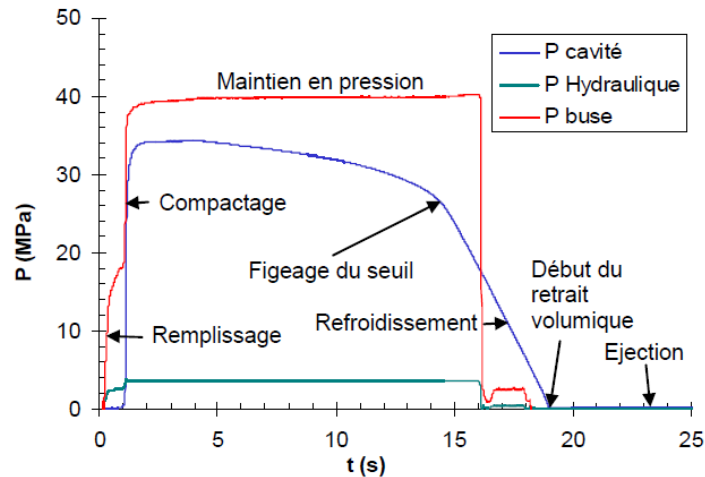


Figure 21: Suivi des pressions durant un cycle d'injection thermoplastique [41]

1.3.1.4 Refroidissement et éjection

Il s'agit de l'étape finale, qui s'accompagne d'un refroidissement global de la pièce et d'un retour rapide à la pression ambiante à l'intérieur de la cavité. Le refroidissement, qui avait débuté durant la phase de maintien de manière isobare, s'effectue à présent de manière isochore. La cristallisation du polymère se poursuit, son amorçage est gouvernée par les processus de diffusion thermique ainsi que par les conditions locales pouvant faire varier la température de cristallisation (cf. partie suivante).

L'éjection se produit lorsque la solidification est suffisante pour qu'elle puisse s'effectuer sans déformation de la pièce.

1.3.2 Cristallisation dans les conditions de la mise en œuvre

Comme nous venons de le voir, la cristallisation dans une pièce injectée se produit dans des conditions locales très particulières. Des conditions qui sont liées à la pression apportée durant le compactage, à l'écoulement (contraintes de cisaillement et d'élongation), à la thermique (gradients, vitesses de refroidissement) ou à la surface de l'outillage (géométrie, état de surface). Tous ces paramètres impactent le mécanisme de cristallisation de façon plus ou moins significative et provoquent l'apparition de morphologies cristallines particulières, qu'il convient de détailler.

1.3.2.1 Influence de l'écoulement et des contraintes de cisaillement

La flexibilité des chaînes polyamide 66 est suffisante pour que leur orientation puisse être influencée par les conditions d'écoulement du polymère fondu durant l'injection. Si la cristallisation se produit avant que les macromolécules n'aient le temps de relaxer leur orientation, un certain nombre de conséquences sont possibles :

Lorsque les contraintes ne sont pas suffisantes pour étirer les macromolécules, elles peuvent provoquer une réorientation des plans de lamelles dans la direction de l'écoulement induisant une orientation macroscopique du matériau [42].

Si les contraintes de cisaillement augmentent, l'élongation des molécules peut entraîner une croissance anisotrope des lamelles cristallines. Comme il a été expliqué précédemment, le mécanisme de repliement des chaînes crée des lamelles cristallines dont la direction est perpendiculaire aux segments macromoléculaires qui les composent. Dans le cas où ces segments se trouvent initialement orientés dans la direction de l'écoulement, la croissance des lamelles s'effectue par conséquent dans la direction orthogonale. Ces orientations privilégiées induisent des morphologies particulières classables par intensités d'écoulement croissantes (**Figure 22**) [43,44].

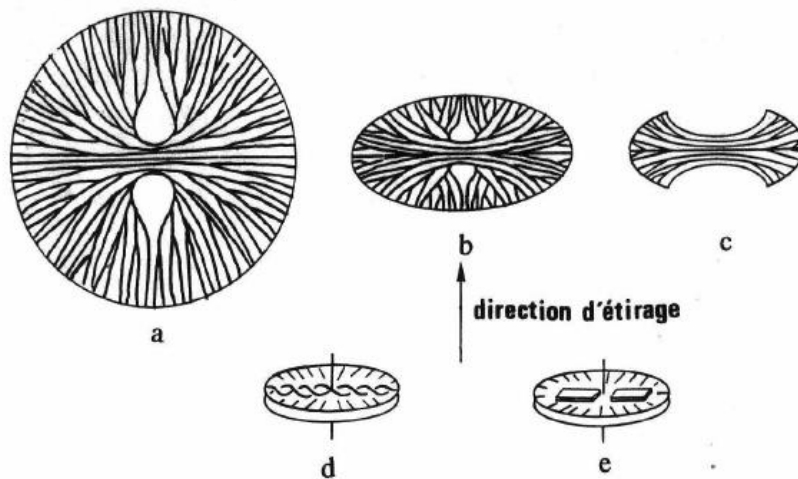


Figure 22: Morphologie cristallines en fonction de l'intensité de l'écoulement. (a) Sphérolites (b) Ellipsoïde (c) Disque en forme de gerbe (d,e) Cylindrites [44]

Les sphérolites (présentés précédemment) constituent le cas limite de cristallisation statique (a). Une croissance privilégiée des lamelles dans la direction orthogonale à l'écoulement provoque un aplatissement des sphérolites en ellipsoïdes (b), ou bien en disques en forme de gerbes (c) ou encore en cylindrites (selon les modèles I et II de Keller [43]) pour les écoulements les plus intenses.

Deux modèles de cylindrites sont proposés dans la littérature. Aux contraintes d'écoulement modérées, la structure est constituée d'un empilement de tranches constituées de cristallites radiales et torsadées (d). Aux contraintes les plus élevées, les torsades disparaissent (e) [43].

Pour des taux de cisaillement plus élevés, une autre organisation a été mise en évidence par cristallisation sous écoulement à partir de solutions pour plusieurs polymères semi cristallins (Polypropylène, Polyéthylène, Polyoxyméthylène, Polyester et Polyamide 66 [45]). Il s'agit de la morphologie en « shish-kebab » qui se définit comme une combinaison d'une région fibrillaire centrale et d'excroissances lamellaires épitaxiales (**Figure 23**). Cette structure a fait l'objet de nombreux travaux dans les 60, en particulier par Keller [46,47], Lindenmeyer [48] et Pennings [49].



Figure 23: Modèle de la morphologie en Shish-kebab selon Keller [46]

A des taux de cisaillement encore plus élevés, la proportion fibrillaire augmente alors que la portion lamellaire diminue. La morphologie tend progressivement vers un modèle de type fibrillaire obtenu à très forte contrainte comme c'est le cas dans les procédés de filage. Cependant, cette dernière morphologie n'est pas susceptible d'être rencontrée dans cette étude compte tenu des taux d'écoulement mis en jeu dans le procédé d'injection concerné.

L'écoulement a d'autres effets connus sur la cristallisation d'un matériau semi-cristallin, parmi lesquels une diminution du temps d'induction (laps de temps avant que la cristallisation ne puisse être observée) [50], une augmentation du nombre de germes [51], un alignement des germes parallèlement à la direction d'injection ou encore une augmentation du taux de cristallinité.

-Influence de la masse molaire

La masse molaire est susceptible de jouer un rôle dans les mécanismes d'écoulement du polymère fondu et, de ce fait, sa cristallisation. Mendoza [41] explique que l'accroissement de la longueur des chaînes provoque en premier lieu une augmentation des temps de relaxation, ce qui conduit à un abaissement du taux limite de cisaillement en dessous duquel une orientation des chaînes induites par l'écoulement peut être observée. Par ailleurs il est admis que la masse molaire peut également provoquer une accélération

de la cristallisation induite par les forces de cisaillement ainsi qu'un accroissement du nombre de germes [52,53]. En outre les travaux de Mendoza démontrent une influence directe de la masse molaire sur les structures cristallines formées. L'auteur observe pour les hautes masses une fabrication privilégiée de « shish-kebab », qu'il attribue d'une part à l'augmentation des temps de relaxation des macromolécules mais également à un plus grand nombre de germes activés. Au sein de ces entités l'orientation des chaînes dans la direction du cisaillement est semble-t-il fonction croissante de la masse molaire, mais également de la proximité avec la surface.

1.3.2.2 Influence de la surface du moule

Le rôle majeur que tient la paroi d'un moule d'injection dans le processus de cristallisation du polymère fondu à son contact ne relève pas uniquement des gradients thermiques qu'il engendre. En effet, il a été démontré qu'il jouait un rôle dans le phénomène de germination. La surface d'un outillage peut agir comme un agent nucléant puisqu'il favorise la création d'un grand nombre de germes à l'interface moule/polymère. Parfois la densité de germes est telle que la croissance des superstructures cristallines ne peut être qu'unidirectionnelle et perpendiculaire à la surface (**Figure 24**). C'est ce qu'ont démontré Fitchmun et Newmann [54], qui ajoutent que le phénomène (nommé transcristallinité) est fortement dépendant de la nature physicochimique de la surface en contact avec le polymère. Bien que leurs travaux aient essentiellement porté sur du polypropylène injecté, le phénomène de transcristallinité est fréquemment observé sur du polyamide 66 [55-58]. D'après Barriault et al. [57], un agent nucléant n'est pas obligatoirement nécessaire pour provoquer une forte germination en surface du matériau polyamide 66, qui peut être favorisé de la même façon par un gradient thermique suffisant.

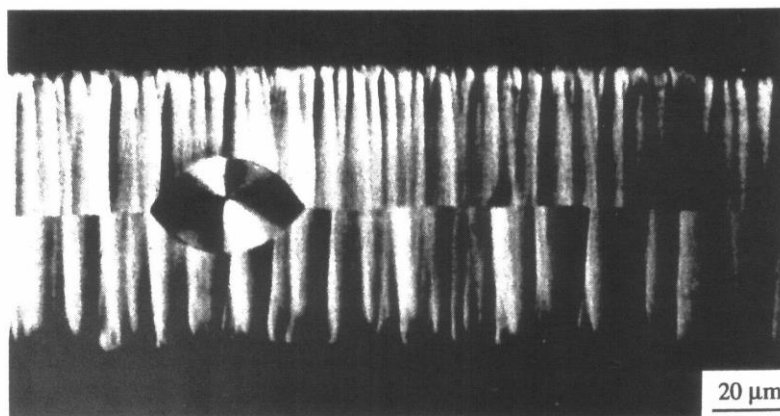


Figure 24: Transcristallinité en bordure supérieure et inférieure d'un film polyamide 66. Seul un sphérolite est visible [44]

1.3.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement

D'après plusieurs études (B. Monasse sur le polypropylène [59], J. C. Won sur le polyamide 66 [60]), l'intervalle de la surfusion entre la température de fusion thermodynamique et la température de cristallisation augmente avec la vitesse de refroidissement. Une vitesse de refroidissement élevée

conduit par conséquent à un abaissement significatif de la température de cristallisation du polymère. Une température de cristallisation plus faible possède elle-même un impact multiple sur les caractéristiques cristallines du matériau : chute de la densité, du taux de cristallinité, de la perfection cristalline et des épaisseurs de lamelles.

Des essais par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, cf. **Chapitre 2**) montrent par exemple qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement diminue l'enthalpie de cristallisation et par conséquent le taux de cristallinité [61].

D'un point de vue morphologique, J.M. Haudin [61] explique qu'un taux de refroidissement élevé entraîne une augmentation de la densité de germes et donc une diminution de la taille des sphérolites. L'auteur ajoute que la perfection cristalline est également susceptible d'être impactée de façon négative. Ce paragraphe concerne particulièrement les zones en contact avec le moule froid, qui sont le siège des taux de refroidissement les plus grands.

1.3.2.4 Influence des gradients thermiques

Lorsqu'ils sont soumis à un gradient thermique, les cristallites rencontrent durant leur croissance des zones de température différentes. La cinétique de croissance des sphérolites étant dépendante de la température, la présence d'un gradient thermique affecte leur forme finale. Lovinger et Gryte [62] ont par exemple observé la formation d'entités paraboliques (**Figure 25**) et ont mis en place un modèle d'après lequel les cristaux qui se développent dans la direction des températures croissantes s'incurvent progressivement jusqu'à devenir parallèles à la direction du gradient.

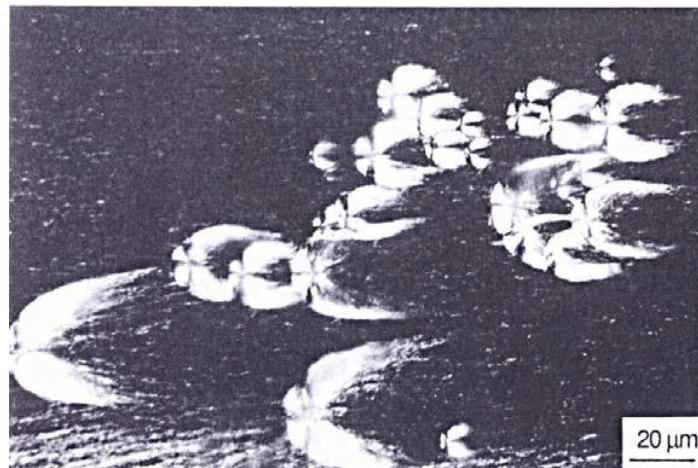


Figure 25: Exemple de croissance parabolique de sphérolites soumis à un gradient thermique [54]

Dans les cas les plus extrêmes, les superstructures cristallines adoptent des formes très allongées, très éloignées du modèle sphérique décrit plus tôt. Dans les zones de surface, ce phénomène peut (du moins en apparence) être confondu à tort à de la transcristallinité, d'autant plus que gradients les plus importants se situent au contact du moule. Bien que les origines des deux phénomènes soient tout à fait

différentes, transcrystallinité et gradient thermique peuvent parfaitement se compléter et favoriser une croissance unidirectionnelle des superstructures cristallines.

1.3.2.5 Influence de la pression

Les travaux de J. C. Won [60] fournissent une approche intéressante de la cristallisation d'un polyamide 66 sous pression. En condition isotherme, une pression plus grande augmenterait la surfusion du matériau et aboutirait à la création de lamelles cristallines plus fines. D'autres auteurs signalent une augmentation de la densité du matériau par rapport à une cristallisation en conditions statiques [63] ce qui semble indiquer des formations cristallines plus compactes ou bien des taux de cristallinité plus élevés. Cependant, ces derniers n'ont constaté aucune structure cristalline particulière induite par la pression.

Généralement, l'influence de la pression sur la cristallisation est aisément visualisable au tracé du diagramme PVT obtenu lors d'un refroidissement du matériau (**Figure 26**). Le principal effet constaté de la pression est une augmentation de la température de fusion à l'équilibre, qui s'exprime de la manière suivante :

$$T_0 = \frac{\Delta h}{\Delta S}$$

Où Δh et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de fusion par unité de volume.

Ainsi l'augmentation de la température de fusion à l'équilibre peut s'expliquer par une diminution de l'entropie du système induite par la réduction du volume libre sous pression, ce qui a pu être observé sur le plan expérimental [64]. De ce fait, les zones soumises aux forces de pression les plus importantes sont susceptibles de cristalliser à plus haute température.

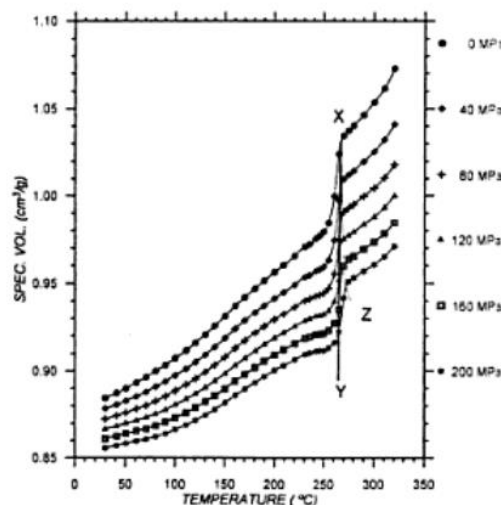


Figure 26: Diagramme PVT d'un refroidissement standard du polyamide 66. La ligne XY indique la densification du matériau due à la cristallisation partielle du polymère [64]

1.3.2.6 Influence de la vitesse d'injection

Parmi les recherches évoquant l'influence de la vitesse d'injection sur la microstructure des polymères semi-cristallins, citons Pantani et al [65] ou Mendoza [41]. Ces auteurs ont observé une réduction de l'épaisseur des couches intermédiaires qui subissent les forces de cisaillement les plus grandes. Pantani et al. attribuent cela à une minimisation des mouvements de relaxation des molécules en injection rapide. Il semblerait en revanche que les fonctions d'Hermans qui traduisent l'orientation moléculaire (cf. **chapitre 2**) ne soient pas affectées dans les gammes de vitesses étudiées.

1.3.3 Evolutions des microstructures locales induites par le procédé d'injection

Comme il a été précisé précédemment, les conditions dans lesquelles le matériau a cristallisé durant le procédé d'injection varient d'un point à l'autre de la pièce. Il est pertinent d'évoquer l'existence d'un champ spatial de paramètres (pression, température, contraintes mécaniques) induits par la mise en œuvre qui génèrent des régions distinctes présentant une microstructure qui leur est propre. Cette hétérogénéité aboutit à la constitution d'une « cartographie » des microstructures au sein de la pièce, qui est spécifique du procédé de mise en œuvre.

1.3.3.1 Evolutions dans l'épaisseur de la pièce

La structure « cœur-peau » est un terme généralement employé pour désigner les évolutions microstructurales dans l'épaisseur d'une pièce injectée. Selon les descriptions faites par les auteurs sur différents matériaux [66], il est permis d'envisager de deux à cinq régions (ou couches) morphologiques distinctes qui ont été citées plus tôt. Ces couches sont souvent classées en deux ou trois zones principales :

- une zone de peau proche de la surface ;
- une zone intermédiaire (cisaillement, post remplissage...)
- ainsi qu'une zone de cœur, au centre des pièces.

Plus particulièrement sur le polyamide 66 injecté, il faut citer les travaux de Russell et Beaumont dans les années 80 [67-69], Quitanilla [70], J. Karger-Kocsis [71], Apichartpattanasiri [72], ou encore Drummers [73], qui exploitent plusieurs techniques d'analyse (microtomie et observation en lumière polarisée, DSC, diffraction aux rayons X, spectroscopie infrarouge, mesures de densité, propagation de fissure, tribologie...).

-La zone de peau est le siège des taux de refroidissement et des transformations thermodynamiques les plus rapides. Elle se forme immédiatement lorsque le polymère rentre en contact avec le moule froid. Ces conditions de cristallisation particulière produisent un effet de trempe qui abaisse le taux de cristallinité local [67]. La densité de germes et les forts gradients thermiques imposent la croissance

unidirectionnelle des entités cristallines perpendiculairement à la surface et induisent une forte anisotropie locale du matériau qui est aisément observable en lumière polarisée (**Figure 27**) [72]. En revanche, les conclusions rendues sur la présence ou non d'une orientation moléculaire sont contradictoires selon les études. La transcristallinité est quant à elle probable bien qu'elle ne soit pas toujours rencontrée. Tous ces éléments expliquent que les sphérolites n'apparaissent généralement pas à l'intérieur de la zone de peau.

Des études ont mis en évidence une dépendance de l'épaisseur de peau à la température du moule. Ainsi Apichartpattanasiri et al. ont mesuré une épaisseur de 80 μm pour une température de moule de 30 $^{\circ}\text{C}$ qui se réduit à 30 μm lorsque la paroi se trouve à 90 $^{\circ}\text{C}$. Russel et Beaumont [67] ainsi que Baquet [74] ont quant à eux mesuré une épaisseur de peau d'environ 200 μm pour un moule de 25 $^{\circ}\text{C}$ (le critère de détermination de l'épaisseur de peau varie selon les auteurs).

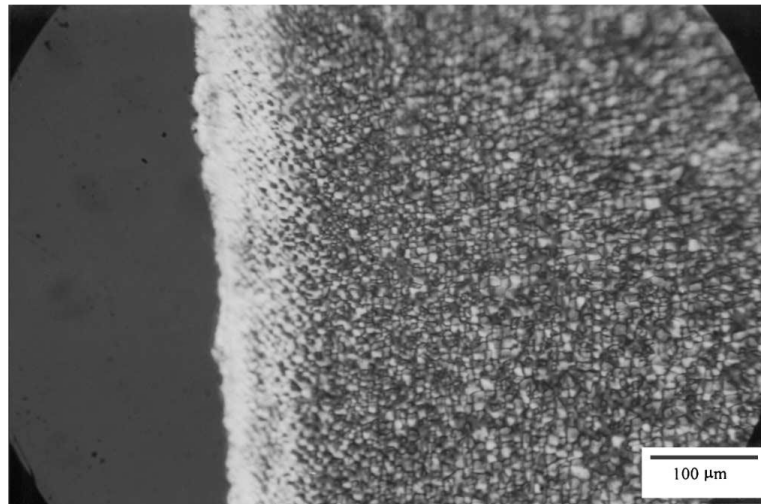


Figure 27: Observation en lumière polarisée de la surface d'un échantillon polyamide 66 (température du moule: 90 $^{\circ}\text{C}$) [72]

-La zone intermédiaire est un lieu où les morphologies rencontrées sont particulièrement dépendantes de la nature du polymère et des conditions d'injection. Les contraintes de cisaillement durant l'écoulement y sont les plus importantes puisque le matériau qui progresse vers le fond du moule se déplace le long de l'interface avec la zone de peau qui s'est déjà solidifiée au contact du moule. Les effets de l'écoulement prédisent une altération des morphologies cristallines allant de l'aplatissement des sphérolites jusqu'aux shish-kebab (cf. 1.3.2.1) orientés dans le sens de l'écoulement. D'un point de vue macroscopique, les lignes d'écoulement ont été observées par Karger-Kocsis et al. par lumière polarisée [71]. Une observation qui est rendue possible par la cristallisation du matériau en cours d'écoulement dans cette zone de cisaillement (**Figure 28**). Il est à noter que l'épaisseur de cette zone est relativement grande (plusieurs centaines de microns).

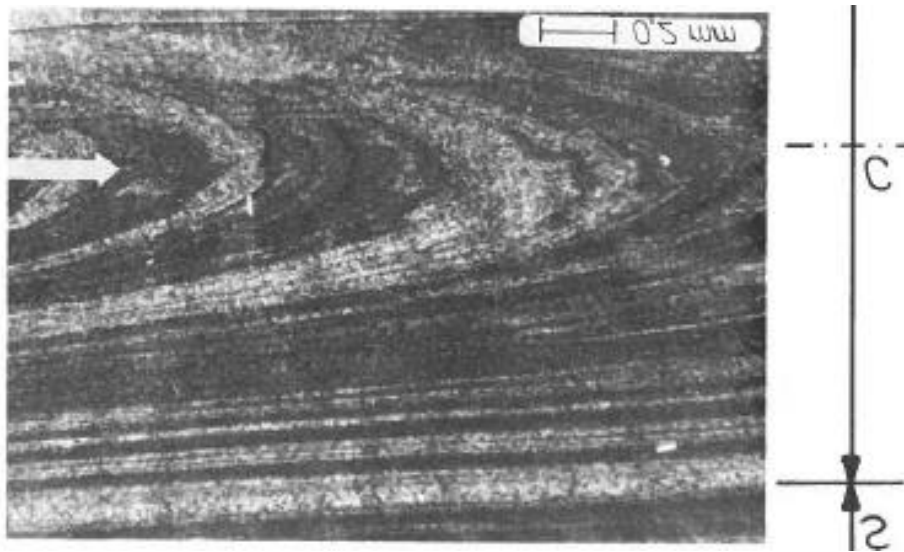


Figure 28: Visualisation d'une cristallisation sous contrainte d'écoulement en lumière polarisée d'un polyamide 66 injecté [71]

-Au cœur des pièces où la vitesse de refroidissement est faible, le polymère se trouve généralement toujours à l'état liquide au moment de l'éjection. A cœur, la cristallisation s'effectue donc dans des conditions proches du statique, propices à la relaxation des chaînes et à l'organisation des systèmes cristallins les plus stables et homogènes. La forme triclinique α y est donc ultra majoritaire voire unique, la perfection cristalline plus élevée, la densité de germes minimale et la formation de sphérolites quasi-sphériques de diamètre maximal s'en trouve favorisée. C'est ce qu'ont observé Russel et Beaumont [67] qui notent par ailleurs une augmentation progressive du diamètre des sphérolites vers le cœur (pour un maximum de $6\mu\text{m}$).

En outre, ces auteurs ont relevé que l'augmentation de la taille des entités semi cristallines vers l'intérieur de la pièce s'accompagne d'une augmentation de la densité du matériau (de $1,120 \text{ g.cm}^{-3}$ à $1,132 \text{ g.cm}^{-3}$) et par corrélation, de son taux de cristallinité, situé autour de 40% à cœur [19,67].

Drummer et al. [73], qui ont injecté des plaques de polyamide 66 de 0.5 mm d'épaisseur sous différentes conditions de température, ont également suivi l'évolution de la cristallinité dans l'épaisseur. A l'instar de leurs prédécesseurs, ils ont noté une augmentation significative du taux de cristallinité vers le cœur de la pièce associée à une augmentation de la proportion en phase α triclinique, la plus stable et la plus compacte des formes cristallines rencontrée dans ce polymère (Figures 29 et 30). Ils expliquent ce résultat par l'influence de la vitesse de refroidissement, plus grande en surface, qui tend à diminuer la capacité du matériau à cristalliser dans ses formes les plus stables. Ils ont également constaté que la cristallinité atteignait un maximum dans les régions intermédiaires, qu'ils attribuent à une nucléation favorisée par les fortes contraintes de cisaillement.

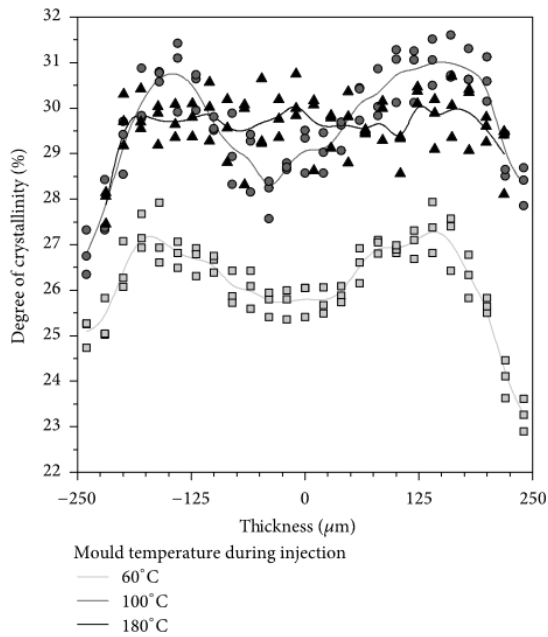


Figure 29: Evolution du taux de cristallinité dans l'épaisseur d'une plaque polyamide 66 [73]

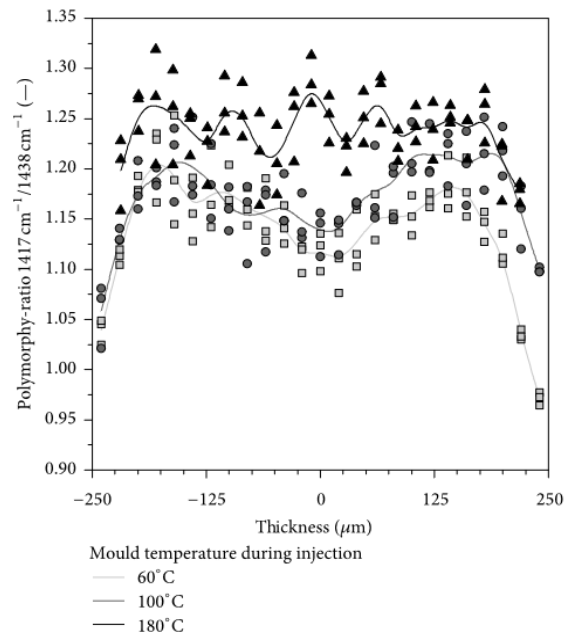


Figure 30: Evolution de la proportion de phase α dans l'épaisseur d'une plaque polyamide 66 [73]

1.3.3.2 Evolutions dans la direction de l'écoulement

Pour rappel, le procédé d'injection se caractérise par une réduction progressive de la section libre en entrée de moule due à la cristallisation des couches de surface puis intermédiaires au cours du remplissage. Il faut donc s'attendre à ce que les taux de cisaillement soient maximaux dans la zone de seuil et décroissent continument vers le fond du moule. En conséquence, Trotignon et al. [69] ont observé, par diffraction aux rayons X, un taux de cristallinité plus important dans la zone proche du seuil d'injection. Une seconde conséquence, mise en évidence par Mendoza sous lumière polarisée [41], se traduit par une réduction de la couche cisailée vers le fond du moule. En outre, les auteurs [41,65,75] constatent une diminution progressive de l'orientation moléculaire du polymère de la zone centrale qui s'explique par la relaxation progressive des molécules durant leur transport vers le fond du moule. Parmi les auteurs qui ont travaillé sur le sujet pour du polyamide 66, il faut citer Victor S. Jackson en 1973 [76] qui a observé par microscopie optique une diminution de la taille de la zone dans laquelle les sphérolites sont observables, i.e. une augmentation de l'épaisseur de peau.

1.4 Influence de la microstructure sur le comportement thermomécanique du polyamide 66

La volonté d'identifier des corrélations entre l'organisation du matériau à une échelle microscopique et son comportement thermomécanique répond au besoin de contrôler les propriétés finales du matériau dès sa mise en œuvre. Même si le polyamide 66 est souvent injecté en présence de fibres de verre qui ont une influence considérable sur les propriétés mécaniques de la pièce produite, les évolutions microstructurales de la matrice vierge induisent des variations plus subtiles non moins intéressantes.

L'ensemble des recherches en la matière que l'on peut trouver dans la littérature permet de discriminer l'influence des régions cristallines et amorphes au moyen d'un jeu de paramètres descripteurs (taux de cristallinité, taille des lamelles cristallines, des sphérolites, mobilité de la phase amorphe...).

1.4.1 Influence des régions cristallines

Le rôle que les régions cristallines jouent dans le comportement du matériau se répercute principalement sur son comportement en plasticité, au travers de divers mécanismes qui leurs sont propres (plans de glissement, « twining », transmission des contraintes, cavitation, fibrillation...). Mais ce serait une erreur d'oublier leur rôle sur le confinement des phases amorphes qui conditionne le comportement mécanique de ces dernières. Le taux de cristallinité, qui prend en compte ces deux éléments semble donc pertinent pour analyser les corrélations microstructure/ comportement mécanique.

1.4.1.1 Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité est un des paramètres les plus souvent mis en avant pour expliquer les évolutions de comportement mécanique de matrices vierges en fonction des conditions de mise en œuvre. Starkweather [77], Bureau [78] et Bessell [79] évoquent pour principale influence du taux de cristallinité une diminution de la ductilité du matériau polyamide. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la rigidité (**Figure 31**), de la dureté, de la résistance à la traction, une élévation de la contrainte au seuil de plasticité (yield point, **Figure 32**), mais entraîne également une diminution de la résistance aux chocs.

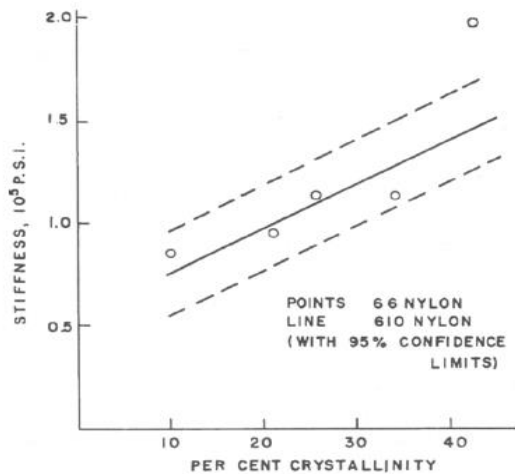


Figure 31: Influence du taux de cristallinité sur le module élastique d'un polyamide 66 [77]

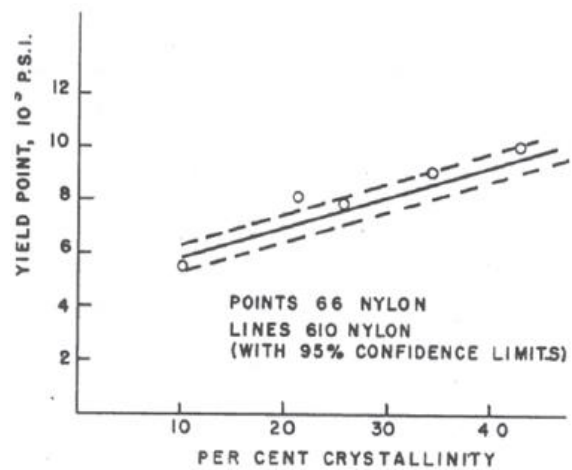


Figure 32: Influence du taux de cristallinité sur le seuil de plasticité d'un polyamide 66 [77]

L'accroissement du taux de cristallinité améliore également les propriétés thermiques (déplacement de la transition vitreuse vers les plus hautes températures), la conductivité thermique et diminue la dilatation thermique [80]. Starkweather ajoute que sur ces derniers points la cristallinité agit dans la direction opposée à celle de l'humidité [77].

L'influence rigidifiante du taux de cristallinité s'explique par l'augmentation de la densité du matériau résultant de la structure cristalline compacte, et de l'augmentation du taux de confinement de l'amorphe qui augmente sa résistance à la déformation. Il est à prévoir également que les mécanismes de plasticité cristalline prennent une part plus importante dans le comportement global du matériau lorsque la cristallinité augmente (modification de contraste amorphe-cristal).

1.4.1.2 Morphologies cristallines

Par la suite, Starckweather [81] et al. se sont focalisés sur l'influence des sphérolites sur les propriétés mécaniques du polyamide 66.

Leurs travaux révèlent que la présence de sphérolites d'une taille suffisante pour être observée par microscopie optique entraîne une élévation de la contrainte au seuil de plasticité mais diminue les conséquences mécaniques d'une variation du taux de cristallinité dans le matériau (**Figure 33**).

Lorsque la densité de germes augmente et que les dimensions des superstructures cristallines diminuent, les auteurs constatent une augmentation du module de flexion et de la contrainte au seuil de plasticité apparent (**Figure 34**). En effectuant une analogie avec les grains présents dans les métaux, les auteurs émettent l'hypothèse que l'apparition de dislocations aux frontières des sphérolites au cours de la déformation provoque une élévation de la contrainte nécessaire pour amorcer les mécanismes de plasticité (entrave à la propagation des glissements par exemple). Rios de Anda [28] estime quant à lui que des sphérolites de plus petite taille autorisent une distribution des contraintes plus uniforme et plus

étendue lors d'un chargement mécanique et augmente de fait les propriétés mécaniques en traction. De manière générale les auteurs s'accordent à dire qu'une structure sphérolitique plus fine participe, à l'instar du taux de cristallinité, à une chute notable de la ductilité du matériau (diminution de l'allongement à rupture et de la résistance à l'impact) [28,79,81].

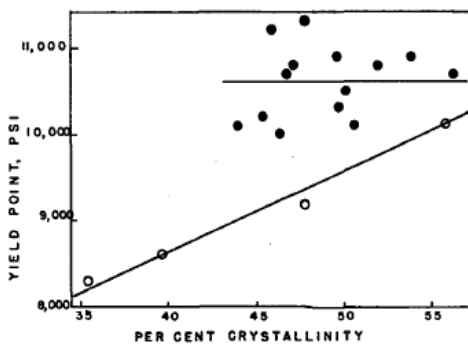


Figure 33: Influence de la présence de sphérolites de taille observable sur la résistance au seuil (noir) en comparaison à un matériau sans sphérolites visibles (blanc) [81]

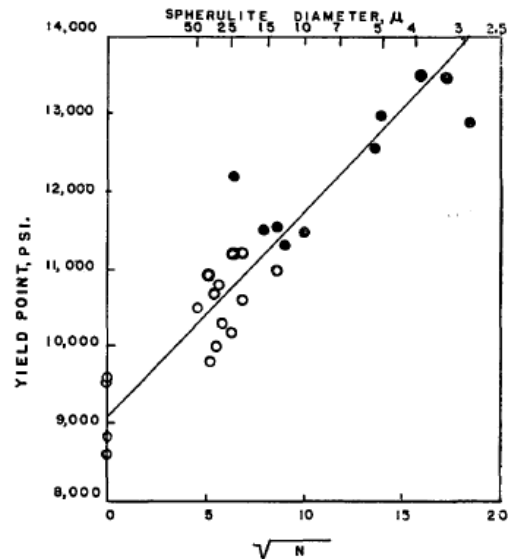


Figure 34: Influence de la taille des sphérolites sur le seuil de plasticité pour des films compressés (blanc) et injectés (noir). Le paramètre N représente le nombre d'entités par millimètre [81]

Miri et al. [82] apportent un éclairage intéressant sur le rôle des morphologies en comparant les comportements mécaniques spécifiques des formes cristallines α , β et γ rencontrées dans le polyamide 6 (Figure 35).

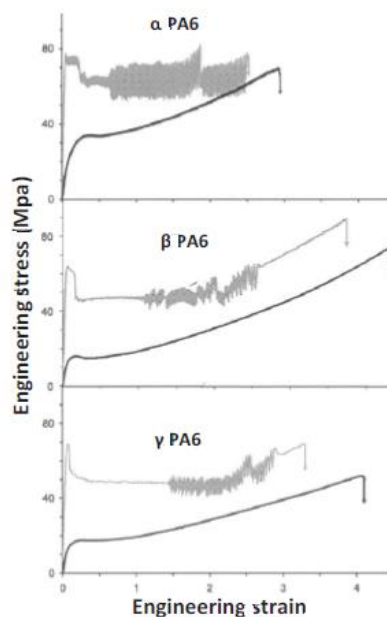


Figure 35: Tracé de courbes contrainte-allongement caractéristiques des formes cristallines du polyamide 6, pour un matériau saturé en humidité (gris foncé) et un matériau sec (gris clair) [82]

La forme α , analogue à celle du polyamide 66 (plus stable, plus organisée et plus dense) présente une rigidité supérieure (plus haut module d'élasticité, plus haute contrainte au seuil, allongement à rupture moindre).

Compte tenu de ces éléments, il semble que les propriétés mécaniques aient une corrélation directe avec la densité et le niveau d'organisation du matériau. Il est probable que le degré de perfection de la phase cristalline agisse dans le même sens, mais peu de publications sont à dénombrer sur le polyamide 66.

1.4.2 Influence des régions amorphes et visco-élasticité

Les régions amorphes contribuent elles-aussi au comportement mécanique global du matériau. Premières responsables du comportement visco-élastique du matériau, elles interviennent principalement aux taux de déformation les plus faibles. Même si l'amorphe est dépourvu d'ordre apparent, il est néanmoins possible de définir une variable d'état basée sur la mobilité des macromolécules, qui semble-t-il conditionne en partie le comportement thermomécanique. Deux principaux paramètres sont susceptibles d'impacter la mobilité : le niveau de confinement des régions amorphes induit par les régions cristallines voisines ainsi que la température qui augmente l'agitation moléculaire et brise les liaisons faibles. De ce fait l'influence des régions amorphes sur le comportement du matériau s'exprime notamment à travers la transition vitreuse.

Rios de Anda propose une étude sur l'influence de la mobilité de la phase amorphe sur les propriétés mécaniques de polyamides 66 modifiés [32]. Le chercheur a constaté sur ses matériaux une chute du module d'Young E (essai de traction) ainsi que du module d'élasticité dynamique E' (Analyse Mécanique Dynamique : DMA) de 80% au cours de la transition vitreuse (**Figure 36**). En outre sur ses mesures DMA, il observe des différences nettes de modules sur le plateau vitreux entre polyamide de différentes formulations, qu'il attribue en partie à la cristallinité, mais aussi aux interactions moléculaires dans la phase amorphe. Il émet l'hypothèse que la configuration des chaînes (présence ou non de fonctions aromatiques, longueur des segments alkyles, densité de fonctions amides) pouvait influencer les modules.

En complément, Rios de Anda observe sur le plateau vitreux une relation linéaire entre la contrainte au seuil et l'écart de la température du système à la température de transition vitreuse (**Figure 37**), qui suggère une relation directe entre le seuil de plasticité du matériau et la mobilité de la phase amorphe (dans la gamme de l'étude).

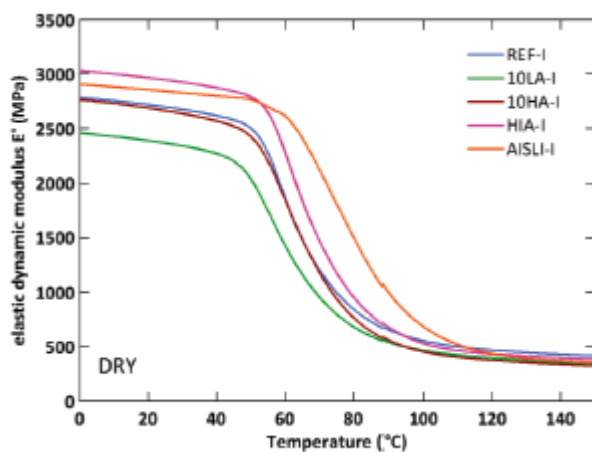


Figure 36: Evolution du module d'élasticité dynamique en fonction de la température pour divers polyamide 66 (solllicitations 1 Hz) [32]

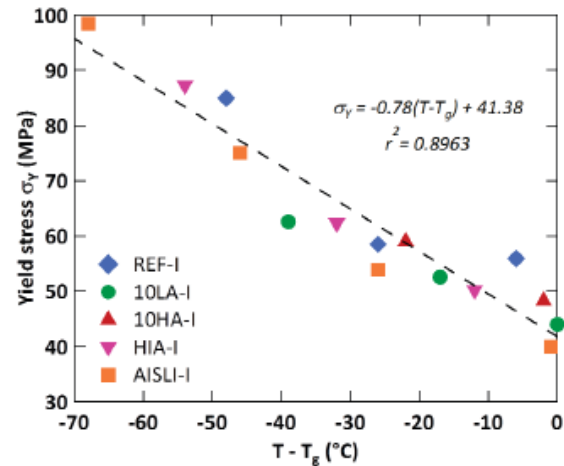


Figure 37: Evolution de la contrainte au seuil en fonction de la température pour divers polyamide 66 [32]

Ces résultats s'expliquent par la nature visco-élastique commune aux polymères, qui prévoit une dépendance du comportement mécanique à la température, mais également à la vitesse de sollicitation mécanique. La double dépendance du module d'élasticité des polymères à la température et au temps a été largement étudiée par la communauté scientifique. Cette double dépendance est exprimée par le principe d'équivalence temps-température.

E. Baquet [74], qui a travaillé sur un polyamide 66 proche de celui employé pour cette étude, a exposé les résultats de tests cycliques DMA dans différentes gammes de fréquences et de températures (Figure 38). Il construit une courbe maîtresse en s'appuyant sur une forme classique de WLF pour les facteurs de glissement.

Plus intéressant il démontre que la vitesse de déformation équivalente à la température de référence qu'il a choisie est un paramètre qui caractérise complètement la sensibilité couplé du comportement de son matériau à la température et à la vitesse de déformation. Partant de cette idée et s'appuyant sur un modèle visco-hyperélastique [83] un modèle thermomécanique du comportement du polyamide 66 est proposé [84] qui introduit cette vitesse équivalente comme seul paramètre (au lieu de la température et de la vitesse de sollicitation).

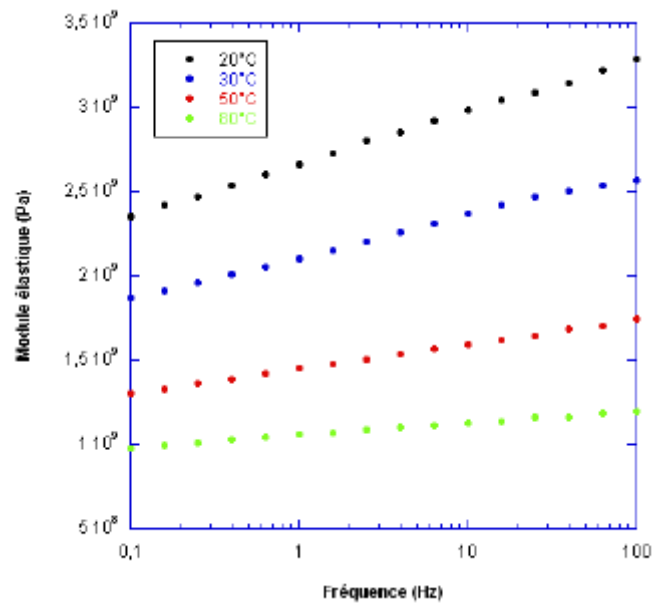


Figure 38: Double dépendance du module d'élasticité à la fréquence de sollicitation et à la température [74]

1.5 Choix des matériaux d'étude, propriétés générales

Au regard des éléments bibliographiques qui ont été décrit dans ce chapitre, nous comprenons que les évolutions microstructurales au sein d'une plaque injectée et leurs répercussions sur le comportement thermomécanique sont souvent subtiles. En conséquence, la stratégie mise en place pour cette étude répond à la volonté de caractériser des matériaux aux microstructures grandement variables.

Le polymère de cette étude appartient à la gamme Technyl® de plastiques de haute performance, développée par Solvay sous la forme de granulés destinés aux pièces injectées. En particulier, la gamme Technyl A se destine spécifiquement au moulage rapide d'un matériau disposant d'une matrice polyamide 66 fréquemment renforcée de fibres de verre [4]. Le matériau est fabriqué sur le site de belle étoile à Saint-Fons. Les matériaux étudiés se présentent sous la forme de plaques destinée aux applications de haute technicité.

Ces plaques « Ford » possèdent une épaisseur d'environ 3.2mm, qui varie légèrement ($\pm 0.1\text{mm}$) d'un objet à l'autre. Elles présentent en outre une longueur de 340 mm et une largeur de 100mm. L'injection a été réalisée en nappe et l'éjection pratiquée au moyen de 12 éjecteurs qui provoquent l'apparition de marques circulaires d'un diamètre 5mm et d'une profondeur mesurée à $100\ \mu\text{m}$ (**Figure 39**).

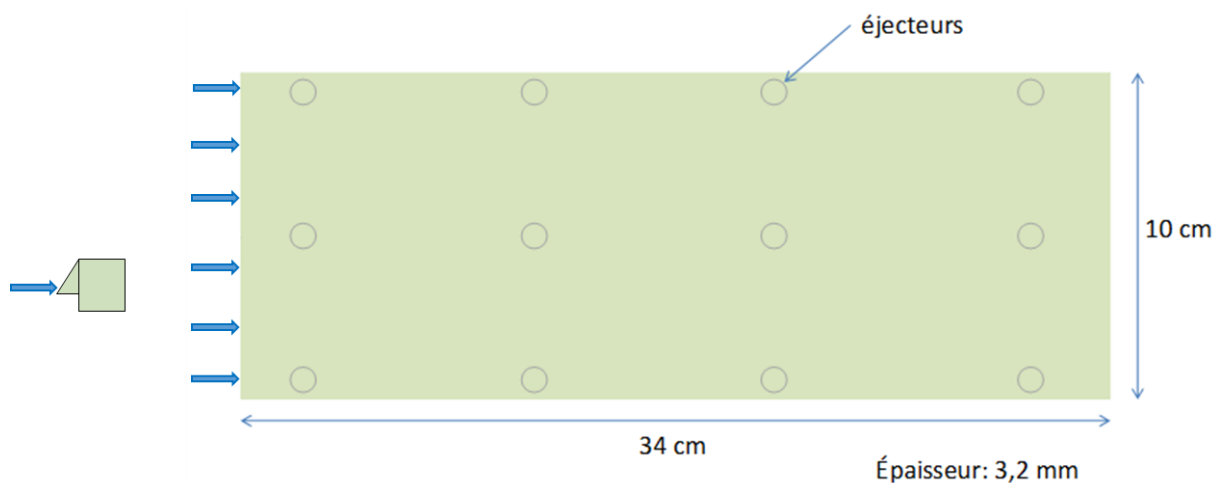


Figure 39: Plaque injectée de l'étude

Dans le but de générer et de caractériser des microstructures différentes, les plaques étudiées ont été injectées dans trois conditions différentes faisant varier la vitesse de l'injection ainsi que la pression de maintien.

Enfin, afin d'étudier l'influence des longueurs de chaîne, les trois lots de plaques injectées ont subi des traitements visant à augmenter les masses molaires moyennes (Post Condensation Solide ou PCS) où les diminuer (Hydrolyse ou H). Une partie des plaques n'a subi aucun post-traitement. Enfin, chacun des lots a été caractérisé sous trois conditions d'humidité (cf. chapitre 2).

Le **tableau 2** consigne les différentes conditions étudiées :

Condition	Durée d'injection	Pression de maintien	Masse molaire moyenne
ILCM	longue	faible	moyenne
IRCF	rapide	élevée	moyenne
ILCF	longue	élevée	moyenne
ILCF PCS	longue	élevée	haute
ILCF H	longue	élevée	basse

Tableau 2 : Nomenclature des matériaux de l'étude

Bibliographie du chapitre 1

- [1] PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / ECEBD
- [2] M.N. GRIGG, *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6*, Thèse de doctorat, The School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology: Queensland, 2006
- [3] Thèse Rios
- [4] J. M. MICHEL, *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, Société chimique de France, **2012**
- [5] M. BLANCHARD, B. FOSSET, F. GUYOT, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann: Paris, 1987, p.364
- [6] M. I. KOHAN, *Nylon plastics*, Wiley-Intersciences, New York, **1973**
- [7] C. S. FULLER, *The investigation of synthetic linear polymers by X-Rays*, Chemical reviews, **1940**, 26, p.143-167
- [8] E. VINKEN, *Polyamides: Hydrogen bondings, the Brill transition and superheated water*, Thèse de doctorat université d'Eindhoven, 2008
- [9] J. L. KOENIG, *Infrared studies of chain folding in polymers*, Journal of macromolecular science B, **1968**, 2, p.391-420
- [10] C. W. BUNN, E.V. GARNER, *The crystal structures of two polyamides (nylons)*, Proceedings of the royal society of London A, **1947**, 189, p.39-70
- [11] Thèse Herrera
- [12] A. MARCELLAN, *Microstructures, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres polyamide 66*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2003
- [13] H. HABERKON, K.H. ILLERS, P. SIMAK, *Calorimetric X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide)*, Polymer bulletin, **1979**, 1, p.485-490
- [14] R. BRILL, *Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen*, Journal für praktische Chemie, **1942**, 161, p.49-64
- [15] R. BRILL, *Makromoleculare Chemie*, **1956**, 18-19, p.294
- [16] J. E. MARK, *Polymer Handbook Data*, Oxford University Press, 1998
- [17] E. W. FISHER, *Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering*, Pure Appl. Chem., **1978**, 50, p.1319-1341
- [18] M. HERBST, Z. Electrochem., **1950**, 54, p.318
- [19] H. W. STARKWEATHER JR, J. F. WHINEY, D. R. JOHNSON, *Crystalline order in nylon 66*, Polymer chemistry, **1963**, 1, p.715-723

- [20] J.M. HAUDIN, *Structures morphologiques des polymères semi-cristallins*, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell et J.M.Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, **1995**, p.97-115
- [21] J.H. MAGIL, *Spherulites : A personal perspective*, Journal of Material Science, **2001**, 36, p.3143-3164
- [22] H. BEN HADJ HAMOUDA, *Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylène extrudés : Approche locale-Approche globale*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2005**
- [23] L.FREIRE, *Cristallisation d'un poly (hexaméthylène) adipamide*, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2011**
- [24] P.N. THANKI, C. RAMESH, P.R. SINGH, *Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66*, Polymer, **2001**, 42, p.535-538
- [25] M.I. KOHAN, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser/Gardner Publications, Canada, **1995**
- [26] H-H. KAUSCH, *Traité des matériaux 14 : Matériaux Polymères Propriétés Mécaniques et Physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, **2001**, p.105
- [27] F. KHOURY, *The formation of negatively birefringent spherulites in polyhexamethylene adipamide (nylon 66)*, Polymer chemistry, **1958**, 33, p.389-403
- [28] A. RIOS DE ANDA, L. A. FILLOT, *Influence of the sorption of polar and non-polar solvents on the glass transition temperature of polyamide 6,6 Amorphous phase*, Polymer engineering and science, **2011**, p. 2129-2135
- [29] J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, *Polymer Handbook third edition*, John Wiley and Sons, New York, **1989**
- [30] K. P. PRAMODA, L. TIANXI, *Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay Nanocomposites*, Journal of polymers science, **2004**, 42, p.1823-1830
- [31] A. VALLES-LLUCH, W. CAMACHO, *Influence of water on the viscoelastic behavior of recycled nylon 6,6*, Journal of applied polymer science, **2002**, 85, p.2211-2218
- [32] A. RIOS DE ANDA, *Influence of solvent sorption, additivation, and chemical modification on the molecular mobility dynamics of Polyamide 6,6 amorphous phase and its consequences on the tensile and impact strength properties of this polymer*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, **2014**
- [33] L. T. LIM, I. J. BRITT, *Sorption and transport of water vapor in nylon 6.6. film*, Journal of applied polymer science, **1999**, 71(2), p.197-206
- [34] R. PUFFR, J. SEBENDA, *On the structure and properties of polyamides. XXVII The mechanism of water sorption in polyamides*, Journal of polymers science C, **1967**, 16, p.79-93
- [35] M. CHANDA, S.K. ROY, *Plastics Technology Handbook*, CRC Press, **2007**
- [36] N. AVRAMOVA, *Effect of the structure on sorption and diffusion processes in polyamide 6, part I: activation energy and thermodynamic parameters of water desorption in oriented and unoriented polyamide 6*, Journal of applied polymer science, **2007**, 106, p.122-129
- [37] H. W. STARKWEATHER, J. R. BARKLEY, *The effect of water on the secondary dielectric relaxations in nylon 66*, Journal of polymer science part B Polymer physics, **1981**, 19, p.1211-1220

- [38] G. ERHARD, *Designing with Plastics*, Hanser Gardner Publications, **2006**
- [39] L.C.E. STRUIK, *The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers*, Polymers, **1987**, 28, p.1521-1533
- [40] M. TAKAYANAGI, K. HOASHI, *Some Features of Viscoelastic Behavior and Crystalline Texture of Poly- α -olefins*, Rept. Prog. Polymers Physics, **1963**, 6, p.121
- [41] R. MENDOZA, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, **2003**
- [42] A. KELLER, H.W.H. KOLNAAR, *A comprehensive treatment*, Material Science and Technology, **1997**, p.190
- [43] M. J. HILL, A. KELLER, *Effect of shearing on crystallization*, Journal of Macromolecular Science: Physics part B3, **1969**, 1
- [44] J. M. HAUDIN, *Structure development during polymer processing*, édité par J. M. Haudin, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2010**
- [45] H. H. KAUSCH, *Polymer Fracture*, Springer-Verlag, **1987**, p.23
- [46] A. KELLER, H.W.H. KOLNAAR, *Introductory lecture: Aspects of polymer gels*, Progr. Colloid Polymers Science, **1993**, 92
- [47] A. KELLER, Kolloid.-Z., **1959**, 165, 15
- [48] P. H. LINDENMEYER, *The relationship between crystallization and deformation processes in crystalline high polymers*, Polymer Engineering and Science, **1964**, 1 et 157
- [49] A. J. PENNING, *Fractionation of polymers by crystallization from solutions II*, Journal of polymers Science part C, **1967**, 16, p.1799
- [50] R. R. LAGASSE, B. MAXWELL, *An experimental study of the kinetics of polymer crystallization during shear flow*, Polymer Engineering and Science, **1976**, 16, p.189
- [51] G. KALAY, M. J. BEVIS, *Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene, 2 Morphology and crystallinity*, Journal of Polymer Science Part B, **1997**, 35, p.265
- [52] S. ACIERNO, B. PALOMBA, H. H. WINTER, N. GRIZZUTI, Rheologica Acta, **2003**, 42, p.243
- [53] F. JAY, J. M. HAUDIN, B. MONASSE, *Shear-induced crystallization of polypropylenes: effect of molecular weight*, Journal of material science, **1999**, 34, p.2089
- [54] D. R. FITCHMUN, S. NEWMAN, *Shear induced beta form cristallisation in isotactic polypropylene*, Journal of polymer science part A2, **1970**, 8
- [55] P. AVENAS, J.B. BERHAUT, J.M. HAUDIN, B. MONASSE, F. MONTHEILLET, B. PLANTAMURA, E. WEYNANT, *La cristallisation et la mise en forme des polymères*, édités par P.Avenas et J.M Haudin, Centre de mise en forme des matériaux, Ecole des mines de paris, **1978**
- [56] N. KLEIN, G. MAROM, *Transcrystallinity in nylon 66 composites and its influence on thermal expansivity*, Composites, **1994**, 25, p.706-710

- [57] R. J. BARRIAULT, L.F GRONHOLZ, *Formation of spherulitic structure in polyhexamethylene adipamide (nylon 66), I Structure and optical properties of spherulites at room temperature*, Journal of polymer science, **1955**, 18, p.393-403
- [58] N. BILLON, C. MAGNET, J. M. HAUDIN, D. LEFEBVRE, *Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach*. Colloid Polymers Science, **1994**, 272, p.633-654
- [59] B. MONASSE, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **1982**
- [60] J. C. WON, B. CHABERT, *Etude de la cristallisation sous pression du polyamide 66 influence de la formulation*, Thèse de doctorat, université de Lyon 1, **1999**
- [61] J. M. HAUDIN *Polymer crystallization*, édité par J. M. Haudin, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2012**
- [62] A. J. LOVINGER, J. O. CHUA, C. C. GRYTE, *Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by crystallization in a temperature gradient*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, **1977**, 15, p.641-656
- [63] J. HE, P. ZOLLER, *Crystallization of polypropylene, nylon-66 and poly (ethylene terephthalate) at pressures to 200 MPa: Kinetics and characterization of products*, Polymers Physics, **1994**, 32, p.1049-1067
- [64] D. WALSH, P. ZOLLER, *Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*, Techtomic publishing Co. Inc., **1995**, p.12
- [65] R. PANTANI, I. COCCORULLO, V. SPERANZA, G. TITOMANLIO, *Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers*, Progress in polymer science, **2005**, 30, p.1185-1222
- [66] J. F. AGASSANT, J. M. HAUDIN, *Mise en forme des polymères thermoplastiques*, par M. Carrega et V. Verney, Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod Paris, **2000**
- [67] D. P. RUSSELL, P. W. R. BEAUMONT, *Structure and properties of injection-moulded nylon-6. Part 1. Structure and morphology of nylon-6*, Journal of Material Science, **1980**, 15, p.197-207
- [68] D. P. RUSSELL, P. W. R. BEAUMONT, *Structure and properties of injection-moulded nylon-6. Part 2. Residual stress in injection-moulded nylon-6*, Journal of Material Science, **1980**, 15, p.208-215
- [69] D. P. RUSSELL, P. W. R. BEAUMONT, *Structure and properties of injection-moulded nylon-6. Part 3. Yield and fracture of injection-moulded nylon-6*, Journal of Material Science, **1980**, 15, p.216-221
- [70] L. QUINTANILLA, J. C. RODRIGUEZ-CABELLO, T. JAWHARI, J. M. PASTOR, *Structural analysis of injection-moulded semi-crystalline polymers by Fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry. 1. Polyamide 6, 6*, Polymer, **1994**, 35, p.2321-2328
- [71] J. KARGER-KOCSIS, K. FRIEDRICH, *Skin-core morphology and humidity effects on the fatigue crack propagation of PA-6.6*, Plastics and rubber processing and applications, **1989**, 12, p.63-68
- [72] S. APICHARTPATTANASIRI, J. N. HAY, S. N. KUKUREKA, *A study of the tribological behavior of polyamide 66 with varying injection-moulding parameters*, Wear, **2001**, 251, p.1557-1566
- [73] D. DRUMMER, S. MEISTER, *Correlation of processing, inner structure, and part properties of injection moulded thin-wall parts on example of polyamide 66*, International Journal of Polymer Science, **2014**, article ID 718926

- [74] E. BAQUET, *Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2011**
- [75] J. P. TROTIGNON, J. L. LEBRUN, J. VERDU, *Crystalline polymorphism and orientation in injection-moulded polypropylene*, Plastics and rubber processing and applications, **1982**, 2, p.247-251
- [76] V. S. JACKSON, *Morphology and properties of nylon 66: effects of injection moulding on structure and performance*, Thèse de doctorat, Loughborough University, **1973**
- [77] H. W. STARKWEATHER, G. E. MOORE, J. E. HANSEN, T. M. RODER, R. E. BROOKS, *Effect of crystallinity on the properties of nylons*, Journal of polymers science, **1956**, 21, p.189-204
- [78] M. N. BUREAU, J. DENAULT, K. C. COLE, G. D. ENRIGHT, *The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, **2002**, 42, p.1897
- [79] T. J. BESSEL, D. HULL, J. B. SHORTALL, *The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6*, Journal of Material Science, **1975**, 10, p.1127-1136
- [80] J. RAULT, *Les polymères solides*, Cépaduès-éditions, **2002** p.45
- [81] H. W. STARKWEATHER, R. E. BROOKS, *Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66*, Journal of applied polymers science, **1959**, 1, p.236-239
- [82] V. MIRI, O. PERSYN, J. J. LEFEBRVE, R. SEGUELA, *Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6*, European Polymer Journal, **2009**, 45, p.757
- [83] N. BILLON, *New constitutive modelling for time-dependant mechanical behavioour of polymers close to glass transition: fundamentals and experimental validation*, Journal of applied polymer science, **2012**, 125, p.4390-4401
- [84] A. MAUREL-PANTEL, E. BAQUET, J. BIKARD, J-L. BOUVARD, N. BILLON, *A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on materal network description : Application to a semi-crystalline polyamide 66*, International Journal of Plasticity, **2015**, 67, p.102-126

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Caractériser la microstructure de nos matériaux d'étude de façon correcte nécessite une analyse à plusieurs échelles.

L'échelle macroscopique est adaptée pour l'observation des super structures cristallines telles que les sphérolites et leurs morphologies. Elle permet également d'observer l'organisation globale du matériau, comme par exemple la structure cœur-peau induite par le procédé d'injection. Les échelles microscopiques et nanométriques sont quant à elles utiles pour décrire l'état des phases amorphes et cristallines par le biais des paramètres microstructuraux cités dans le chapitre précédent.

Une caractérisation des propriétés mécaniques qui se veut pertinente exige pour sa part de solliciter le matériau, à différents niveaux de déformation de façon à parcourir toute la gamme de comportement du matériau, de la viscoélasticité à la viscoplasticité.

Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude, adaptées à l'échelle pertinente d'analyse. La base théorique de chacune des techniques et procédés ainsi que les conditions des essais sont décrits, en commençant par ceux qui concernent la microstructure, puis les essais mécaniques. Est présentée pour finir la préparation des échantillons destinés aux caractérisations ainsi que la cartographie des essais réalisés sur les plaques injectées.

2.1 Caractérisation de la microstructure : du macroscopique au microscopique

2.1.1 Microscopie optique en lumière polarisée

2.1.1.1 Principe et intérêt

Le principe de cette technique d'observation repose sur l'insertion d'un échantillon entre deux polariseurs croisés (i.e. orientés à 90° l'un par rapport à l'autre) qui filtrent les ondes lumineuses afin de favoriser une direction de polarisation particulière.

Le dispositif utilisé ici est monté en transmission. La lumière provenant de la source est tout d'abord polarisée lors de son passage par le premier filtre. Les ondes lumineuses traversent ensuite l'échantillon qui, s'il est biréfringent, dépolarise ces dernières avant qu'elles ne soient à nouveau filtrées lorsqu'elles atteignent l'analyseur (**Figures 40 et 41**)

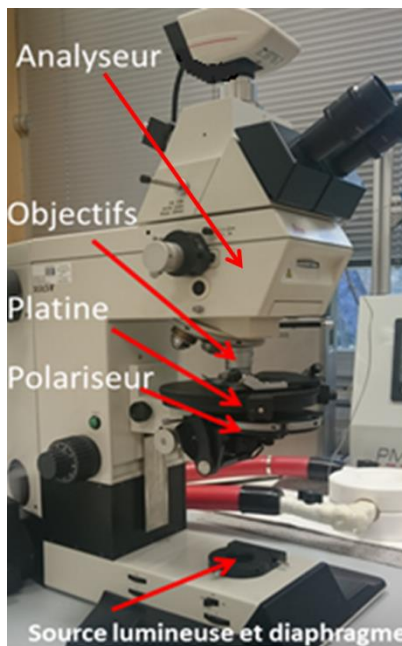


Figure 40: Schéma d'un microscope optique polarisant

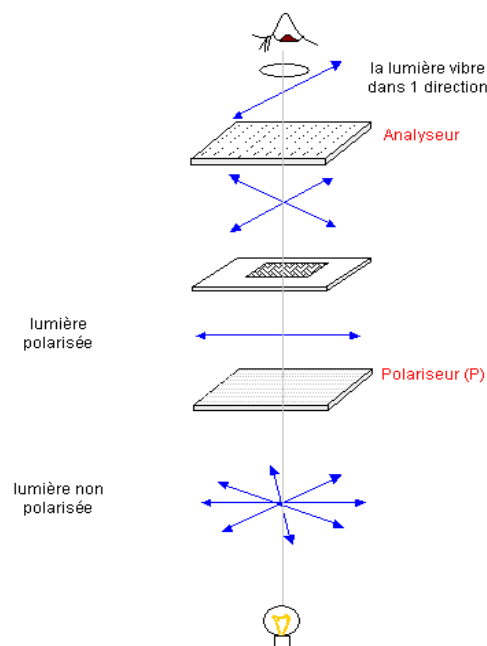


Figure 41: Polarisation et réfraction de la lumière

La biréfringence d'un matériau est attribuée à sa nature anisotrope. L'indice de biréfringence se mesure de fait par la différence entre les indices de réfraction selon les deux directions principales de l'anisotropie. Lorsque cette technique est appliquée à un matériau semi-cristallin, la biréfringence naturelle des lamelles cristallines et leur organisation radiale au sein du sphérolite dessine ainsi une figure en croix de Malte bien connue (Cf. chapitre 1). Comme il a été évoqué précédemment, il est possible de différencier plusieurs types de sphérolites qui peuvent être positifs ou négatifs selon que l'indice radial de réfraction soit plus fort ou plus faible que l'indice ortho radial dans la lamelle. Pour le polyamide 66, ce signe dépend des conditions de cristallisation via les directions cristallographiques de

plus grande vitesse de croissance [1,2]. Le signe est révélé lors de l'ajout d'une lame d'onde (gypse) sur le chemin optique qui introduit des couleurs sensibles bleues et jaunes si la lumière incidente est blanche. Une orientation globale du matériau peut aussi être mise en évidence sans qu'il ne soit possible de discriminer les orientations cristallines ou amorphes.

2.1.1.2 Préparation des échantillons et mode d'observation

Les observations se font sur des coupes minces de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ réalisées avec un couteau de verre neuf sur des échantillons préalablement ramenés à $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur par usinage en réservant la peau ou bien le cœur de la plaque injectée. Les zones observées, soigneusement référencées en fonction du site de prélèvement, possèdent une dimension de $0,5$ par $2\ \text{mm}$ environ (**Figure 42**). L'objectif est de visualiser la microstructure locale de la plaque, tout particulièrement les évolutions dans l'épaisseur qui sont induites par la mise en œuvre par injection et qui font apparaître des couches superficielles, de cisaillement et de cœur. Un plan de coupe transversal est privilégié en ce sens.

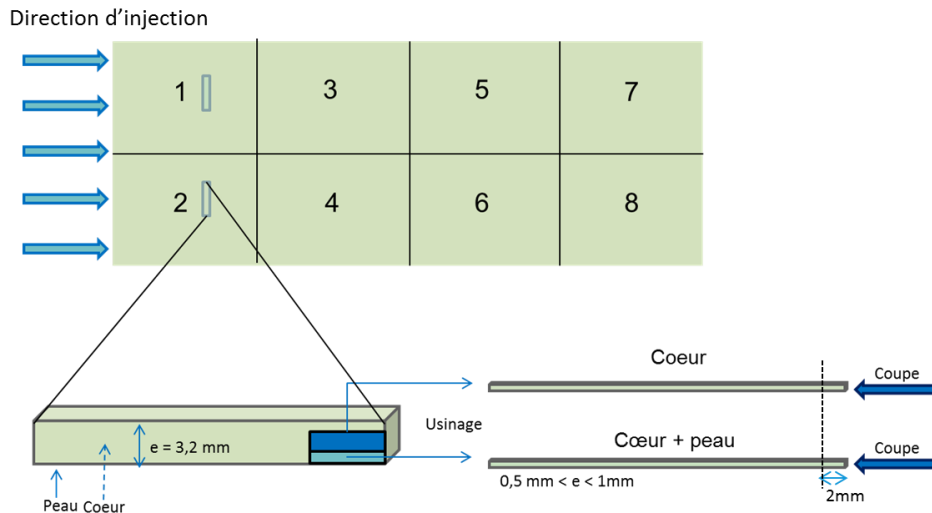


Figure 42: Schéma de découpe et sites de prélèvement des échantillons

Les coupes réalisées sont ensuite placées entre deux lames de verre et baignent dans un liquide d'immersion afin de favoriser une relative planéité de l'échantillon pour en faciliter l'observation.

Les observations sont réalisées en lumière blanche à l'aide d'un microscope de type Leica muni d'un objectif de X40 et d'un oculaire de X10. Le réglage de l'intensité de la source lumineuse est assuré par un diaphragme dont l'ouverture est limitée dans le but d'augmenter la profondeur de champ et d'optimiser la netteté de l'échantillon sur toute sa surface, dans le cas où de légers défauts de planéité subsisteraient. La faible luminosité qui en résulte peut être compensée en augmentant le temps d'exposition du capteur CCD relié au filtre analyseur. L'affichage des images en temps réel et les mesures micrométriques sont effectués par analyse de l'image directement issue du signal CCD.

2.1.2 Dilatométrie libre

2.1.2.1 Intérêt

Régulièrement utilisée pour renseigner sur les transformations de phase dans les matériaux métalliques, la technique de dilatométrie libre est utilisée ici pour juger en premier lieu de l'isotropie et de l'uniformité des plaques injectées. La variation dimensionnelle au cours du chauffage est suivie par corrélation d'image numérique (DIC) 3D, ce qui autorise une mesure bidimensionnelle en s'assurant qu'il n'y a pas de gauchissement important.

Murthy et Itoh estiment la valeur du coefficient de dilatation du polyamide 66 autour de 6.10^{-4} K^{-1} pour des températures supérieures à 160°C [3,4] (mesuré par diffraction aux rayons-X). Les auteurs indiquent également que ce paramètre est soumis à des variations brutales qui correspondent aux transitions qui concernent les régions amorphes (transition vitreuse) ou cristallines (transition de Brill). Ainsi le suivi du coefficient de dilatation thermique constitue une méthode relativement efficace pour déterminer les températures de ces transitions (T_g , T_{Brill} ...).

Des études basées sur l'observation en temps réel de la cristallisation d'un semi-cristallin par rayons X (SAXS, Synchrotron...) proposent même une estimation des coefficients de dilatation spécifiques de l'amorphe inter-lamellaire et du cristal [5,6]. Il apparaît que les régions amorphes se dilatent d'avantage que les régions cristallines, particulièrement aux températures supérieures à T_g . En conséquence, lors de la mise en œuvre, le refroidissement rapide et hétérogène de phases possédant des coefficients de dilatation différents peut provoquer l'apparition de contraintes résiduelles.

Par ailleurs l'écoulement du fondu peut générer des orientations moléculaires et induire des anisotropies locales des propriétés du matériau potentiellement observables en dilatométrie [7].

2.1.2.2 Montage expérimental

Le traitement thermique des échantillons a été réalisé dans un four de rhéométrie de type RME de Rheometric Scientific, reconverti en interne pour les essais de dilatométrie libre pour les matériaux polymères. Le chauffage est obtenu au moyen de six résistances thermiques, ou crayons chauffants, disposés de manière à favoriser une température homogène en tout point de la chambre de dimensions 27 x 20 x 8 cm. Le programme thermique qui pilote la chauffe des crayons est assuré par le logiciel interne au rhéomètre.

L'échantillon de dimensions 8 x 12 x 1 mm est placé sur un lit de kaolin (TiO_2) afin de limiter les phénomènes de frottement entre le matériau et le support. La fine plaque métallique abritant le lit de kaolin est elle-même disposée sur quatre plots en céramique qui jouent le rôle d'isolant thermique et limitent la conduction thermique inévitable avec le bâti du four. L'ensemble est disposé sur une plateforme réglable en hauteur, utile pour optimiser la qualité de l'acquisition. L'échantillon est filmé durant l'essai par un système de deux caméras. La mesure du champ de déformations par corrélation

d'image est effectuée grâce à un mouchetis aléatoire de peinture noire sur fond blanc (Cf. partie 2.2). Le dispositif expérimental est présenté sur la **figure 43**.

Il s'est avéré au cours des premiers essais que des phénomènes de convection thermique pouvaient perturber l'acquisition vidéo. En effet, comme tous les gaz l'indice de réfraction de l'air possède une dépendance à la température. Le flux d'air chaud ascendant provenant du four étant non laminaire, des distorsions optiques sur l'acquisition se produisent inévitablement et se traduisent par une courbe fortement bruitée de la mesure du champ de déformation, quelle que soit la direction de mesure (**Figure 44**). Afin de casser ce flux convectif, un ventilateur intercalé entre la fenêtre d'observation et les caméras vient compléter le dispositif expérimental.

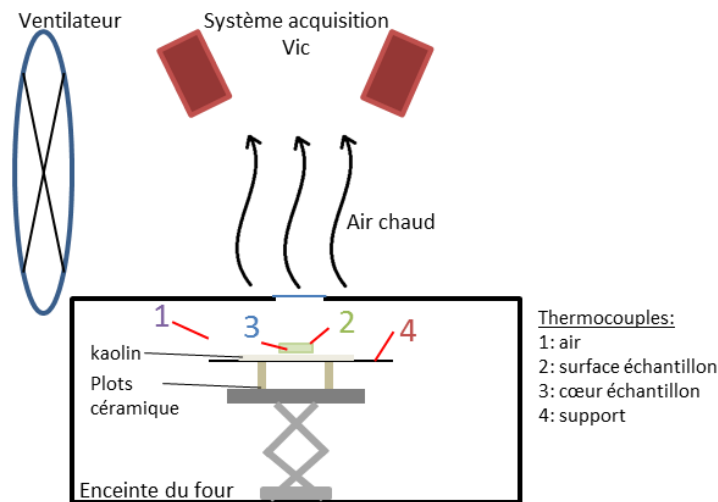


Figure 43: Schéma du dispositif expérimental de dilatométrie libre

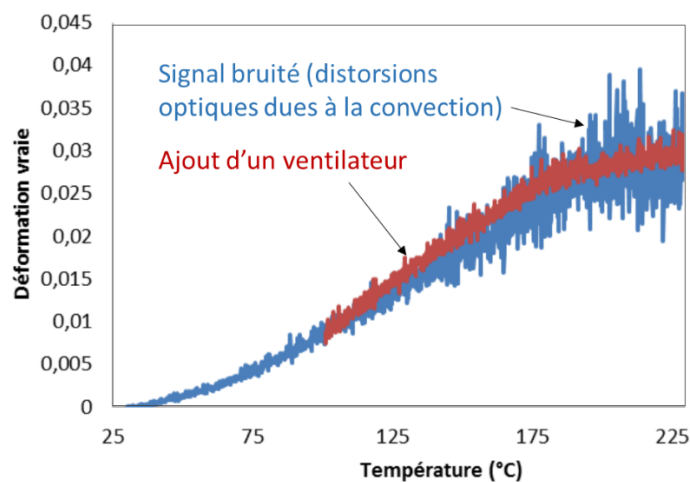


Figure 44: Influence des distorsions optiques sur les mesures de déformation

Il faut noter que la température n'est pas homogène en tout point du système puisque chaque élément possède sa propre inertie thermique. Des écarts de 60°C ont ainsi pu être mesurés entre l'air situé aux environs immédiats des crayons et le support, relativement massif. Des essais de calibration sur des

échantillons de 3 mm d'épaisseur ont en outre révélé qu'il pouvait exister à un instant t une différence de quelques degrés entre la mesure en contact avec la surface et celle au cœur de l'échantillon, ce qui peut sembler important. Ceci est toutefois à tempérer car de fortes différences de températures (40°C) ont été mesurées entre l'air aux abords immédiats de l'échantillon et la surface de ce dernier. De plus nos analyses portent sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur seulement, ce qui tend à minorer l'écart thermique. Par précaution nous comparerons les dilatations en surface et à cœur à température égale.

Lors de la campagne d'essai, les échantillons sont chauffés depuis 25°C jusqu'à 240°C. La vitesse de chauffe a été mesurée constante à 8,15°C/min. jusqu'à la température de 190°C. Au-delà de ce seuil la vitesse décroît car les crayons chauffants ont atteint leur température maximale. La température de consigne est donc relevée à 260°C afin de retarder le seuil et conserver une rampe constante le plus longtemps possible.

Les comparaisons du comportement thermique portent sur des échantillons prélevés à cœur et en surface, sur des zones proches ou éloignées du seuil d'injection, et ce pour chacune des conditions étudiées.

2.1.3 Calorimétrie différentielle à balayage

2.1.3.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage souvent abrégée « DSC » (Differential Scanning Calorimetry) consiste à analyser le flux thermique nécessaire pour imposer une consigne de température à un échantillon. Pour cela l'échantillon à analyser ainsi qu'une référence inerte sont placés dans deux fours séparés (dans le cas du matériel utilisé pour cette étude) et sont soumis à un programme thermique identique. S'agissant ici d'un appareil DSC fonctionnant sur le principe de compensation de puissance, le signal enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon analysé et la référence à la même température. Après calibration, la puissance mesurée par les thermocouples de l'appareil est de la forme :

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dH}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

P s'exprime en mW qu'il convient de normaliser par la masse de l'échantillon (**Figure 45**). dW/dt et dQ/dt sont respectivement la différence de puissance électrique et la différence de flux de chaleur fournis à l'échantillon et à la référence. dH est la variation d'enthalpie correspondante et ΔT est l'écart de température entre les deux éléments. Enfin, R_D est la résistance thermique du support.

Grâce à ce procédé, les transitions du matériau qui sont caractérisées par des transferts de chaleur entrants ou sortants peuvent être analysées [8]. On discerne les transitions de premier ordre (fusion endothermique et cristallisation exothermique) traduites par des pics, des transitions du second ordre

(transition vitreuse) qui se manifestent par une brusque variation des capacités calorifiques observable sur un diagramme DSC par un changement plus ou moins sensible de ligne de base.

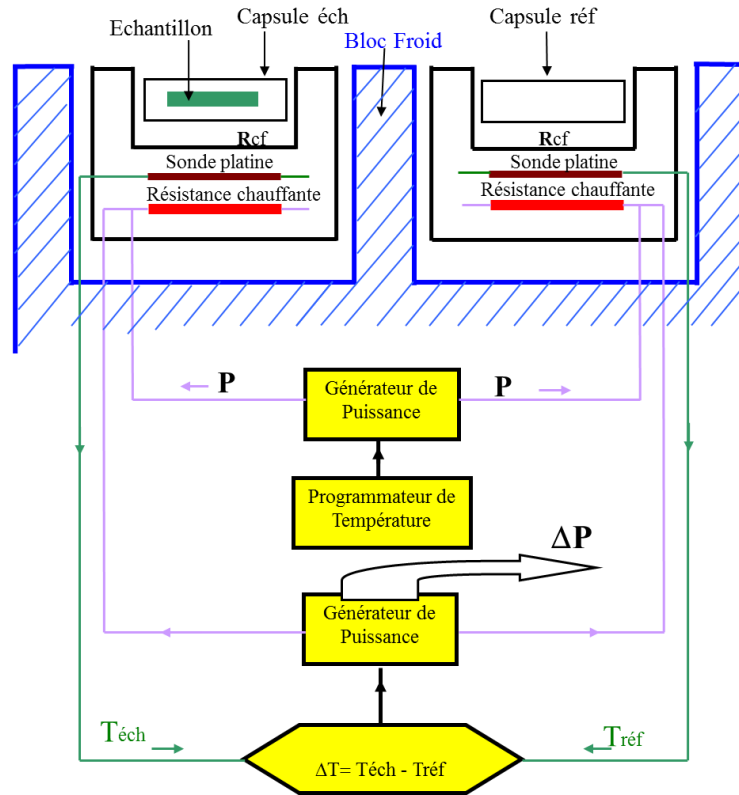


Figure 45: Fonctionnement d'un DSC à compensation de puissance [9]

2.1.3.2 Intérêt et grandeurs déterminées

En réalisant une approche par les phénomènes qui se produisent au cours d'une chauffe, il est possible d'obtenir un certain nombre d'informations indirectes sur la microstructure initiale du matériau. En particulier, de nombreux phénomènes concernent les lamelles cristallines qui se réorganisent, fondent et recristallisent simultanément lors d'une élévation en température. Ces phénomènes sont pilotés par les caractéristiques géométriques des lamelles (longueur, épaisseur) ou par leur degré de perfection, eux-mêmes induits par la mise en œuvre et donc les conditions de cristallisation. Par ailleurs l'intégration du ou des pics endothermiques de fusion permet de calculer un indice de cristallinité massique apparent.

Notons cependant que le principe même de la technique DSC est de mesurer un système qui est en cours d'évolution, alors que notre but est de caractériser une microstructure initiale issue d'un procédé de mise en œuvre. Cet aspect sera pris en compte au cours des analyses.

Dans le cadre de l'étude, nous nous intéressons aux paramètres suivants :

La **température moyenne de fusion** T_f de l'échantillon, déterminée par la température correspondant au maximum du pic principal de fusion.

L'**enthalpie de fusion** ΔH_f déterminée par l'intégration dans le temps du ou des pics de fusion.

L'**indice de cristallinité massique apparent** $\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$ où ΔH_f^0 correspond à l'enthalpie de fusion du cristal parfait. Les valeurs citées dans la littérature se situent entre 191 J/g et 230 J/g [10-12]. La valeur utilisée la plus fréquemment est de 196 J/mol, que nous admettrons par conséquent pour nos calculs.

Les travaux de Gibbs et Thomson ont permis de relier l'**épaisseur des lamelles cristallines** L_c avec leur température de fusion, cette relation traduit un état d'équilibre mettant en jeu l'énergie de surface et l'énergie volumique des lamelles [13].

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \cdot \rho_c \cdot L_c} \right)$$

Où σ_e est l'énergie de surface des lamelles cristallines dans le plan perpendiculaire à l'épaisseur (en J.m⁻²).

ρ_c est la masse volumique d'une lamelle totalement cristalline (kg.m⁻³).

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait (J.kg⁻¹).

T_f^0 est la température de fusion d'un cristal de taille infinie (K)

T_f est la température de fusion théorique de la lamelle d'épaisseur L_c

En considérant la phase α grandement majoritaire, les valeurs théoriques nécessaires pour le calcul utilisées dans la littérature correspondent donc aux lamelles α du polyamide 66. Nous retenons une énergie de surface de 0,0296 J.m⁻², pour une température de fusion théorique de 270°C ainsi qu'une masse volumique de 1240 kg.m⁻³[10].

La transition vitreuse, bien que théoriquement accessible par le biais des méthodes enthalpiques différentielles, est généralement peu visible pour les polyamides en raison du faible taux de transfert d'énergie qui la caractérise. Pour caractériser cette transition, nous avons choisi de privilégier la spectrométrie mécanique dynamique (DMA section 4 mm²).

2.1.3.3 Protocole expérimental

Les échantillons sont prélevés dans les plaques conformément à la cartographie d'essais mise en place, à savoir 8 zones réparties en surface et en cœur de plaque ([Figure 3](#)). Des échantillons de 4 mg sont introduits dans une capsule en aluminium de forme plate choisie pour maximiser la surface de contact avec la chambre du four et optimiser les transferts de chaleur. Suivant cette même logique d'optimisation, l'échantillon est découpé de façon à ce que sa surface principale recouvre le fond de la capsule, son épaisseur est limitée à 500 μm (par usinage) afin de limiter les gradients thermiques.

Les capsules ne sont pas hermétiques, il faut donc s'attendre à ce que l'eau contenue dans le matériau s'évapore en cours d'essai. Des travaux de Khanna et Khun [14,15] consistent en une étude complète des paramètres qui peuvent impacter les résultats DSC, en particulier celui de l'humidité. Le dégazage d'eau en cours d'essai présente peu d'impact sur les mesures et les principales conséquences concernent le déplacement bien connu de la température de transition vitreuse vers les températures plus basses. Or, la transition vitreuse du polyamide 66, qui ne s'accompagne que de faibles transferts d'énergie, est par conséquent difficile à suivre en DSC non modulée aux masses inférieures à 10 mg. Compte tenu de la lourdeur d'une procédure de séchage systématique et de son influence probablement limitée sur les résultats obtenus, les échantillons sont prélevés directement à partir de plaque conditionnées sous hygrométrie contrôlée (humidité relative de 55%).

Nous utilisons un analyseur calorimétrique différentiel Pyris DSC 8500 de PerkinElmer, étalonné pour une vitesse de chauffe de 10°C par minute à l'aide de l'enthalpie de fusion spécifique de l'indium (28,62 J/g), en accord avec les protocoles les plus courants dans la littérature [16-18]. Les échantillons sont tout d'abord refroidis depuis la température ambiante jusqu'à 0°C puis chauffés à vitesse constante jusqu'à 300°C.

2.1.4 Diffraction des Rayons-X aux grands angles

2.1.4.1 Principe et intérêt

Un cristal est par nature un objet muni d'une périodicité à l'échelle atomique. La microstructure des polymères semi-cristallins peut donc être analysée au moyen de la diffraction des rayons-X aux grands angles (WAXS). Cette technique est particulièrement efficace pour identifier les phases cristallines en présence, leur texture, leur dimension ou leur niveau de perfection. Par ailleurs, il est possible de réaliser un suivi de l'orientation des plans cristallins et du matelas amorphe lors d'une déformation sous charge, ce qui est très utile pour comprendre les mécanismes de plasticité cristalline. Lorsqu'un faisceau de photons monochromatique de longueur d'onde λ est émis avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface de l'échantillon, il existe un certain nombre d'entités cristallines dont l'orientation des plans réticulaires satisfait la loi de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où n est un nombre entier (ordre de diffraction) et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans cristallins (**Figure 46**).

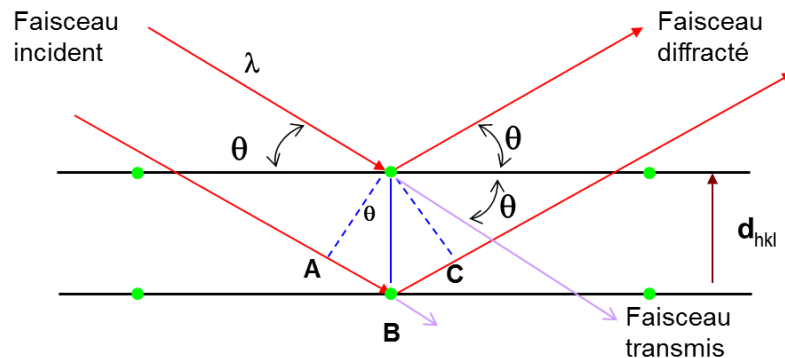


Figure 46: Diffraction des rayons-X des plans cristallins

L'angle entre les rayons incidents et diffractés est égal à 2θ . L'espace réciproque est défini par l'ensemble des directions suivies par les rayons diffractés suivant la loi de Bragg pour une famille de plans périodiques donnés.

Deux techniques de diffraction aux rayons-X sont généralement associées pour les caractérisations: la méthode Debye-Scherrer en chambre plane et la diffractométrie $\theta/2\theta$ à compteur, toutes deux utilisées dans cette étude.

L'ensemble des rayons diffractés pour une même distance inter-réticulaire forme un cône d'ouverture 4θ centré sur le faisceau d'origine. En chambre plane, l'impression des photons issus du cône de diffraction sur un film plan disposé perpendiculairement au faisceau incident affiche des anneaux circulaires concentriques centrés sur le passage du rayon incident (**Figure 47**).

En qualité d'analyse complémentaire, un balayage radial réalisé par la diffractométrie $\theta/2\theta$ à compteur fournit une série de pics de diffraction dont les maxima correspondent à la position des anneaux (**Figure 48**). Chaque anneau correspond à une famille de plans réticulaires désignés par leurs indices de Miller (hkl), il est par conséquent possible de réaliser leur indexation.

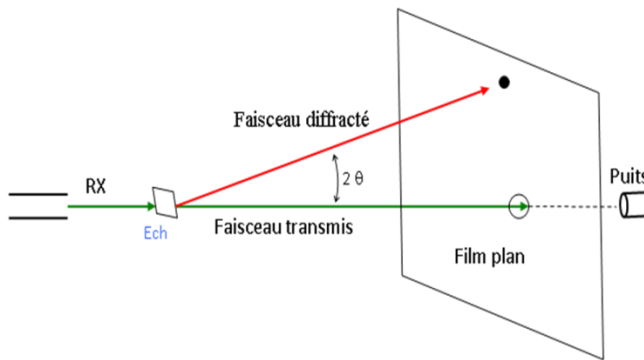


Figure 47: Cônes de diffraction obtenus en chambre plane debye-Scherrer

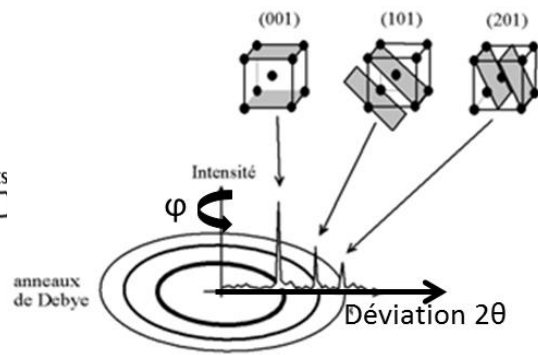


Figure 48: Indexation des pics de diffraction et plans associés [19]

Certains plans cristallographiques peuvent posséder des orientations spécifiques induites par le procédé de mise en œuvre (conditions d'écoulement par exemple) ou par une déformation lors d'un essai mécanique. Ces orientations provoquent des variations d'intensité du signal en fonction de l'angle azimutal φ . La discontinuité d'un ou plusieurs anneaux de Debye traduit par conséquent un état d'anisotropie de la phase cristalline (Figure 49). La diffraction en chambre plane constitue un moyen rapide et efficace d'obtenir une première estimation des orientations induites. Le diffractogramme θ - θ est généralement plus utile pour fournir une analyse plus précise sur le plan quantitatif.

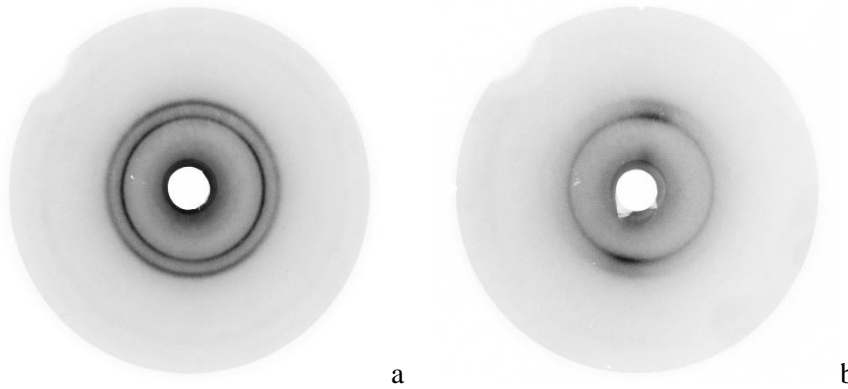


Figure 49: Debye-Scherrer en chambre plane sur échantillons polyamide 66. (a) : Echantillon isotrope. (b) : Echantillon orienté suite à une déformation uni-axiale dans la direction horizontale

2.1.4.2 Détermination des paramètres microstructuraux

Le diffractogramme $\theta/2\theta$ fournit des indications sur les phases cristallines en présence dont certaines sont quantifiable, à condition de savoir déconvoluer correctement le signal enregistré (cf. § 2.1.4.4). Des méthodes pour déterminer le **taux de cristallinité volumique** ont été mise en place pour les polymères semi-cristallins, comme les travaux de Hermans et Weidinger en 1961 par exemple [20]. Le taux de cristallinité y est défini comme le rapport des surfaces des pics diffractés par les phases cristallines sur la surface totale diffractée.

La méthode Hermans et Weidinger utilise la relation suivante:

$$X_c = \frac{1}{1 + \frac{p I_a}{q I_c}}$$

Où les coefficients de proportionnalité p et q sont déterminés à partir des diffractogrammes obtenus pour le même polymère préparé à différent taux de cristallinité. I_a et I_c représentent respectivement l'intégration entre deux bornes angulaires θ_1 et θ_2 du halo amorphe et des pics cristallins.

La **taille apparente des cristallites** est quant à elle estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics cristallins déconvolués. Selon la formule de Scherrer [21], la dimension L d'une cristallite dans la direction normale aux plans réticulaires (hkl), est inversement proportionnelle à la distribution de position angulaire $2\theta_{hkl}$ de son pic de diffraction.

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta\theta(\cos \theta)}$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, $\Delta\theta$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction cristalline considéré, θ le demi-angle de diffraction des plans (hkl) impliqués et K la constante de Scherrer estimée à 0,9 [22].

En ce qui concerne le matériau de cette étude, la forme cristalline triclinique α , qui s'est révélée ultra-majoritaire, diffracte selon deux pics principaux qui correspondent respectivement aux plans (100) et au doublet (010);(110).

La largeur à mi-hauteur du pic (100) renseigne sur la dimension du cristal dans la direction du paramètre de maille a , c'est à dire la direction des liaisons hydrogènes. Le doublet (010);(110) constitue quant à lui la résultante de plusieurs phénomènes de diffraction coïncidents qui sont difficilement discriminables, même si par analogie à des travaux qui portent sur le polyamide 6 [23], il est possible de relier une variation de largeur de ce pic à de légères modifications de forme, ou distorsions cristallines.

Même si les figures de diffraction obtenues en chambre plane fournissent une bonne estimation, qui plus est, simple et rapide, des orientations privilégiées par certains plans cristallographiques à la suite d'un essai mécanique, il est possible de quantifier ces orientations à l'aide de balayages azimutaux obtenus par diffractométrie à compteur.

Pour cela, cette étude s'appuie sur les travaux de Hermans et Weidinger publiés en 1948, qui utilisent le concept de **fonction d'orientation** afin de quantifier l'orientation de fibres de cellulose [24]. Le

concept a ensuite pu être généralisé par Stein et al. [25-26] à l'orientation des chaînes macromoléculaires de matériaux polymères lors d'une déformation mécanique.

La fonction d'orientation F de l'une des directions cristallographique de l'entité cristalline étudiée est donnée par la relation :

$$F_{\varphi} = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}$$

Où φ définit l'angle entre la direction cristallographique étudiée par rapport à une direction de référence.

Cette direction de référence peut correspondre à l'axe de traction de l'essai mécanique.

La valeur moyenne du carré du cosinus s'exprime lui-même suivant la relation :

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}$$

Où I_{hkl} est l'intensité du pic de diffraction cristalline de la famille de plans (hkl) concernée, qui varie en fonction de l'angle azimutal dans le cas d'un échantillon anisotrope.

Afin de bien se représenter la signification de cette fonction F , ses valeurs remarquables pour les cas d'orientation extrêmes sont représentées dans le tableau qui suit :

$\langle \cos^2 \varphi \rangle$	F	Orientation de la direction cristallographique étudiée
0	-1/2	Perpendiculaire à l'axe de référence
1/3	0	Répartition isotrope des cristallites
1	1	Parallèle à l'axe de référence

Tableau 3: Valeurs remarquables de la fonction d'orientation et orientations cristallographiques associées

Pour pouvoir exploiter ces relations, il est nécessaire de pouvoir exprimer les directions cristallographiques de la maille triclinique α du polyamide 66 par rapport à la direction de référence.

En se basant sur le traitement mathématique de Wilchinsky [27] adapté aux systèmes non orthogonaux, ajouté à quelques hypothèses de simplification, Marcellan et al. [28] aboutit à la relation suivante :

$$F_{c,z} = -2F_{100,z}$$

Où la direction de référence « z » correspond à l'axe de traction uni-axiale vertical et « c » désigne, par convention, la direction que suit l'axe des chaînes carbonées (cf. chapitre 1).

Dans son calcul, Marcellan suppose que les intensités des plans (010) et (110) sont égales dans la mesure où les deux plans sont confondus et que la séparation des pics est impossible. Il est donc possible de

relier directement la variation de l'intensité du pic de diffraction (100) à l'orientation des cristallites lors d'une déformation uni-axiale.

Enfin, cette étude exploite la notion de **perfection cristalline**. Par WAXS, son indice se définit généralement comme l'écart angulaire $\Delta\theta$ entre les deux pics principaux de diffraction. D'après les travaux de Haberkon et al. [12], la perfection cristalline est directement proportionnelle à la proportion de phase α_1 qui est plus dense, plus ordonnée et plus stable que α_2 . L'écart angulaire des pics (100) et (010),(110) (anticathode de cuivre) d'un cristal pur α_1 est de 105 min., il est de 25 min. pour un cristal pur α_2 .

2.1.4.3 Montage expérimental

L'analyse des échantillons a été réalisée au Cemef (Sophia Antipolis) à l'aide d'un diffractomètre θ/θ à compteur de type Xpert'Pro MPD en mode de transmission sous 45 kV et 30 mA. Ce montage est muni d'un compteur rapide de type PIXcel. La radiation utilisée est produite par une anticathode de cuivre, dont la raie $K\alpha$ est de longueur d'onde $\lambda=1,540 \text{ \AA}$ (décomposée en réalité en $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de radiation respectives 1,5406 et 1,5444 \AA).

Le faisceau est filtré au nickel dans le but d'éliminer les rayons $K\beta$ parasites. Un masque de 4 mm placé à la sortie du tube de rayons-X met en forme le faisceau qui devient alors linéaire. Soumis à ce faisceau, le volume diffractant prend la forme d'un parallélépipède de 500 μm d'épaisseur et d'environ 25 mm^2 de surface principale.

Les échantillons sont placés sur un goniomètre vertical permettant un mouvement de rotation dans son propre plan (rotation azimutale). Pour un angle azimutal fixe, la diffractométrie effectue un balayage sur l'angle d'incidence $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ à des pas de $2\theta = 0,08^\circ$. Chacun des échantillons est exposé au faisceau durant trois minutes au total, le temps de réaliser le balayage.

Le faisceau utilisé pour les mesures de diffractométrie en chambre plane est quant à lui ponctuel et de forme circulaire de diamètre 1,5 mm. Le volume diffracté est ici un cylindre de quelques millimètres de diamètre.

Les échantillons sont prélevés selon la cartographie d'essais mise en place pour cette étude, soit huit zones en surface et en cœur de plaque ([Figure 3](#)). Un effort particulier est porté sur la découpe des échantillons dans un souci d'éviter toute variation de volume diffractant d'un spécimen à un autre qui pourrait considérablement perturber les comparaisons. La géométrie utilisée est par conséquent rigoureusement identique pour chacun d'entre eux. Il s'agit d'un disque de 15 mm de diamètre et de 500 μm d'épaisseur, sur lequel la direction de l'écoulement a été repérée.

Une autre campagne de mesures au diffractomètre est effectuée sur les zones utiles d'échantillons déformés au moyen d'une traction uni-axiale. Pour cette campagne, la découpe correspond à une zone

de 20 mm de longueur dans la direction de la traction, centrée sur la zone de déformation maximum, pour une largeur de 10 mm et une épaisseur de 500 μm (**Figure 50**).

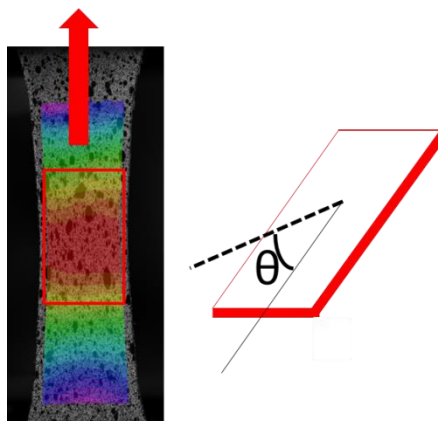


Figure 50: WAXS post-mortem sur échantillon déformés par traction uni-axiale

Lors de cette campagne, des balayages azimutaux sont réalisés en rotation complète ($0 < \varphi < 360^\circ$) positionné sur les angles fixes $\theta_1 = 21^\circ$ et $\theta_2 = 24^\circ$ qui correspondent aux maxima des pics principaux (100) et (010);(110) et sont déterminés par un diffractogramme radial préliminaire. Ces balayages ont une précision d'une minute d'arc ($1/60^\circ$). L'angle $\varphi = 0^\circ$ correspond à la direction de la traction.

2.1.4.4 Méthodologie d'analyse et de décomposition des résultats

Avant d'être exploitable, le signal enregistré doit subir toute une méthodologie de déconvolution visant principalement à discriminer les contributions des régions cristallines et amorphes. Pour ces travaux, les diffractogrammes sont traités à l'aide du logiciel HighScore, qui utilise la méthode des moindres carrés. La méthodologie utilisée s'appuie sur les travaux menés sur du polyamide 6 ou 66 par certains auteurs [28-30].

Il s'agit dans un premier temps de fixer les limites angulaires du calcul pour ne conserver que le domaine d'intérêt. Lors de l'essai de diffraction, le balayage est limité aux angles 2θ inférieurs à 35° ; une limitation adaptée à la forme α qui ne diffracte pas significativement à des angles supérieurs. Cette fenêtre angulaire est conservée pour la décomposition du signal. Il s'agit ensuite de déterminer puis d'éliminer le bruit de fond qui est supposé linéaire de la forme $A = B \times 2\theta + C$. Le paramètre B est optimisé en réalisant plusieurs diffractogrammes d'azimuts différents, et est supposé constant. C est quant à lui variable en raison de pics secondaires présents sur certaines orientations azimutales uniquement (Cf. chap. 4).

La méthodologie prévoit ensuite de rechercher les pics de diffraction. Sur un polyamide 66 à phase α largement majoritaire, le diffractogramme se décompose en trois contributions majeures que sont les deux pics cristallins principaux et le halo amorphe. Alors que les pics de diffraction cristallins sont aisément identifiables, la principale difficulté de la décomposition réside dans l'évaluation de la

contribution amorphe. Pour cela, il est possible de s'appuyer sur les travaux de Murthy et al. qui fournissent une estimation du halo amorphe pour le polyamide 66, dont la position du maximum s'insère entre les deux pics cristallins [29]. Comme il est dit précédemment, les positions relatives des pics (100) et (010);(110) sont susceptibles de varier légèrement d'un échantillon à l'autre en fonction du niveau de perfection de la phase cristalline. Ces positions doivent par conséquent être affinées à l'aide d'un premier « fit » du diffractogramme, effectué en autorisant la libre variation des paramètres de forme que sont les largeurs à mi-hauteur ou les positions des pics.

Le profil des pics est calculé par le logiciel qui utilise pour cela une fonction de type Pearson VII :

$$I(x) = \frac{I_0}{\left(1 + 4 \left(\frac{x - x_0}{\Delta 2\theta}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{m}} - 1\right)\right)^m}$$

Où I_0 est l'intensité maximale du pic, x_0 est la position de son centre, $\Delta 2\theta$ est sa largeur à mi-hauteur et m est un paramètre de forme fixé à 2 selon la méthodologie en vigueur. Cette optimisation fait apparaître la contribution de la raie $K\alpha_2$ du cuivre. $K\alpha_1$ étant la raie qui est habituellement exploitée, il convient d'éliminer la contribution $K\alpha_2$ qui constitue une pollution non négligeable.

Cette optimisation permet de fixer définitivement les positions des pics de diffraction cristallins ainsi que la valeur du bruit de fond. Il est alors seulement possible d'affiner l'estimation du halo amorphe avant d'appliquer un « fit » définitif.

2.1.5 Diffusion des Rayons-X aux petits angles

La diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) est utilisée pour caractériser les périodicités sur un polymère semi-cristallin à une échelle tout à fait différente des mesures WAXS. La diffusion analysée est due à l'hétérogénéité de la densité électronique sur des espaces qui sont grands en comparaisons à la longueur d'onde des rayons-X. Les entités mesurées sont par conséquent plus grandes qu'en WAXS (jusqu'à 100 nm).

Avec cette technique sont mises en avant les périodicités du matériau au niveau des lamelles cristallines. Cette périodicité se traduit par l'existence successive de zones cristallines d'épaisseur e (d'où le terme de lamelles) entre lesquelles coexistent différents états amorphes plus ou moins contraints et/ou orientés (« matelas » amorphe). Constituée de l'épaisseur du matelas amorphe ajoutée à l'épaisseur de la lamelle cristalline, la longue période L_p est mesurable au moyen de cette technique.

Pour nos essais les échantillons prélevés des plaques injectées sont usinés aux dimensions 10x20 mm pour 400 μ m d'épaisseur. **La longue période L_p** a été mesurée pour chaque échantillon.

2.2 Analyse d'un champ de déformations par corrélation d'images numériques

Cette technique ne constitue pas une caractérisation de la microstructure ou du comportement mécanique en tant que telle. Elle n'en a pas moins été indispensable dans le cadre de cette étude pour mesurer les champs de déformation des échantillons, induits par des contraintes mécaniques (essais de traction uni-axiaux en grandes déformations) ou par la dilatation thermique.

2.2.1 Principe général et justification du choix de la technique

La corrélation d'images permet de reconstituer les champs de déplacement d'une surface en suivant l'évolution temporelle d'une image de sa texture surfacique supposée aléatoire. L'utilisation d'une ou plusieurs caméras CCD est pour cela nécessaire. Chacun des pixels d'un capteur CCD capte un flux lumineux plus ou moins intense provenant de la surface. L'intensité de ce flux est codée sur un nombre de bits défini par la sensibilité du capteur. Pour un capteur 8 bits par exemple, le flux prend une valeur comprise entre 0 (absence de flux) et 255 (flux maximum), que l'on appelle niveau de gris. L'ensemble des pixels forme ainsi une matrice 2D qui reconstitue l'image de la surface étudiée. Les caméras effectuent des prises de vue successives de l'objet durant sa déformation. Les images sont ensuite traitées par le biais d'algorithmes de corrélation qui calculent par transformées de Fourier successives le champ des déplacements puis des déformations de la surface étudiée en se basant sur la première image dite de référence. Pour cela, le logiciel décompose la surface d'analyse en imagerie dont les dimensions en pixels sont ajustables par le paramètre « subset » de notre logiciel avant de calculer le déplacement moyen de chacune d'elles (**Figure 51**). Un recouvrement des imagerie contiguës est cependant nécessaire pour optimiser la précision des mesures. Le paramètre « step » qui définit le pas entre chaque centre des imagerie doit être ajusté en ce sens.

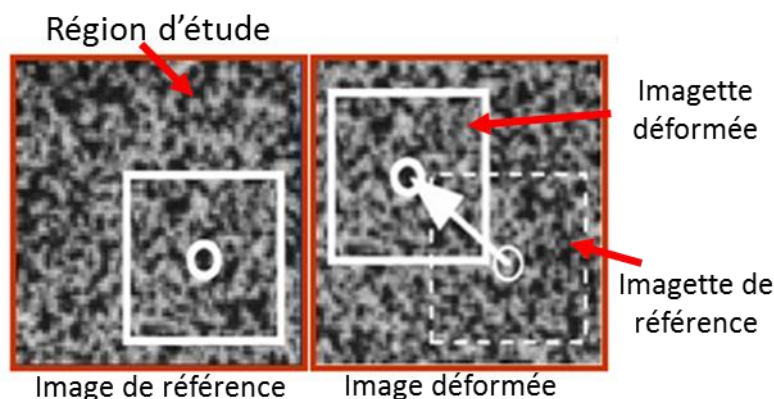


Figure 51: Fonctionnement de la technique de corrélation d'image : image de référence et image déformée

La technique de corrélation d'image tolère mal les modifications de contraste en cours d'essai car les algorithmes reposent sur la condition de conservation des niveaux de gris. Par ailleurs, la technique ne fonctionne correctement que sur les objets qui présentent une surface à la texture suffisamment aléatoire. Ainsi et lorsqu'elle l'autorise, la surface du matériau doit être traitée. Généralement, ce traitement consiste à appliquer un mouchetis aléatoire de peinture en pulvérisant des gouttelettes noire ou blanche de tailles diverses sur un fond de la couleur opposée. Le contraste et la texture obtenus influencent directement la qualité de la mesure [31].

En comparaison de l'utilisation d'extensomètres mécaniques, la corrélation par images numériques présente les avantages d'effectuer des mesures non ponctuelles, multi-directionnelles, non intrusives car sans contact et de grande résolution spatiale.

Il faut toutefois souligner que l'utilisation d'une caméra unique se limite aux déformations planes et exige d'un point de vue expérimental que le plan de la déformation et le plan image de la caméra demeurent parallèles. L'utilisation de deux caméras en simultané (stéréo-corrélation) est possible et permet de s'affranchir de ces limitations en plus de réaliser des mesures en trois dimensions par triangulation. Pour cette étude nous limitons l'utilisation de la stéréo-corrélation au suivi 3D de la dilatation thermique. Les essais mécaniques sont suivis en 2D par une caméra unique sous réserve que le phénomène de striction et les déplacements hors plan qui en résultent demeurent limités.

2.2.2 Conditions expérimentales

2.2.2.1 Systèmes d'acquisition

Les mesures de dilatométrie libre ont été réalisées à l'aide du système d'acquisition Vic® qui utilise deux caméras CCD. Les capteurs offrent une résolution de 4 Mpixels et un codage des niveaux de gris sur 8 bits. Le montage a été pensé de façon à offrir un maximum de liberté sur le réglage du positionnement des caméras. Dans cette configuration, la distance objet-capteur se situe aux alentours de 500 mm.

Les déformations induites par les essais mécaniques ont quant à elles été enregistrées à l'aide d'une caméra unique de type CCD munie d'un zoom de 100 mm, placée à 600 mm de l'échantillon et perpendiculairement à l'axe de sollicitation mécanique.

Pour les deux campagnes d'essai, il est nécessaire de s'assurer que la taille apparente de l'objet sur l'image soit suffisante pour offrir une résolution de mesure acceptable tout en veillant à ce que la surface observée ne sorte pas du champ de la caméra lors de sa déformation. Les choix sur les zooms et sur la distance objet/capteur ont été pris dans ce sens. Les zones utiles des éprouvettes sont placées au centre du cadre afin d'éviter tout effet de bord.

2.2.2.2 Mise au point et réglage de l'exposition

Obtenir une mesure précise à une résolution de l'ordre du pixel exige un effort sur la mise au point. Cette dernière doit s'effectuer avec une profondeur de champ minimale, diaphragme grand ouvert. La profondeur de champ est ensuite rétablie afin de prévenir toute perte de netteté liée aux légers mouvements hors-plan qui peuvent être entraînés par la déformation du matériau. Le réglage du temps d'acquisition vient ensuite optimiser la luminosité de l'image.

2.2.2.3 Conditions d'éclairage

La qualité de l'éclairage est un paramètre important si l'on cherche à assurer un contraste suffisant et maintenir la conservation des niveaux de gris lors des essais. Il faut veiller à éviter les réflexions directes qui risquent d'entraîner une surexposition lumineuse de l'échantillon et la décorrélation. Il est par conséquent nécessaire de favoriser les sources multiples et diffuses. Compte tenu du spectre de sensibilité des capteurs noir et blanc des caméras utilisées, les sources blanches sont à privilégier. Enfin, la chaleur dégagée par ces sources lumineuses est également un élément à prendre en compte dans le cas d'essais qui se veulent à température constante.

Compte tenu de ces éléments, l'éclairage artificiel à base plusieurs spots LED a été préféré aux lampes halogènes qui souffrent d'une production de chaleur importante. Sous ces conditions d'éclairage la précision des mesures de déformation est estimée à moins de 0,1 mm (10^{-4}).

2.2.2.4 Texturation de la surface de mesure des échantillons

Les mouchetis ont été réalisés à l'aide de bombes de peinture aérosol blanches et noires. Le caractère aléatoire et la finesse de la texture sont des paramètres qui conditionnent la réussite de la corrélation. Après application d'une faible couche unie de blanc, des gouttelettes noires aux dimensions multiples sont pulvérisées (**Figure 52**). Le dépôt de peinture ne doit pas être trop épais afin de limiter le temps de séchage et ne pas perturber le comportement mécanique ou la dilatation thermique de l'éprouvette.

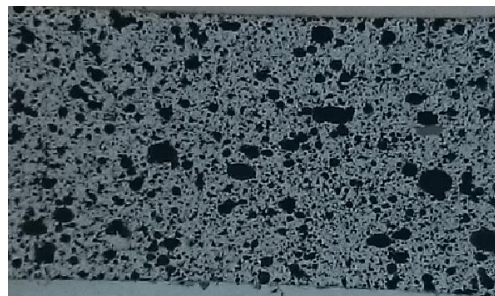


Figure 52: Mouchetis aléatoire par peinture aérosol

Il est probable que la couche de peinture s'écaille lors de la déformation, lorsque les capacités de déformation et/ou d'adhésion de la peinture ne sont pas suffisantes. Les peintures haute-température à base de glycérol se sont révélées très efficaces (même à de très grands taux de déformation) à condition que le séchage ne soit pas trop avancé au moment de l'essai. Les essais mécaniques ont donc été pratiqués au cours des 30 minutes qui suivaient la réalisation du mouchetis.

2.2.2.5 Conditions de corrélation

La région d'étude (ou surface d'analyse) est constituée par la totalité de la surface principale pour les essais de dilatométrie libre, et par la zone utile des éprouvettes (dimensions initiales : 15 x 10 mm) pour les essais de traction uni axiales. Une étude préliminaire de convergence a permis de régler le paramètre « subset » de Vic à 21 x 21 pixels, et le pas à 5 pixels (paramètre « step »). Enfin pour les calculs, c'est l'expression du tenseur des déformations de Hencky qui est choisie car dans cette étude, nous travaillons uniquement en termes de déformations vraies.

2.3 Caractérisation du comportement mécanique local

2.3.1 Analyse mécanique dynamique

2.3.1.1 Principe et intérêts

En sollicitant le matériau par déformations microscopiques cycliques, les essais par analyse mécanique dynamique (DMA) permettent de caractériser les transitions du matériau aux petites déformations (< 0.1%). Il s'agit d'une technique particulièrement efficace pour mettre en évidence les relaxations mécaniques du matériau par le suivi de son module complexe. La transition α , associée à la transition vitreuse du polyamide 66 est l'objet d'une attention particulière dans cette étude.

Au cours d'un essai DMA, l'échantillon est soumis à une déformation oscillatoire imposée de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

En réponse et s'il se trouve en état de régime linéaire, le matériau subit la contrainte suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t - \delta}$$

On peut noter que la réponse est également de nature oscillatoire, mais qu'elle introduit un retard de phase δ qui trahit la nature viscoélastique du matériau.

On définit alors le module dynamique complexe :

$$E^* = E' + iE''$$

Où les composantes E' et E'' sont respectivement le module de conservation et le module de perte, qui s'expriment eux même en fonction de l'angle de déphasage :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

Le rapport entre les deux modules : $\frac{E''}{E'} = \tan \delta$ constitue quant à lui le facteur de perte. Cette perte traduit une énergie non réversible associée aux processus inélastiques de déformation. Nous choisirons la température du maximum de $\tan \delta$ comme **température de transition α** .

2.3.1.2 Conditions expérimentales

Des essais de différentes natures ont été menés sur une machine DMA Bohlin Treta 2000. Les essais sont menés en mode traction en leur imposant des déplacements sinusoïdaux d'amplitude 5 μm , ce qui, rapporté aux dimensions des éprouvettes, représente une déformation inférieure à 10^{-3} et permet de maintenir le matériau dans sa gamme visco-élastique linéaire.

Au cours d'une première campagne d'essai, les échantillons ont été soumis à des sollicitations périodiques de seize fréquences différentes, de 0,1 Hz à 100 Hz, à différentes températures allant de -20 °C à 160 °C par paliers successifs de 5°C. Ces paramètres ont été choisis dans le but de reconstituer l'ensemble de la courbe maîtresse de comportement thermomécanique à partir de l'équation WLF [32] basée sur la double dépendance temps/température des polymères.

La seconde campagne d'essais s'est limitée à trois fréquences de sollicitation : 0,1 Hz, 1 Hz et 10 Hz, mais appliquées à un ensemble discret de températures bien plus importants, sur une gamme similaire de -20°C à 160°C. Durant ces essais, les échantillons ont été chauffés à 2°C par minute. Des éprouvettes de dimensions 1 x 4 x 30 mm ont été prélevées depuis des sites sélectionnés dans la longueur et la largeur des plaques en surface et en cœur des pièces injectées. L'influence de la teneur en eau du matériau a été observée puisque les échantillons ont été placés dans trois conditions d'humidité différentes (cf. § 2.4).

2.3.2 Essais de tractions uni-axiales à grandes déformations

2.3.2.1 Mise en place du dispositif expérimental

Les essais de traction, cœur de notre travail, ont été réalisés sur une machine Instron munie d'une cellule de force de 10 kN. Les éprouvettes sont maintenues dans deux mors pneumatiques. La traction s'effectue de manière uni-axiale par le déplacement du mors supérieur pendant l'essai, celui du bas restant fixe. L'alignement des mors, facilité par une liaison rotule intégrée à la traverse est une étape préliminaire nécessaire pour s'assurer d'une parfaite verticalité des déplacements.

La **figure 53** montre l'évolution d'un champ de déformations longitudinales typique observé dans notre cas. Il apparaît qu'une localisation au centre de la zone utile existe dès 10% d'allongement (i.e. 0,1), justifiant notre choix de la corrélation d'image pour suivre les déformations.

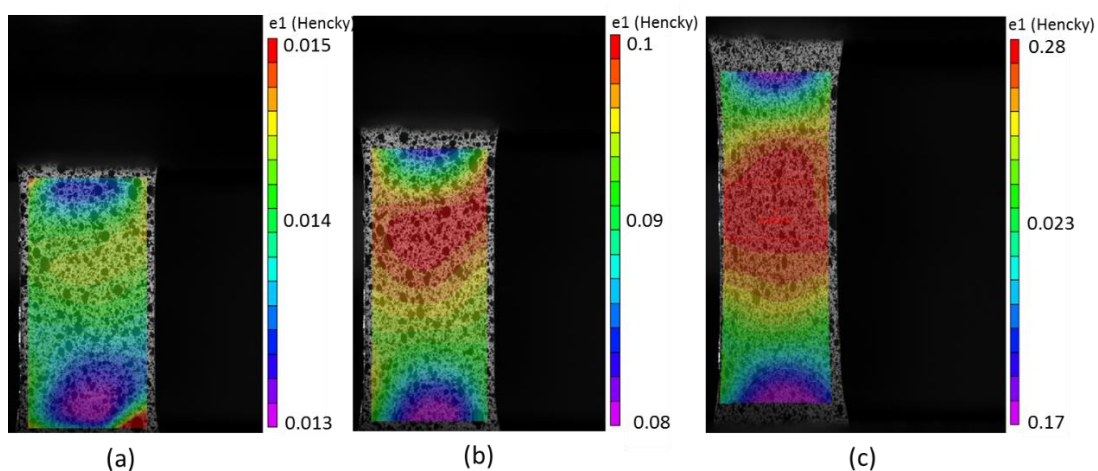


Figure 53: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image
 (a) : allongement global de 1,5% (b) : 10% (c) : 30%

Ces dernières années, les mesures locales de champ par suivi vidéo appliquées à des essais mécaniques se sont généralisées [33-35]. Les contraintes et déformations seront donc mesurées (par système Vic®) sur une surface restreinte d'environ 10 x 5 mm située au centre de la zone utile, qui correspond à un espace de déformation homogène (contenu dans la zone rouge en **figure 53c**).

Par ailleurs dans le but d'imposer une vitesse de déformation vraie constante durant les essais (le système précédent n'autorisant pas cette option), un pilotage extensométrique (vidéotraction®) basé sur quatre marqueurs a été ajouté à l'instar de ce qu'a réalisé Baquet [33].

Ce système seul n'aurait pas permis une mesure précise des déformations, les marqueurs étant trop éloignés les uns des autres comme le montre la **figure 54** (le cercle bleu contient l'espace analysé). Ceci est surtout vérifié en condition sèche pour laquelle le champ des déformations est particulièrement localisé, ce qui peut induire de grands écarts de mesures avec le système Vic® (**Figure 55**). Le système vidéotraction® autorise par contre de conserver la vitesse de déformation raisonnablement constante, ce qui est toujours vérifié à postériori. Pour ces raisons les deux systèmes vidéo sont systématiquement associés pour les mesures.

Enfin, les essais sont réalisés dans une salle à température et hygrométrie contrôlées (23°C pour 55% d'humidité). La **figure 56** fournit une illustration du montage expérimental dans son ensemble.

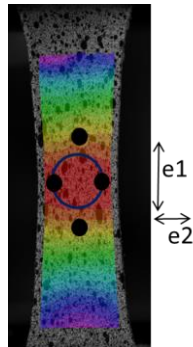


Figure 54: Emplacement des marqueurs vidéotraction® suite à une déformation uni-axiale de 0.3. Les dégradés de couleurs illustrent le champ des déformations calculé sous Vic2D dans la direction de la traction (vitesse de déformation vraie $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau de l'éprouvette 2%)

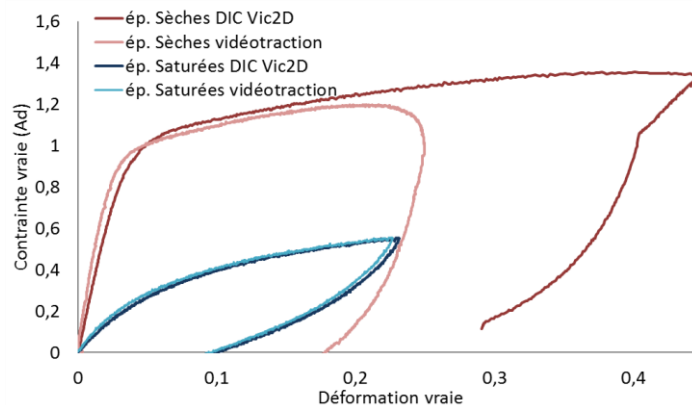


Figure 55: Tracé des courbes contraintes-déformation à partir des déformations mesurées par Vidéotraction® et Vic2D®. Eprovettes sèches ou saturées en humidité, vitesse de déformation vraie constante de $4.10^{-3} s^{-1}$

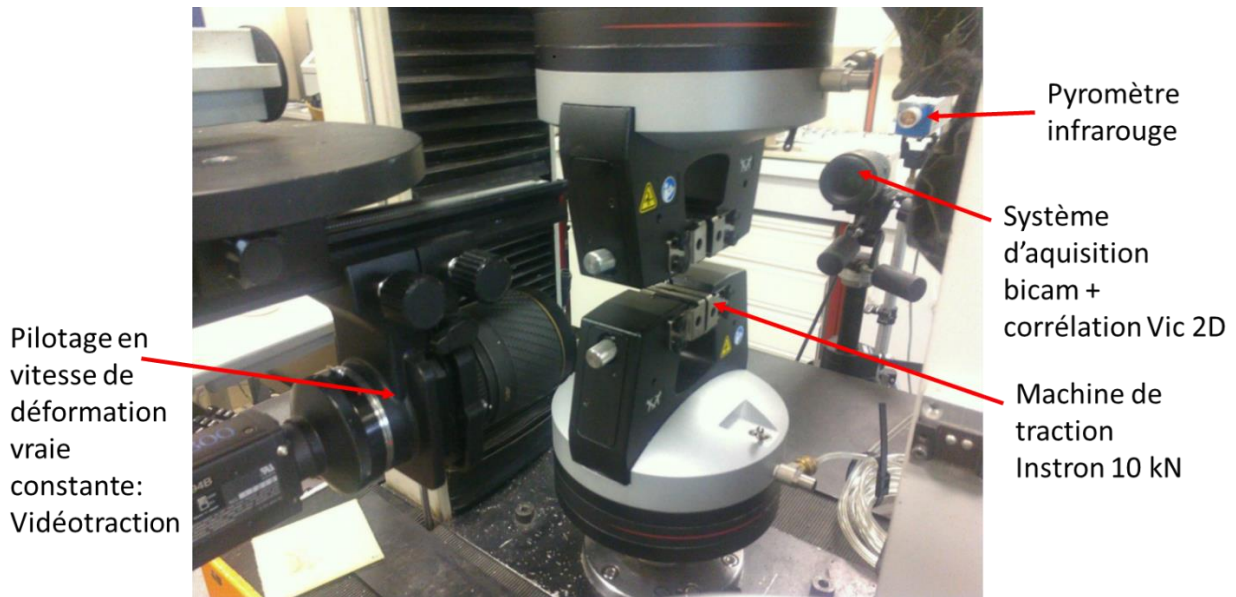


Figure 56: Montage d'essais mécaniques en traction uni-axiale

2.3.2.2 Géométrie des éprouvettes

La géométrie utilisée pour cette campagne d'essais a été étudiée précédemment pour conserver une zone utile rectiligne (et limiter la traxialité). Les congés sont dessinés pour ne pas induire de chargements parasites, i.e pour que la déformation de la zone utile soit uniforme dans la largeur et le type de traction uni-axiale. La corrélation d'image a permis ces vérifications. Les épaisseurs des spécimens varient de 3.2 mm (épaisseur totale de la plaque injectée) à 1 mm pour les caractérisations à cœur et en surface (cf. §2.4). Les côtes sont représentées sur la **figure 57**. L'orientation du prélèvement des éprouvettes correspond à la direction d'injection.

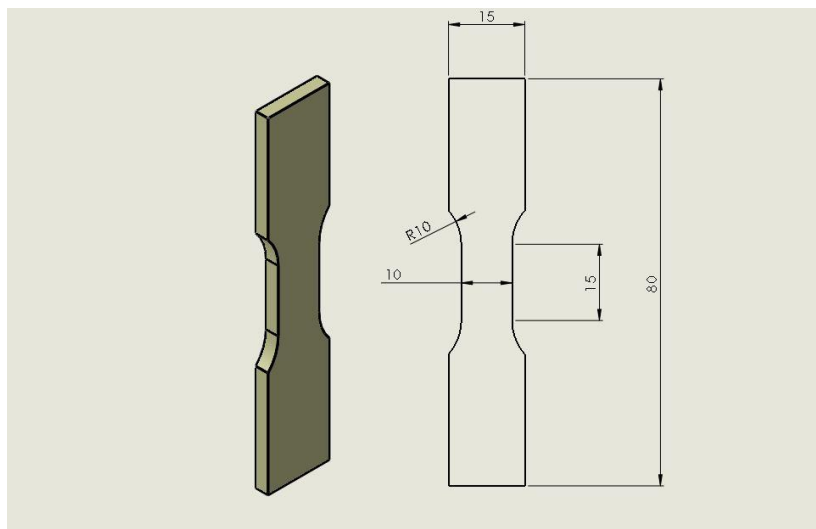


Figure 57: Géométrie des éprouvettes de traction

2.3.2.3 Expression des déformations et contraintes

La cellule de force de la machine fournit l'évolution de cette grandeur au cours de l'essai. Cette mesure est nécessaire pour le calcul des valeurs de la contrainte vraie qui s'exprime sous la forme :

$$\sigma_{vraie}(t) = \frac{F(t)}{S(t)}$$

Certaines éprouvettes possèdent une épaisseur de 1 mm, ce qui n'autorise pas une mesure fiable dans cette direction. Afin de déterminer la section d'une éprouvette à tout moment durant l'essai, nous utiliserons donc l'hypothèse d'isotropie transverse qui suppose que l'évolution de la déformation dans l'épaisseur est similaire à l'évolution de la déformation latérale. Cette hypothèse a été vérifiée par les travaux de Baquet sur un polyamide 66 injecté dans des conditions relativement proches [33]. L'expression de la section peut alors s'écrire sous la forme :

$$S(t) = S_0 e^{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} = S_0 e^{2\varepsilon_2}$$

Avec S_0 la section initiale de la zone utile et ε_2 et ε_3 les déformations vraies dans les deux directions orthogonales à l'axe de traction (respectivement latérale et dans l'épaisseur).

Sous couvert l'hypothèse susmentionnée, l'évolution de la contrainte vraie peut donc être suivie par la mesure par corrélation d'image de la déformation ε_2 moyenne, à l'intérieur de la zone homogène de déformation au centre de la zone utile.

2.3.2.4 Conditions de chargement

Les essais mécaniques sont de type charge-décharge et sont effectués avec une même vitesse de déformation vraie pour les deux étapes. Deux vitesses qui limitent les effets d'échauffement ont été choisies : $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Afin d'étudier l'influence des conditions d'humidité sur le matériau, les échantillons ont été placés à trois teneurs en eau différentes (sec : $<0.5\%$ en masse, ambiant $\sim 2\%$ et quasi saturées : 7%). Ces choix sur les conditions expérimentales répondent au souhait de caractériser le matériau dans son état vitreux aussi bien que dans son état caoutchoutique, compte tenu du fait que la température d'essai est supposée constante (23°C).

2.4 Préparation des éprouvettes et cartographie des essais

2.4.1 Usinage des éprouvettes d'essai

L'ensemble des caractérisations microstructurales et thermomécaniques exige de préparer de manière reproductible des échantillons ou éprouvettes aux géométries multiples. De plus, les différentes techniques de caractérisation doivent se fixer sur des sites assez proches afin que les corrélations à établir entre les résultats puissent l'être d'un point de vue local.

Pour respecter ces exigences, il a été décidé d'établir un plan d'usinage, identique pour chaque plaque, qui rassemble toutes les techniques de caractérisation employées dans cette étude. Ce plan d'usinage a été mis au point par DAO. Il alimente ensuite un procédé d'usinage piloté par ordinateur (CharlyRobot®) (**Figure 58**).

Ce procédé d'usinage, qui possède l'avantage de fabriquer des éprouvettes aux dimensions identiques, a été appliqué sur des plaques de différentes épaisseurs. En effet, certaines plaques ont été préalablement surfacées afin de fabriquer les échantillons qui ont servi aux caractérisations du cœur et de la surface des plaques. De 3,2 mm initialement, l'épaisseur de ces plaques a été réduite à 1 mm environ. Compte tenu de l'influence de l'humidité sur le comportement mécanique du matériau, l'eau qui est traditionnellement utilisée en tant que lubrifiant pour les surfacages a été bannie ici. La qualité de surface demeure tout à fait satisfaisante et il s'avère que les microfissures générées lors du passage de la fraise n'impactent pas de façon significative le comportement mécanique de l'éprouvette.

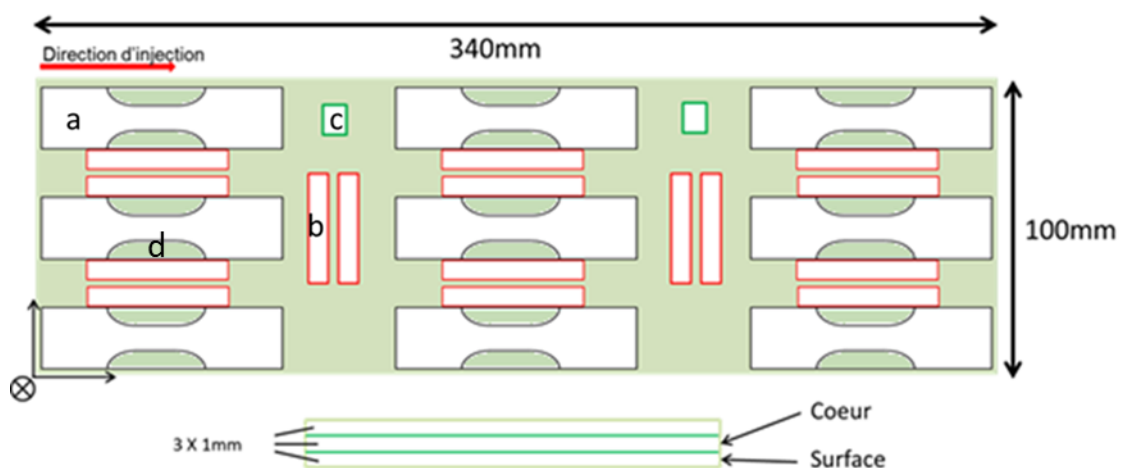


Figure 58: Plan d'usinage (a) : éprouvette de traction (b) : éprouvette DMA (c) : dilatométrie libre (d) : DSC et DRX

2.4.2 Ajustement des teneurs en eau

La dépendance du comportement thermomécanique du polyamide 66 aux conditions d'humidité est telle qu'une estimation particulièrement précise de la teneur en eau des éprouvettes s'impose avant chaque essai. De plus, pour qu'il soit possible d'observer l'influence sur le comportement mécanique de facteurs bien moins impactant que l'humidité (zone de prélèvement par exemple), il est indispensable que les comparaisons puissent être effectuées à partir de spécimens possédant une teneur en eau rigoureusement identique. A cet effet, des protocoles d'ajustement précis des teneurs en eau ont dû être mis en place. Dans le but de faciliter un contrôle optimal, les conditions choisies sont les extrêmes: au plus sec et au plus humide possible. Bien que soumises aux variations des conditions météorologiques, des éprouvettes « à l'ambient » ont également été testées (autour de 2% de teneur massique en eau). Les protocoles de saturation en eau ou de séchage ont été appliqués dès la finalisation de l'usinage.

Le séchage des éprouvettes consiste à les placer en étuve durant 48 heures sous 90°C et à très faible pression (<100 mbar) ce qui optimise le processus d'évaporation. Des étuvages de différentes durées ont révélé qu'au-delà de 48 heures, l'évaporation des molécules d'eau piégées dans le cœur des éprouvettes les plus épaisses (3 mm), qui sont les plus difficiles à extraire, n'était plus significative. Le résultat des pesées successives pratiquées en sortie d'étuvage est représenté sur la **figure 59**. Il s'agit de constater que la reprise en eau des échantillons exposés à l'air ambient (23°C, humidité relative de 50%) et particulièrement rapide puisque 0,13% d'augmentation de leur masse est observée après seulement 25 minutes. Sur du long terme, les échantillons reprennent 1% de masse en eau après 35 jours et atteignent un état d'équilibre autour de 2% après deux mois. Pour éviter toute dispersion de comportement due à cette reprise en humidité, les essais mécaniques « à sec » ont été effectués 30 minutes au plus après la sortie d'étuve des éprouvettes.

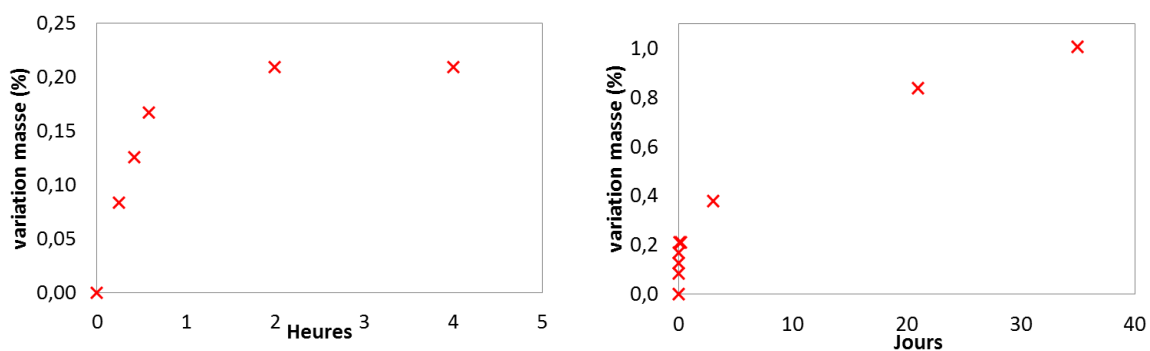


Figure 59: Reprise en eau des échantillons étuvés (1mm d'épaisseur)

A l'inverse, d'autres échantillons ont été saturés en humidité d'après un protocole Solvay qui consiste à les immerger dans un bain thermostaté à 80°C durant 5 jours. Il semble d'après nos essais que la saturation en eau du polyamide 66 se situe autour de 8% de teneur en masse et qu'il soit difficile de monter au-delà. Une valeur qui correspond à une humidité relative (dans l'air) de 100% et que l'on peut

retrouver sur différentes sources [35-37]. Après leur sortie du bain et égouttage la teneur en eau des échantillons saturés, à l'instar des échantillons étuvés, est très instable puisqu'elle diminue rapidement au cours des premières heures (**Figure 60**). Au bout de 6 heures à l'air libre, c'est ainsi un peu moins de 1% de la masse de l'échantillon sous forme d'eau qui s'est évaporée. Les essais mécaniques « humides » de cette étude ont été effectués à 7% de teneur en eau. En dépit de la rigueur des protocoles d'ajustement des conditions d'humidités, il est inévitable de s'attendre à ce que de légères variations subsistent d'un échantillon à l'autre. En effet, le laps de temps séparant la fin du traitement en humidité et l'essai mécanique est difficilement reproductible à la minute près pour chacun des tests. Malgré tout, les différences des teneurs en eau au moment de son test mécanique d'un échantillon « sec » à l'autre sont estimées à moins de 0.1%. La dispersion des teneurs en eau est comparable pour les échantillons saturés, ce qui autorise des comparaisons à « humidité semblables ».

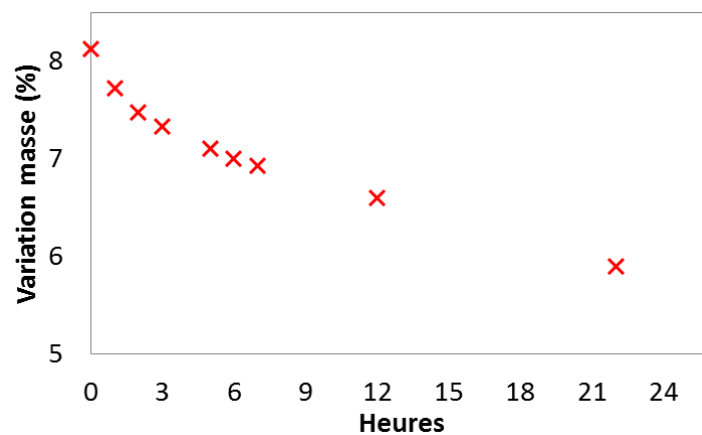


Figure 60: Evaporation de l'eau contenue dans des échantillons saturés puis conditionnés à l'air libre. Les % en masse sont calculés par rapport à une référence étuvée puis pesée

Bibliographie du chapitre 2

- [1] F.KHOURY, *The formation of Negatively Birefringent Spherulites in Nylon 66*, Journal of polymer science, **1958**, p.389-403
- [2] C.G. CANNON, F.P. CHAPPEL, *Tempereure-dependence of birefringence of nylon 6.6 and the structure of spherulites*, Journal of Textile Institute Transactions, **1963**, p.T210-T221
- [3] N. S. MURTHY, Z. WANG, B. S.HSIAO, *Interactions between crystalline and amorphous domains in semicrystalline polymers: SAXS studies of the brill transition in Nylon 6,6*, Macromolecules, **1999**, 32, p.5594-5599
- [4] T. ITOH, *Change with temperature in crystal structure of Nylons 6, 66 and 610*, Japanese journal of applied physic, **1976**, 15, p.2295
- [5] A. JONAS, T. P. RUSSEL, D. YOON, *Synchrotron X-ray Scattering Studies of Crystallization of Poly(ether-ether-ketone) from the Glass and Structural Changes during Subsequent Heating-Cooling Processes*, Macromolecules, **1995**, 28, p.8491
- [6] R.VERMA, H. MARAND, B.HSIAO, *Morphological changes during second crystallization and subsequent melting in Peek as studied by real time SAXS*, Macromolecules, **1996**, 29, p.7767-7775
- [7] P. DELBARRE, *Précision et stabilité dimensionnelles des thermoplastiques injectés*, Thèse de doctorat, université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois, **1991**
- [8] G. MONGE, *Analyse calorimétrique à compensation de puissance* **2009**
- [9] G. MONGE, *Poster*, Centre de mise en forme des matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [10] J. BRANDRUP, EH IMMERGUT and EA. GRULKE, Polymer Handbook, New York: John Wiley and Sons; **1999**
- [11] M. INOUE, *Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis*, Journal of polymer science, **1963**, 1, p. 2697-2709
- [12] HABERKORN H., ILLERS K.H., SIMAK P., *Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide)*, Polymer bulletin, **1979**, 1, p. 485-490
- [13] B. WUNDERLICH, Macromolecular Physics. éditions A. Press. Vol. 3. New York, **1980**
- [14] KHANNA Y.P., KUHN W.P., SICHINA W.J., *Reliable measurements of the nylon 6 glass transition made possible by the new dynamic DSC*, Macromolecules, 28, **1995**, p. 2644-2646
- [15] KHANNA Y.P., KUHN W.P., *Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations*, Journal of Polymer Science B, 35, **1997**, p. 2219-2231
- [16] MAGNET C., *Cristallisation du PA66 utilisé en filage textile, influence d'un écoulement*, Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **1993**

- [17] NASRI L., *Une nouvelle contribution à la compréhension de mécanismes de rupture de fibres polyamide 6-6 à usages techniques et textiles*, Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, **2000**
- [18] SIMAL A.L., MARTIN A.R., *Structure of heat-treated nylon 6 and 6.6 fibers*, II. Recrystallization mechanism, Journal of applied polymer science, **1998**, 68, p. 453-474
- [19] site internet : <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article1010>
- [20] HERMANS P.H., WEIDINGER A., *On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction*, Makromolekulare chemie, **1961**, 44, p. 24-36
- [21] ALEXANDER L.E., *X-ray diffraction methods in polymer science*, Robert E. Krieger, Wiley-Interscience, **1969**
- [22] SMOLE M., ZIPPER P., *The influence of different treatment media on the structure of PET fibers*, Materials Research Innovations, 6 (2), **2002**, p. 55-64
- [23] MURTHY N.S., BRAY R.G., CORREALE S.T., MOORE R.A.F., *Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties*, Polymer, **1995**, 36, p. 3863-3873
- [24] HERMANS P.H., WEIDINGER A., *Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*, Journal of Applied Physics, 19 (5) **1948**, p491-506
- [25] STEIN R.S., *The X-ray diffraction, birefringence and infrared dichroism of stretched polyethylene. II Generalised uniaxial crystal orientation*, Journal of Polymer Science, 31, **1958**, p.327-334
- [26] KAKUDO M., KASAI N., "X-ray diffraction by polymers", Kodansha Scientific Books, **1972**
- [27] WILCHINSKY Z., *On crystal orientation in polycrystalline materials*, Journal of applied physics, **1959**, 30, p.792
- [28] MARCELLAN A., *Microstructures, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres PA66* Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2003**
- [29] MURTHY N.S., MINOR H., *Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray diffraction scans*, Polymer, **1995**, 36, p. 2499-2504
- [30] HEUVEL H.M., HUISMAN R., LIND K.C.J.B., *Quantitative information from x-ray diffraction of nylon-6 yarns. I. Development of a model for analytical description of equatorial x-ray profile*, Journal of polymer science – polymer physics edition, **1976**, N°5, 14, p. 921-940
- [31] J.J. ORTEU, *Mesures 3D de formes et de déformations par stéréovision*, Techniques de l'ingénieur (BM 7 015)
- [32] M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL, J. D. FERRY, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*, Journal of American chemistry society, **1955**, 77, p3701-3707
- [33] E. BAQUET, *Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6*, Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2011**
- [34] N. TEMIMI, *Comportement thermo mécanique et rupture de polypropylènes*. Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2006**

[35] B. MOHAMMAD SADEGHI, *Analyse et Identification du comportement mécanique d'aciers à effet TRIP à partir de mesures de champs cinématiques*, Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, **2010**

[36] M. CHANDA, S.K. ROY, *Plastics Technology Handbook*. CRC Press, **2007**, p.42, 79, 80

[37] C.C. PAI, R.J. JENG, S.J. GROSSMAN, *Effect of moisture on thermal and mechanical properties of Nylon 6,6*, Advances in Polymers Technology, **1989**, vol 9, No2, p.157-163

Chapitre 3

Microstructure et comportement thermomécanique : caractérisation des évolutions locales dans une plaque injectée

Lorsqu'il s'agit d'observer le rôle de la microstructure d'un polymère sur son comportement mécanique en température, une plaque moulée par injection fournit un cadre d'étude simplifié. En effet, les évolutions locales de microstructure générées par la mise en œuvre sont souvent suffisantes pour être observables au moyen de différentes techniques d'analyse, mais aussi (et surtout) pour impacter dans des proportions mesurables le comportement thermomécanique du matériau.

Ce chapitre décrit la cartographie des états microstructuraux sur l'ensemble du volume d'une plaque injectée (condition ILCF: Injection Lente Compactage Fort) choisie pour sa représentativité de l'impact que peut représenter la mise en œuvre sur les propriétés étudiées. Menées en parallèle sur les sites appropriés, les campagnes d'essais mécaniques ont permis la mise en place des premières corrélations entre propriétés et microstructure.

3.1 Caractérisation de la microstructure locale des plaques

3.1.1 Observations préliminaires par microscopie optique

Dans le cadre de notre stratégie d'étude, une étape préliminaire est de caractériser la structure sphérolitique et son évolution dans le volume de la pièce. Ceci permet ensuite de focaliser l'analyse sur les éléments qui auront été jugés les plus pertinents, au moyen de techniques complémentaires.

Les observations directes en lumière polarisée sont particulièrement efficaces pour visualiser les effets de la mise en œuvre sur des régions de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres. L'étude bibliographique a révélé que nous pouvons nous attendre à constater des évolutions dans l'épaisseur de la plaque ainsi que dans la direction de l'écoulement. Nous avons choisi pour être complets de prélever nos échantillons en suivant les trois directions principales de la pièce injectée.

3.1.1.1 Evolutions morphologiques dans l'épaisseur

Obtenus sur des coupes de 5 à 10 μm d'épaisseur proches des surfaces en contact avec le moule, des clichés dévoilent une structure multicouche caractéristique du procédé d'injection (**Figure 61**).

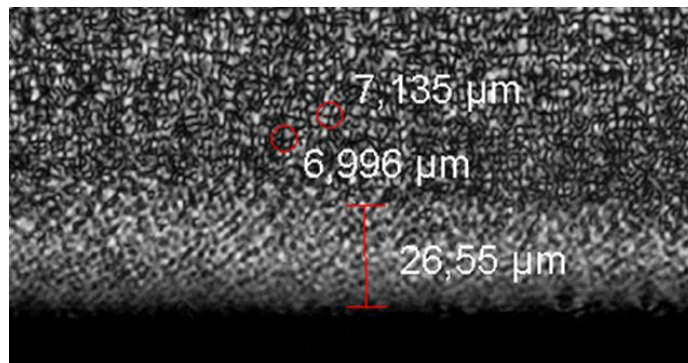


Figure 61: Photographie sous lumière polarisée de la surface d'une plaque injectée polyamide 66

-Peau :

Les propriétés biréfringentes du matériau permettent d'identifier rapidement une zone épaisse d'environ 25 μm située en extrême surface. Lors d'une rotation de l'échantillon dans l'axe de l'objectif, l'intensité lumineuse transmise par l'ensemble de cette zone passe d'un extremum à l'autre sur un balayage angulaire de 90°. Ce phénomène optique, couramment observé sur des pièces polyamide 66 injectées [1, 2] et plus généralement pour des polymères semi-cristallins [3, 4], traduit une anisotropie optique locale importante du matériau attribuée à une orientation (moléculaire ou cristalline). Aucune structure semi-cristalline n'est observable dans cette région, qu'il s'agisse de sphérolites ou de comètes.

Le contact avec le moule froid du polymère qui s'écoule pendant l'injection peut en effet aussi bien générer une surface amorphe orientée [5] (ce qui expliquerait la biréfringence), que des entités

cristallines, orientées par le gradient thermique [6] ou l'écoulement [1]. A ce stade cependant, seules des analyses plus fines (diffraction X ou DSC) locales permettraient de conclure.

-*Couche intermédiaire :*

Plus en profondeur, des entités semi cristallines apparaissent. Elles sont identifiables par leur extinction particulière en croix de Malte qui indique la présence de sphérolites biréfringents. Leur dimension est faible (5 à 10 μm de diamètre), mais augmente vers l'intérieur de la pièce. Cette couche intermédiaire, caractérisée par un gradient de tailles des sphérolites, possède une épaisseur de 150 à 200 μm dans les régions proches du seuil d'injection et constitue de 10 à 13% de l'épaisseur totale de la plaque.

-*Cœur de la pièce :*

Au-delà de 200 μm dans l'épaisseur se situe la zone de cœur, qui compose la plus grande partie du volume de la plaque (85%). Le cœur de la pièce fait apparaître une structure homogène, composée d'un pavage de sphérolites de section équiaxe caractéristique d'une cristallisation en condition statique (**Figure 62**). Même si leur taille demeure très modeste, les sphérolites atteignent ici leur diamètre maximum (jusqu'à 17 μm). La dimension limitée des objets (en comparaison des observations provenant d'autres études [1, 7]) indique une densité de germes relativement importante.

L'insertion d'une lame de gypse entre l'objectif et l'oculaire permet d'introduire un retard de phase (575 nm). La teinte des objets révèle qu'une majorité d'entités positives se sont formées (**Figure 63**) ce qui est habituel d'après différentes études [8-10] pour des sphérolites cristallisés depuis le fondu et correspond à une température de cristallisation comprise entre 251 et 264 °C. Pour rappel une inversion de signe de la biréfringence est possible par un phénomène de réorganisation cristalline provoqué par une chauffe constante du matériau jusqu'à une température maximale de 265°C [10].

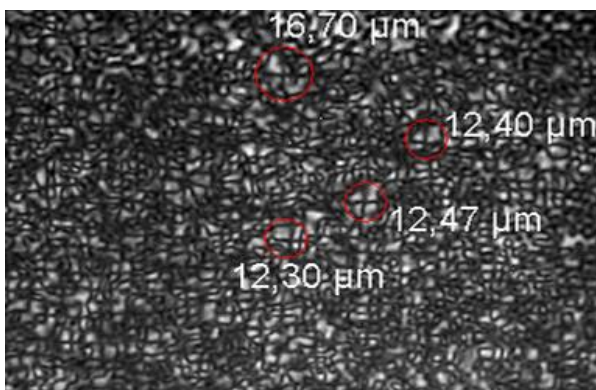


Figure 62: Photographie sous lumière polarisée du cœur d'une plaque injectée polyamide 66 : morphologies en sphérolites



Figure 63: Photographie du cœur d'une plaque injectée polyamide 66 : insertion d'une lame de gypse

3.1.1.2 Evolutions dans la direction de l'écoulement

Depuis le seuil d'injection jusqu'au bout de la plaque (i.e. fond du moule) de quatre à six sites de prélèvement répartis dans la direction de l'écoulement ont été sélectionnés. Des observations en

surface et en cœur de pièce ont été effectuées pour chacun des sites. L'observation des régions profondes renseigne avant tout sur les dimensions des sphérolites. Le nombre considérable d'objets souvent difficilement mesurables et aux dimensions très variables ne facilite pas une étude statistique rigoureuse, mais de légères tendances se dégagent.

Le site le plus éloigné du seuil d'injection (position 4) abrite les entités semi-cristallines de plus grande taille (diamètres supérieurs à $14\ \mu\text{m}$) (**Figure 64**). Si l'on compare ces dimensions à l'épaisseur de coupe (de 5 à $10\ \mu\text{m}$), il apparaît que sur le plan statistique les sphérolites ont pu être coupés à de multiples niveaux. Les objets qui ont été mesurés sont par conséquent des calottes de différentes tailles. De ce fait, la relative grandeur de ces écarts types ne provient pas nécessairement d'une distribution large des diamètres des sphérolites. Il n'est donc pas possible d'affirmer qu'une germination sporadique a eu lieu, ni que la répartition des germes était non uniforme au démarrage de la cristallisation.

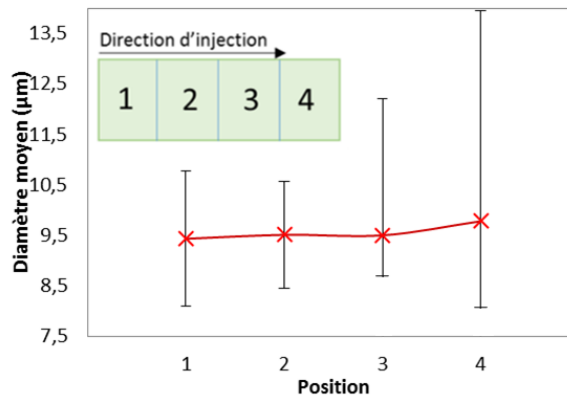


Figure 64: Diamètres moyen des sphérolites mesurés au cœur de la plaque injectée (sur 100 objets mesurés), évolution depuis le seuil (1) jusqu'au fond du moule (4)

La formation d'entités de grande taille en fin de plaque n'est pas surprenante. Le polymère qui compose le cœur de cette région est probablement celui qui a connu les contraintes de cisaillement les plus faibles (Cf. **Chapitre 1**), couplé à une vitesse de refroidissement relativement basse. La combinaison de ces deux facteurs favorise des conditions de cristallisation proches de conditions statiques (formation d'entités sphériques) et surtout une diminution de la densité de germes [11].

Des coupes un peu plus épaisses ($15\ \mu\text{m}$) sont particulièrement adaptées à l'observation de l'épaisseur de la couche de peau telle qu'elle a été décrite. La **figure 65** illustre l'évolution de la l'aspect de surface dans la direction de l'écoulement.

Notons tout d'abord que l'épaisseur de cette couche n'est pas régulière et varie significativement sur des distances courtes ($<500\ \mu\text{m}$), ce qui nous a poussé à la mesurer en vingt-cinq points sur chaque cliché puis à moyenner.

D'après ces mesures (**Figure 66**), la zone de forte biréfringence s'épaissit lentement sur les trois premiers quarts de la pièce, puis double brusquement sur le dernier quart (à $275\ \text{mm}$ du seuil).

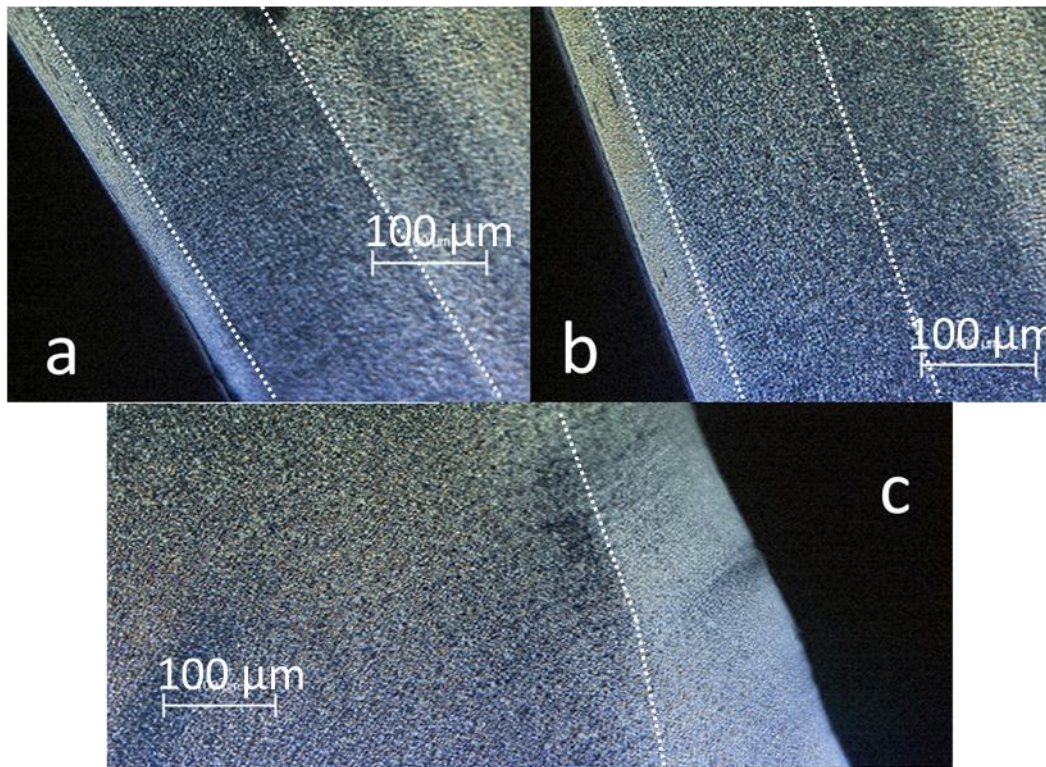


Figure 65: Photographie sous lumière polarisée de la surface d'une plaque injectée polyamide 66 sur plusieurs échantillons prélevés le long de la direction d'injection. (a) 60mm depuis le seuil d'injection (b) 225mm du seuil (c) 275mm du seuil

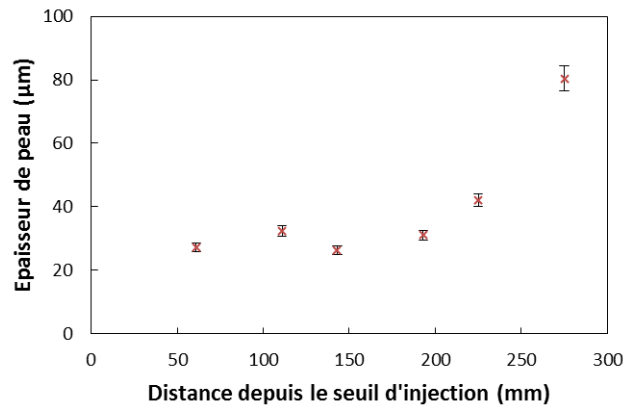


Figure 66: Evolution de l'épaisseur de peau dans la direction de l'écoulement

Il est possible que le refroidissement du front de matière durant le trajet, en augmentant le temps nécessaire à la relaxation des contraintes à l'origine de la biréfringence, maximise l'épaisseur de peau [3, 12]. Toutefois, la littérature offre des résultats contradictoires au sujet de l'évolution de ce critère dans la direction d'injection [3,4,13].

Enfin, les clichés (Figure 65) dévoilent une disparition de la couche intermédiaire vers le fond du moule, dans la mesure où aucun gradient de taille des objets n'y est observable de manière évidente. Ceci est régulièrement observé par les chercheurs qui l'attribuent à la décroissance des contraintes d'écoulement dans la longueur de la plaque [4, 14].

3.1.2 Approche complémentaire : dilatation thermique

L'expansion thermique d'un matériau est directement impactée par la microstructure et son évolution en cours de chauffe [15, 16]. Cette technique est en mesure de fournir des informations complémentaires à certains des résultats précédents (différences locales de cristallinité, anisotropie...). Elle nous est donc apparue comme un bon complément aux observations en lumière polarisée.

3.1.2.1 Evolutions dans l'épaisseur

La **figure 67** présente les variations dimensionnelles dans les deux directions principales d'échantillons prélevés à proximité du seuil d'injection, en surface et en cœur de plaque, au cours d'un échauffement depuis l'ambient jusqu'à 240 °C (8°C/min). Il est utile de préciser que pour éviter un gauchissement trop important de l'échantillon durant la chauffe et autoriser une mesure précise, son épaisseur est usinée à 1 mm environ. Un échantillon de surface ne peut par conséquent pas contenir exclusivement une couche morphologique particulière.

Comme nous pouvons l'observer sur la **figure 67**, à température égale la dilatation thermique au cœur est jusqu'à 30% inférieure à celle des couches superficielles. Il faut également noter une anisotropie marquée du comportement thermique (maximale à cœur) puisqu'un écart de plus de 30% peut exister entre les deux directions. Par ailleurs, un changement de pente peut être observé aux alentours de 175°C sur les courbes de cœur : le coefficient de dilatation augmente jusqu'à cette température, puis diminue au-delà.

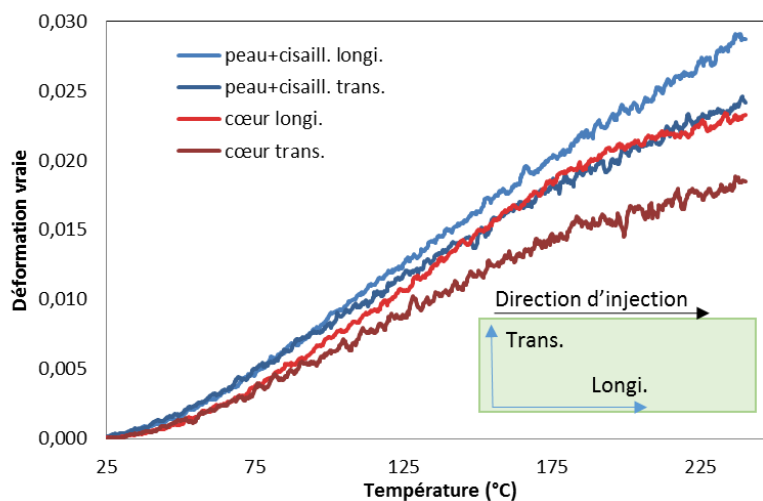


Figure 67: Dilatation thermique du matériau prélevé en surface et au cœur de la plaque injectée (site de prélèvement proche du seuil d'injection)

Le fait que les régions profondes se dilatent moins serait cohérent avec une plus grande cristallinité [15, 16]. De ce point de vue « cristallin », le changement de pente à 175°C pourrait être la trace d'une réorganisation microstructurale activée thermiquement pour former des structures plus compactes (perfectionnement, épaississement de lamelles, cristallisation d'une partie de la phase amorphe...).

L'origine de l'anisotropie peut être reliée à une orientation privilégiée des macromolécules dans la direction longitudinale induite par l'écoulement comme l'ont montré les travaux d'Osswal et al. sur les pièces injectées [17]. Plusieurs auteurs [14, 18] confirment qu'une orientation moléculaire provoquée par la mise en œuvre est possible, mais qu'elle tend à se relaxer durant le transport de matière vers le fond du moule, particulièrement lorsque les masses moléculaires sont faibles. Une analyse du comportement thermique de la zone la plus éloignée du seuil d'injection s'impose pour vérifier cette hypothèse.

3.1.2.2 Evolutions dans la direction de l'écoulement

La **figure 68** illustre le comportement thermique d'échantillons prélevés en cœur de plaque, sur des sites proches et éloignés du seuil d'injection.

L'anisotropie de la dilatation est un peu moins sensible en fin de plaque, ce qui appuie l'hypothèse d'une orientation moléculaire qui se relaxerait au cours du transport de matière, même si des caractérisations complémentaires sont nécessaires pour conclure. A ce titre, des essais similaires sur les plaques post-condensées s'avèrent utiles puisque la masse molaire est susceptible d'impacter le phénomène [14].

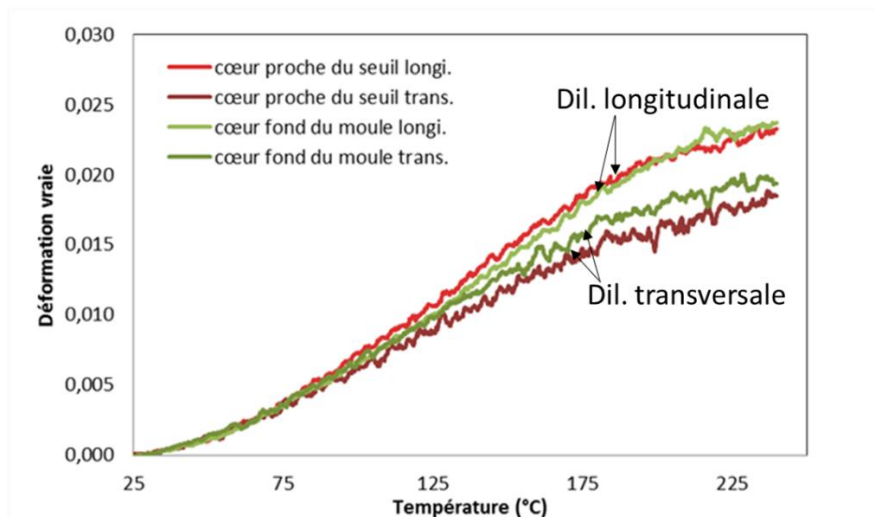


Figure 68: Dilatation thermique du matériau prélevé sur un site proche du seuil d'injection et sur un site correspondant au fond du moule (prélèvements au cœur de la plaque)

Il faut ajouter qu'à des températures plus élevées, la dilatation transverse est plus faible à proximité du seuil, peut-être en raison d'une cristallinité plus conséquente à cet endroit. Cette hypothèse s'accorde avec les observations de Trotignon et al. [18] dont les caractérisations par diffraction aux rayons X ont révélé un taux de cristallinité plus élevé près du seuil. Un phénomène qu'ils attribuent aux fortes variations de pression que connaît la région en phase de maintien.

Ce constat est moins évident pour l'expansion longitudinale. Cependant, la relaxation en cours de transport d'une orientation moléculaire globale dans la direction de l'écoulement pourrait expliquer une baisse de la dilatation longitudinale en fin de plaque.

Parmi les analyses qui viennent d'être présentées, la plupart n'autorisent pas à elles seules d'établir des conclusions définitives sur l'état microstructural. En revanche elles ont toutes permis de repérer les sites les plus pertinents sur lesquels se focaliser par la suite et de renseigner sur les éléments microstructuraux à privilégier pour les caractérisations. Ce qui suit présente les développements spécifiques aux domaines cristallins et amorphes à différentes échelles.

3.1.3 Fusion et caractérisation des lamelles cristallines

3.1.3.1 Analyse qualitative

Pour rappel, des échantillons de 4 mg et de 500 μm d'épaisseur ont été prélevés en surface et au cœur de la plaque d'étude, sur quatre zones réparties dans la direction de l'écoulement. Les **figures 69** et **70** présentent les thermogrammes respectifs des échantillons de surface et de cœur chauffés à une vitesse de 10 °C par minute jusqu'à fusion par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Peu ou pas d'évolution sur la forme du signal est constatée de la zone 1 à la zone 4, qui se manifeste par un pic endothermique de fusion asymétrique (~ 80 J/g) entre 250 et 270°C environ, précédé d'un creux exothermique (~ 2 J/g) vers 240°C.

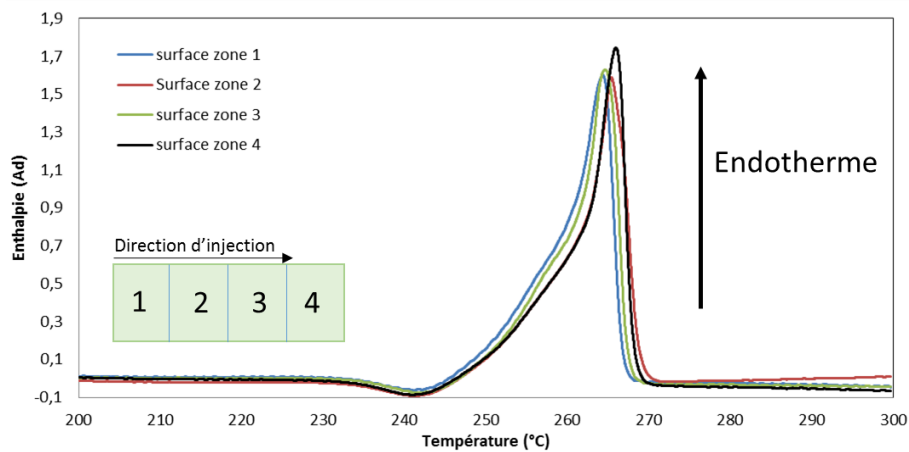


Figure 69: Thermogrammes DSC : échantillons de surface zones 1 à 4

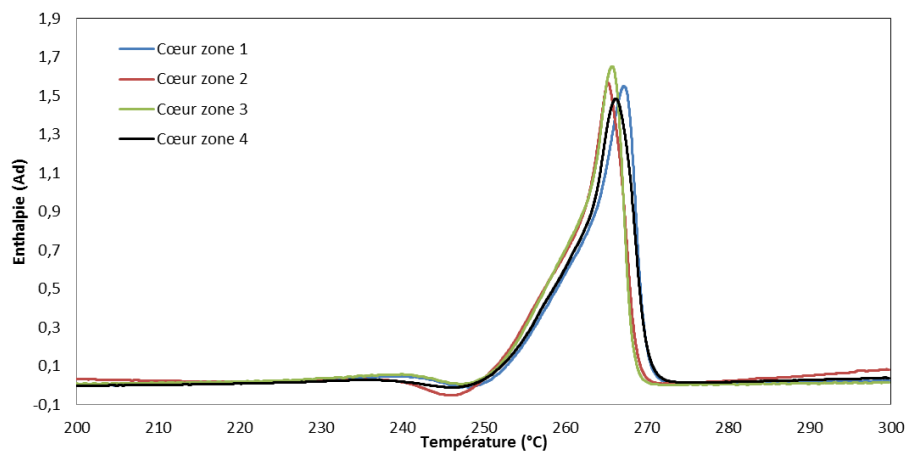


Figure 70: Thermogrammes DSC: échantillons de cœur zones 1 à 4

La similarité en tout point de la plaque de la forme des endothermes principaux est révélatrice d'une certaine homogénéité spatiale de la cristallinité sous forme de lamelles. L'épaule gauche est un élément connu pour le polyamide 66 [19-21]. Il s'agit de la manifestation d'une distribution particulière des épaisseurs de lamelles cristallines ou bien à de multiples niveaux de perfectionnement cristallin.

De même, l'apparition d'un petit exotherme qui précède le pic de fusion est régulièrement observée sur ce polymère [20-22]. La plupart des auteurs l'associent à divers processus de réorganisation cristallines, de fusion/recristallisation successifs aboutissant à un épaississement ainsi qu'à un perfectionnement des lamelles les plus fines.

La superposition des thermogrammes de surface et de cœur (**Figure 71**) fait apparaître un décalage du creux exothermique (d'environ 5 à 10°C), ainsi qu'un léger endotherme secondaire et diffus entre 230°C et 245°C pour l'échantillon de cœur.

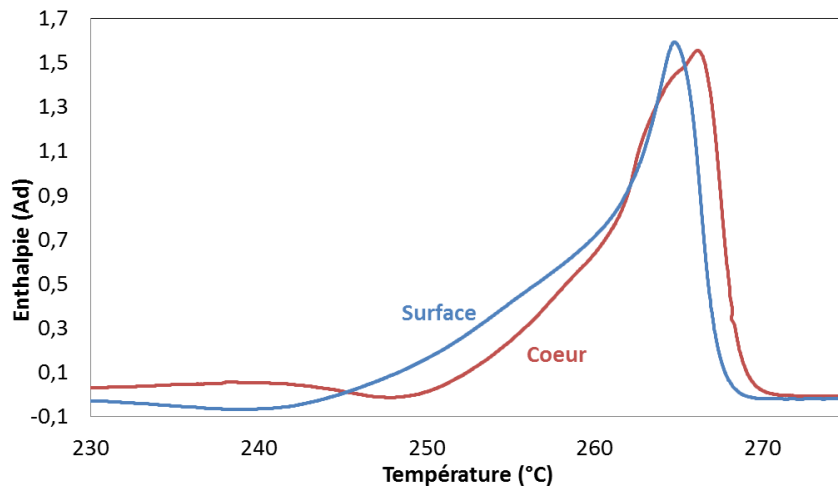


Figure 71: Thermogrammes DSC d'un échantillon de surface et de cœur superposés

Nous retrouvons un phénomène similaire dans les travaux de Quitanilla et al. [21] qui, après application de différents traitements thermiques sur un matériau polyamide 66, ont relié la position et la surface du creux exothermique et de l'endotherme secondaire à la température de recuit. Rapporté au cas d'une pièce injectée, ce phénomène est assimilable aux histoires thermomécaniques très différentes que subissent les couches de surface et de cœur.

Il faut ajouter que d'une part, le pic endothermique est plus étroit à cœur ce qui suggère une moins grande dispersion dans les tailles de lamelle qu'à la surface de la pièce (moins de lamelles « fines »). D'autre part, ce pic est positionné à des températures légèrement supérieures qu'en surface, attestant d'une structure cristalline plus stable et de lamelles peut-être plus épaisses en moyenne.

Ces derniers résultats résultent des forts taux de refroidissement que connaissent les régions superficielles d'une plaque injectée. Un refroidissement rapide est connu pour abaisser la température

de cristallisation locale, générer des lamelles plus fines, moins stables et probablement d'un degré de perfection inférieur comme semble l'indiquer le décalage des thermogrammes.

3.1.3.2 Analyse quantitative

L'ensemble des données numériques identifiées sur les thermogrammes est répertorié dans le **tableau 4**.

Les mesures des enthalpies de fusion révèlent des taux de cristallinité moyens de 40% pour les échantillons de surface et de 38% pour ceux du cœur, alors qu'aucune variation n'est constatée dans la direction de l'écoulement (**Figure 72**). L'équation de Thomson-Gibbs (Cf. Chapitre 2) permet en outre de constater un épaississement des lamelles dans la direction d'injection et surtout dans la profondeur comme cela a été envisagé précédemment.

Echantillon	Tf (°C)	<Lc> (Å)	ΔHf (J/g)	Xc (%)
Surface :				
Zone1	264,5 ± 0,3	238 ± 13	77,4 ± 1,4	39,5 ± 0,6
Zone2	265,2	276	79,2	40,4
Zone3	265,4 ± 0,1	288 ± 3	80,3 ± 0,3	41,0 ± 0,2
Zone4	266,2	344	77,2	39,4
Cœur :				
Zone1	266,0 ± 0,1	331 ± 11	74,3 ± 0,8	37,9 ± 0,3
Zone2	266,1 ± 0,8	341 ± 58	73,9 ± 0,4	37,7 ± 0,2
Zone3	265,6 ± 0,5	302 ± 36	72,7 ± 1,4	37,1 ± 0,7
Zone4	266,4 ± 0,3	366 ± 37	74,1	37,8

Tableau 4: Données quantitatives de l'étude DSC (deux essais par conditions)

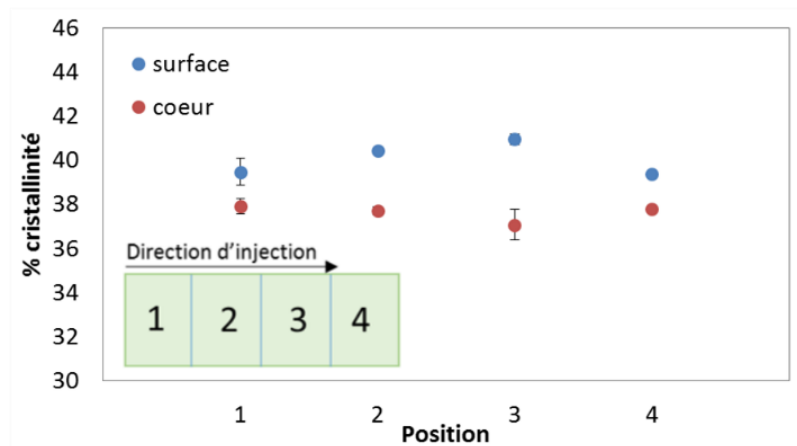


Figure 72: Evolution des taux de cristallinité apparents mesurés

Bien que des taux de cristallinité autour de 40% soient cohérents avec les valeurs proposées dans la littérature, la diminution de la cristallinité dans la profondeur de la pièce est quant à elle contradictoire aux observations et hypothèses rapportées jusqu'à présent. Pour autant cette évolution est à considérer

avec une certaine réserve. Il s'agit en effet d'un taux apparent, une mesure réalisée sur un système qui a évolué pendant la chauffe inhérente à la calorimétrie différentielle. Une considération similaire pousse d'ailleurs Vasathan et al. [20] à remettre en question la pertinence de la mesure de la cristallinité du polyamide 66 par DSC. Cette constatation nous a convaincu d'analyser plus finement les phénomènes qui se produisent lors de la chauffe du matériau, particulièrement ceux qui sont à l'origine de l'exotherme observé vers 240°C (Cf. §3.1.5).

En cristallisation anisotherme, une baisse de la vitesse de refroidissement favorise généralement l'épaississement des lamelles (en diminuant l'intervalle de surfusion) [14, 23], ce qui va dans le sens des évolutions constatées ici. En effet comme il a été mentionné précédemment, le cœur de la pièce est le siège d'un refroidissement plus lent qu'en surface. De même le refroidissement du front de matière durant le remplissage expliquerait l'épaississement rencontré en fin de plaque.

Une autre approche des différences cœur/surface illustrées précédemment est possible en quantifiant la distribution des populations de tailles de lamelles par le biais de l'équation de Thomson-Gibbs (**Figure 73**). Les mesures obtenues pour deux échantillons témoins (zone 1) indiquent des épaisseurs qui varient de 50 à 700 Å pour une moyenne de 240 Å. Les dimensions inférieures à 75 Å sont exclusives aux couches de surface.

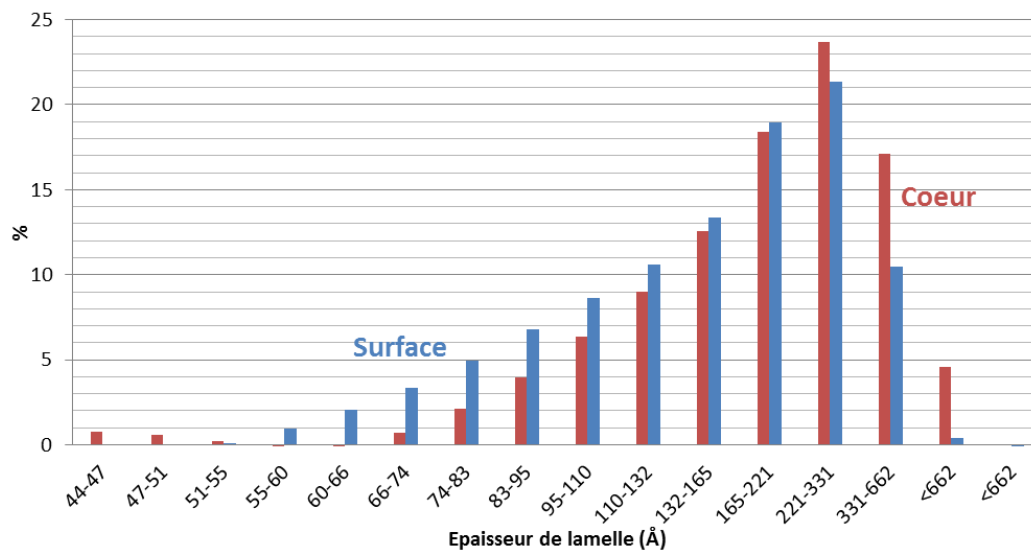


Figure 73: Distribution des tailles de lamelles cristallines contenues dans les couches de surface et de cœur (zone 1)

Les éléments apportés par la fusion des cristallites viennent appuyer le modèle d'une cristallisation plus homogène et plus aboutie au cœur des pièces ce qui s'accorde avec les hypothèses effectuées en microscopie optique et en dilatométrie. Toutefois, ces éléments demeurent lacunaires en ce qui concerne les orientations supposées, qu'elles concernent des structures semi-cristallines ou bien les régions amorphes. En outre les résultats introduisent l'idée qu'il existe de multiples domaines cristallins aux niveaux de perfection distincts. Il faut s'attendre à ce que des analyses par diffraction aux rayons X (petits angles et grands angles) apportent des précisions à ce propos.

3.1.4 Diffraction et diffusion du matériau aux rayons X

3.1.4.1 Décomposition des contributions au signal de diffraction

Les diffractogrammes X aux grands angles (WAXS) qui sont présentés sur la **figure 74** sont réalisés sur des échantillons de 500 μm d'épaisseur prélevés en surface ou au cœur de la plaque injectée. Les balayages radiaux sont effectués selon deux directions azimutales (parallèle et transverse à l'écoulement), ce qui permet de renseigner sur une éventuelle anisotropie des phases en présence. L'indexation des pics obtenue est caractéristique d'une phase triclinique α seule dans la mesure où aucune trace de phase β ou γ n'émerge du halo amorphe.

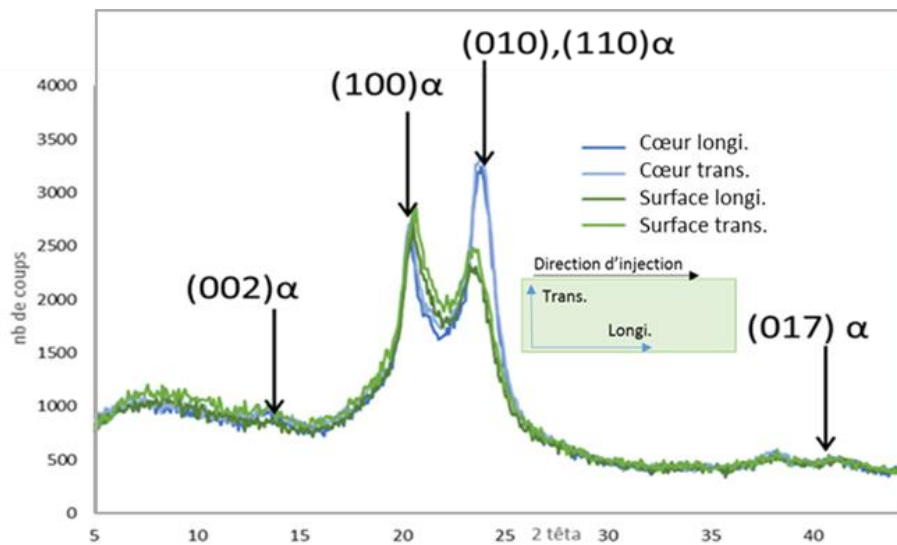


Figure 74: Diffractogrammes ϑ/ϑ superposés des régions de surface et de cœur d'une plaque polyamide 66 injectée, sous deux angles azimutaux (échantillons prélevés à proximité du seuil d'injection)

En rapport à la maille cristalline telle qu'elle a été définie par Bunn et Garner en 1947 [24], le premier pic principal ($\theta \sim 20,4^\circ$) correspond à la diffraction des plans cristallins définis par leurs indices de Miller (100). Ces plans incluent l'axe des chaînes carbonées et sont orthogonaux à l'axe des liaisons hydrogènes. Le second pic ($\theta \sim 23,4^\circ$) est en réalité un doublet et cumule les contributions des plans cristallins (010) et (110) qu'il est difficile de discriminer (**Tableau 5**).

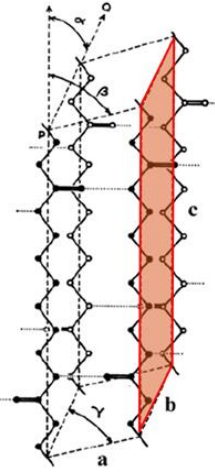
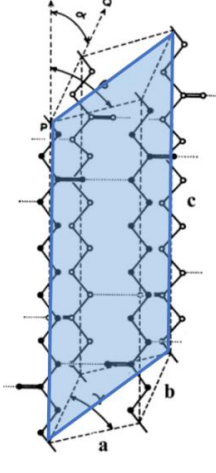
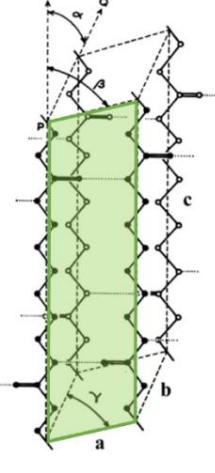
Indices de Miller	(100)	(110)	(010)
Distance inter-réticulaire (Å)	4,38	3,70	3,70
Représentation schématique			

Tableau 5: Principaux plans cristallins contribuant à la diffraction en rayons X aux grands angles (maille triclinique α d'après Bunn et Garner [24])

La contribution des phases amorphes se traduit quant à elle par un halo plus diffus. Murthy et al. [25] estiment la position du maximum d'intensité associé au halo proche de 21° pour un polyamide 66 totalement amorphe. Sa forme et son positionnement, tels qu'ils sont généralement admis dans la littérature [25, 26], s'insèrent convenablement dans les diffractogrammes présents.

La **figure 75** illustre un exemple représentatif des décompositions des contributions amorphes et cristallines réalisées pour cette étude ; elles sont nécessaires et préalables aux analyses quantitatives et qualitatives.

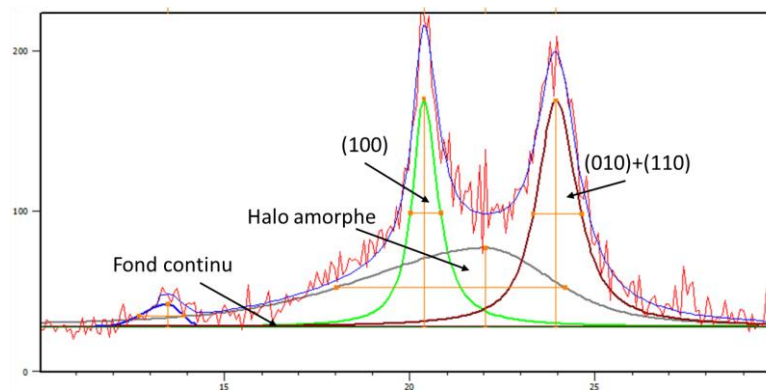


Figure 75: Diffractogramme ϑ/ϑ d'un échantillon polyamide 66 injecté décomposé en contributions amorphes et cristallines

3.1.4.2 Estimations de la cristallinité

Une des différences notables de diffraction entre les échantillons de cœur et de surface se traduit par une variation de l'intensité du pic correspondant au doublet ainsi que de la hauteur du halo amorphe (**Figure 74**). Bien qu'il soit difficile de décomposer les contributions spécifiques aux plans (110) et

(010), une hauteur de pic cristallin plus importante couplée à une contribution amorphe réduite s'accorde avec un taux de cristallinité plus élevé.

Le calcul de l'indice de cristallinité exploitant la relation de Hermans et Weidinger (**tableau 6**) montre une évolution dans ce sens :

Echantillon	Indice de cristallinité
Surface	$0,43 \pm 0.02$
Cœur	$0,45 \pm 0.02$

Tableau 6 : Taux de cristallinité calculés par la méthode d'Hermans et Weidinger [27] pour les régions de cœur et de surface

Bien que l'évolution constatée soit cohérente avec la plupart des observations précédentes, il ne faut pas oublier que l'intérêt de cet indice relève surtout du comparatif. Les valeurs en tant que telles ne correspondent pas à une réalité physique, pas plus que le taux apparent obtenu en calorimétrie.

3.1.4.3 Anisotropie des domaines cristallins

Les signaux dans les deux directions azimutales ne témoignent pas d'une anisotropie significative des éléments diffractant, et ce dans toute l'épaisseur de la plaque (**Figure 74**). Etendues à tous les azimuts, les diffractions obtenues par la méthode Debye-Scherrer en chambre plane n'indiquent pas non plus d'anisotropie particulière (**Figure 76**).

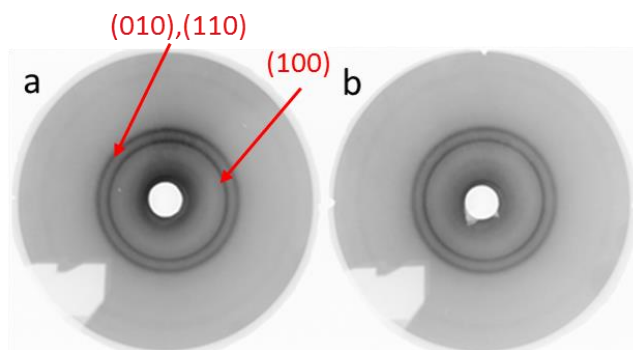


Figure 76: Diffractogrammes obtenus par méthode Debye-Scherrer en surface (a) et au cœur (b) sur échantillons de 500µm d'épaisseur

Au regard de ces figures, les contraintes liées à l'écoulement matériau fondu durant son injection ne semblent pas suffisantes pour générer une orientation détectable par le biais de cette technique. Par ailleurs la couche fortement biréfringente située en extrême surface est bien trop fine ($\sim 25 \mu\text{m}$) pour permettre une étude spécifique de celle-ci en raison de la profondeur de pénétration du faisceau incident, d'une centaine de microns au plus bas en mode réflexion. Cette remarque concerne tout particulièrement les cristallites situées en peau dont la croissance aurait pu être influencée par le gradient thermique. Il est donc difficile de conclure définitivement à l'isotropie du cristal.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les différences de dilatation thermique présentées plus tôt qui ont montré une anisotropie marquée. Considérant que la contribution à la dilatation est

principalement d'origine amorphe alors que le phénomène de diffraction traduit l'existence d'une périodicité qui est généralement associée au cristal, il peut être envisagé que les orientations du matériau dans le plan des plaques les plus évidentes se situent majoritairement au niveau des régions amorphes. Nous y revenons plus loin.

3.1.4.4 Indications d'ordre dimensionnel : tailles apparentes des cristallites et longues périodes

Pour rappel, la taille apparente des cristallites est calculée via la largeur à mi-hauteur des pics cristallins par la formule de Scherrer (Cf. chapitre 2) [28]. Les valeurs calculées à partir de la largeur du pic (100) correspondent aux dimensions suivant le paramètre de maille « a », dans la direction des liaisons hydrogène (Tableau 4). Il n'est cependant pas possible de corréler la largeur à mi-hauteur du doublet à une dimension géométrique dans la mesure où il contient les contributions de deux plans cristallins.

D'après les mesures, les tailles apparentes sont plus grandes au cœur de la plaque.

Echantillon	$\Delta\theta_{100}$ (°)	Taille apparente (Å)
Surface	0,72	74
Cœur	0,61	76

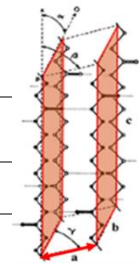


Tableau 7: Largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (100) et tailles apparentes des cristallites

Herrera et al. [29], dont les recherches ont porté sur des fibres polyamide 66 ont, à l'instar de cette étude, constaté qu'une augmentation de ce paramètre s'accompagnait d'une élévation de l'indice de cristallinité.

La diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) permet de mesurer la longue période, définie par l'épaisseur des lamelles cristallines ajoutée à celle du matelas amorphe qui les sépare (Tableau 5). Ici encore les valeurs mesurées à cœur sont plus grandes.

Echantillon	Longue période (Å)
Surface	86
Cœur	97

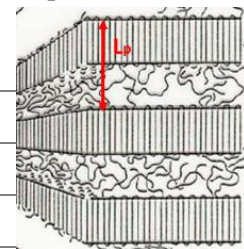


Tableau 8: Longue période mesurée par SAXS, en surface et au cœur d'une plaque injectée

Par définition, une longue période plus grande peut signifier la présence de lamelles plus épaisses et plus stables sur un plan thermodynamique. En cela les différences cœur/surface relevées par SAXS vont dans le sens des observations issues de la fusion des lamelles. Ce résultat fait écho aux travaux de Zhang et al. [30] qui ont mis en évidence une diminution de la longue période en surface d'un matériau trempé. Il faut noter que les mesures par DSC produisent des valeurs plus grandes pour les épaisseurs de lamelles qu'en diffusion aux rayons X. Il est possible que les phénomènes de réorganisation et d'épaississement de lamelles durant la chauffe en soient l'origine.

3.1.4.5 Perfection cristalline

L'écart angulaire entre les deux pics de diffraction principaux fournit un indice de la perfection cristalline [25]. Les valeurs mesurées sont répertoriées dans le **tableau 6**. La proportion en phase α_1 (plus stable et compacte) fournit une lecture différente du critère.

La cristallisation dans les couches internes aboutit à une perfection (et une proportion α_1) plus grande.

Echantillon	Indice de perfection (°)	Proportion en phase α_1 (%)
Surface	$3,27 \pm 0,05$	$76,6 \pm 1,2$
Cœur	$3,91 \pm 0,05$	$92,0 \pm 1,2$

Tableau 9: Indices de perfection cristalline et proportion en phase α_1 selon Haberkon [31], en surface et au cœur d'une plaque injectée

Cette évolution rejoint les observations issues de la calorimétrie différentielle à balayage, qui semblaient indiquer une plus grande stabilité de la cristallinité en profondeur de la pièce.

3.1.4.6 Interprétations du halo amorphe

La présence d'un halo amorphe diffractant exprime l'existence d'une certaine périodicité entre les macromolécules, dues majoritairement aux interactions régulières telles que les ponts hydrogène. A l'instar des pics de diffraction cristallins, la forme et la position du halo amorphe fournit des indications sur les morphologies et sur les orientations rencontrées dans les régions correspondantes.

Le **tableau 7** rapporte les largeurs à mi-hauteur $\Delta\theta_{am}$, et les positions θ_{am} des halos déconvolués des signaux de cœur et de surface.

Echantillon	$\Delta\theta_{am}$	$2\theta_{am}$
Surface (trans.)	8,08	20,72
Surface (longi.)	8,18	20,91
Cœur (trans.)	5,92	21,32
Cœur (longi.)	5,78	21,50

Tableau 10: Paramètres de position et de forme des halos amorphes diffractés selon deux directions azimutale

Les données illustrent l'hétérogénéité de l'amorphe. Le décalage de la position ($2\theta_{am}$) vers les grands angles est image d'une diminution des distances intermoléculaires. Ainsi l'augmentation de ce paramètre en profondeur de la pièce est associée à l'idée d'une plus grande cristallinité à cœur. Si les cristallites sont effectivement plus épaisses à cœur, alors ce résultat suggère un volume interlamellaire plus faible et peut-être plus dense. Notons que les valeurs sont plus fortes en position longitudinale, signe qu'une légère anisotropie existe pour les domaines amorphes.

Le paramètre de largeur à mi-hauteur $\Delta\theta_{am}$ donne quant à lui une indication sur le volume et la géométrie des domaines amorphes les plus organisés (et donc diffractant). Ce paramètre peut également

s'interpréter comme une distribution des distances d'interaction, généralement plus faible pour les régions amorphes les plus organisées. En cela des valeurs plus basses à cœur ne sont pas surprenantes si l'on considère que le degré de confinement de l'amorphe y est peut-être supérieur.

Une représentation schématique d'un système lamellaire diphasique imaginée à partir des réflexions précédentes est proposée ci-dessous (**Figure 77**).

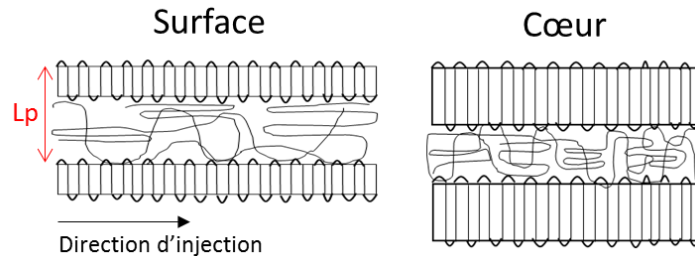


Figure 77: Organisation lamellaire envisagée d'après nos résultats

3.1.5 Analyse complémentaire : modifications cristallines au cours de la chauffe du matériau

Comme il a été constaté, les signaux issus des caractérisations en dilatométrie et en DSC peuvent être influencés par des réarrangements microstructuraux prenant place lors de la chauffe. Nous allons ici essayer de les identifier en commençant par la transition de Brill.

3.1.5.1 Transition de Brill

Cette transformation cristalline, découverte en 1942 sur le polyamide 66 [32], a depuis fait l'objet de nombreuses publications [22, 33-36]. Il s'agit d'un processus thermodynamique de premier ordre, totalement réversible, qui entraîne une transformation progressive de la phase cristalline triclinique α en une phase pseudo hexagonale γ . La transformation peut être aisément suivie par diffraction aux rayons X aux grands angles, puisqu'elle se traduit, lors d'une élévation de température, par un déplacement progressif des pics de diffraction (100) et (010), (110) vers des angles respectivement supérieurs et inférieurs. Lorsque la température de Brill (T_B) est atteinte, les deux pics finissent par fusionner en un seul signal (distance inter-réticulaire de 0.42nm), caractéristique de la forme cristalline pseudo-hexagonale.

Les diffractions aux grands angles in situ sur le matériau d'étude lors d'une chauffe constante révèlent une transition qui débute peu après la transition vitreuse, pour une température de Brill proche de 160°C (**Figure 78**).

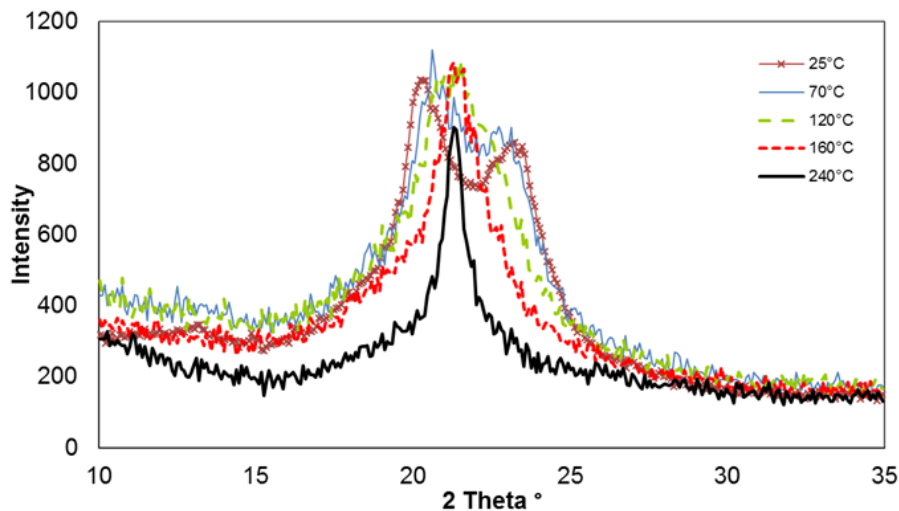


Figure 78: Transition de Brill observée par WAXS sur un échantillon polyamide 66 prélevé en cœur de plaque

Les travaux de Feldman et al. [37] ont démontré que T_B dépend directement de la nature des morphologies cristallines. Plus généralement, ce paramètre est un témoignage des conditions de cristallisation [36-38]. D'après ces dernières publications, la transition observée ici est caractéristique d'une structure sphérolitique générée en l'absence de contraintes importantes, à une température proche de 260°C. Les auteurs précisent que la transformation s'accompagne d'une augmentation de la longueur des ponts hydrogène et aboutit par conséquent à une phase γ moins compacte.

En étudiant cette transition, Murthy et al. [39] ont constaté que les modifications de maille cristalline ont des répercussions sur le niveau de confinement de l'amorphe inter-lamellaire. En rapport à cela, ces auteurs ont observé une augmentation sensible de la longue période au cours de la transition. Ces éléments pourraient expliquer la hausse du coefficient de dilatation thermique que nous constatons sur les mesures de dilatométrie jusqu'à 175°C (Figures 67 et 68).

Une trace de la transition de Brill sur un thermogramme DSC a été observée par Starkweather [40] sur des polyamides 66 cristallisés en solution qui se traduit par un endotherme diffus (130-230°C). Dans le cas de matériaux injectés, aucune trace évidente n'a cependant été observée, comme c'est le cas ici. Retenons que lors d'essais en température au-dessus de T_g , le polyamide 66 que nous croyons exclusivement sous forme α pourrait contenir une phase γ sous de faibles proportions.

3.1.5.2 Cristallisation froide

Si la transition de Brill ne se manifeste pas sur les thermogrammes DSC, d'autres mécanismes induisent une trace exothermique diffuse entre 230 et 250°C précédé parfois d'un endotherme tout aussi diffus (Figures 69 à 71 pour rappel). Comme expliqué précédemment, l'hypothèse la plus probable résulte dans une fusion des lamelles cristallines les plus fines suivie d'une recristallisation en entités plus épaisses et/ou de meilleure perfection. Quitanilla et al. [21], de même que Fakirov [41] précisent que de nombreuses cristallites ne fondent nécessairement pas totalement et que des processus de réorganisation interne liés à un perfectionnement cristallin peuvent avoir lieu.

Une méthode efficace pour observer ces processus est d'appliquer un recuit au matériau. Des échantillons ont été portés à 240°C puis maintenus à cette température durant trente minutes. La **figure 79** présente le thermogramme d'une seconde chauffe à 10°C/minute de l'un de ces échantillons après recuit.

Le traitement thermique semble avoir eu pour conséquence de générer une nouvelle population de lamelles dont les épaisseurs sont comprises entre 60 et 100 Å. Le phénomène s'accompagne d'une augmentation sensible (près de 18%) du taux de cristallinité apparent.

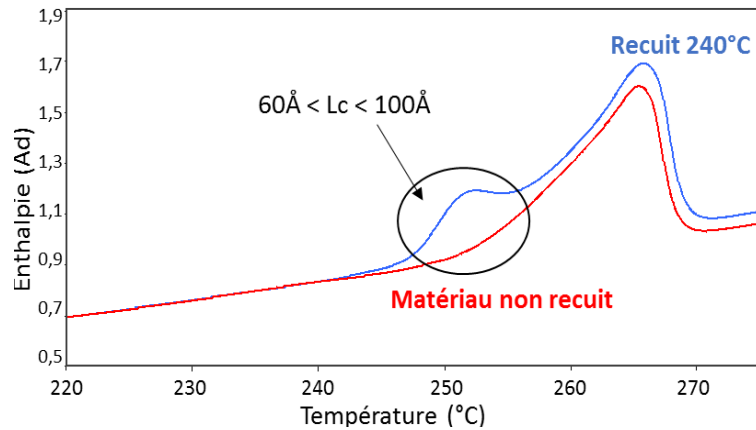


Figure 79: Thermogrammes DSC d'un échantillon recuit à 240°C (30 min) superposé à celui d'un échantillon non recuit

Comme il a été rapporté plus tôt, on retrouve un tel résultat dans les travaux de Quitanilla [21], qui corrélient la surface et la position du pic secondaire à la température de recuit.

Le suivi dilatométrique (2°C/minute) d'un échantillon ayant subi un traitement similaire est présenté **figure 80**. Un changement de pente de la déformation volumique s'amorce aux alentours de 150°C. L'isotherme à 240°C s'accompagne, de plus, d'une sensible contraction de l'échantillon (environ 15% en 30 minutes).

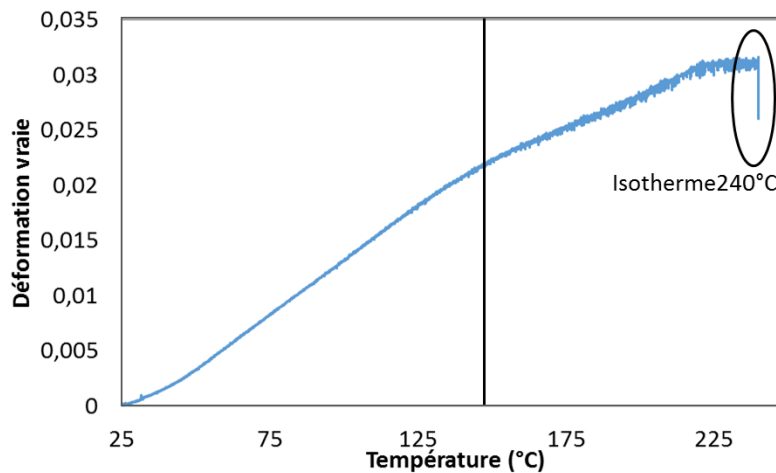


Figure 80: Dilatométrie sur un échantillon chauffé à 2°C/minute puis maintenu à 240°C pendant 30 minutes

Cette évolution du coefficient de dilatation atteste qu'une compétition existe entre l'expansion thermique (probablement appuyée par la transition de Brill) et la contraction induite par la formation de nouvelles lamelles et/ou du perfectionnement cristallin qui se produit à haute température. En effet le changement de pente de la courbe vers 150°C semble indiquer que les phénomènes à l'origine de la contraction viennent de s'amorcer, alors que la transition de Brill est toujours en cours (160°C). La contraction du matériau durant l'isotherme soutient elle aussi l'hypothèse d'une cristallisation « froide » précédant la fusion globale.

Pour compléter cette étude annexe, des essais par analyse mécanique dynamique (DMA) ont été menés afin de mesurer l'évolution du module d'élasticité sous une sollicitation de 1 Hz durant le traitement thermique (**Figure 81**).

Le module élastique diminue parallèlement à une dilatation du matériau traduite par un écartement progressif des mors lors de la chauffe. L'inversion de ces évolutions à l'arrêt de la chauffe témoigne que des modifications microstructurales sont en cours à 240°C.

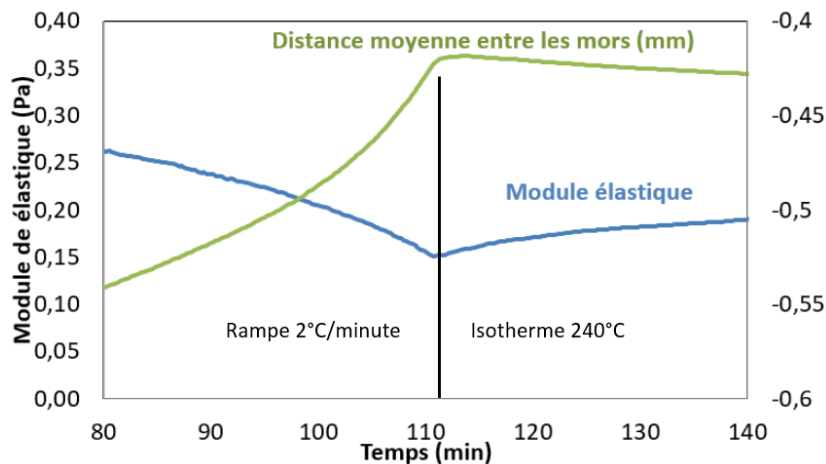


Figure 81: Suivi du module élastique (1Hz) et de l'écartement entre les mors d'un échantillon chauffé à 2°C/minute puis maintenu à 240°C durant 30 minutes

La hausse du module élastique durant l'isotherme 240°C peut être attribuée au phénomène de cristallisation froide envisagé depuis les observations DSC. Cette hypothèse n'est pas contredite par la diminution de la distance moyenne entre les mors, qui atteste qu'une contraction du matériau est en cours.

Ces caractérisations diverses ont produit un faisceau d'indices en faveur d'une cristallisation activée par la température, induisant une densification du matériau ainsi qu'une augmentation de sa rigidité.

En synthèse, les observations conduisent à penser que deux principales modifications cristallines se succèdent pendant la chauffe du matériau : une transformation de maille réversible induisant une diminution de la compacité des régions cristallines (transition de Brill) ; suivie d'une (ou combinée à une) cristallisation froide générant une nouvelle population de lamelles, une contraction du matériau, un perfectionnement et un épaissement des entités cristallines. Il n'est pas exclu que certaines lamelles

parmi les plus fines ou les plus imparfaites fondent ou se réorganisent au préalable. Ces processus sont à prendre en compte pour tout traitement ou caractérisation du matériau faisant intervenir la température.

3.1.6 Synthèse : cartographie des états microstructuraux

La stratégie expérimentale mise en place dans cette étude prévoyait, dans un premier temps, la réalisation d'une cartographie complète des états microstructuraux d'une plaque injectée unique. Parmi le panel de neuf conditions de mise en œuvre mis à disposition par l'industriel, la condition ILCF (injection lente, compactage fort, sans post-traitement) a été choisie pour ce travail.

Les différentes caractérisations ont révélé des évolutions microstructurales dans deux directions principales de la plaque : suivant son épaisseur (effet « cœur-peau ») ainsi que dans la direction de l'écoulement (variation de la proximité du seuil d'injection). Ces évolutions sont caractéristiques de la mise en œuvre par injection et des différences nettes sur les conditions dans lesquelles le polymère a cristallisé (vitesses de refroidissement, gradients thermiques, contraintes de cisaillement et d'élongation, pression etc.), comme cela a été démontré au cours de nombreuses études antérieures. Ce qui suit propose de synthétiser les résultats obtenus ainsi que les conclusions apportées au regard de l'étude bibliographique afférente.

3.1.6.1 Une organisation à plusieurs couches

-Morphologies cristallines :

A l'échelle du millimètre, une structure en couches successives a pu être mise en évidence en lumière polarisée. La zone d'extrême surface (25 μm), régulièrement désignée comme la peau par de nombreuses études, montre une biréfringence importante qui la rend facilement identifiable. Bien qu'aucune entité cristalline ne soit observable à cette échelle, l'anisotropie locale est attestée par la biréfringence observée. D'un point de vue morphologique, il n'y a pas de formation sphérolitique, même dégénérée par les forts gradients thermiques. Il est probable cet état en apparence amorphe soit dû à un effet de trempé.

Plus en profondeur (25-200 μm), des sphérolites de petite taille apparaissent (5-10 μm). Cette couche se caractérise par une augmentation progressive de la taille de ces objets dans la profondeur.

Enfin au-delà de 200 μm de profondeur, la matrice semble homogène sur le plan morphologique. Un pavage de sphérolites caractéristique d'une cristallisation statique a été observé. Les dimensions des objets relativement limitées (9-10 μm en moyenne) et le signe de leur biréfringence en grande majorité négatif indique une germination importante, même au cœur, ainsi qu'une température de cristallisation comprise entre 250°C et 264°C.

-Indices de cristallinité :

Plusieurs indices obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées plaident en faveur d'une augmentation progressive de la cristallinité dans la profondeur de la pièce.

La lumière polarisée dévoile une extrême surface en apparence amorphe tandis que la diffraction aux rayons-X aux grands angles témoigne d'un renforcement des contributions cristallines sur les échantillons prélevés en profondeur.

Les résultats de dilatométrie vont également dans ce sens, avec une dilatation 30% inférieure à cœur qu'en surface. Seule la calorimétrie différentielle à balayage produit un résultat contraire, une mesure cependant à relativiser de par l'existence de processus cristallins mis en évidence par la suite, qui modifient la cristallinité au cours de l'essai. Les taux moyens de 40% mesurés sont cohérents avec les données issues de la littérature.

-Phases en présence et indices de perfection cristalline

Quel que soit le lieu de prélèvement, la diffraction des échantillons est caractéristique d'une phase α triclinique unique et caractéristique du polyamide 66, telle qu'elle a été découverte par Bunn et Garner. Aucune trace de phase β ou γ n'a été mise en évidence. Les indices de perfection cristalline sont en revanche en augmentation dans la profondeur de la pièce. Les diffractions X indiquent une proportion de phase α_1 (la plus compacte et ordonnée) de 76% sur une couche épaisse de 500 μm depuis la surface, contre 92% dans la couche la plus profonde.

De même en calorimétrie, le décalage vers les hautes températures des thermogrammes de cœur est révélateur d'une cristallinité plus stable et plus perfectionnée dans les couches profondes.

-Dimensions des édifices nanométriques :

La fonte des lamelles cristallines aboutit à mesurer une distribution des épaisseurs plus grande en surface : les calculs donnent des dimensions comprises entre 50 et 700 \AA , pour une moyenne de 240 \AA . La distribution est plus étroite au cœur de la pièce injectée et les lamelles les plus fines ($<70 \text{\AA}$) y sont absentes. Ces éléments encouragent l'idée d'une cristallisation plus homogène et plus aboutie en profondeur.

La diffusion des rayons X aux petits angles indique des longues périodes plus courtes sur les échantillons de surface (86 \AA contre 97 \AA au cœur) imputable à des lamelles cristallines plus fines.

Enfin les tailles apparentes des cristallites, définies par le paramètre cristallographique dans la direction des ponts hydrogène, semblent également en légère augmentation dans la profondeur. Cette évolution qui a été reliée par certains auteurs aux conditions de refroidissement, est cohérente avec les différences de cristallinité mesurées.

-Orientation et confinement des régions amorphes :

Alors que d'après les caractérisations, l'orientation des régions cristallines n'est pas des plus évidentes, plusieurs indices indiquent une hétérogénéité des domaines amorphes. En particulier, l'état de confinement et l'orientation variaient dans l'épaisseur.

Tout d'abord la dilatation thermique du polymère, majoritairement d'origine amorphe, est sensiblement anisotrope. En effet les mesures affichent une expansion à 200°C jusqu'à 30% supérieure dans la direction de l'écoulement par rapport à la direction transversale.

Ensuite les diffractions aux rayons-X semblent indiquer des régions amorphes plus denses dans la profondeur de la pièce, un résultat qui est matérialisé par une diminution de la longueur des interactions moléculaires périodiques (ponts hydrogène). Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines ainsi que celle des longues périodes qui ont été mesurées en parallèle, et une dilatation thermique plus faible. Enfin, la largeur à mi-hauteur du halo amorphe est plus étroite sur les échantillons de cœur (5,78° contre 8,18° en surface), ce qui constitue un indice supplémentaire d'un matériau plus organisé et confiné dans les couches profondes de la pièce.

La plupart de ces observations s'accordent avec les conclusions proposées dans la littérature. Le rôle joué par la paroi d'un moule d'injection sur la cristallisation du polymère est bien connu : trempe de la surface et accroissement de la germination. Au cœur de la pièce, la cristallisation est plus lente et pratiquement dégagee de toute contrainte, même si des orientations moléculaires dues à l'écoulement et au compactage sont probables à proximité du seuil d'injection.

3.1.6.2 Des évolutions subtiles dans la direction de l'écoulement

Des évolutions morphologiques ont été caractérisées d'un bout à l'autre de la plaque. Tout d'abord, une augmentation sensible de l'épaisseur de peau (biréfringente) a été relevée dans la zone la plus éloignée du seuil d'injection (de 25 μm à 81 μm). Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la couche intermédiaire. Les diamètres moyens des sphérolites varient peu même si la distribution augmente en fin de plaque. Les objets les plus imposants (>15 μm) apparaissent exclusivement en fin de plaque.

Les essais de dilatométrie dévoilent une légère augmentation de l'expansion thermique des zones les plus éloignées du seuil d'injection, probablement en raison d'un matériau moins dense (et moins cristallin) localement. Une diminution de l'anisotropie de la dilatation thermique est à signaler, qui peut s'expliquer par une relaxation des orientations moléculaires durant le transport de matière.

Le suivi de l'enthalpie de fusion des cristallites en calorimétrie montre une certaine homogénéité du matériau dans la direction de l'écoulement, même si une légère augmentation des tailles moyennes de lamelles est à signaler dans les couches superficielles. L'existence de lamelles plus fines à proximité du seuil d'injection pourrait provenir de la forte pression que connaît la région durant l'étape de

compactage. Une autre hypothèse proviendrait des différences de cinétiques de refroidissement que connaît la pièce entre le seuil et le fond du moule, similairement à l'évolution dans l'épaisseur.

Les évolutions dans la longueur de la plaque injectée sont relativement faibles au regard des différences relevées dans l'épaisseur. L'origine de ces évolutions est en outre différente et relève principalement du transport de matière (refroidissement du fondu, relaxation des orientations moléculaires, chute des contraintes d'écoulement...) et de l'éloignement du seuil d'injection (gradient de pression du compactage).

Les figures 82 et 83 fournissent une illustration de la cartographie des états microstructuraux mise en place:

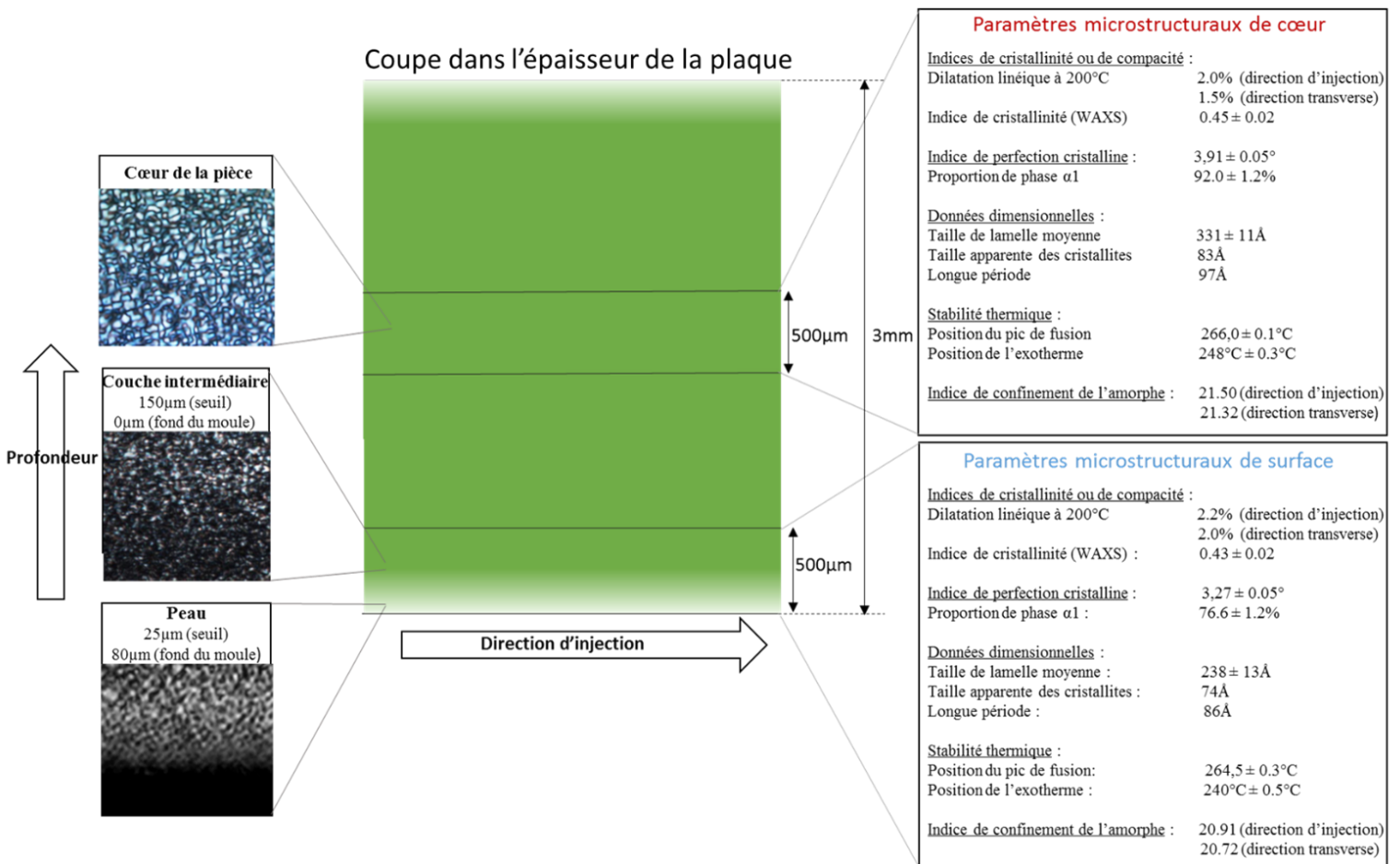
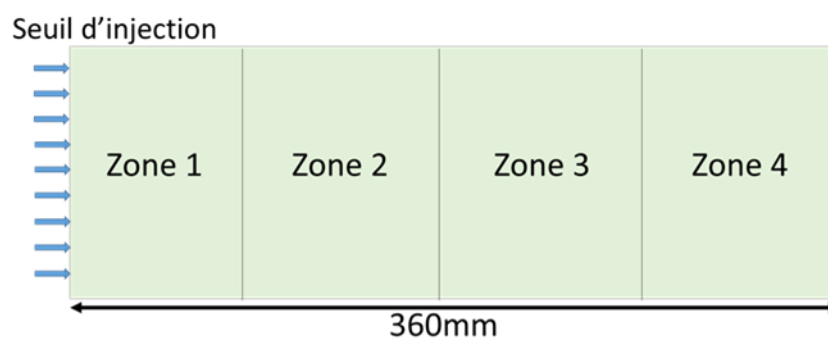


Figure 82: Synthèse des évolutions microstructurales dans l'épaisseur (données issues des échantillons au plus proche du seuil d'injection)



Zone de prélèvement	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
Epaisseur de peau (μm)	25	23	40	81
Epaisseur couche intermédiaire (μm)	150	/	/	0
Dilatation linéique à 200°C du cœur (direction transverse) (%)	1.5	/	/	1.7
Anisotropie de la dilatation thermique (écart de valeurs entre les deux directions) (%)	29	/	/	21
Epaisseur de lamelle moyenne des couches superficielles (Å)	238 ± 13	276 ± 0	288 ± 3	344 ± 0

Figure 83: Synthèse des évolutions microstructurales dans la direction d'injection

3.2 Caractérisation du comportement mécanique

Les développements qui suivent se focalisent sur la caractérisation du comportement mécanique du matériau d'étude. L'enjeu de ces essais est d'associer, à chaque état microstructural mis en évidence, la réponse locale du matériau à une sollicitation mécanique. Le travail de recherche choisit de se positionner à deux échelles de déformations dans le but d'accéder au comportement mécanique d'une éprouvette dans sa globalité. Pour rappel, l'analyse mécanique dynamique en traction utilise des déplacements micrométriques pour renseigner sur la viscoélasticité linéaire, tandis que les essais sur machine de traction (30% de déformation) permettent d'analyser la viscoélasticité non linéaire et, éventuellement, la plasticité.

3.2.1 Analyse mécanique dynamique

La triple sensibilité de la réponse mécanique du matériau à la température, à la vitesse de sollicitation ainsi qu'à son humidité exige un contrôle précis des conditions d'essai, sans quoi les mesures perdent de leur pertinence.

Les conditions d'humidité (« sec », « ambient » ou « humide »), de températures (balayage de -20°C à 160°C) et les fréquences des tractions cycliques (0,1 Hz, 1 Hz ou 10 Hz) ont été choisies pour fournir une base de données expérimentale large qui encadre la transition α et favorise la discrimination des différents facteurs impactant le comportement mécanique.

Des essais préliminaires ont été menés afin de déterminer le domaine linéaire de la déformation illustré ici avec la part élastique du module E' (**Figure 84**). Pour une sollicitation en traction alternée de fréquence 1 Hz à la température de 100°C et compte tenu de nos géométrie d'éprouvette, la décroissance du module élastique n'intervient pas avant une amplitude de déformation de $2 \cdot 10^{-3}$. Par précaution, l'ensemble des essais ultérieurs ont été calibrés pour une amplitude de déformation de 10^{-3} soit une amplitude de déplacement de $5 \mu\text{m}$.

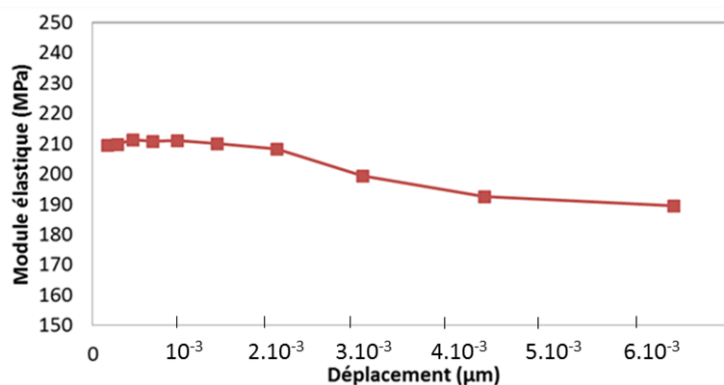


Figure 84: Détermination du domaine d'élasticité d'un échantillon polyamide 66 (1Hz, teneur en eau 2%, 100°C)

3.2.1.1 Evolutions dans l'épaisseur

Sur la **figure 85** sont représentés les traces DMA d'échantillons (1 x 4 x 30 mm) prélevés dans la direction de l'écoulement, en surface ou bien au cœur des plaques, et ce à proximité du seuil d'injection. La teneur en eau de ces échantillons est contrôlée à 1,5% en masse (stabilité à humidité ambiante). La fréquence de sollicitation de ces essais est de 1 Hz.

La transition α , située aux alentours de 25°C dans ces conditions expérimentales, se traduit par une décroissance du module élastique de 3,2 GPa sur le plateau vitreux à 0,7 GPa au début du plateau caoutchoutique (60°C). La transition prend donc place entre 5°C et 50°C, ce qui est cohérent avec les données disponibles dans la littérature pour le polyamide 66 [42]. Le module de perte, lorsqu'il est à son maximum, atteint une valeur environ une décade plus faible que le module de conservation. Le comportement est donc viscoélastique dans cette zone.

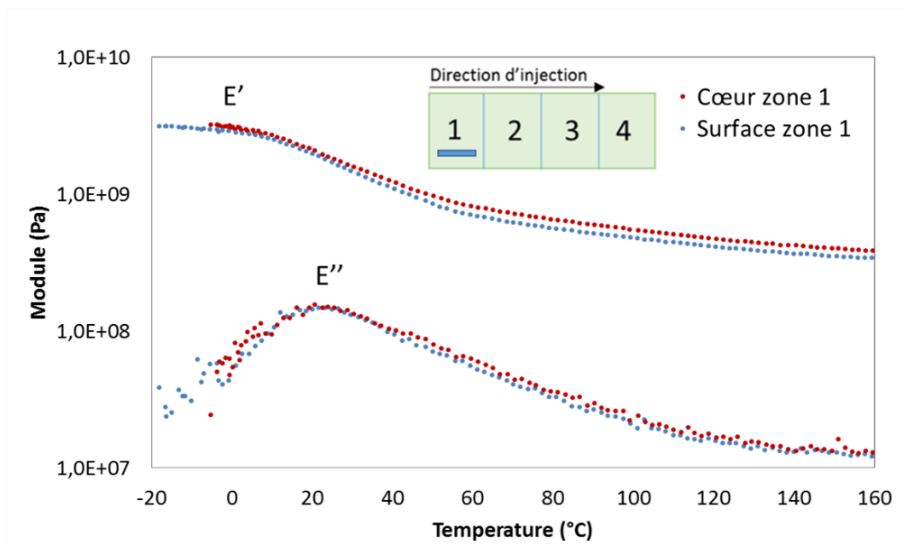


Figure 85: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque (1Hz, teneur en eau 2%)

La transition prend place dans la même gamme de température pour les deux prélèvements ce qui atteste d'une reprise d'humidité et d'un niveau de confinement de l'amorphe suffisamment proches pour ne pas se répercuter significativement sur les mesures.

Bien entendu, les différences sur les modules (9% à 0°C et 17% à 100°C) peuvent sembler faibles comparativement à la précision des mesures (~3% soit 0,1 GPa à 0°C) mais il convient de préciser que ces différences sont systématiques et vont toujours dans le même sens, quelles que soient les conditions (voir les tableaux suivants). Dès lors le cœur de la plaque présenterait un module généralement plus fort que sa surface, ce qui est cohérent avec nos observations microstructurales : cristallinité plus élevée et plus perfectionnée au cœur des plaques. Notons que l'écart de module est plus réduit dans l'état vitreux que dans l'état caoutchoutique, comme si une orientation/contrainte de l'amorphe était relaxée au passage de la transition.

Il faut ajouter que, dans cette gamme de température (160°C maximum), les mesures ne mettent pas en évidence d'effet des évolutions cristallines en cours de chauffe, contrairement à ce qui était espéré au regard des résultats obtenus en diffraction X et dilatométrie.

Le **tableau 11** répertorie les valeurs numériques correspondant à des points remarquables de part et d'autres de la transition vitreuse. La valeur de la température de transition alpha ($T\alpha$) ici affichée correspond au maximum du pic du facteur de perte $\tan \delta$. L'incertitude sur la température (2°C environ) dépend principalement du contrôle en humidité des échantillons (dispersion des teneurs massiques proche de 0,1%). Compte tenu de cela, la température de transition alpha est presque toujours mesurée comme plus faible à cœur qu'en surface.

Echantillon	$T\alpha$ (°C)	$E'_{0^\circ\text{C}}$ (GPa)	$E'_{60^\circ\text{C}}$ (GPa)	$E'_{100^\circ\text{C}}$ (GPa)
Surface zone 1	35 ± 2	2,9	0,71	0,48
Cœur zone 1	29 ± 2	3,2	0,82	0,56

Tableau 11: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque (1Hz, teneur en eau 2%)

3.2.1.2 Evolutions dans la direction de l'écoulement

Des essais dans des conditions similaires sur des spécimens prélevés dans deux zones différentes de la plaque en surface et à cœur sont représentés sur les **figures 86** et **87**.

La tendance, encore plus faible bien qu'elle puisse être déduite de son aspect systématique (vérifiée pour toute condition de mise en œuvre, teneur en eau et en tout point dans l'épaisseur), serait un matériau moins rigide en fin de plaque (zone 4) qu'à l'entrée du moule (zone 1). Ceci est particulièrement vérifié à des températures supérieures à $T\alpha$, quand d'éventuels effets amorphes pourraient être relaxés.

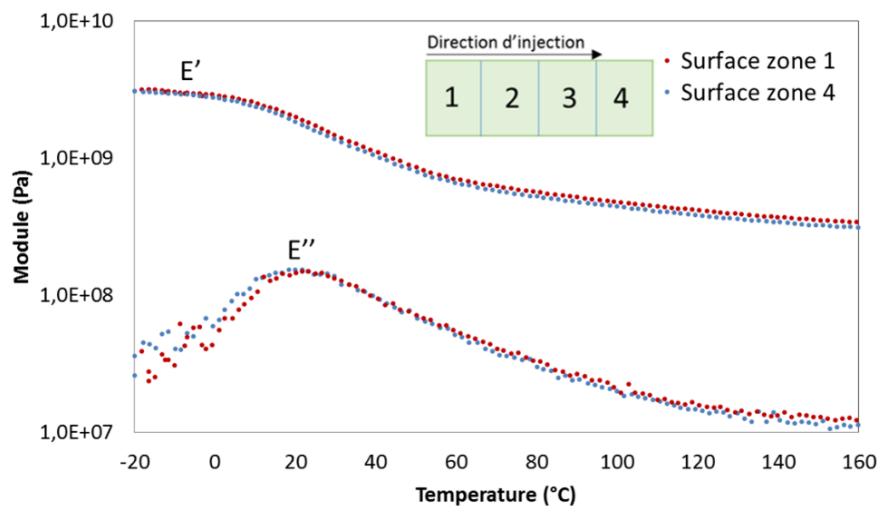


Figure 86: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en zone 1 (proche du seuil), en zone 4 (éloigné du seuil), en surface (1Hz, teneur en eau 2%)

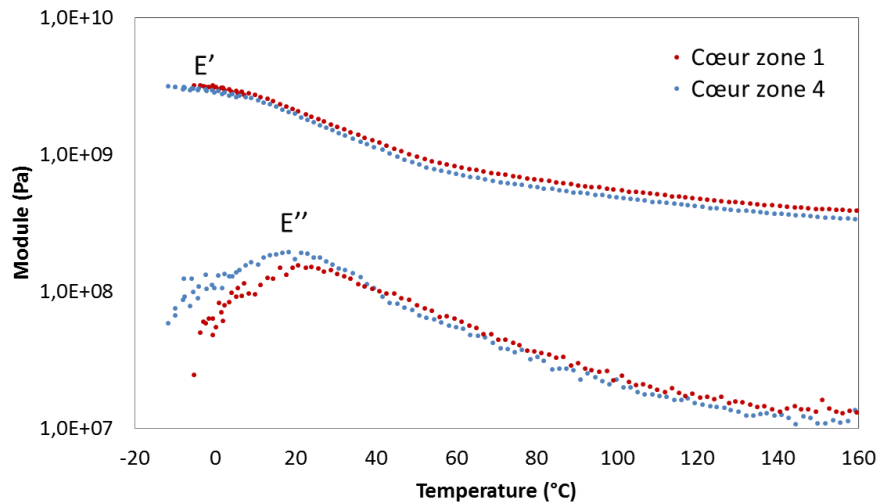


Figure 87: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en zone 1 (proche du seuil), en zone 4 (éloigné du seuil), au cœur (1Hz, teneur en eau 2%)

Ces évolutions font écho aux caractérisations microstructurales qui faisaient état d'un matériau un peu moins dense en zone 4. En outre, les mesures reportées dans le **tableau 12** permettent de remarquer que les températures de transition vitreuse sont plus faibles en fin de plaque, bien que les teneurs en eau aient été contrôlées et mesurées comme pratiquement identiques. Ces deux éléments amènent à envisager que le matériau soit plus plastifié dans sa région la plus éloignée du seuil.

Echantillon	T α (°C)	E'0°C (GPa)	E'60°C (GPa)	E'100°C (GPa)
Surface zone 1	35 ± 2	2,9	0,71	0,48
Surface zone 4	30 ± 2	2,8	0,66	0,44
Cœur zone 1	29 ± 2	3,2	0,82	0,56
Cœur zone 4	28 ± 2	2,9	0,72	0,49

Tableau 12: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons prélevés en surface et en cœur de plaque en zones 1 et 4 (1Hz, teneur en eau 2%)

3.2.1.3 Anisotropie

Les caractérisations ayant révélé une nette anisotropie de la dilatation thermique attribuée à une orientation moléculaire privilégiée, il est possible que cette dernière impacte le comportement en viscoélasticité du matériau. Sont représentés sur les **figures 88 et 89** et **tableau 10** les mesures des essais pratiqués sur des éprouvettes prélevées dans les deux directions principales de la plaque.

L'analyse des couches superficielles révèle des comportements pratiquement identiques. A cœur cependant, une légère augmentation de module élastique sur le plateau caoutchoutique est à signaler dans la direction longitudinale (~10% à 100°C).

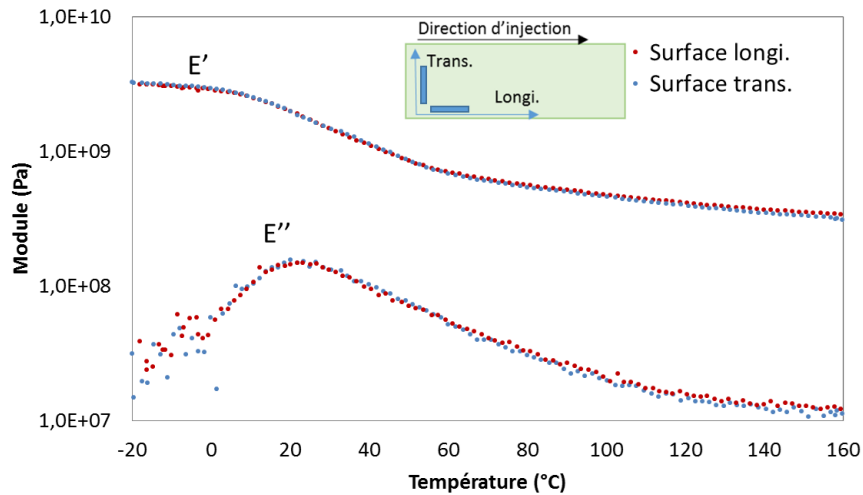


Figure 88: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons orientés dans la direction de l'écoulement (longi.) et transversale (trans.), en surface de plaque, à proximité du seuil d'injection (1Hz, teneur en eau 2%)

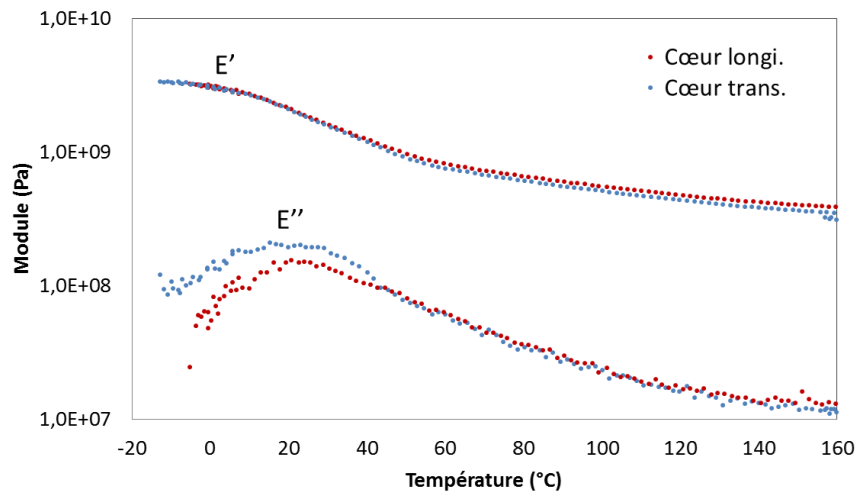


Figure 89: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons orientés dans la direction de l'écoulement (longi.) et transversale (trans.), en cœur de plaque, à proximité du seuil d'injection (1Hz, teneur en eau 2%)

Pour rappel sur nos mesures par dilatométrie, l'anisotropie est également plus marquée à cœur. Une corrélation existe donc entre l'orientation moléculaire supposée et le comportement caoutchoutique local.

Echantillon	T α (°C)	E' _{0°C} (GPa)	E' _{60°C} (GPa)	E' _{100°C} (GPa)
Surface longi.	35 ± 2	2,9	0,71	0,48
Surface trans.	33 ± 2	2,9	0,69	0,46
Cœur longi.	29 ± 2	3,2	0,82	0,56
Cœur trans.	34 ± 2	3,1	0,75	0,51

Tableau 13: Température de transition alpha et module de conservation en plateau vitreux et caoutchoutique pour des échantillons orientés dans les deux directions principales de la plaque injectée, prélevés en surface et en cœur de plaque en zone proche du seuil d'injection (1Hz, teneur en eau 2%)

3.2.1.4 Impact de la fréquence de sollicitation

La sollicitation du matériau aux différentes fréquences permet de discuter de la dépendance au temps de son comportement. Les essais représentés sur la **figure 90** (prélèvement à cœur à proximité du seuil d'injection, teneur en eau 2%) révèlent qu'à toute autre condition égale, une augmentation de la fréquence d'une décade conduit à une hausse du module élastique de 11% en moyenne dans la zone de transition vitreuse (25°C) et de 6% sur le plateau caoutchoutique (100°C).

La transition alpha du polymère possède également une sensibilité au temps qui est aisément identifiable en traçant le facteur de perte puisqu'un décalage en température de son maximum existe d'une décade à une autre.

Il en est de même pour l'amortissement du module complexe, qui varie à hauteur de 10% environ par décade dans la zone de transition.

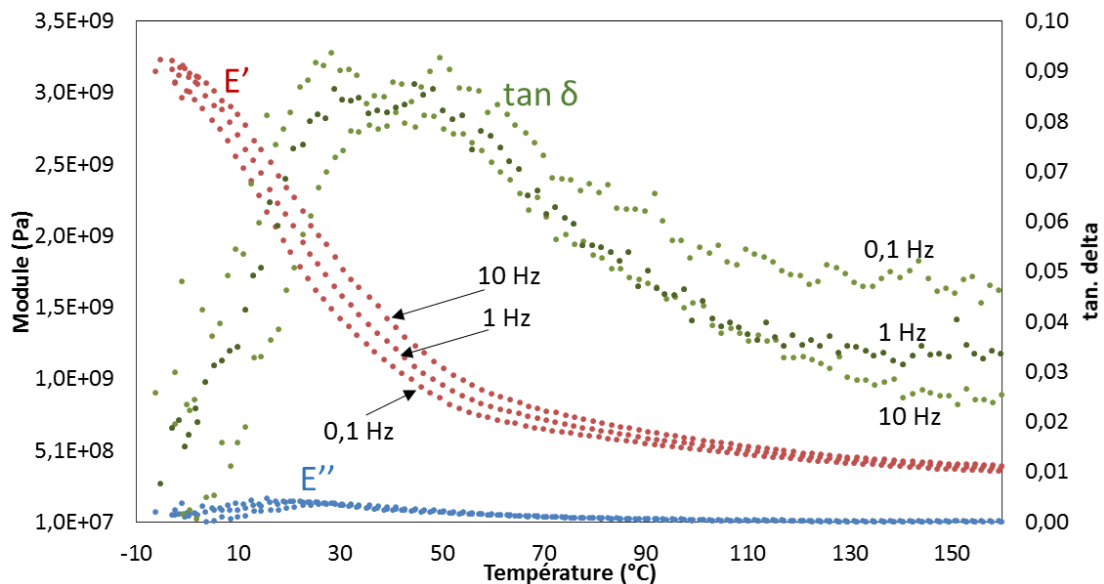


Figure 90: Evolutions des modules de conservation et de perte et de tangent delta en fonction de la température aux trois fréquences de sollicitation cyclique (0,1Hz, 1Hz, 10Hz). Echantillon prélevé en cœur de plaque à proximité du seuil d'injection (teneur en eau 2%)

Le **tableau 14** propose un exposé plus large des tendances sur T_α puisqu'un certain nombre de conditions y sont représentées.

Tout d'abord, notons que le passage d'une décade à une supérieure conduit toujours à une augmentation de la température de transition comprise entre 2 et 13°C. Les plus grandes amplitudes semblent se concentrer sur les échantillons superficiels.

Par ailleurs, il apparait clairement qu'à toute autre condition identique, les T_α des zones éloignées du seuil d'injection (4) sont plus basses que celles qui en sont proches (1), comme cela a été évoqué précédemment.

Echantillon	T α (0.1 Hz)	T α (1 Hz)	T α (10 Hz)
Surface longi. zone 1	28 ± 2	35 ± 2	48 ± 2
Surface longi. zone 4	23 ± 2	30 ± 2	36 ± 2
Surface trans. zone 1	25 ± 2	33 ± 2	45 ± 2
Surface trans. zone 4	23 ± 2	28 ± 2	36 ± 2
Cœur longi. zone 1	28 ± 2	29 ± 2	41 ± 2
Cœur longi. zone 4	27 ± 2	28 ± 2	34 ± 2
Cœur trans. zone 1	32 ± 2	28 ± 2	36 ± 2
Cœur trans. zone 4	25 ± 2	32 ± 2	34 ± 2
Moyenne fréquence	26	31	40

Tableau 14: Valeurs de la température de transition alpha mesurées pour chacun des sites de prélèvement en fonction de la fréquence de sollicitation (teneur en eau 2%)

3.2.1.5 Amortissements maximaux

Jusqu'ici, les comparaisons et réflexions ont presque essentiellement porté sur le module élastique, associé à l'énergie stockée par le matériau lors de son chargement. Pour autant l'analyse du facteur de perte n'est pas moins intéressante puisqu'elle est susceptible de fournir des indices sur l'état amorphe local dans la mesure où ce dernier impacte la friction moléculaire et les processus dissipatifs.

Une comparaison des amortissements maximaux est donnée dans le **tableau 15**. Bien qu'il soit difficile de dégager des tendances nettes, il apparaît que les valeurs à cœur soient un peu plus élevées qu'en surface.

Echantillon	Amortissement
Surface longi. zone 1	0,091
Surface longi. zone 4	0,1
Surface trans. zone 1	0,094
Surface trans. zone 4	0,091
Cœur longi. zone 1	0,087
Cœur longi. zone 4	0,106
Cœur trans. zone 1	0,109
Cœur trans. zone 4	0,093

Tableau 15: Comparaison des amortissements maximaux pour chacun des sites de prélèvement (1Hz, teneur en eau 2%)

3.2.1.6 Effets d'humidité

Les essais mécaniques représentés sur la **figure 91** permettent de rendre compte de la sensibilité du matériau polyamide aux conditions d'humidité (teneurs massiques en eau : <0,5% pour « sec », 2% pour « ambiant », 7% pour « saturé »).

Le déplacement thermique de la transition alpha est une des conséquences les plus connues de la plastification apportée par l'insertion des molécules d'eau dans les régions amorphes. Elle se manifeste ici par une diminution de T_α (**Tableau 16**), ce qui se traduit visuellement par un décalage en température de l'évolution des modules E' et E'' . Les températures de transition mesurées, qui s'étalent de -12°C pour un échantillon saturé à 73°C pour un échantillon étuvé pendant 48 heures, correspondent aux valeurs les plus répandues dans la littérature [43-45]. Notons par ailleurs que la diminution de T_α à cœur est vérifiée quelle que soit l'humidité de l'échantillon.

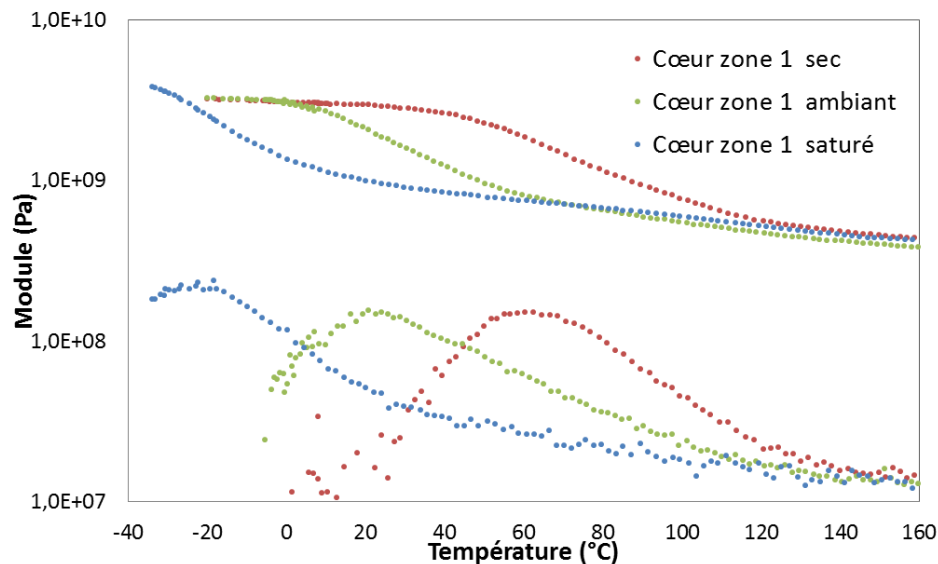


Figure 91 : Evolution des modules de conservation et de perte d'échantillons prélevés en cœur de plaque en zone 1 (proche du seuil d'injection), aux différents taux d'humidité, sollicitations cycliques de 1Hz

Echantillon	T_α (Sec)	T_α (Ambiant)	T_α (Saturé)
Surface longi. zone 1	73 ± 4	35 ± 2	-11 ± 4
Surface longi. zone 4	75 ± 4	30 ± 2	-12 ± 4
Surface trans. zone 1	67 ± 4	33 ± 2	-7 ± 4
Cœur longi. zone 1	68 ± 4	29 ± 2	-12 ± 4
Cœur longi. zone 4	61 ± 4	28 ± 2	-13 ± 4
Cœur trans zone 1	61 ± 4	28 ± 2	-9 ± 4

Tableau 16: Mesures de la température de relaxation α des différentes conditions pour chacun des taux d'humidité (sollicitations 1Hz)

Sur le plan physique, la diminution de T_α peut s'expliquer par la substitution de nombreuses liaisons intermoléculaires secondaires par les molécules d'eau couplée à un probable gonflement matriciel qui induit un accroissement de la mobilité des chaînes [45].

Il est intéressant de noter que les courbes de comportement ne sont pas rigoureusement superposables puisque le plateau vitreux des échantillons saturés se situe à des valeurs bien plus élevées (~ 4 GPa à -50°C) que celles des autres conditions d'humidité ($\sim 3,3$ GPa). En dessous de -20°C et lorsqu'elle se

trouve en quantité suffisante, l'eau possède ainsi une action anti-plastifiante susceptible d'augmenter le module d'élasticité, la résistance à la traction et de réduire l'intensité de la relaxation γ comme l'a observé Starkweather [46].

Cette particularité, qui peut paraître surprenante, a pourtant été rapportée sur ce polymère par plusieurs auteurs parmi lesquels Chung et Sauer [47], Varlet et al. [48], Prevorsek et al. [49] et Starkweather.

Pour expliquer ce phénomène, ces derniers évoquent un impact probable de l'humidité sur la relaxation γ . En effet, rappelons que lors de leur absorption dans la matrice, les molécules d'eau forment des structures qui relient les groupements amides (voir chapitre 1). Au-delà d'une certaine quantité d'eau absorbée, ces structures deviennent des agrégats et réduisent la mobilité des segments aliphatiques adjacents aux groupements amides et, de ce fait, entravent la relaxation γ qui est associée à ces segments.

L'hygrométrie des échantillons ne semble pas impacter significativement les amortissements maximaux dans la zone de transition vitreuse (**Tableau 17**). De plus l'augmentation des valeurs à cœur ne se vérifie pas pour les échantillons longitudinaux proches du seuil d'injection.

Echantillon	Sec	Ambiant	Saturé
Surface longi. zone 1	0,108	0,091	0,099
Surface longi. zone 4	0,091	0,1	0,104
Surface trans. zone 1	0,095	0,094	0,096
Cœur longi. zone 1	0,094	0,087	0,093
Cœur longi. zone 4	0,102	0,106	0,101
Cœur trans zone 1	0,103	0,119	0,104

Tableau 17: Comparaison des amortissements maximaux pour toutes les conditions en fonction des conditions d'humidité (sollicitations 1Hz)

3.2.1.7 Equivalence temps température humidité

A l'éclairage des essais qui viennent d'être présentés, il apparait que la dépendance à l'humidité du comportement viscoélastique du matériau est analogue à sa dépendance au temps ainsi qu'à la température, du moins sur une plage de température comprise entre -20°C et 120°C.

Partant de cette constatation sur les matériaux polyamide, certains auteurs tels que V. Fabre [50] sont parvenu à démontrer l'existence d'une triple équivalence temps-température-humidité à l'aide de courbes maîtresses construites expérimentalement par analyse mécanique dynamique.

Nos propres caractérisations sur des plages de fréquences et de températures étendues nous ont permis, en nous basant sur une forme classique de WLF (voir formule ci-dessous), de tracer les courbes maîtresses bâties sur l'équivalence temps-température (Tréf. = 25°C) pour plusieurs teneurs en eau (**Figure 92**). Le passage d'une courbe à une autre peut s'effectuer par une opération de glissement semblable à celle qui caractérise le principe d'équivalence temps/température.

Les paramètres C1 et C2 utilisés pour le calcul des facteurs de glissement a_T par la relation ci-dessous sont répertoriés dans le **tableau 18**

$$\log a_T(T) = \frac{C1(T - T_{ref})}{C2 + (T - T_{ref})}$$

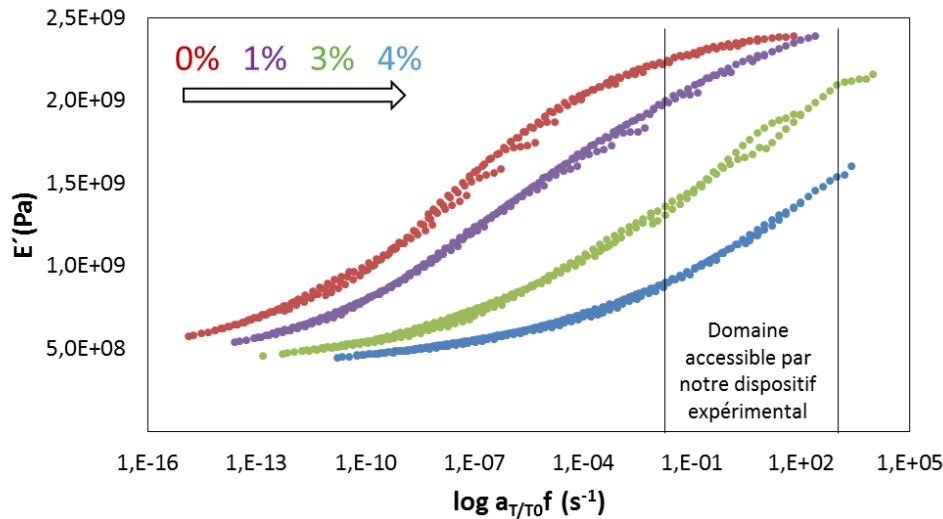


Figure 92: Courbes maîtresses construites à la température de référence $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$, teneurs massiques en eau: <0.5%, 1%, 3% et 4%

Teneur massique en eau	C1	C2 (K)
0%	27	103
1%	27	102
3%	18	60
4%	18	75

Tableau 18: Paramètres C1 et C2 utilisés pour construire les courbes maîtresses par l'équation WLF

Pour cette étude nous cherchons à caractériser le matériau de part et d'autre de sa transition vitreuse, et donc un comportement vitreux, viscoélastique ou bien caoutchoutique.

Une étude précédente [7] a clairement démontré que les notions d'équivalence temps température sont applicables à hautes déformations et V. Fabre a étendu ce concept aux humidités [50]. Dès lors nous tenterons d'approcher les trois types de comportement en ajustant l'un des trois paramètres.

Pour des raisons de durée et pour éviter d'éventuelles évolutions de microstructure à chaud, nous nous cantonnerons à des essais à la température ambiante. De plus le dispositif expérimental (machine Instron associé aux systèmes Videotraction et Vic) limite la gamme de vitesse de déformation vraie entre 10^{-5} et 10 s^{-1} . Après construction des courbes maîtresses (**Figure 92**), il apparaît qu'à ces vitesses il est théoriquement possible de transiter d'un état vitreux à un état caoutchoutique sur l'intervalle de teneur en eau de [0% ; 7%].

Il faut donc comprendre que la sensibilité du matériau à l'humidité se situe au cœur de ce travail, puisque qu'elle est non seulement un élément incontournable à la compréhension des mécanismes de déformation en lien avec la microstructure, mais parce qu'elle revêt également un intérêt pratique sur le plan expérimental.

3.2.2 Approche en grandes déformations : essais de traction uni-axiale

Les effets mis en évidence ci-dessus restent faibles. Pour aller plus loin nous analysons ici des essais à plus grande déformation (jusqu'à 0,25). Nous choisissons des essais non monotones de type charge-décharge où les deux étapes sont réalisées à la même vitesse de déformation, ici $0,004 \text{ s}^{-1}$ ce qui permet en outre de minimiser le phénomène d'auto-échauffement. Sur les figures de courbes contraintes/déformations qui suivent, les valeurs des contraintes sont normalisées en prenant le seuil apparent comme référence.

3.2.2.1 Comportement global sur l'épaisseur

En préliminaire, une série d'essais de traction a été menée en suivant un échantillonnage un peu différent du reste de la campagne de mesures. Cette série vise à constituer une cartographie de la plaque avec une certaine définition (12 localisations), appliquée à des éprouvettes englobant la totalité de l'épaisseur de la pièce (3,2 mm), aux conditions extérieures ambiantes (23°C , teneur en eau comprise en 1,5% et 2%). Ces conditions d'essai placent le matériau au début de sa zone de transition alpha, avec une vitesse équivalente à la température de référence de $0,0024 \text{ s}^{-1}$ (**Figure 93**).

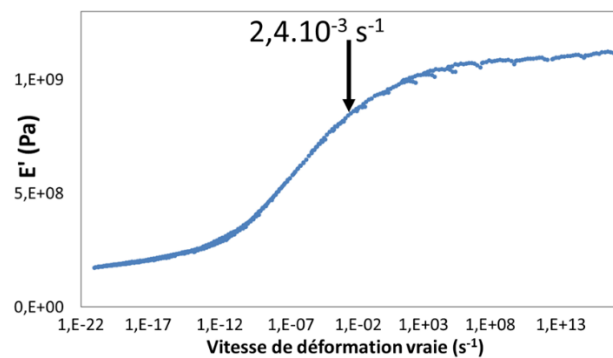


Figure 93: Situation sur la courbe maître des essais aux conditions ambiantes (23°C , teneur en eau 2%, vitesse de déf. $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

Le suivi du champ des déformations longitudinales (i.e la direction de traction) au cours de l'essai (**Figure 94**) montre une localisation des déformations qui apparaît progressivement au centre de la zone utile à partir d'un allongement de 0,1. Le gradient dans la direction longitudinale augmente ensuite progressivement, jusqu'à l'intervention de la décharge pilotée par le système vidéotraction lorsque la consigne entre les marqueurs est atteinte ($\epsilon_1 = 0,25$). Le choix de la zone de calcul permet de s'affranchir des effets de bords, qui sont très localisés (quelques pixels).

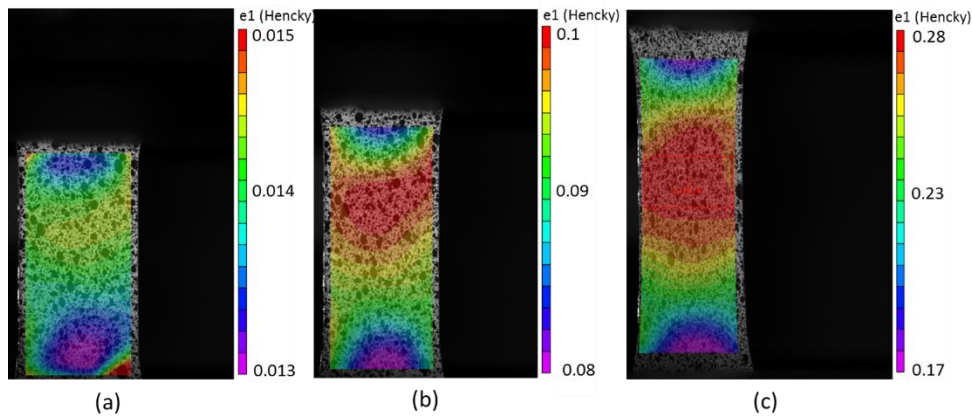


Figure 94: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image
(a) : allongement global proche de 1,5% (b) : 10% (c) : 25%

Le suivi de la température en surface de l'éprouvette mesuré par le pyromètre infrarouge est donné sur la **figure 95**. A l'issue d'un léger refroidissement élastique, un auto-échauffement de l'éprouvette d'environ 2,5 °C est mesuré, attribuable aux phénomènes dissipatifs en cours de charge. Cette valeur est semblable aux mesures de Baquet sur un polyamide et des vitesses de sollicitation comparables [7].

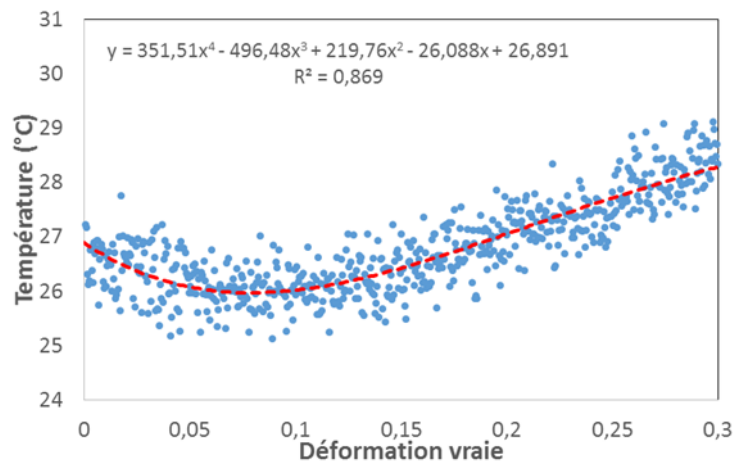


Figure 95: Mesure de la température surfacique d'une éprouvette en cours de charge (teneur en eau 2%, vitesse de déf. 4.10^{-3} s^{-1})

Le tracé des courbes contrainte-déformation longitudinales vraies (**Figure 96**) fait apparaître un comportement en charge-décharge peut-être viscoplastique dans la mesure où les décharges témoignent d'un forte part irréversible à l'échelle du temps de l'essai. Le seuil apparent, qui est situé à une valeur de déformation proche de 0,02, combine des mécanismes de l'ordre de la viscoélasticité et probablement de la plasticité. La pente moyenne initiale des courbes peut constituer un indice de la rigidité du matériau, même s'il n'est bien sûr pas question d'une linéarité à de tels taux de déformation.

Même s'il faut noter une bonne reproductibilité des essais, des différences sensibles existent d'un site à l'autre. Elles portent sur les pentes initiales et sur les contraintes « à plateau » (au-delà du seuil apparent) qui, semble-t-il, décroissent progressivement depuis le seuil d'injection (échantillons T1 et T3) jusqu'au

bord opposé de la plaque (T10 et T12). Les différences les plus nettes semblent se concentrer en fin de plaque.

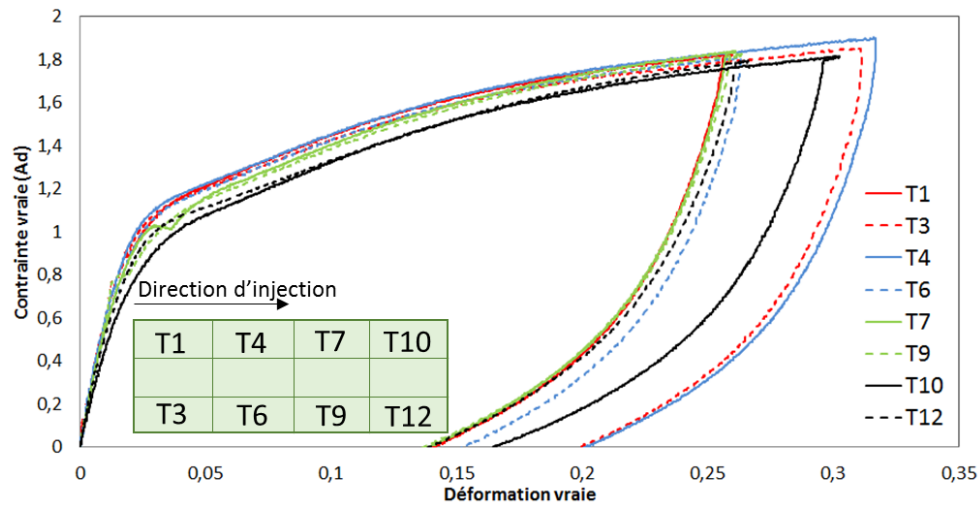


Figure 96: Charge décharge sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3.2mm (déformation max : 0.25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, teneur en eau 2%, 23°C)

La **figure 97** confirme ces constatations avec des mesures chiffrées. Notons une décroissance d'environ 25% de l'indice de rigidité, déterminé en mesurant la pente moyenne entre l'origine et une déformation de 0,01. Ceci vient confirmer les tendances dégagées au cours de l'analyse DMA qui faisaient état d'une baisse de la rigidité en fin de plaque. En revanche, les différences dans la direction transverse (de T1 à T3 par exemple) ne vont pas systématiquement dans le même sens.

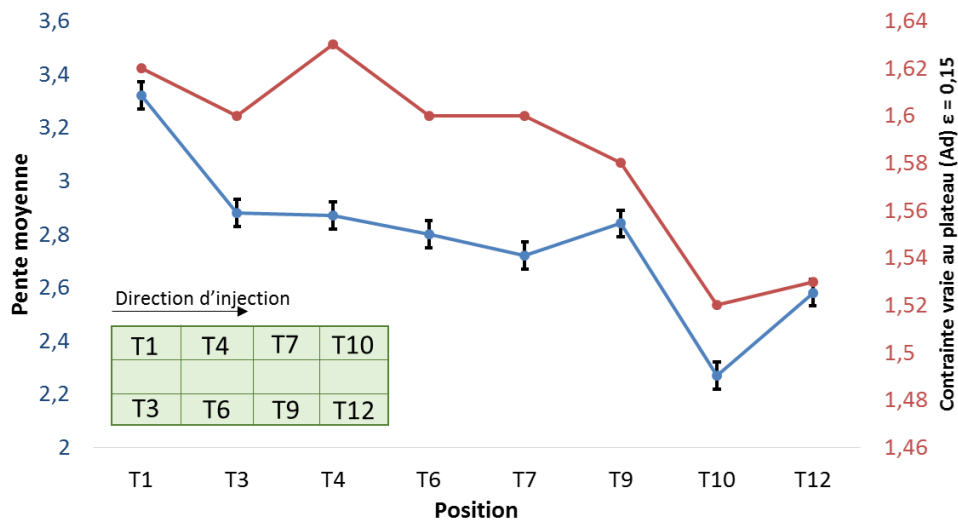


Figure 97: Evolution dans la direction d'injection de l'indice de rigidité et de la contrainte vraie à la déformation 0,15

L'évolution durant la charge de la déformation transverse ϵ_2 en fonction de la déformation longitudinale ϵ_1 (**figure 98**), et par corollaire celle du coefficient de Poisson ($\nu = -\epsilon_2/\epsilon_1$) (**Figure 99**) montrent une sensibilité à la zone de prélèvement. Ce coefficient semble se rapprocher de 0,5 en fin de plaque.

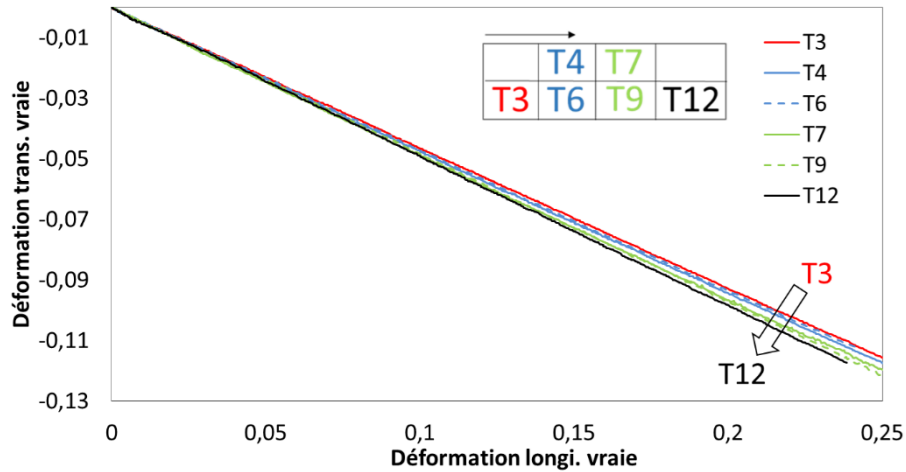


Figure 98: Evolution de la déformation transverse vraie en fonction de la déformation longitudinale vraie (teneur en eau 2%, 23°C, vitesse de déformation vraie constante $4.10^{-3} s^{-1}$)

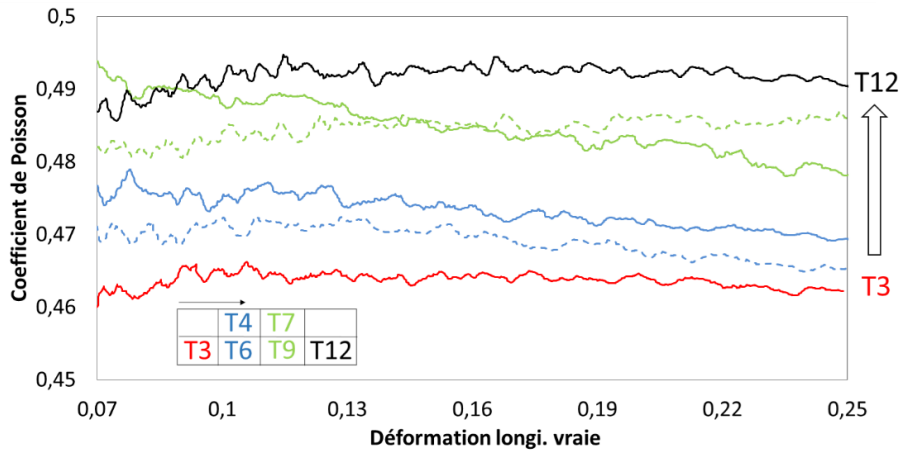


Figure 99: Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale vraie (teneur en eau 2%, 23°C, vitesse de déformation vraie constante $4.10^{-3} s^{-1}$)

Cette évolution est caractéristique d'un matériau qui se rapprocherait d'un état caoutchoutique au fur et à mesure de son éloignement du seuil d'injection, ce qui est cohérent avec la baisse de la $T\alpha$ qui a été mesurée dans cette direction. La teneur en eau ne peut être responsable de ce résultat car elle a été contrôlée comme identique pour chaque échantillon. L'origine microstructurale, matérialisée par la baisse de cristallinité, est donc à privilégier.

Les valeurs du coefficient sont comprises entre 0,46 et 0,49, et sont un peu supérieures aux données disponibles dans la littérature qui s'échelonnent entre 0,3 [1, 51] et 0,41 [26, 52]. Dans la mesure où le matériau est ici sollicité dans sa zone de transition vitreuse (contrairement aux études citées qui sont basées sur des mesures en conditions vitreuses), cette différence n'est pas surprenante.

Un coefficient de Poisson inférieur à 0,5 traduit, sous hypothèse d'isotropie transverse, une augmentation du volume du système au cours de l'étirage. De nouveaux essais de traction qui intègrent des décharges partielles et qui sont étendus à des taux de déformation beaucoup plus grands ont permis de mesurer ces variations volumiques, qui sont définies par la relation :

$$\frac{DV}{V_0} = \exp(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) - 1$$

Avec $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ en cas d'isotropie transverse.

Les champs de déformation typiques sont représentés **figure 100** et permettent de constater qu'aucune amorce de rupture n'est encore apparue à 80% d'allongement.

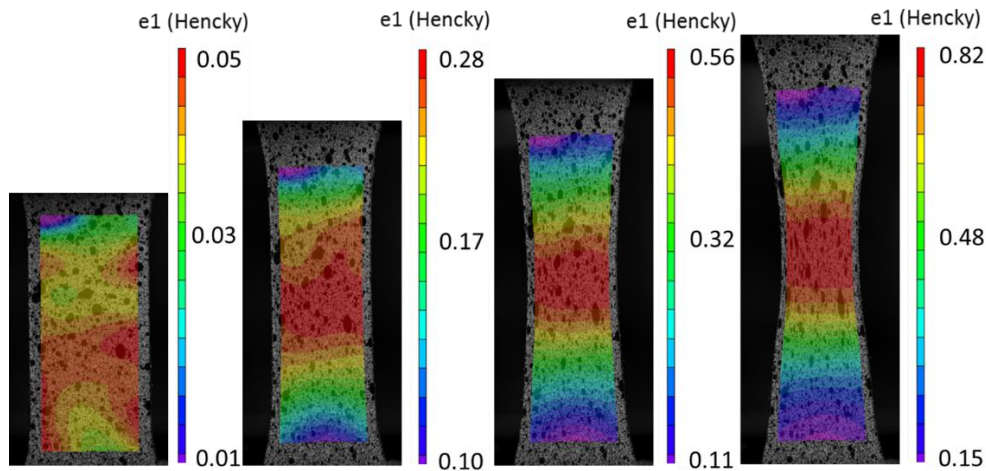


Figure 100: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, de 5% à 80% d'allongement (teneur en eau 7%)

Les courbes contrainte-déformation (**Figure 101**) confirment les tendances évoquées plus tôt, avec une légère diminution des contraintes en fin de plaque aux taux d'allongement inférieurs à 30%.

Les décharges partielles ont été calibrées pour une diminution d'allongement d'environ 3% de la longueur initiale. Dans ces conditions d'essai, la surface des boucles d'hystérésis demeure très faible, ce qui traduit une forte part de réversibilité.

Au-delà de la seconde décharge partielle ($\varepsilon_1=0,4$), le matériau présente un durcissement structural, peut-être plus important dans les régions éloignées du seuil d'injection (T10 et T12) en raison d'un accroissement de la mobilité moléculaire.

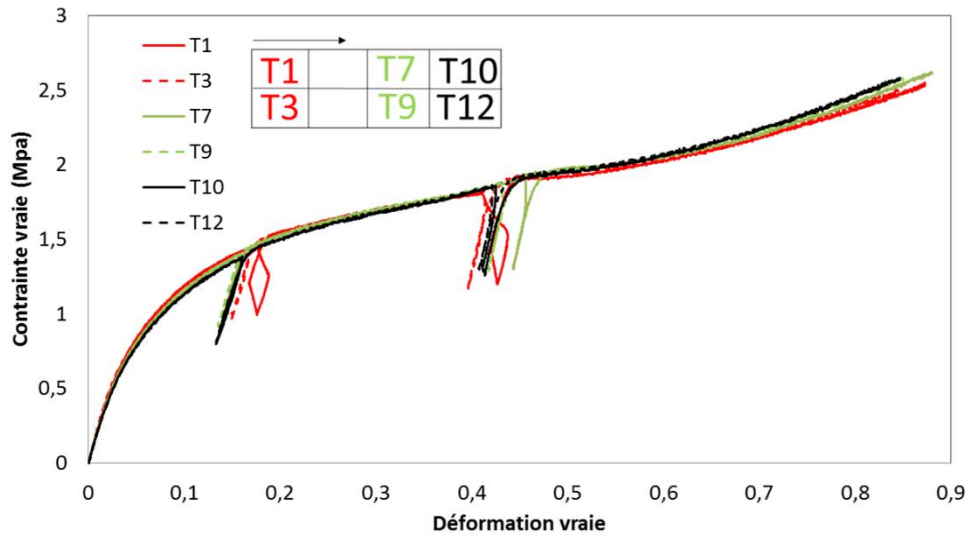


Figure 101: Charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3.2mm (déformation max: 0.9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

Les déformations volumiques sont exposées sur la **figure 102**. Elles montrent une variation de volume progressive dès les faibles taux d'allongement. Aucun changement de régime n'apparaît aux alentours d'une déformation de 0,05, que la **figure 95** aurait pu faire penser au seuil de plasticité apparent. C'est aux alentours de 0.4 que l'augmentation de volume semble s'accélérer. Ce taux d'allongement correspond à l'apparition du durcissement sur les courbes de comportement.

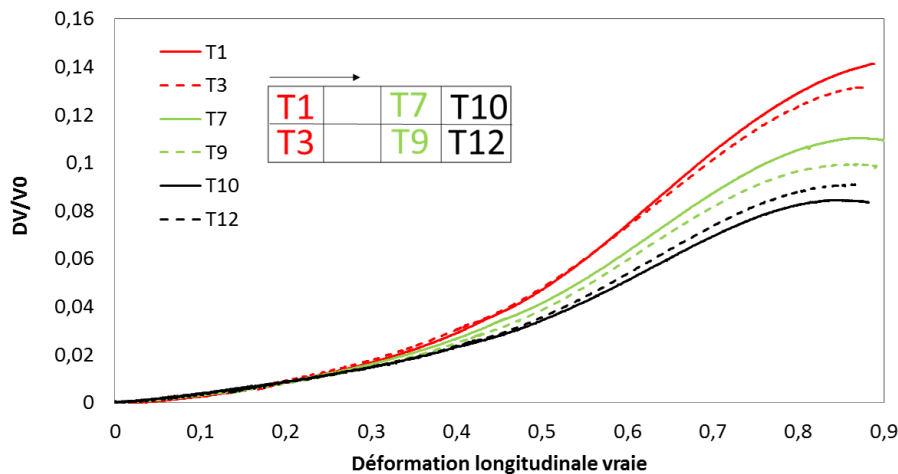


Figure 102: Déformations volumiques durant des charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3.2 mm (déformation max: 0.9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

L'augmentation sensible de volume peut être la manifestation de processus de cavitation qui se développent durant l'élongation, comme l'indiquent les travaux de S-L. Bai et al. [53]. Les valeurs atteintes dans cette étude sont cohérentes avec les mesures similaires sur le polyamide [7, 53].

Il faut mentionner une déformation volumique progressivement plus faible vers les régions les plus éloignées du seuil d'injection, pour lesquelles le caractère durcissant est également plus marqué. Il est imaginable que la baisse supposée de cristallinité en fin de plaque soit défavorable aux processus à

l'origine de la déformation volumique. Des essais au cœur du matériau sont nécessaires pour étayer cette hypothèse.

Pour synthétiser les résultats qui viennent d'être présentés, le matériau cristallisé au fond du moule se comporte à tout point de vue comme s'il était plus humide qu'ailleurs, même si ce n'est en réalité pas le cas. Ceci est malgré tout cohérent avec la baisse de température de transition alpha mesurée localement qui déplacerait l'état du matériau vers le plateau caoutchoutique.

Pour vérifier l'analogie il paraît toutefois judicieux d'analyser l'impact de l'humidité sur les grandes déformations.

3.2.2.2 Impact de l'humidité sur le matériau

Les essais ont été reproduits sur des échantillons classés selon trois teneurs en eau différentes. Sous 23°C et une vitesse de déformation vraie de $0,004 \text{ s}^{-1}$ ($0,0024 \text{ s}^{-1}$ en vitesse équivalente à 25°C), l'ajustement de la teneur en eau permet de positionner le matériau directement sur son plateau caoutchoutique ou bien sur son plateau vitreux (**figure 103**).

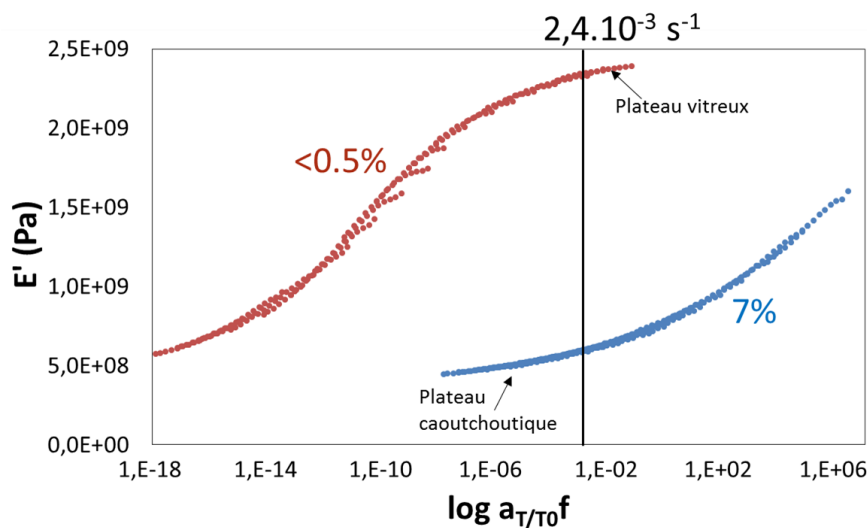


Figure 103: Situation sur les courbes maitresses des essais à 23°C et vitesse de déf. 4.10^{-3} s^{-1} sur éprouvettes sèches (0%) et saturées (7%)

En premier lieu, le suivi du champ des déformations longitudinales de ces essais (**Figure 104**) met en évidence des différences sur le plan de l'homogénéité. Elle se traduit par une plus grande surface de localisation et un gradient des déformations plus faible en condition humide. Inversement en conditions sèches, une forte localisation existe entre les marqueurs dont se sert videotraction pour le pilotage de l'essai, ce qui implique que la déformation réelle maximale dépasse souvent la consigne aux grandes déformations (cf. chapitre 2).

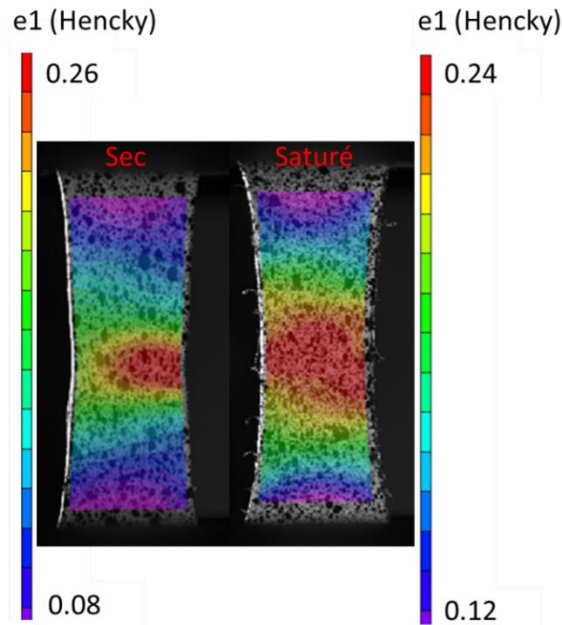


Figure 104: Influence de la teneur en eau sur le champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, en condition sèche et humide (consigne de déformation : 0,2)

Le tracé des courbes de comportement (**Figure 105**) illustre efficacement la plastification du matériau par l'humidité, qui transite d'un état typiquement fragile (à sec) à un état ductile (à saturation).

Cette transition se manifeste par :

- une chute importante de la pente moyenne à l'origine i.e une baisse de rigidité apparente
- une diminution générale des contraintes, quel que soit l'allongement
- une disparition progressive du coude assimilé au seuil apparent de plasticité
- une augmentation significative de l'allongement à la rupture, comme l'atteste le fait que seules les éprouvettes étuvées parviennent à rupture avant que la consigne de décharge soit atteinte

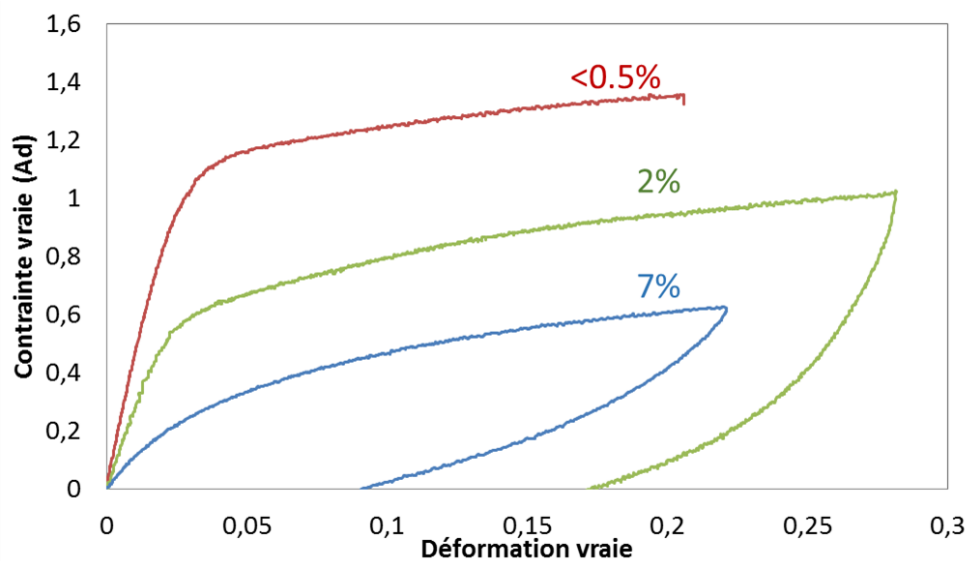


Figure 105: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charge/décharge, sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3.2 mm, déformation max: 0.25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, 23°C)

En outre, les courbes de comportement illustrent le passage de comportement que nous pourrions qualifier d'élastoplastique à sec vers un comportement viscoélastique lorsque le matériau est humide.

En impactant le comportement de la phase amorphe, l'humidité modifie à la fois ce comportement et son contraste avec celui de la phase cristalline. Ainsi, c'est la phase amorphe qui semble guider le type de comportement du matériau.

Ces mêmes différences de comportement se retrouvent aux plus grandes déformations (**Figures 106 et 107**). Les deux éprouvettes des échantillons ci-dessous ont subi les mêmes consignes de chargement, pourtant la forte localisation en condition sèche induit une déformation locale bien plus grande (1,2 contre 0,8), et un plus fort gradient.

A l'œil nu, cette localisation est immédiatement reconnaissable par le profil de l'éprouvette, qui forme un col au centre de la zone utile contrairement à celui de l'éprouvette humide qui est plus régulier. Une rupture est en cours d'amorçage sur l'éprouvette étuvée, ce qui témoigne d'une capacité d'allongement plus faible.

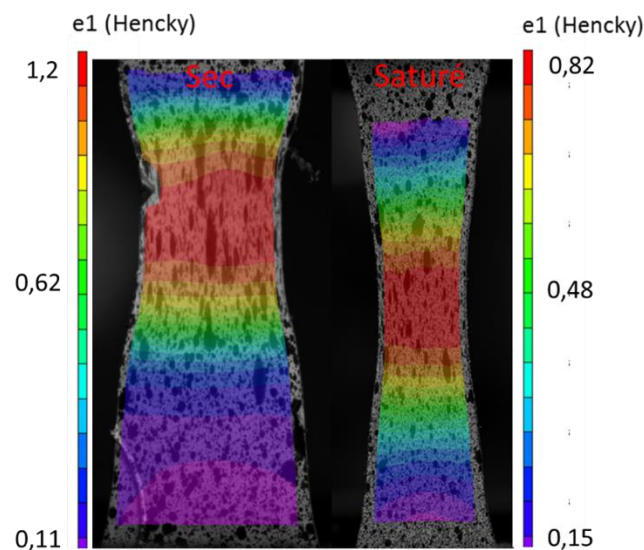


Figure 106: Influence de la teneur en eau sur le champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image en condition sèche et humide (consigne de déformation : 0,8)

L'amorce de la rupture se manifeste sur les courbes de comportement par une chute des contraintes au plateau (**Figure 107**). Aux grands allongements, il semble que les processus d'endommagement rentrent en compétition avec le phénomène de durcissement qui a été relevé précédemment. Il est hélas difficile, à l'allure des courbes, de conclure ici sur ce dernier. Notons l'existence d'un seuil apparent de plasticité à l'issue des décharges partielles qui est d'autant plus marqué que la teneur en eau est faible.

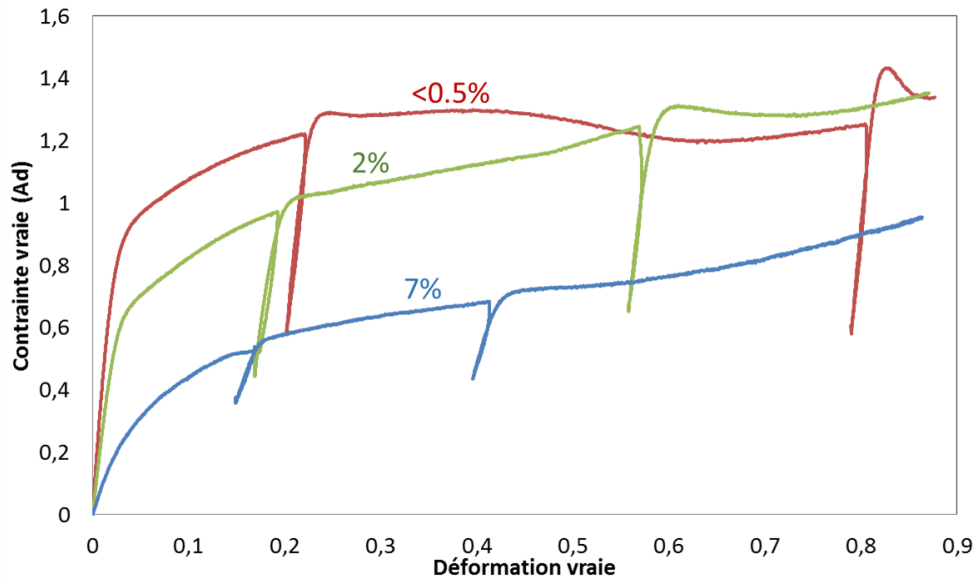


Figure 107: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3.2mm (déformation max: 0,9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 23°C)

Les déformations volumiques aux grands taux d'allongement se révèlent elles-aussi comme un bon marqueur de la plastification apportée par l'eau (**Figure 108**). C'est au-delà de 0,3 que les mesures divergent. Lorsqu'il est sec, la variation de volume du matériau est environ quatre fois plus grande que lorsqu'il se trouve dans un état de saturation.

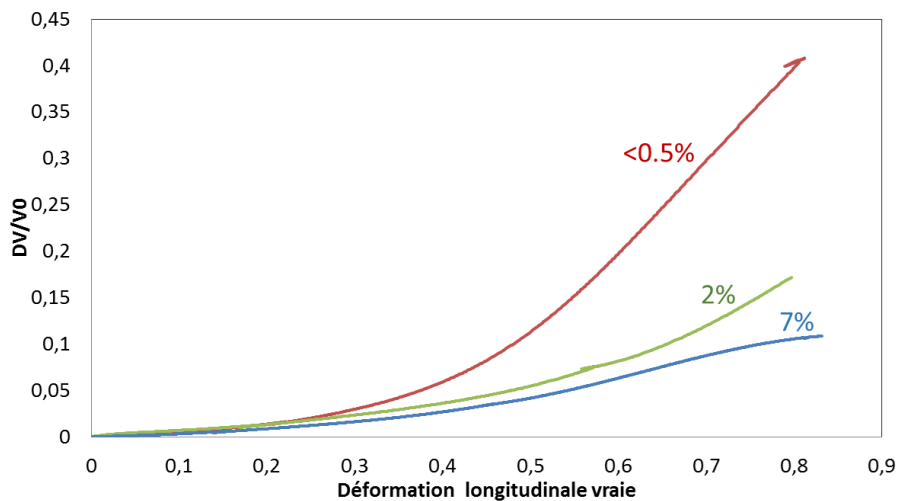


Figure 108: Influence de la teneur en eau sur les déformations volumiques durant des charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale : 3,2 mm (déformation max: 0.9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 23°C)

Il a été avancé plus tôt que l'augmentation de volume sous charge tiendrait principalement compte de cavitations liées à l'endommagement du matériau lors de grandes déformations. D'après Pawlak et Galeski [54, 55], le phénomène de cavitation des polymères semi-cristallins est localisé dans les régions amorphes interlamellaires et intersphérolitique et ne peut se produire que si les régions cristallines possèdent une résistance à la plasticité suffisante. Dans le cas contraire ce sont les autres mécanismes

de plasticité qui sont favorisés (glissements de plans cristallins, cisaillement, « twinning »...). Galeski et al. ont plus récemment constaté que l'insertion dans l'amorphe d'un fluide composé de molécules courtes (tel l'est l'eau) produit un remplissage du volume libre et diminue de ce fait drastiquement l'apparition de centres de cavitation homogène [56].

3.2.2.3 Comportement spécifique des couches superficielles et des couches profondes

La **figure 109** illustre les comportements en charge-décharge d'éprouvettes de 1 mm d'épaisseur prélevées en surface et au cœur de la plaque injectée, en condition ambiante (23°C, 2% de teneur en eau). Pour comparaison, le comportement global de la pièce (épaisseur totale) est superposé à celui des couches spécifiques.

A l'instar des analyses des différentes couches dans l'épaisseur présentées jusqu'ici, le comportement aux grandes déformations témoigne d'une rigidité accrue au cœur du matériau (+15% de contrainte vraie au plateau par rapport à la surface). En toute logique, le comportement global qui cumule l'ensemble des contributions de surface et de cœur s'intercale entre ceux des couches spécifiques. La pente moyenne à l'origine a été mesurée à $2,27 \pm 0,10$ au cœur contre $1,94 \pm 0,10$ en surface.

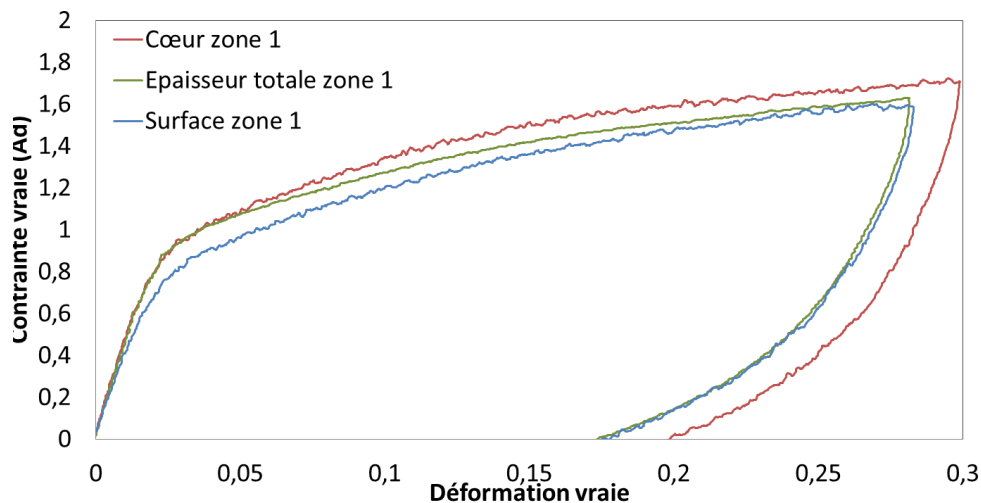


Figure 109 : Charge décharge sur éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale de plaque (déformation max: 0.25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 2%, 23°C)

Des essais similaires réalisés aux autres conditions d'humidité confirment cet écart de comportement (**Figure 110**).

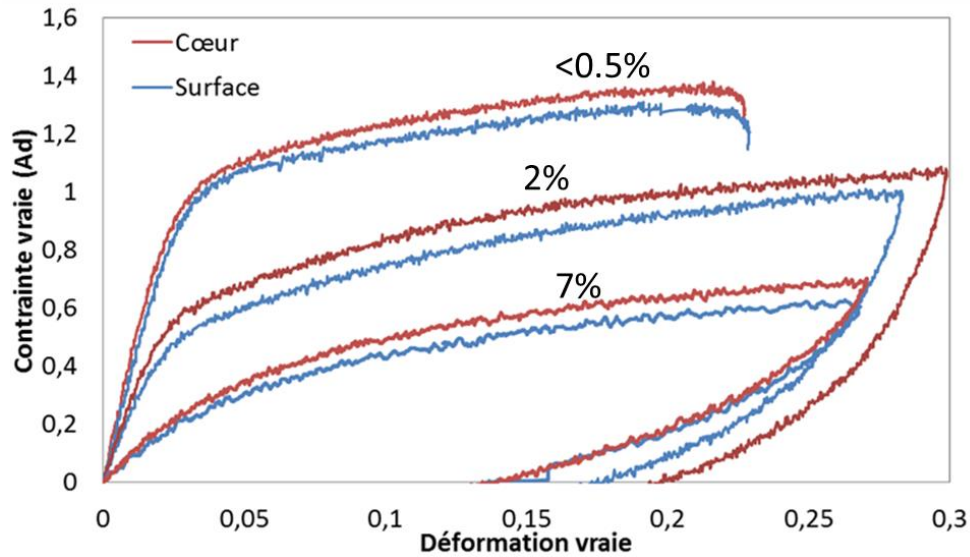


Figure 110: Influence de la teneur en eau sur le comportement en charge décharge sur éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale de plaque (déformation max: 0,25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, 23°C)

Les champs de déformation (**Figure 111**) montrent un comportement similaire, bien que la localisation semble un peu plus prononcée sur l'échantillon de cœur.

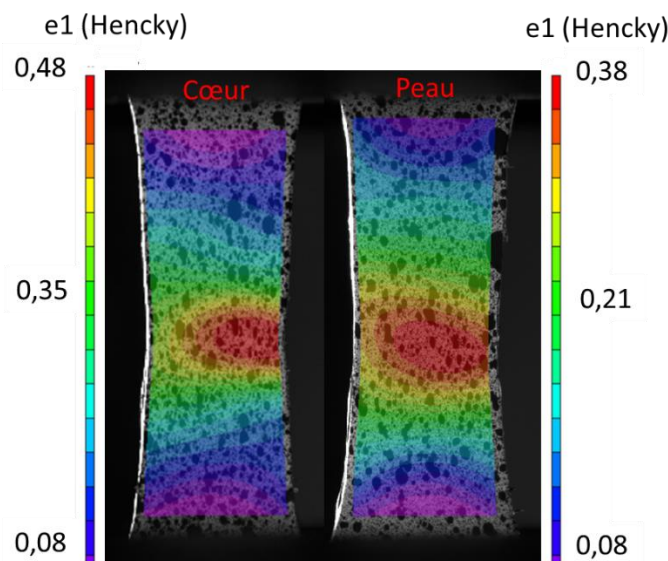


Figure 111: Champs de déformation longitudinale en condition sèche, pour des échantillons de cœur et de surface (consigne de déformation : 0,3)

Aux plus grandes déformations (**Figure 112**), les différences de comportement sont analogues à ce qui a été observé durant l'étude préliminaire (T1 à T12). Il semble que le durcissement soit plus prononcé sur les échantillons superficiels.

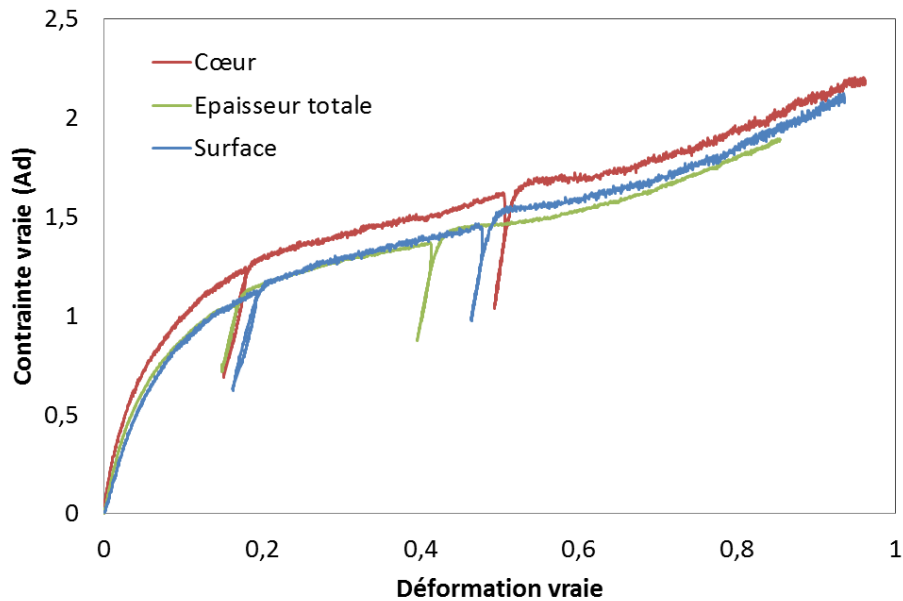


Figure 112: Charges décharges partielles sur éprouvettes d'épaisseur totale, de cœur, de surface (déformation max: 0.9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

Les déformations volumiques, présentées sur la **figure 113**, suivent une évolution similaire avec des valeurs plus fortes au cœur de la pièce.

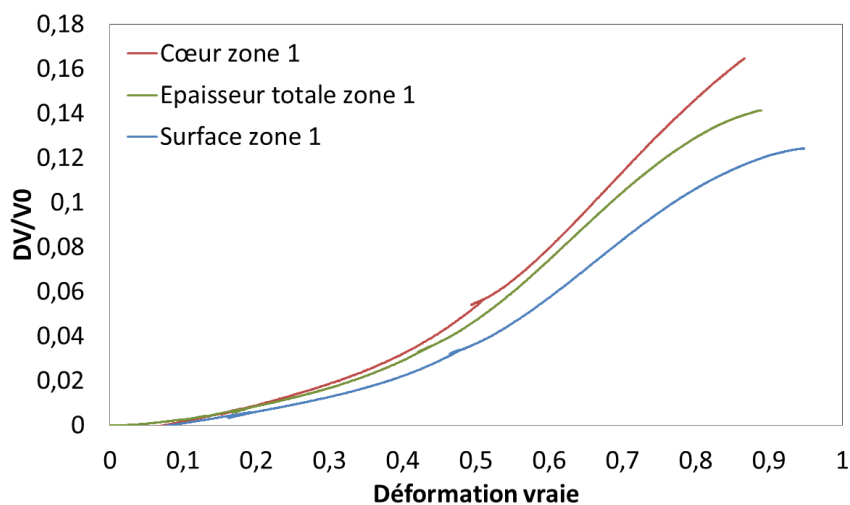


Figure 113: Déformations volumiques durant essai d'éprouvettes prélevées en cœur, surface et épaisseur totale de plaque (déformation max: 0.9, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

Au regard de l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, il semble qu'à l'instar des régions éloignées du seuil d'injection, les couches superficielles possèdent une plus grande ductilité qu'au cœur de la pièce. Pourtant, les différences de température de transition alpha qui ont été mesurées ne suivent pas une évolution qui va dans ce sens.

Aux grandes déformations, il apparaît que l'augmentation de volume du matériau soit non seulement impactée par son taux de cristallinité supposé, mais également par sa teneur en eau. Il semble donc que la déformation volumique puisse être associée au contraste de comportement amorphe/cristal et

proviennent de phénomènes de cavitation localisés dans l'amorphe. En cela ces constats appuient l'hypothèse de Pawlak et Galeski évoquée plus tôt [54, 55]. De nature différente, la plasticité cristalline semble complémentaire.

Plus généralement, il apparaît que l'amorçage de certains mécanismes de déformation plutôt que d'autres dépende non seulement de variables microstructurales (taux de cristallinité, dimension et orientation des cristallites...), mais également de l'existence d'une transition « fragile/ductile » qu'il est possible de franchir par le biais des conditions d'essai (vitesse de sollicitation, température ou taux d'humidité).

Ces deux éléments sont liés : le positionnement du matériau par rapport à sa transition vitreuse conditionne la façon dont l'état microstructural intervient dans les processus de déformation. Pour en apprendre d'avantage, il paraît opportun de s'intéresser à ces processus, et de les confronter à des conditions d'humidité différentes.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] S. APICHARTPATTANASIRI, J. N. HAY, S. N. KUKUREKA, *A study of the tribological behavior of polyamide 66 with varying injection-moulding parameters*, Wear, **2001**, 251, p.1557-1566
- [2] D. DRUMMER, S. MEISTER, *Correlation of processing, inner structure, and part properties of injection moulded thin-wall parts on example of polyamide 66*, International Journal of Polymer Science, **2014**, article ID 718926
- [3] M. DEMIRAY, A.I. ISAYEV, *Effect of processing conditions on crystallinity and microstructure of injection moldings of polypropylenes of various molecular weights*, Antec conference, society of plastics engineers, **1996**, vol II p.1576-1580
- [4] Y. D. WANG, M. CAKMAK, *Processing-structure-property relationships in injection molded PVDF and blends of PVDF with PMMA*, Antec conference, society of plastics engineers, **1996**, vol II p.1581-1586
- [5] J. M. HAUDIN, *Polymer crystallization*, édité par J. M. Haudin, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2012**
- [6] A. J. LOVINGER, J. O. CHUA, C. C. GRYTE, *Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by crystallization in a temperature gradient*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, **1977**, 15, p.641-656
- [7] E. BAQUET, *Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2011**
- [8] J. MANN, L. ROLDAN-GONZALEZ, *Orientation in nylon spherulites: A study by X-ray diffraction*, polymer chemistry, **1962**, 60, p.1-20
- [9] C. RAMESH, A. KELLER, S. J. E. A. ELTINK, *Studies of the crystallization and melting of nylon 66: 2. Crystallization behavior and spherulitic morphology by optical microscopy*, Polymers, **1994**, 35, p.5293-5299
- [10] F. KHOURY, *The formation of negatively birefringent spherulites in polyhexamethylene adipamide (nylon 66)*, Polymer chemistry, **1958**, 33, p.389-403
- [11] J. M. HAUDIN *Polymer crystallization*, édité par J. M. Haudin, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2012**
- [12] A. I. ISAYEV, T. W. CHAN, K. SHIMOJO, M. GMERER, *Injection molding of semicrystalline polymers. I. Material characterization*, Journal of applied polymer Science, **1995**, 55, p.807-819
- [13] Y. XIAOFENG, W. HONG, L. JIANG, G. SHAOYUN, Q. JIANHUI, *Structure and property of injection-molded polypropylene along the flow direction*, Polymer engineering and science, **2009**, p.703-712
- [14] R. MENDOZA, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, **2003**
- [15] S. LAMPMAN, *Characterization and failure analysis of plastics*, ASM international, **2003**, p.15
- [16] J. RAULT, *Les polymères solides*, Cépaduès-éditions, **2002** p.45

- [17] T. A. OSSWALD, L. TURNG, P. J. GRAMANN, *Injection Molding Handbook*, Hanser Publishers, Munich, **2002**
- [18] J. P. TROTIGNON, J. L. LEBRUN, J. VERDU, *Crystalline polymorphism and orientation in injection-moulded polypropylene*, Plastics and rubber processing and applications, **1982**, 2, p.247-251
- [19] L. NASRI, *Une nouvelle contribution à la compréhension de mécanisme de rupture de fibres polyamide 6-6 à usages techniques et textiles*, Thèse de doctorat, University de haute Alsace, **2000**
- [20] N. VASATHAN, D. R. SALEM, *Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement*, Journal of polymer science: part B polymer physics, **2000**, 33, p.516-524
- [21] L. QUINTANILLA, J. C. RODRIGUEZ-CABELLO, T. JAWHARI, J. M. PASTOR, *Structural analysis of injection-moulded semi-crystalline polymers by Fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry. 1. Polyamide 6, 6*, Polymer, **1994**, 35, p.2321-2328
- [22] W. QIU, A. HABENSCHUSS, B. WUNDERLICH, *The phase structures of nylon 6.6 as studied by temperature-modulated calorimetry and their link to X-ray structure and molecular motion*, polymer, **2007**, 48, p.1641-1650
- [23] J. C. WON, B. CHABERT, *Etude de la cristallisation sous pression du polyamide 66 influence de la formulation*, Thèse de doctorat, université de Lyon 1, **1999**
- [24] C. W. BUNN, E.V. GARNER, *The crystal structures of two polyamides (nylons)*, Proceedings of the royal society of London A, **1947**, 189, p.39-70
- [25] N. MURTHY, H. MINOR, *Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray diffraction scans*, Polymer, **1995**, 36, p.2499-2504
- [26] A. MARCELLAN, *Microstructures, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres PA66* Thèse de doctorat, ENSMP, Sciences et génie des matériaux, Paris, **2003**
- [27] P.H. HERMANS, A. WEIDINGER, *On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction*, Makromolekulare chemie, **1961**, 44, p. 24-36
- [28] L. E. ALEXANDER, *X-ray diffraction methods in polymer science*, Rober E. Krieger, Wiley-Interscience, **1969**
- [29] J. M. HERRERA MARTINEZ, *Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, **2004**
- [30] Q. ZHANG, P. FU, H. ZHANG, Z. MO, *Microstructure analysis of Nylon 66 by WAXD and SAXS*, Chemical Research in Chinese universities, **2002**, 18, p.358-363
- [31] H. HABERKORN, K. H. ILLERS, P. SIMAK, *Molecular ordering and crystallinity in polyhexamethylene adipamide*, Colloid & Polymer Science, **1979**, 257, p.820-840
- [32] R. BRILL, *Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen*, Journal für praktische Chemie, **1942**, 161, p.49-64
- [33] B. S. HSIAO, A. D. KENNEDY, R. A. LEACH, B. CHU, P. HARNEY, *Studies and morphology development during the heat-draw process of nylon 66 fiber by synchrotron X-ray diffraction and scattering techniques*, Journal of applied crystallography, **1997**, 30, p.1084-1095
- [34] H.W. STARKWEATHER, G. A. JONES, *Transition and relaxations*, Nylon plastics handbook, **1995**, p.139
- [35] J. HIRSCHINGER, H. MIURA, K. H. GARDNER, A. D. ENGLISH, *Segmental Dynamics in the crystalline phase of nylon 66: solid-state H NMR*, Macromolecules, **1990**, 23, p.2153

- [36] C. RAMESH, A. KELLER, S. J. E. A. ELTINK, *Studies of the crystallization and melting of nylon 66: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature*, Polymers, **1994**, 35, p.2483-2488
- [37] A. Y. FELDMAN, E. WATCHEL, G. B. M. VAUGHAN, A. WEINBERG, G. MAROM, *The Brill transition in Transcrystalline Nylon-66*, Macromolecules, **2006**, 39, p.4455-4459
- [38] A. XENOPOULOS, B. WUNDERLICH, *Conformational motion and disorder in aliphatic nylons. The case of nylon 6.6*, Colloid & polymer science, **1991**, 269, p.375-391
- [39] N. MURTHY, *Interactions between crystalline and amorphous domains in semicrystalline polymers: small-angle X-ray scattering studies of the brill transition in nylon 6,6*, Macromolecules, **1999**, 32, p.5594-5599
- [40] H.W. STARKWEATHER, *Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66*, Macromolecules, **1989**, 22, p.2000
- [41] S. FAKIROV, E. W. FISHER, R. HOFFMANN, G. F. SCHMIDT, *Structure and properties of poly(ethylene terephthalate) crystallized by annealing in the highly oriented state: 2. Melting behavior and the mosaic block structure of the crystalline layers*, Polymer, **1977**, 18, p.1121-1129
- [42] L. T. LIM, I. J. BRITT, *Sorption and transport of water vapor in nylon 6.6. film*, Journal of applied polymer science, **1999**, 71(2), p.197-206
- [43] A. RIOS DE ANDA, L. A. FILLOT, *Influence of the sorption of polar and non-polar solvents on the glass transition temperature of polyamide 6,6 Amorphous phase*, Polymer engineering and science, **2011**, p. 2129-2135
- [44] A. LAUNAY, Y. MARCO, H. MAITOURNAM, I. RAOULT, *Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behavior of a short glass fibre reinforced polyamide*, Mechanics of materials, **2013**, 56, p.1-10
- [45] A. VALLES-LLUCH, W. CAMACHO, *Influence of water on the viscoelastic behavior of recycled nylon 6,6*, Journal of applied polymer science, **2002**, 85, p.2211-2218
- [46] H. W. STARKWEATHER, *The effect of water on the secondary dielectric relaxations in nylon 66*, Journal of polymer science part B: polymer physics, **1981**, 19, p.1211-1220
- [47] C. I. CHUNG, J. A. SAUER, *Low-temperature mechanical relaxations in polymers containing aromatic groups*, Journal of polymer science, **1971**, 9, p.1097-1115
- [48] J. VARLET, J. Y. CAVAILLE, J. PEREZ, G. P. JOHARI, *Dynamic mechanical spectrometry of nylon-12*, Journal of polymer science part B: polymer physics, **1990**, 28, p.2691-2705
- [49] D. C. PREVORSEK, R. H. BUTLER, H. K. REIMSCHUESSEL, *Mechanical relaxations in polyamides*, Journal of polymer science part B: polymer physics, **1971**, 9, p.867-886
- [50] V. FABRE, *Etude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes : cas du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes*, thèse de doctorat à l'école doctorale sciences des métiers de l'ingénieur (SMI) Paris, **2015**
- [51] J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, E. A. GRULKE, *Polymer handbook*, 4ème édition, J. Wiley, **1999**
- [52] D. W. HADLEY, I. M. WARD, J. WARD, *The transverse compression of anisotropic fibre monofilaments*, Proceedings of the royal society of London A, **1965**, 285, p.275-286
- [53] S-L. BAI, C. G'SELL, J-M. HIVER, C. MATHIEU, *Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. Part 3. Mechanism of volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension*, Polymer, **2005**, 46, p.6347-6446

- [54] A. PAWLAK, A. GALESKI, *Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and crystal plasticity*, Macromolecules, **2005**, 38, p.9688-9697
- [55] A. GALESKI, A. S. ARGON, R. E. COHEN, *Changes in the morphology of bulk spherulitic nylon 6 due to plastic deformation*, Macromolecules, **1988**, 21, p.2761-2770
- [56] A. ROZANSKI, A. GALESKI, *Controlling cavitation of semicrystalline polymers during tensile drawing*, Macromolecules, **2011**, 44, p.7273-7287

Chapitre 4

Elargissement de l'étude

Pour enrichir les réflexions précédentes, il paraît judicieux d'étendre l'analyse à des matériaux qui ont subi des conditions de mise en œuvre différentes, et dont la microstructure est susceptible d'avoir été impactée par ces modifications.

D'une part, nous avons choisi de faire varier les conditions d'injection en variant le temps d'injection et la pression de maintien. D'autre part ce sont les masses molaires qui ont été modifiées par post-condensation et hydrolyse. Un panel de matériaux (5 conditions) a ainsi été constitué sur lequel a pu être appliquée la méthodologie mise en place sur les travaux présentés précédemment.

Ce chapitre suit une trame semblable au précédent, avec la présentation des résultats microstructuraux dans un premier temps, puis de la campagne d'essais mécaniques. En point d'orgue, des analyses supplémentaires par diffraction aux rayons X ont été pratiquées sur des échantillons déformés dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui lient la microstructure du matériau à sa réponse mécanique.

4.1 Etude microstructurale

4.1.1 Influence des conditions d'injection

De manière similaire à la stratégie expérimentale mise en place, des échantillons prélevés sur les sites d'intérêt ont tout d'abord été observés en lumière polarisée. Hélas la microscopie optique ne s'est pas révélée concluante pour différencier les cinq conditions de mise en œuvre, qui présentent toutes le même aspect décrit dans le chapitre précédent. Les mesures des épaisseurs des couches morphologiques ainsi que des dimensions des objets cristallins n'ont pas témoigné d'évolutions significatives d'un matériau à l'autre.

4.1.1.1 Dilatométrie libre

La campagne de dilatométrie affiche des comportements plus ou moins différenciés. Les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus par la méthodologie habituelle qui consiste en une chauffe à une vitesse de 8°C/min. depuis l'ambient jusqu'à 240°C.

Sur la **figure 114** sont tracées les mesures de l'expansion thermique dans les deux directions principales d'échantillons prélevés sur un site éloigné du seuil d'injection (zone 4), pour chacune des conditions d'injection. Notons tout d'abord que l'anisotropie des déformations est vérifiée quels que soient le temps de remplissage et la pression de maintien. De par sa récurrence et sa netteté, il semble que cette anisotropie soit une conséquence du procédé d'injection.

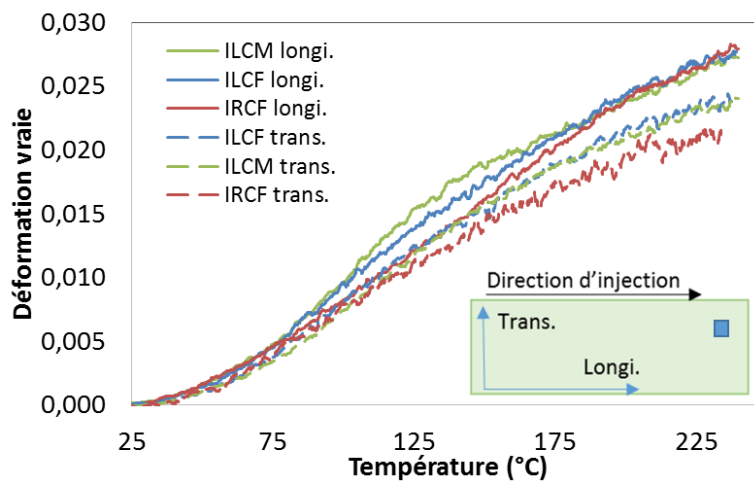


Figure 114: Dilatation thermique dans les directions de l'écoulement et transverse du matériau prélevé en surface et en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection

Rappelons que ce phénomène a été attribué à une orientation moléculaire privilégiée dans la direction de l'écoulement et que jusqu'ici les observations qui ont été faites sont compatibles avec cette hypothèse. Notamment, il apparaît que l'anisotropie est d'avantage prononcée lorsque l'injection est rapide, ce qui peut s'expliquer par la diminution du temps disponible pour relaxer des orientations en question.

Les différences de dilatation longitudinale d'une condition à l'autre ne sont pas très marquées. Elles semblent se concentrer sur une plage de température comprise entre 80°C et 180°C qui correspond au domaine d'expression de la transition de Brill. D'après l'allure des courbes, il est possible que les conditions d'injection aient impacté dans une certaine mesure la température d'activation de la transition. Feldman et al. [1] ont par exemple démontré qu'un compactage accru des chaînes macromoléculaires couplé à une orientation importante du matériau pouvait induire une augmentation de l'énergie d'activation et par conséquent un décalage de la transition de Brill vers les hautes températures lors d'une chauffe. Les résultats présentés ci-dessus (**Figure 114**) vont dans ce sens, si l'on considère que l'augmentation du coefficient de dilatation qui apparaît vers 80°C est une des traces de la transition.

4.1.1.2 Caractérisation des lamelles cristallines

La fonte des lamelles cristallines lors des essais de calorimétrie différentielle permet d'observer des comportements thermiques très proches d'une condition d'injection à l'autre, aussi bien en surface (**Figure 115**) qu'au cœur du matériau (**Figure 116**). A l'instar de ce qui a été observé en condition ILCF (chapitre 3), les thermogrammes présentent un pic endothermique principal avec un épaulement précédé d'un léger exotherme (lui-même précédé d'un endotherme diffus sur les échantillons de cœur).

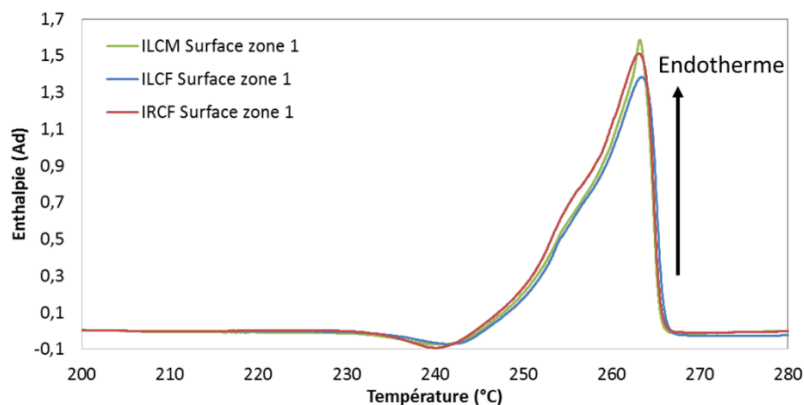


Figure 115: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacune des conditions d'injection

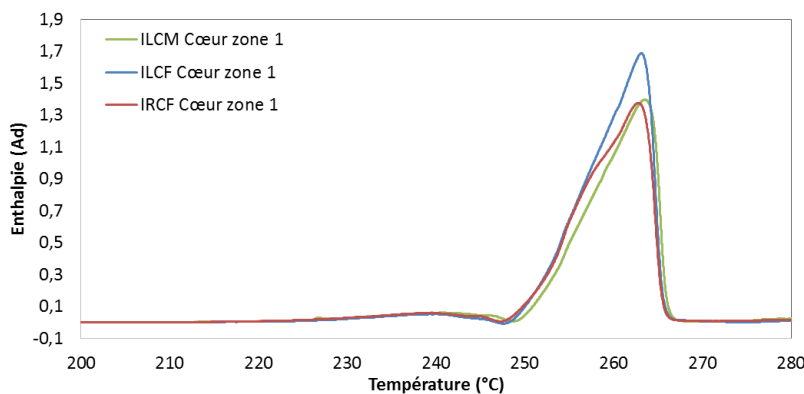


Figure 116: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacune des conditions d'injection

Les conclusions demeurent donc identiques pour chacune des plaques : les résultats traduisent une différence cœur/peau qui concerne essentiellement la pré-fusion et tous les processus de réorganisation des lamelles (épaississements, recristallisation, perfectionnement...) qui y seraient rattachés. Par ailleurs les échantillons de cœur possèdent une distribution de la taille des lamelles plus étroite. De même, les essais sur des échantillons prélevés en fin de plaque se superposent à ceux qui sont prélevés à proximité du seuil d'injection.

De ce point de vue, il semble que les variations sur les paramètres d'injection utilisés pour l'étude ne permettent pas de modifier la nature des lamelles cristallines, ni d'un point de vue géométrique (épaisseurs), ni de leur perfectionnement. Les faibles variations sur les hauteurs de pics sont imputables à une dispersion des mesures qui a été vérifiée par le doublement de tous les essais.

4.1.1.3 Diffraction et diffusion des rayons-X

Les diffractions des rayons-X aux grands angles aboutissent à une superposition pratiquement parfaite des signaux correspondant à chacune des conditions d'injection, qu'il s'agisse des échantillons de surface ou ceux de cœur (**Figures 117 et 118**).

En conséquence, la plupart des indices obtenus par la désomation des signaux (cristallinité, taille apparente du cristal, configuration de l'amorphe...) sont presque identiques aux valeurs exposées dans le chapitre précédent. Il faut toutefois signaler une légère variation de la position du pic du doublet d'une condition à l'autre pour les échantillons superficiels (**Figure 117**). La valeur de l'indice de perfection cristalline s'en trouve impactée dans des proportions qui restent très limitées (**Tableau 19**), surtout au regard de l'incertitude de la mesure à laquelle s'ajoute celle qui est liée à la méthodologie de déconvolution.

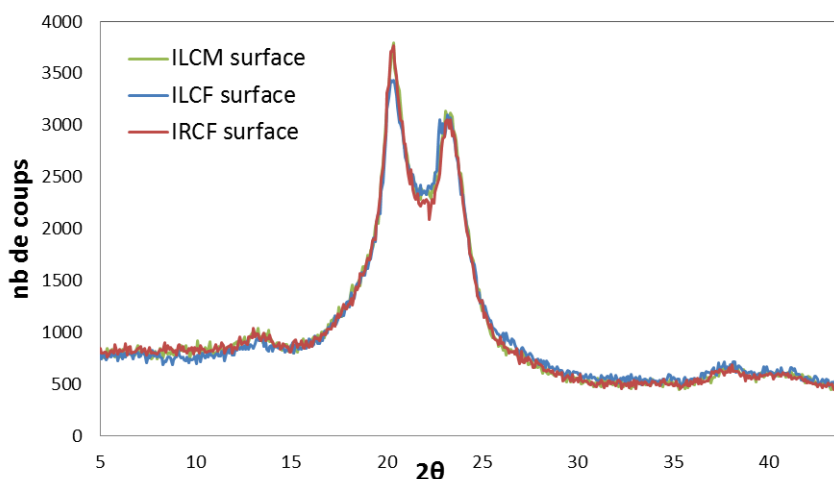


Figure 117: Diffractogrammes longitudinaux ϑ/ϑ des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection

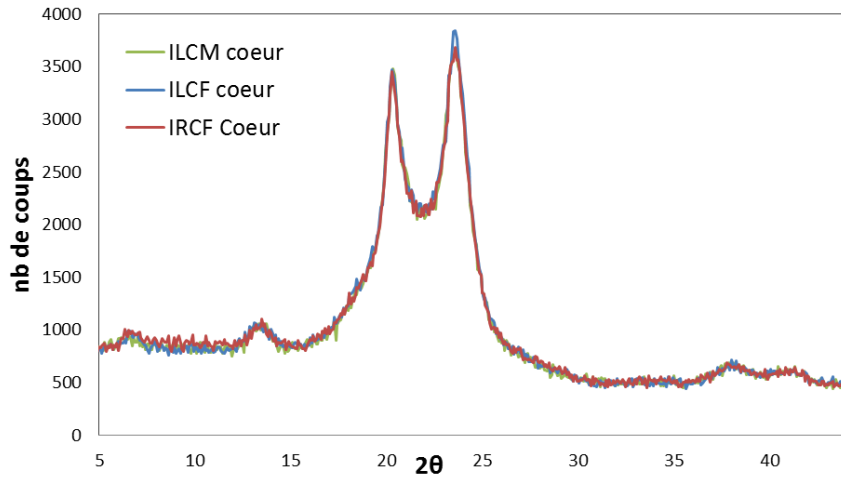


Figure 118: Diffractogrammes longitudinaux ϑ/ϑ des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection, pour chacune des conditions d'injection

Echantillon	Indice de perfection ($^{\circ}$)	Proportion en phase $\alpha 1$ (%)
ILCM	$3,34 \pm 0,05$	$78,2 \pm 1,2$
ILCF	$3,27 \pm 0,05$	$76,6 \pm 1,2$
IRCF	$3,39 \pm 0,05$	$79,8 \pm 1,2$

Tableau 19: Indices de perfection cristalline et proportion en phase $\alpha 1$ d'échantillons de surface pour chacune des conditions d'injection

Les mesures de longue période, réalisées par diffusion des rayons-X aux petits angles sont présentées dans le **tableau 20** et confirment la similitude des propriétés microstructurales rencontrée jusqu'à présent. A l'instar de ce qui avait été observé pour la condition ILCF, une augmentation de la longue période est à signaler dans l'épaisseur pour les autres conditions.

Echantillon	Longue période (\AA)
Surface :	
ILCM	88
ILCF	86
IRCF	87
Cœur :	
ILCM	96
ILCF	97
IRCF	96

Tableau 20: Longue période mesurée par SAXS en surface et au cœur pour chacune des conditions d'injection

L'augmentation de ce paramètre peut signifier, comme cela a été évoqué, la présence de lamelles cristallines plus épaisses et est un marqueur d'une hausse de la cristallinité. Ici encore, les trois conditions d'injection s'avèrent semblables du point de vue de leur évolution cristalline dans l'épaisseur.

4.1.1.4 Synthèse

Du fait que les caractérisations microstructurales aboutissent à des résultats qui sont très proches, et ce du point de vue de l'ensemble des techniques à notre disposition, il est permis d'affirmer à ce stade que les variations des paramètres d'injection exploitées lors de cette étude ne sont pas suffisantes pour modifier la cristallinité du matériau de manière significative. Seule l'anisotropie de la dilatation thermique et la transition de Brill témoignent d'une sensibilité somme toute relative. Il faut s'attendre par conséquent à ce que les comportements thermomécaniques soient également particulièrement semblables. Mais avant cela sont présentés les résultats des caractérisations des plaques injectées post-traitées.

4.1.2 Influence du post-traitement

4.1.2.1 Dilatométrie libre

La dilatation thermique des échantillons post-traités est présentée en **figure 119**. Il est permis de constater que l'anisotropie des déformations est toujours présente quel que soit le post-traitement, et ce même en position éloignée du seuil.

Si comme nous l'avions supposée cette anisotropie non corrélée à une anisotropie cristalline était liée à la phase amorphe, nous étions dans le droit de supposer qu'un traitement thermique et une réduction des masses changent le comportement. Ce n'est pas le cas.

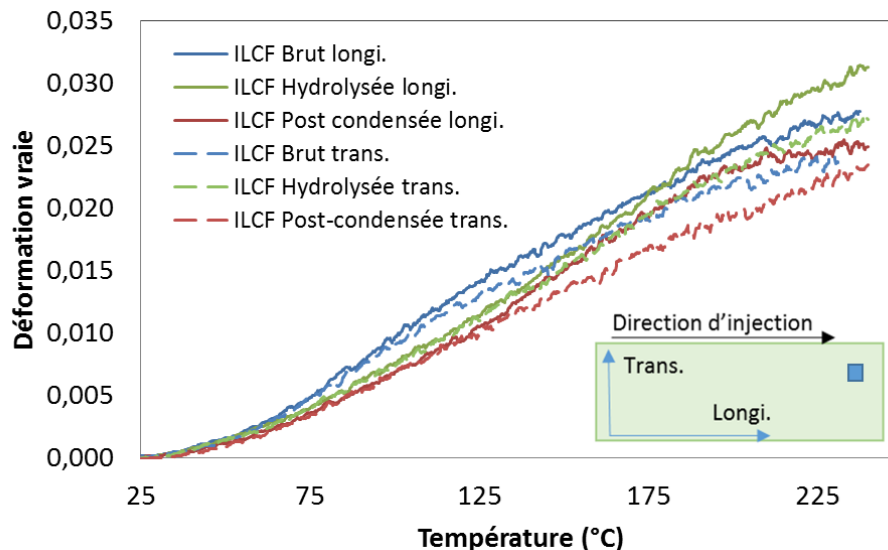


Figure 119: Dilatation thermique en direction longitudinale du matériau prélevé en surface et en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements appliqués à la condition ILCF

Là aussi, nous pouvons observer des différences sur le domaine de température de la transition de Brill : il semblerait en effet que les post-traitements retardent l'activation de la transition, particulièrement en ce qui concerne la post-condensation solide.

Le point commun des post-traitements étant un traitement thermique prolongé du matériau (la post-condensation solide s'effectue à 160°C, l'hydrolyse à 140°C), celui-ci est peut-être à l'origine de ces écarts de dilatation. En effet d'après certaines études, un recuit du matériau peut impacter la transition de Brill dans la mesure où il modifie certains paramètres géométriques du cristal (taille apparente, niveau de perfection), au point de déplacer la température de Brill [2, 3].

Enfin, des différences visibles de comportement sont à remarquer au-delà de 180°C : le coefficient de dilatation est en augmentation lorsque la masse molaire diminue. Il est probable que les post-traitements impactent d'une certaine façon certains des phénomènes de réorganisation cristallines en cours de chauffe (perfectionnement, cristallisation froide...) qui ont été caractérisés plus tôt. En cela l'analyse DSC doit pouvoir fournir un complément de réponse.

4.1.2.2 Caractérisation des lamelles cristallines

Les thermogrammes des échantillons provenant des plaques post-condensées font apparaître un comportement de pré-fusion particulier (**Figure 120 et 121**). En surface, il faut noter l'absence de creux exothermique aux alentours de 240°C, bien présent pour les autres conditions. A cœur, l'échantillon post-condensé se démarque par l'apparition d'un pic endothermique secondaire (T=249°C).

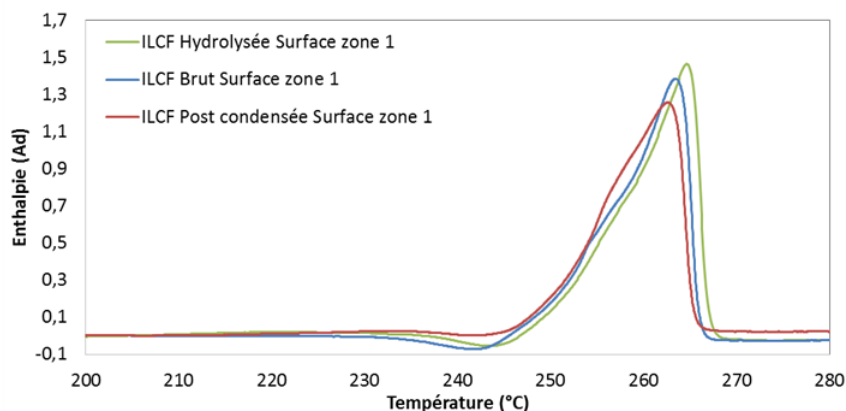


Figure 120: Thermogrammes DSC des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection pour chacun des post-traitements

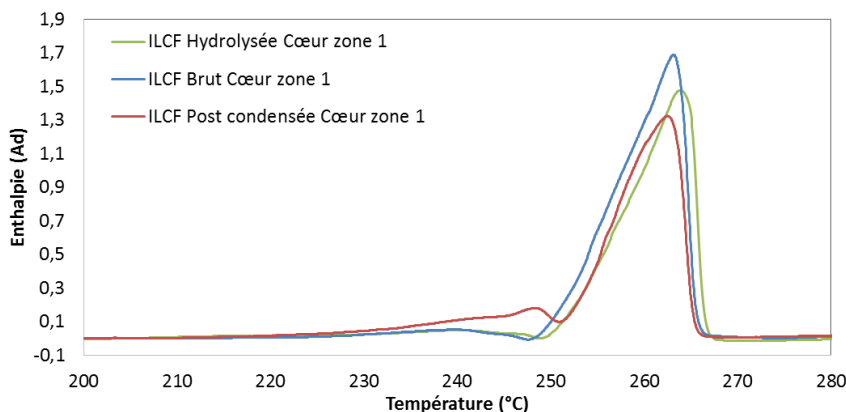


Figure 121: Thermogrammes DSC des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection pour chacun des post-traitements

Hybart et Platt [4], ainsi que Jones et al. [5], attribuent ce pic secondaire à la fusion de cristallites de phase α qui ne seraient pas transformés en phase γ durant la transition de Brill. Ceci suggère qu'une conséquence possible de la post-condensation solide serait d'augmenter l'énergie d'activation de cette transition, ou bien d'en ralentir les cinétiques.

Cette particularité peut également indiquer la présence d'une population de lamelles cristallines spécifique, de 45 à 70 Å d'épaisseur. En se basant sur plusieurs travaux sur le comportement thermique du polyamide 66, en particulier ceux de Quintanilla et al. [6], de Vasathan [7], ou même selon nos propres essais présentés au cours du chapitre précédent (§3.1.5.2 : recuit à 240°C), cette population de lamelles pourrait être créée lors du maintien du matériau à 160°C amenant à la post-condensation solide. Toutefois cette température paraît un peu faible pour fabriquer de nouvelles lamelles au regard de ces études.

Une troisième hypothèse, qui a déjà été envisagée, passe par la réorganisation et le perfectionnement des systèmes cristallins durant la chauffe. Ces phénomènes, plus marqués sur le matériau post-condensé, traduiraient un état cristallin initial différent de celui des autres échantillons, à l'instar des évolutions relevées précédemment entre cœur et surface. La baisse du coefficient de dilatation thermique constatée au-delà de 180°C sur le matériau post-condensé (**Figure 119**), qui peut résulter d'une densification induite par ces phénomènes, ne contredit pas cette hypothèse.

Les traces DSC des échantillons hydrolysés font quant à elle apparaître un petit décalage en température (de 1 à 2°C) par rapport au matériau non post-traité. Bien qu'il puisse paraître non significatif, ce léger retard est tout de même à considérer compte tenu de la très faible dispersion sur les positions en température observée sur les thermogrammes précédents. Cet écart indique une plus grande stabilité thermique du matériau hydrolysé et des lamelles cristallines peut-être plus épaisses.

Les données numériques issues des mesures sont rassemblées dans le **tableau 21** et illustrent plus précisément ces dernières observations.

Echantillon (zone 1)	Tf (°C)	<Lc> (Å)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
Surface :				
Hydrolysé	264,2 ± 0,4	228 ± 20	78,9 ± 1,1	40,3 ± 0,6
Brut	263,2 ± 0,2	194 ± 10	75,4 ± 0,9	38,5 ± 0,5
Post condensé	262,7 ± 0,1	182 ± 5	74,1 ± 0,6	37,8 ± 0,3
Cœur :				
Hydrolysé	263,9	217	70,6	36,0
Brut	262,9 ± 0,2	185 ± 10	69,6 ± 1,6	35,5 ± 0,8
Post condensé	262,5 ± 0,1	175 ± 5	67,9 ± 2,1	34,6 ± 1,1

Tableau 21: Comparaison quantitative des résultats DSC des différents post-traitements

Tout d'abord, les mesures confirment une augmentation des épaisseurs moyennes de lamelles sur les échantillons hydrolysés. Bien qu'il a déjà été démontré qu'un recuit pouvait amorcer des mécanismes d'épaississement de lamelles [8], le traitement thermique inhérent à l'hydrolyse ne peut être mis en cause dans ce résultat puisque les échantillons post-condensés, « recuits » également, possèdent des épaisseur de lamelles plus faibles. Il est donc possible que la présence d'eau lors de l'hydrolyse plastifie le matériau et accélère ces processus.

Ensuite, il faut constater une légère diminution du taux de cristallinité et des épaisseurs de lamelle lors des post-condensations. Un résultat équivalent est régulièrement observé sur les polymères semi-cristallins quand les masses augmentent [9-13]. Il est dû à l'incapacité de certaines macromolécule à se réorganiser, en raison d'une perte de mobilité induite par l'augmentation de la densité des enchevêtrements, de l'entropie du système et peut-être d'un plus grand nombre d'interactions protoniques entre groupements amines et carboxyles. Sachant que la post-condensation a été appliquée sur un matériau qui a déjà cristallisé, on peut imaginer que le traitement thermique associé soit à l'origine de la fusion d'une petite partie des structures cristallines existantes, qui ne recristallisent ensuite que difficilement en raison de la longueur des chaînes.

Il est cependant nécessaire de conserver une certaine réserve dans l'analyse de ce taux tant les écarts demeurent faibles. Il est en effet difficile de discriminer l'effet des traitements thermiques et l'effet des évolutions de masse d'autant que ces dernières peuvent n'engendrer que des différences dans les processus de réorganisation associés à l'analyse DSC.

4.1.2.3 Diffraction et diffusion des rayons-X

La diffraction des rayons X des échantillons superficiels (**Figure 122**) et en cœur de plaque (**Figure 123**) prélevés sur les plaques post-traitées révèle une évolution qui se concentre principalement sur l'intensité et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des plans (100). Ces variations peuvent être la trace de différences de taille apparente des cristallites dans la direction des liaisons hydrogène (**tableau 22**). Alors que les résultats indiquent des valeurs relativement proches pour les échantillons post-condensés et « brut », le matériau hydrolysé semble posséder des cristallites de taille légèrement supérieure.

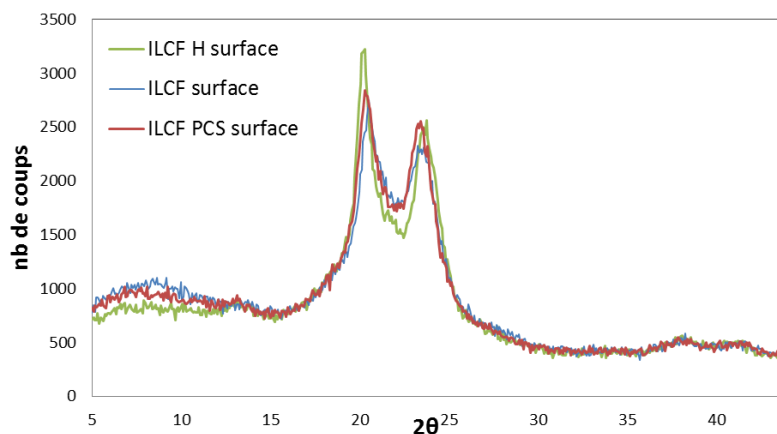


Figure 122: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de surface en zone proche du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements

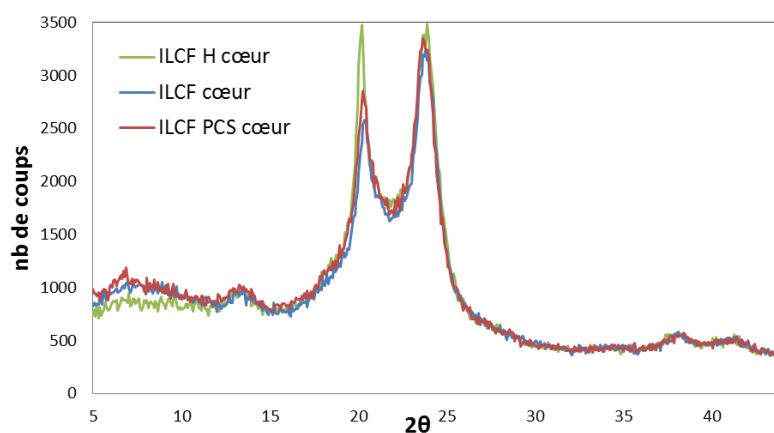


Figure 123: Diffractogrammes longitudinaux θ/θ des échantillons de cœur en zone proche du seuil d'injection, pour chacun des post-traitements

Echantillon	$\Delta\theta_{100}$ (°)	Taille apparente (Å)
Surface :		
Hydrolysé	0,61	76
Brut	0,72	74
Post condensé	0,71	74
Cœur :		
Hydrolysé	0,54	78
Brut	0,61	76
Post condensé	0,60	76

Tableau 22: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) et tailles apparentes des cristallites mesurées pour les échantillons de surface et de cœur, pour chacun des post-traitements

Pour rappel, l'analyse des résultats de calorimétrie différentielle n'ont pas permis d'apporter une réflexion claire sur le perfectionnement cristallin. Les diffractogrammes montrent en revanche une augmentation significative de l'indice de perfection sur les échantillons hydrolysés (**Tableau 23**). L'effet est moins marqué au cœur des plaques. Les différences qui concernent les échantillons post-

condensés sont moins marquées, ce qui traduit peut-être une compétition entre le traitement thermique qui tend à améliorer la perfection cristalline [14] et la longueur des molécules qui joue en sa défaveur.

Echantillon	Indice de perfection (°)	Proportion en phase $\alpha 1$ (%)
Surface :		
Hydrolysé	$3,86 \pm 0,05$	$90,8 \pm 1,2$
Brut	$3,27 \pm 0,05$	$76,6 \pm 1,2$
Post condensé	$3,45 \pm 0,05$	$81,2 \pm 1,2$
Cœur :		
Hydrolysé	$4,14 \pm 0,05$	$97,4 \pm 1,2$
Brut	$3,91 \pm 0,05$	$92,0 \pm 1,2$
Post condensé	$3,88 \pm 0,05$	$91,3 \pm 1,2$

Tableau 23: Indices de perfection cristalline et proportion en phase $\alpha 1$ mesurées pour les échantillons de surface et de cœur, pour chacun des post-traitements

Enfin, les mesures de longue période (Tableau 24) montrent que l'hydrolyse tend à diminuer ce paramètre. Alors que l'étude de calorimétrie a indiqué pour ces échantillons des lamelles cristallines plus épaisses en moyenne que pour les autres conditions, ce résultat semble indiquer une diminution significative de l'épaisseur du matelas amorphe inter-lamellaire. Cette hypothèse paraît crédible si l'on considère qu'une réduction de la longueur des macromolécules induise une baisse du niveau d'enchevêtrement des chaînes des régions amorphes.

Echantillon	Longue période (Å)
Surface :	
Hydrolysé	81
Brut	86
Post condensé	87
Cœur :	
Hydrolysé	87
Brut	97
Post condensé	94

Tableau 24: Longue période mesurée par SAXS en surface et au cœur pour chacun des post-traitements

4.1.3 Synthèse

Contrairement à l'analyse sur les conditions d'injection variables qui n'a été que peu concluante, la caractérisation des plaques post-traitées témoigne d'un impact significatif de ces traitements sur la microstructure du matériau.

Les échantillons hydrolysés, qui contiennent les masses molaires moyennes les plus basses, connaissent une modification des structures cristallines à plusieurs échelles. Nous mesurons en effet une augmentation du niveau de perfection et des épaisseurs moyennes de lamelles parallèlement à une diminution de la longue période, ce qui laisse supposer un volume inter-lamellaire réduit. La post-condensation semble avoir eu moins d'impact sur ces paramètres. Pour autant elle n'est pas sans conséquence sur la cristallinité puisque les phénomènes de réorganisation en cours de chauffe (transition de Brill, trace DSC en pré-fusion) s'avèrent influencés.

Il est probable que le traitement thermique nécessaire à l'hydrolyse (maintien à 140°C) soit le principal responsable de l'amélioration générale de la cristallinité et de sa stabilité thermique. Différentes, les évolutions relevées sur les échantillons post-traités sont également attribuables au maintien à 160°C du matériau. Il apparaît donc que la modification de la masse molaire n'est pas le principal critère par lequel les post-traitements appliqués sur notre matériau impactent sa microstructure. Les traitements thermiques inhérents à ces post-traitements, de par les réorganisations cristallines qu'ils engendrent, influent sur certains phénomènes activés par la température parmi lesquels la transition de Brill et la cristallisation froide.

4.2 Analyse du comportement mécanique

4.2.1 Influence des conditions d'injection

4.2.1.1 Analyse mécanique dynamique

Les **figures 124** et **125** illustrent le comportement en DMA (amplitude de déformation : 2.10^{-3}) des échantillons correspondant à chacune des conditions d'injection de l'étude, avec des éprouvettes superficielles étuvées ou saturées en eau. Comme il était envisagé à l'issue de l'analyse microstructurale, les comportements sont presque semblables. Une faible dispersion existe sur les positions en température, qui correspond sans doute à de petites variations d'humidité d'un échantillon à l'autre. Des conditions atmosphériques différentes au moment de l'essai ou bien deux minutes supplémentaires de maintien à l'air libre suffisent à provoquer des variations de cet ordre de grandeur.

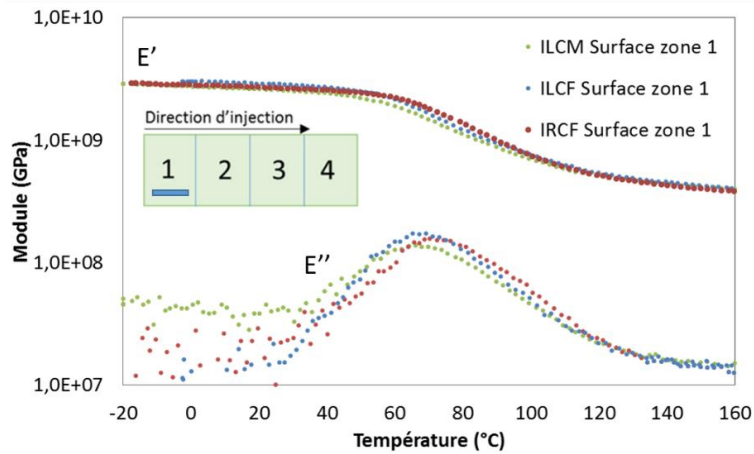


Figure 124: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface pour chacune des conditions d'injection (1Hz, teneur en eau <0,5%)

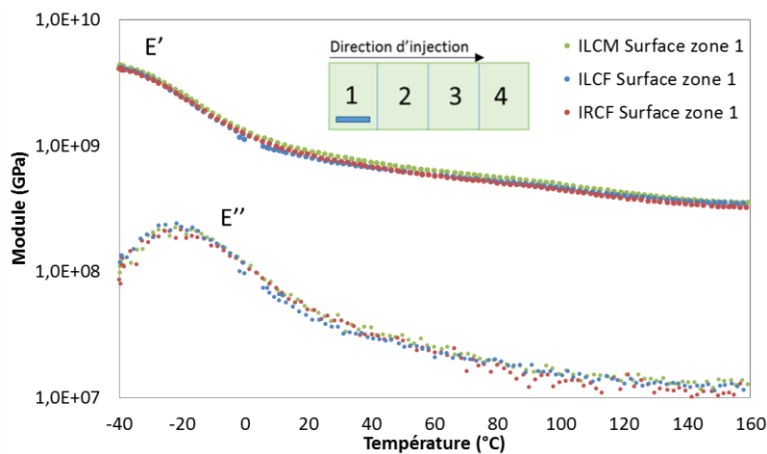


Figure 125: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface pour chacune des conditions d'injection (1Hz, teneur en eau 7%)

Cette similitude se retrouve sur la mesure des amortissements maximaux (**Tableau 25**). Notons une diminution des valeurs en conditions saturées qui n'avait pas été relevée pour tous les sites de prélèvement sur la condition ILCF seule (chapitre 3).

Echantillon	Amortissement	Echantillon	Amortissement
Surface (sec) :		Surface (saturé) :	
ILCM	0,105	ILCM	0,098
ILCF	0,108	ILCF	0,099
IRCF	0,100	IRCF	0,098
Cœur (sec) :		Cœur (saturé) :	
ILCM	0,110	ILCM	0,090
ILCF	0,094	ILCF	0,093
IRCF	0,097	IRCF	0,084

Tableau 25: Comparaison des amortissements maximaux pour chacune des conditions d'injection. Echantillons longitudinaux prélevés à proximité du seuil d'injection (1Hz, teneur en eau <0,5% et 7%)

4.2.1.2 Comportement en grandes déformations

Menées en parallèle, les tractions uni-axiales réalisées à de plus grands taux de déformation (jusqu'à 0,25) suivent le protocole de chargement présenté plus tôt, à savoir une charge/décharge à une vitesse de déformation vraie constante de $0,004 \text{ s}^{-1}$ (vitesse équivalente à la température de référence de $0,0024 \text{ s}^{-1}$).

Les courbes de comportement témoignent également d'une superposition presque parfaite des réponses mécaniques en condition sèche (**Figures 126**) comme en condition saturée (**Figure 127**).

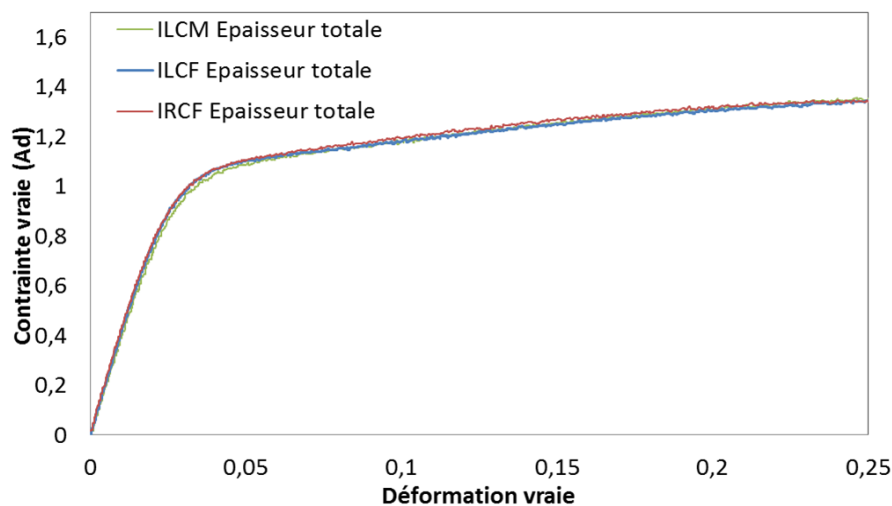


Figure 126: Charge décharge sur éprouvettes prélevées sur l'épaisseur totale de plaque en zone éloignée du seuil d'injection (déformation max: 0,25, vitesse absolue de déformation vraie constante : 4.10^{-3} s^{-1} , teneur en eau <0,5%, 23°C)

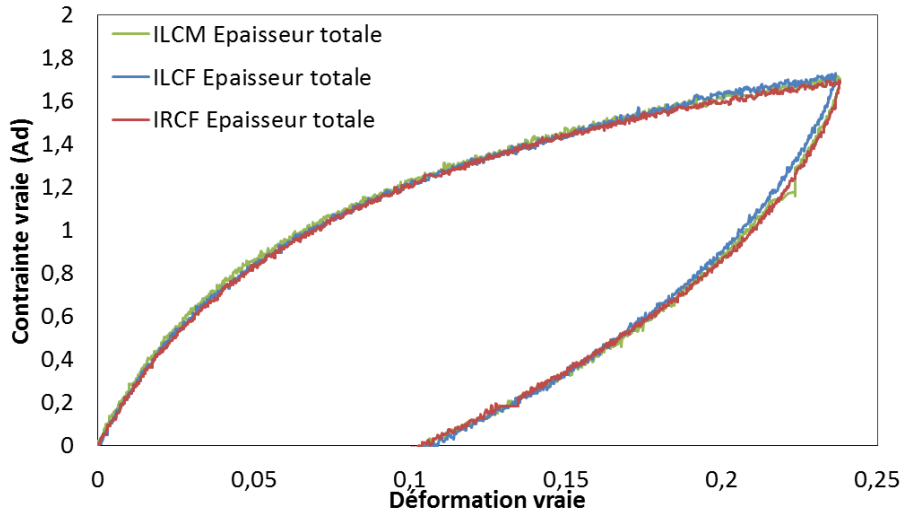


Figure 127: Charge décharge sur éprouvettes prélevées sur l'épaisseur totale de plaque en zone proche du seuil d'injection (déformation max: 0,25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

Au regard des analyses effectuées, des matériaux évalués comme très proches sur le plan microstructural se comportent de manière analogue lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique identique, à conditions extérieures égales (humidité, température, vitesse et taux de déformation). Devant des comportements aussi semblables, il n'est guère utile d'aller plus loin dans l'analyse, qui aboutit à des résultats similaires à ceux présentés dans le chapitre précédent.

4.2.1.3 Synthèse

L'étude réalisée sur des conditions d'injection variables n'a fourni que peu d'informations sur le rôle que tiennent la pression de maintien et le temps de remplissage sur les propriétés locales d'une pièce injectée. L'utilisation d'un panel de matériaux exploitant une plus grande amplitude de variations sur ses paramètres de mise en forme est souhaitable pour espérer générer des différences quantifiables. Il paraît tout de même vraisemblable que l'impact des paramètres d'injection sur les propriétés locales du matériau soit mineur (du moins lorsque ces paramètres se situent à des valeurs représentatives du procédé industriel) en comparaison des autres facteurs influents connus qui composent cette étude, tels que le site de prélèvement ou la masse molaire.

4.2.2 Influence du post-traitement

4.2.2.1 Microdéformations

La comparaison des comportements viscoélastiques des échantillons post-traités dans les deux conditions extrêmes d'humidité (**Figures 128 et 129**) permet d'identifier quelques subtilités.

Tout d'abord en conditions sèches, le matériau hydrolysé présente un plus grand module de conservation que le matériau brut (supérieur à 10%). Il faut noter que cette différence de module est vérifiée de part

et d'autre de la transition vitreuse, ce qui peut indiquer que l'état des régions cristallines et celui des régions amorphes sont tous deux impliqués.

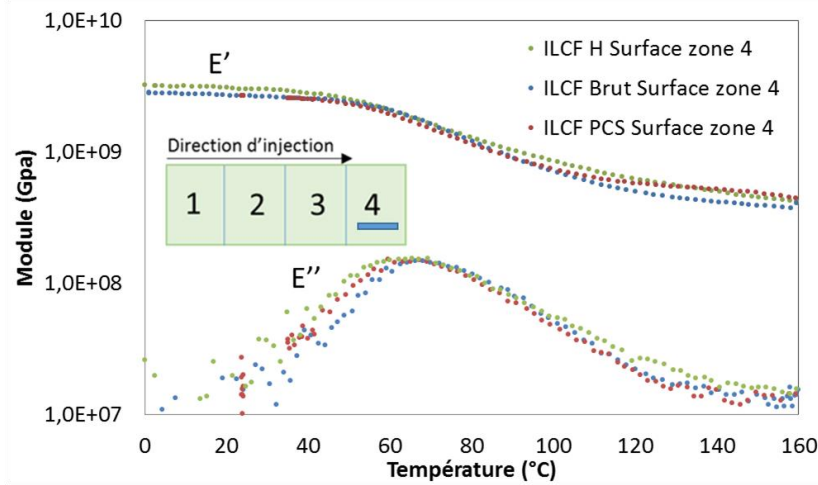


Figure 128: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface en zone éloignée du seuil d'injection pour chacun des post-traitements (1Hz, teneur en eau <0,5%)

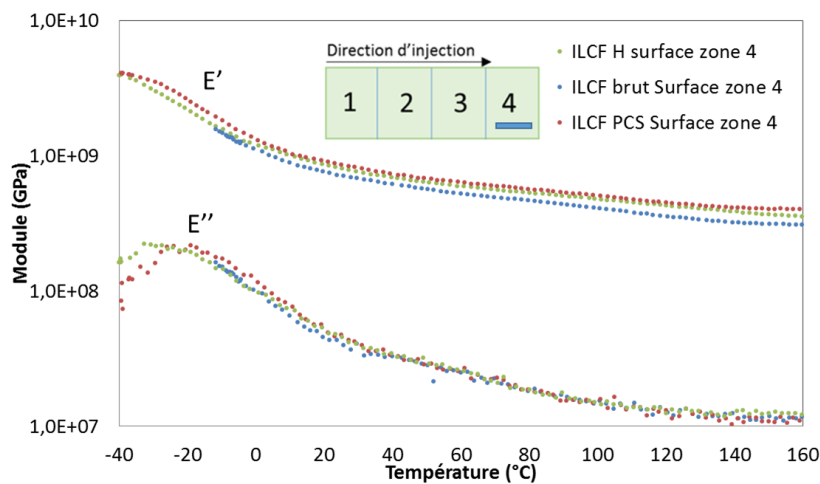


Figure 129: Evolution des modules de conservation et de perte pour des échantillons prélevés en surface en zone éloignée du seuil d'injection pour chacun des post-traitements (1Hz, teneur en eau 7%)

Plusieurs éléments issus de l'analyse microstructurale du matériau hydrolysé sont susceptibles de participer à ce résultat. L'augmentation significative de la perfection cristalline d'une part, qui a pu être corrélée à une augmentation de la rigidité au cours du chapitre précédent. D'autre part, la diminution d'épaisseur supposée du matelas amorphe couplée à une légère augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines constitue un indice favorable à une augmentation globale du taux de cristallinité qui est un facteur reconnu de rigidification.

Pour les échantillons post-condensés, l'écart de module n'est en revanche pas significatif en deçà de la transition vitreuse. Or l'étude microstructurale a révélé pour ce matériau une augmentation peu marquée de l'indice de perfection et plusieurs indices (enthalpie de fusion, épaisseurs de lamelles et du matelas amorphe) encouragent l'hypothèse d'un taux de cristallinité moins important.

En conditions sèches (**Figure 128**), il faut toutefois remarquer une élévation sensible du plateau caoutchoutique des éprouvettes post-condensées ($100^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$). Ce phénomène est compréhensible si l'on considère qu'une augmentation de la longueur des macromolécules induise une plus forte densité d'enchevêtrements dans les régions amorphes. Ces paramètres caractéristiques de l'état de contrainte de l'amorphe contribuent à une rigidification du milieu qui se répercute particulièrement sur le comportement caoutchoutique.

Les essais sur éprouvettes saturées montrent également un module caoutchoutique jusqu'à 25% plus grand pour les deux échantillons post-traités en comparaison du brut (**Figure 129**). Le comportement au-dessus de la transition vitreuse du matériau post-condensé ne manifeste en revanche pas d'élévation de plateau caoutchoutique comme en conditions sèches et demeure identique au matériau hydrolysé.

Selon toute vraisemblance, le gonflement de la matrice ainsi que la substitution de nombreuses interactions intermoléculaires provoquée par l'insertion des molécules d'eau dans les régions amorphes s'oppose à la rigidification engendrée par la longueur des molécules. En d'autres termes et en constatant que matériau hydrolysé et post-condensé répondent à la sollicitation mécanique de manière analogue, la plastification apportée par l'humidité masque l'influence de la longueur des molécules sur le comportement thermomécanique du matériau.

Le **tableau 26** répertorie les valeurs atteintes par le module de conservation de part et d'autre de la transition vitreuse en conditions sèches. Il faut constater que l'écart de module de conservation entre matériau hydrolysé et post traité (environ 10%) sur le plateau vitreux est comblé dès que la transition vitreuse est franchie. Les échantillons post-traités possèdent alors tous deux un module 20 à 25% supérieur à celui du brut.

Echantillon	$E'_{20^{\circ}\text{C}}$ (GPa)	$E'_{140^{\circ}\text{C}}$ (GPa)
Surface :		
Hydrolysé	3,11	0,499
Brut	2,71	0,417
Post-condensé	2,74	0,519
Cœur :		
Hydrolysé	3,12	0,513
Brut	2,89	0,434
Post-condensé	2,83	0,538

Tableau 26: Evolution des modules de conservation de part et d'autre de la transition vitreuse pour chacun des post-traitements, en zone éloignée du seuil d'injection (1Hz, teneur en eau <0,5%)

D'autre part, il apparaît que la température de transition alpha du matériau est généralement plus importante lorsque la masse molaire augmente (**Tableau 27**).

Echantillon	T α (°C)	Echantillon	T α (°C)	Echantillon	T α (°C)
Surface (sec) :		Surface (Ambiant) :		Surface (Saturé) :	
Hydrolysé	72 ± 2	Hydrolysé	28 ± 2	Hydrolysé	-10 ± 2
Brut	76 ± 2	Brut	30 ± 2	Brut	-10 ± 2
Post-condensé	76 ± 2	Post-condensé	36 ± 2	Post-condensé	-8 ± 2
Cœur (sec) :		Cœur (Ambiant) :		Cœur (Saturé) :	
Hydrolysé	73 ± 2	Hydrolysé	28 ± 2	Hydrolysé	-10 ± 2
Brut	79 ± 2	Brut	26 ± 2	Brut	-11 ± 2
Post-condensé	75 ± 2	Post-condensé	46 ± 2	Post-condensé	-11 ± 2

Tableau 27: Valeurs de la température de transition α pour chacun des post-traitements, en surface et à cœur, en zone éloignée du seuil d'injection, pour chacune des teneurs en eau (1Hz)

Cette évolution rappelle l'élévation significative de la température (8-32°C) du pic du facteur de perte qui a été observé sur du polyamide 66 post-condensé à haute masse par Murayama et al. [15]. L'équipe aboutit à la conclusion que les propriétés viscoélastiques de matrices polyamide 66 post-condensées sont impactées de manière complexe et difficilement discriminable par les masses, l'humidité, l'orientation et les morphologies cristallines. Il est possible par exemple que la présence d'un plus grand nombre de lamelles plus fines, comme cela a été observé, maximise la quantité de liaisons inter-lamellaires et de ce fait augmente la température de transition alpha. De même, une plus forte densité d'enchevêtrement dans les régions amorphes pourrait aboutir à un résultat similaire. Notons que cet effet n'est pas vérifié lorsque l'échantillon est saturé, peut-être en raison une fois encore de la plastification apportée par l'humidité. Ceci rejoint les observations de Murayama [15] qui a constaté que les matériaux polyamide 66 de haute masse sont nettement moins sensibles à l'humidité.

Les amortissements maximaux en conditions ambiantes sont donnés dans le **tableau 28**. Les valeurs sont ici aussi plus rapprochées en conditions saturées, ce qui tend à confirmer l'impact de l'humidité évoqué au cours des derniers paragraphes.

Echantillon	Amortissement	Echantillon	Amortissement	Echantillon	Amortissement
Surface (sec) :		Surface (ambiant) :		Surface (saturé) :	
Hydrolysé	0,076	Hydrolysé	0,083	Hydrolysé	0,092
Brut	0,098	Brut	0,100	Brut	0,101
Post-condensé	0,098	Post-condensé	0,091	Post-condensé	0,097
Cœur (sec) :		Cœur (ambiant) :		Cœur (saturé) :	
Hydrolysé	0,089	Hydrolysé	0,067	Hydrolysé	0,084
Brut	0,103	Brut	0,108	Brut	0,099
Post-condensé	0,100	Post-condensé	0,098	Post-condensé	0,087

Tableau 28: Comparaison des amortissements maximaux pour tous les post-traitements en fonction des conditions d'humidité (solicitations 1Hz)

Le matériau hydrolysé présente des amortissements plus faibles, peut-être en raison des chaînes plus courtes qui induisent moins de friction dans les régions amorphes. Cependant, ceci n'explique pas pourquoi les échantillons post-traités possèdent eux-aussi des amortissements plus faibles que le matériau brut, quelles que soient les conditions ou le site de prélèvement.

4.2.2.2 Comportement en grandes déformations

En complément des caractérisations précédentes, les matériaux post-traités ont été sollicités à de plus grands taux de déformations (jusqu'à 0,5) en charge/décharge, dans les trois conditions d'humidité habituelles. Pour rappel, une sollicitation à une vitesse de déformation vraie constante de $0,004 \text{ s}^{-1}$ place notre polyamide sur son domaine caoutchoutique s'il possède une teneur massique en eau de 7%, et sur son domaine vitreux s'il est sec.

Le suivi par corrélation d'image des essais sur éprouvettes saturées, présenté en **figure 130**, montre une situation relativement semblable à 50% de déformation globale pour chacune des éprouvettes présentées. Nous observons dans les trois cas une localisation de la déformation dans la zone utile. Toutefois, le profil de l'éprouvette hydrolysée semble se démarquer des autres, avec un col plus marqué à l'emplacement de la localisation.

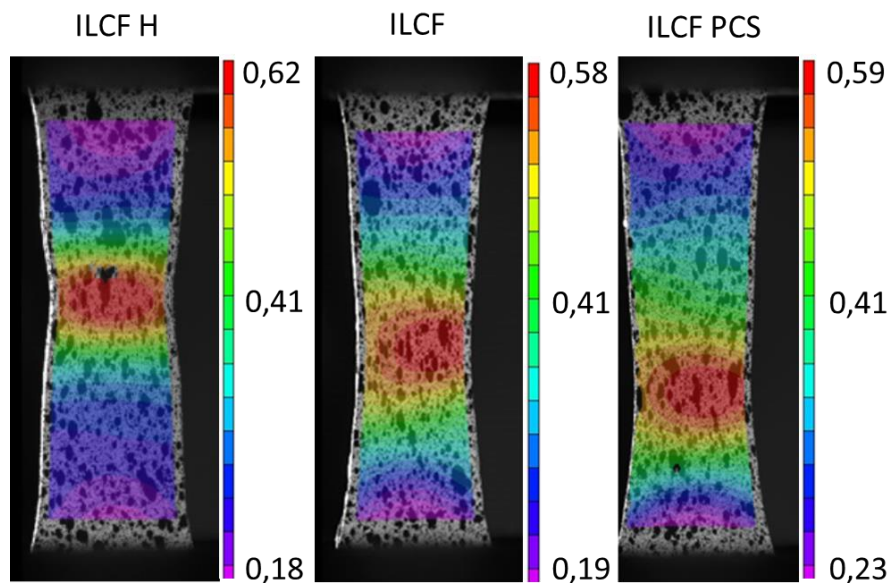


Figure 130: Evolution du champ de déformation longitudinale mesuré par corrélation d'image, en fonction du post-traitement (consigne 0,5, teneur en eau 7%)

Le tracé des courbes de contraintes vraies en fonction de la déformation vraie en charge/décharge en conditions sèches et humides (**Figures 131 et 132**) complètent cette observation. La mesure des modules d'élasticité révèle une plus grande rigidité pour les éprouvettes hydrolysées, et ce de part et d'autre de sa transition vitreuse. Le matériau post-condensé demeure quant à lui relativement proche du brut sur ce point.

De nouvelles informations apparaissent aux grandes déformations : en conditions sèches (**Figure 130**) les différences de comportement ne sont pas si évidentes d'une éprouvette à l'autre. De plus, il faut constater que les différences de rigidité apparente observées aux petites déformations (<2%) ne conditionnent pas les différences de comportement au-delà du seuil apparent de plasticité.

En conditions humides (**Figure 131**), le matériau hydrolysé se démarque une fois de plus par des contraintes plus élevées, peut-être dues à un phénomène de durcissement structural plus marqué.

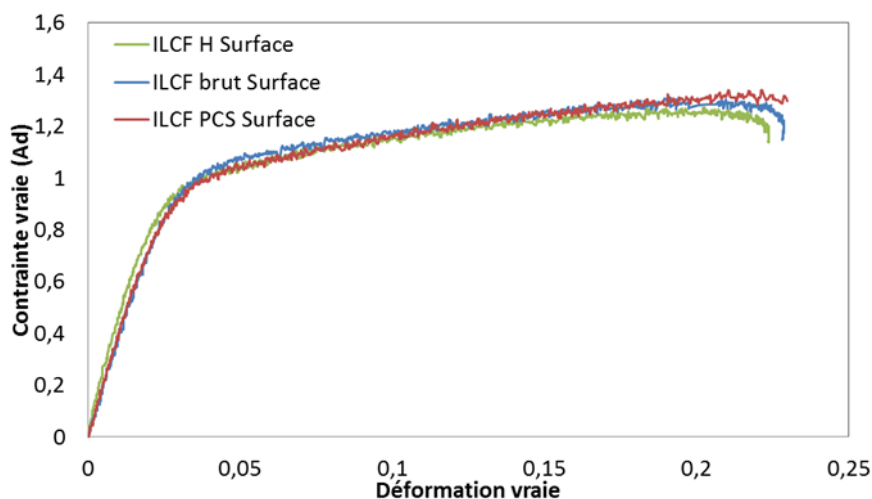


Figure 131: Charge décharge sur éprouvettes prélevées en surface de plaque (déformation max: 0,25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau <0,5%, 23°C)

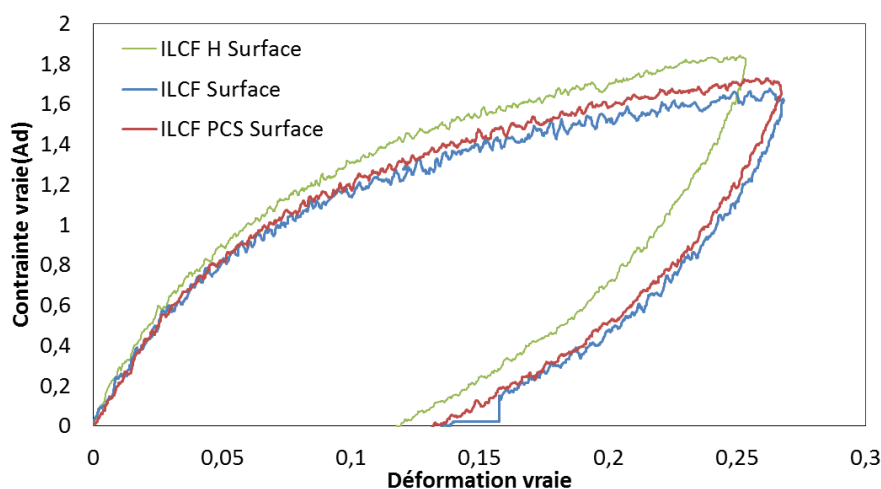


Figure 132: Charge décharge sur éprouvettes prélevées en surface de plaque (déformation max: 0,25, vitesse absolue de déformation vraie constante : $4.10^{-3} s^{-1}$, teneur en eau 7%, 23°C)

Le **tableau 29** illustre les évolutions constatées sur les courbes de comportement en conditions saturées : le matériau hydrolysé présente un module apparent plus grand de 8 à 15% par rapport au brut, pour une contrainte vraie en grandes déformations environ 10% supérieures.

Le comportement des deux autres conditions sont proches l'un de l'autre même si l'échantillon brut apparaît comme le moins rigide (comme c'était le cas en DMA), ce qui suggère que la longueur des macromolécules n'est pas l'unique facteur en jeu sur la rigidité du matériau.

Echantillon	Module apparent (GPa)	Contrainte vraie (Ad) ($\epsilon_1=0,15$)
Surface (saturé) :		
Hydrolysé	0,673 ± 0,100	1,54 ± 0,03
Brut	0,596 ± 0,100	1,40 ± 0,03
Post-condensé	0,624 ± 0,100	1,42 ± 0,03
Cœur (saturé):		
Hydrolysé	0,797 ± 0,100	1,65 ± 0,03
Brut	0,737 ± 0,100	1,54 ± 0,03
Post-condensé	0,731 ± 0,100	1,58 ± 0,03

Tableau 29: Synthèse du comportement mécanique en traction d'échantillons prélevés au cœur et en surface, aux grandes déformations, pour chacun des post-traitements (contraintes normalisées par la valeur atteinte au seuil de plasticité en condition ILCF, teneur en eau 7%)

4.2.2.3 Synthèse

En conséquence directe des modifications microstructurales provoquées par les post-traitements, le comportement mécanique des plaques ayant subies la post-condensation ou bien l'hydrolyse montre une certaine sensibilité à ces post-traitements.

Le matériau hydrolysé se distingue par des propriétés mécaniques supérieures en tout point de la pièce (module de conservation jusqu'à 20% plus élevé que le brut, contrainte en grandes déformations plus importante en condition saturée). En se basant sur les corrélations liant microstructure et mécanique qui ont été établies dans le chapitre précédent, cette augmentation globale de la rigidité peut être attribuée à un perfectionnement cristallin supérieur, des lamelles plus épaisses ainsi qu'un taux de cristallinité supérieur.

Le matériau post-condensé possède quant à lui une rigidité un peu plus faible que l'hydrolysé, ce qui paraît cohérent en rapport à son état microstructural, estimé moins perfectionné et moins cristallin. Toutefois l'analyse mécanique dynamique a révélé une hausse du plateau caoutchoutique qui est probablement liée à l'augmentation de masse molaire.

Cependant l'impact des post-traitements sur les propriétés étudiées n'est de toute évidence pas principalement lié à la longueur des macromolécules qu'ils modifient. Pour décevant que cela puisse paraître, ces essais démontrent toutefois la relation fine entre la microstructure et le comportement du matériau. Relation qui ne se résume pas à un taux de cristallinité tel que mesuré par DSC.

4.3 Etude complémentaire : caractérisations post-mortem d'échantillons étirés

Au cours de l'analyse des résultats qui ont été présentés, il est apparu que les mécanismes qui lient la microstructure au comportement mécanique sont sensibles aux conditions dans lesquelles le matériau est sollicité. Plus précisément, il a été montré que la triple dépendance temps/température/humidité du polyamide conditionne les processus de déformation et la façon dont la microstructure intervient dans ces processus.

Afin d'aller plus loin, il paraît à présent pertinent d'orienter l'analyse vers les mécanismes de déformation. Dans ce but la diffraction des rayons-X aux grands angles est une technique qui peut se révéler efficace dans la mesure où elle permet de mettre en évidence certains de ces mécanismes qui s'expriment à des échelles allant de la maille cristalline aux empilements lamellaires. De plus cette technique permet de discriminer les processus qui concernent les régions amorphes et cristallines.

Les diffractogrammes ont été pratiqués « post-mortem » sur des éprouvettes déformées en traction uni-axiale (vitesse de déformation vraie : $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) jusqu'à trois niveaux de déformations ($\epsilon_1=0,03$ qui correspond au seuil apparent de plasticité, $\epsilon_2=0,15$ et $\epsilon_3=0,5$ situés à deux niveaux de déformation, voir **Figure 133**).

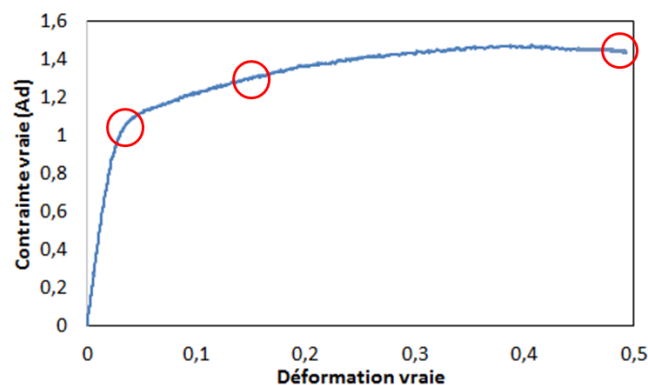


Figure 133: Positionnement des caractérisations aux rayons-X post-mortem sur une courbe contrainte vraie/déformation vraie

Les balayages radiaux positionnés sur la direction azimutale parallèle à l'axe de traction (diffractogramme équatorial) sont représentés sur la **figure 134** (échantillon saturé en humidité, donc placé sur son domaine caoutchoutique) et la **figure 135** (échantillon sec et vitreux).

La **figure 134** montre une augmentation de la contribution amorphe avec le taux de déformation. Alors que la hauteur du signal entre les pics principaux de diffraction est relativement proche aux taux 0,03 et 0,15, celle-ci augmente sensiblement pour un taux d'allongement de 0,5. Il faut également noter une augmentation progressive de l'intensité du doublet (010),(110). Lorsque le matériau se trouve dans un état vitreux (**Figure 135**), l'évolution de l'intensité entre les pics de diffraction est en revanche moins évidente.

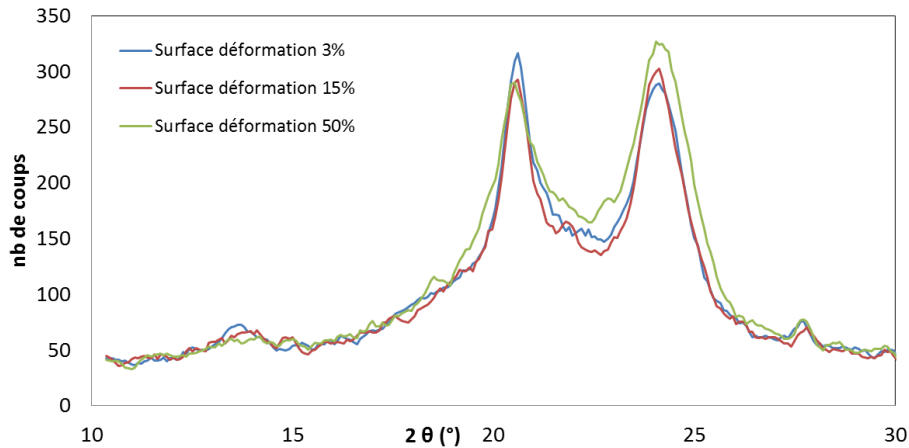


Figure 134: Evolution du diffractogramme aux rayons X en fonction du taux d'allongement (éprouvettes de surface, teneur en eau 7%)

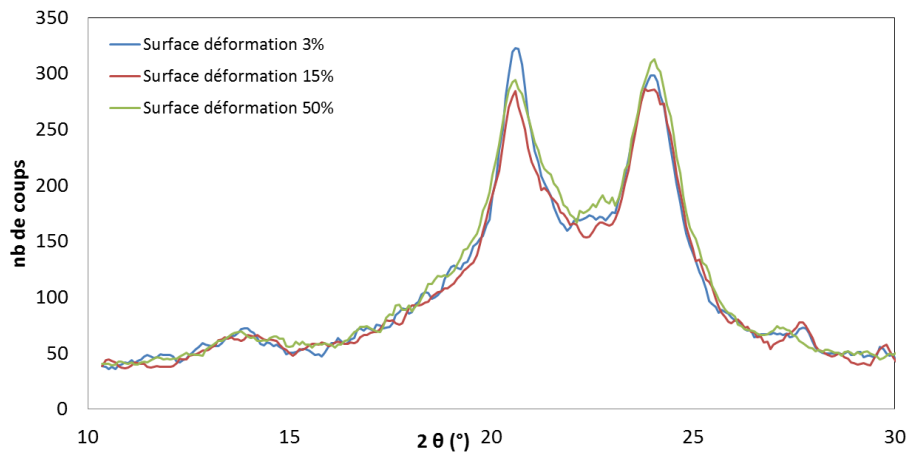


Figure 135: Evolution du diffractogramme aux rayons X en fonction du taux d'allongement (éprouvettes de surface, teneur en eau <0,5%)

L'évolution du signal en conditions sèches suggère qu'en deçà de la transition vitreuse, la contribution des régions amorphes dans la déformation du polymère demeure limitée. Plus intéressant, il apparaît que le contrôle de l'humidité du matériau permette de favoriser, à la manière d'un curseur, la phase amorphe ou bien la phase cristalline au niveau de leur contribution à la déformation, ce qui vient appuyer les conclusions exposées en fin de chapitre 3.

La procédure de déconvolution permet de quantifier la surface du halo amorphe, dont l'évolution en fonction du taux d'étirage est représentée sur la **figure 136**. La hausse progressive de la contribution amorphe en surface se retrouve sur les échantillons de cœur, de façon moins marquée cependant. Il est possible que l'augmentation supposée du taux de cristallinité à cœur soit à l'origine de cela.

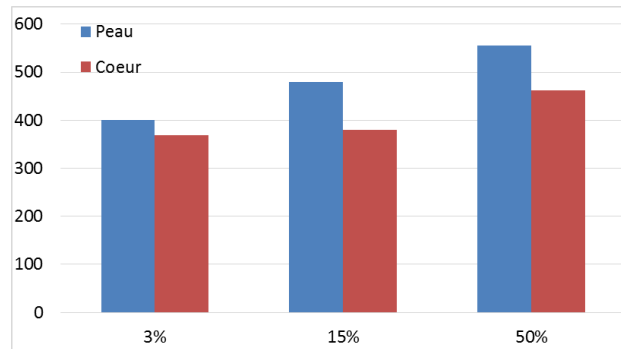


Figure 136: Evolution de la surface du halo amorphe en fonction du taux d'allongement (échantillons de surface, teneur en eau 7%)

Le résultat d'un balayage azimutal sur 90° est proposé en **figure 137**. Le diffractogramme obtenu par la méthode Debye-Scherrer révèle un matériau rendu anisotrope par la déformation uni-axiale (à un taux de 60%). La direction de référence (0°) est positionnée sur le maximum des pics cristallins et correspond à la direction orthogonale à l'axe de traction. Il faut noter durant le balayage une diminution progressive des pics cristallins, particulièrement celui du doublet qui finit par disparaître complètement.

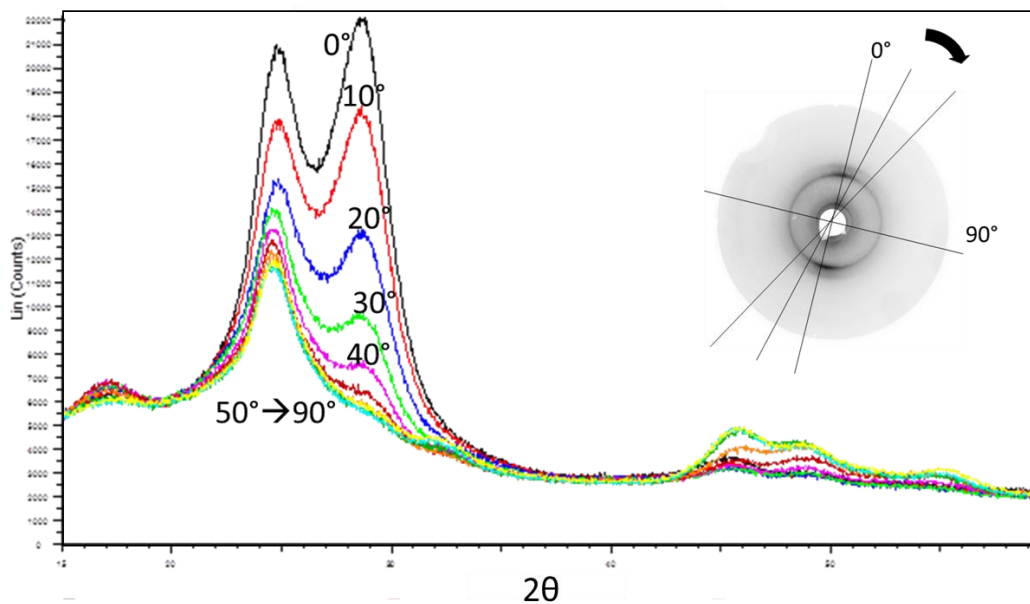


Figure 137: Evolution du diffractogramme d'un échantillon prélevé en surface, sur un balayage azimutal de 90°

Cette évolution est caractéristique d'un matériau dont les cristallites se sont orientées durant son étirage. Il peut être intéressant de suivre l'évolution de l'intensité des pics cristallins séparément afin de pouvoir se représenter l'orientation des plans cristallins et par extensions des lamelles cristallines au cours de la déformation.

Sur les **figures 138**, **139** et **140** sont représentés les balayages azimutaux de l'intensité des deux pics principaux de diffraction ($\theta_1=20^\circ$ et $\theta_2=23^\circ$) aux trois niveaux d'allongement. Les maxima d'intensité correspondant à chacun des deux pics sont séparés de 90° environ, ce qui était prévisible. En effet il faut rappeler que le premier pic est attribué au plan qui contient l'axe des chaînes carbonées tandis que le second pic possède la contribution d'un plan qui est orthogonal au premier cité (Cf.

Chapitre 3). Ainsi le maximum du premier pic est aligné sur le minimum du second, puisque les plans qu'ils représentent sont orthogonaux.

Le taux d'étirage a pour conséquence d'augmenter l'amplitude du signal, ce qui d'un point de vue physique correspond à une quantité progressivement plus importante de cristallites orientés dans une direction préférentielle (**Figure 141**).

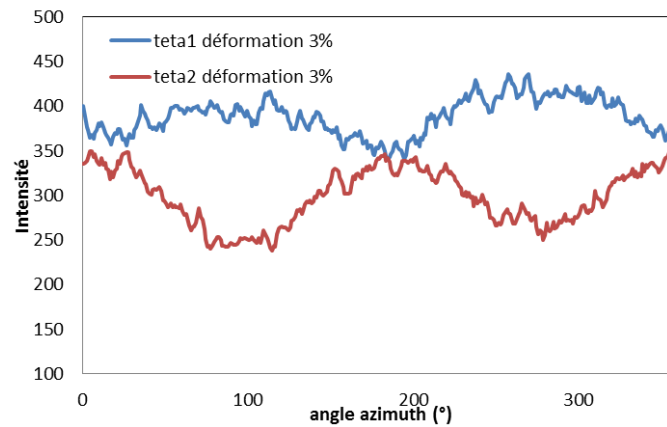


Figure 138: Evolution des intensités sous balayage azimuthal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 3%

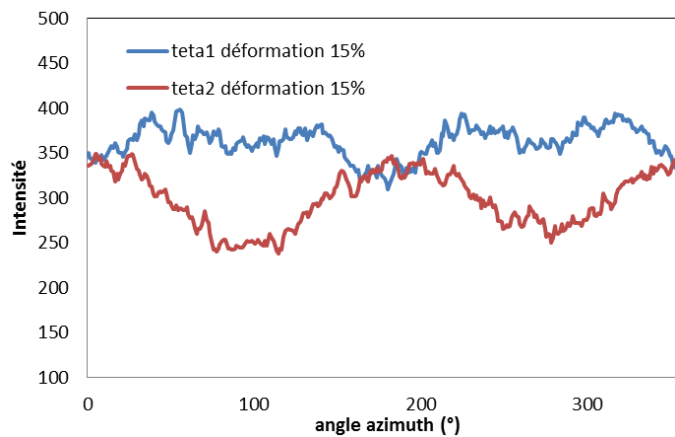


Figure 139: Evolution des intensités sous balayage azimuthal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 15%

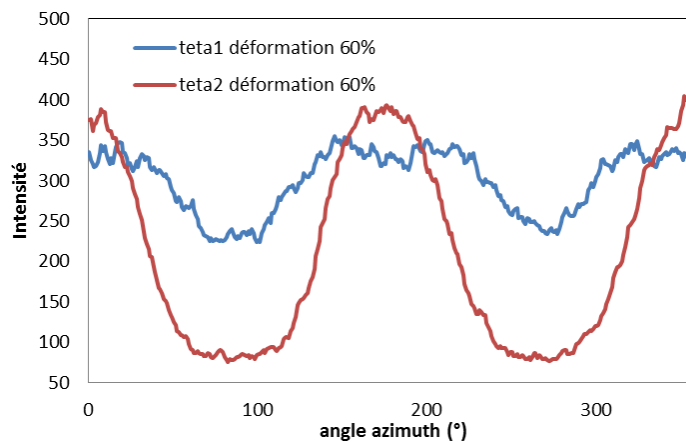


Figure 140: Evolution des intensités sous balayage azimuthal des deux pics principaux de diffraction pour des échantillons de surface, déformation 60%

La position azimutale du maximum de l'intensité du pic (100) peut être utilisée pour calculer les fonctions d'orientation de Hermans. Une fonction de Gauss a permis de mesurer avec plus de précision les azimuts. L'évolution des valeurs calculées se trouve dans le **tableau 30**.

Taux de déformation	0,03	0,15	0,6
$\Phi_{c,z}(\text{°})$	97,5	95,5	92,5
$f_{c,z}$	-0,474	-0,486	-0,497

Tableau 30: Calcul des fonctions d'orientation de Hermans en fonction du taux de déformation

Les valeurs convergent vers -1/2, ce qui traduit une orientation de l'axe des chaînes carbonnées perpendiculairement à l'axe de référence, c'est-à-dire la direction de la traction. Ainsi, les lamelles cristallines s'orientent progressivement parallèlement à cet axe.

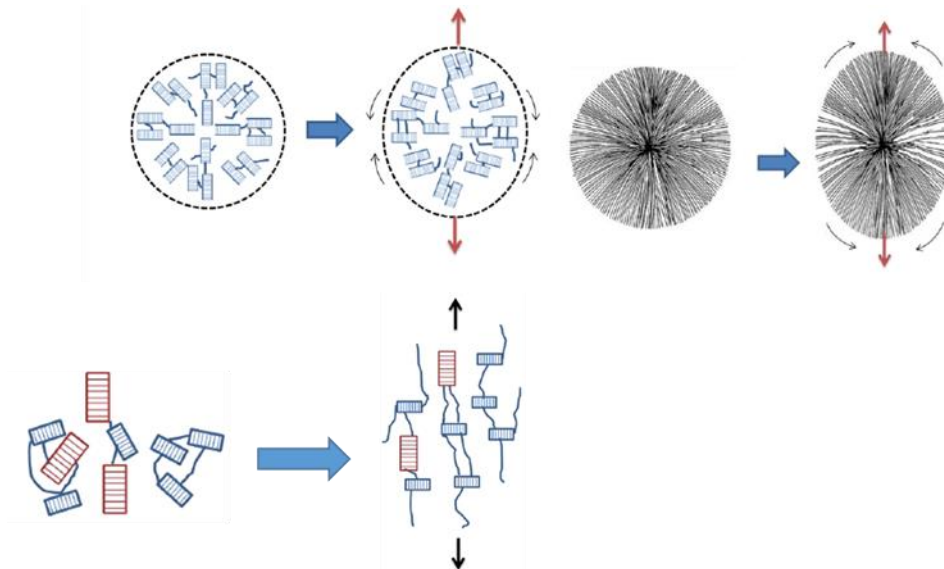


Figure 141: Orientation des cristallites sous charge[16]

A 60% de déformation, un phénomène particulier apparaît sur le signal du premier pic : il semble qu'une proportion importante de plans (100) s'est réorientée selon des faisceaux d'angle centré sur les directions 150° et 210° (**Figure 142**).

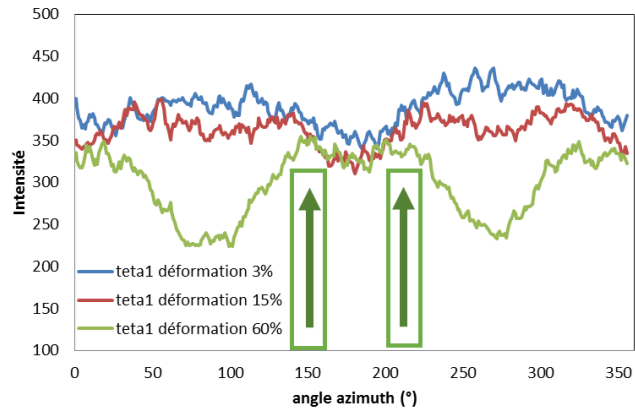


Figure 142: Evolution de l'intensité du pic correspondant au plan (100) en fonction du taux d'allongement, pour des échantillons de surface

Un tel phénomène n'a pas été rencontré sur les échantillons de cœur (**Figure 143**).

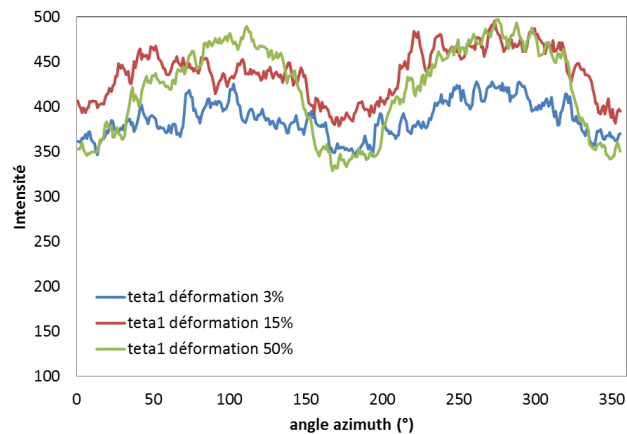


Figure 143: Evolution de l'intensité du pic correspondant au plan (100) en fonction du taux d'allongement, pour des échantillons de surface

-Synthèse et discussion :

Ces résultats mettent en avant la complexité de l'organisation microstructurale du polyamide 66 et de sa déformation durant une charge. Phases cristallines et phases amorphes possèdent leurs propres réponses à une sollicitation donnée qui dépendent elles-mêmes des conditions de l'essai (humidité, température, vitesse).

La diffraction des régions amorphes et son évolution sous déformation est conditionnée par la mobilité des macromolécules. On constate qu'au-dessus de la transition vitreuse, l'orientation et la réorganisation progressive des phases amorphes induite par la déformation est facilitée.

La diffraction des régions cristallines est directement corrélée à leur architecture. A l'échelle de la maille cristalline, la forme alpha est triclinique et diffracte essentiellement selon deux axes cristallographiques perpendiculaires dont l'un contient l'axe des chaînes qui est orthogonal à la lamelle. A l'échelle du micron, les lamelles sont au départ disposées radialement au sein des sphérolites et le signal de diffraction est identique pour tout azimut.

Une déformation uni-axiale a donc pour principale conséquence de transformer un matériau qui est isotrope au départ, car les lamelles sont orientées dans toutes les directions, en un matériau anisotrope, dans lequel les sphérolites sont de plus en plus étirés selon l'axe de la traction. A l'intérieur des sphérolites déformés, les lamelles s'orientent progressivement toutes dans la direction de l'étirage. Les balayages azimutaux présentent par conséquent une périodicité de 180° (**Figures 138 à 140**).

Il faut ensuite noter pour les échantillons de surface l'existence d'un seuil de déformation (proche de 60%) pour lequel la réorientation des cristallites semble rentrer dans un régime différent, avec les directions 150° et 210° qui sont cette fois-ci privilégiées (0° étant l'axe de traction).

Millot [16] évoque pour le matériau polyamide 6 l'existence d'un régime élastique pour lequel les lamelles ne se déforment pas et s'orientent selon leur configuration de départ comme décrit ci-dessus (modèle de lamelles « rigides »). A partir d'un certain taux de déformation, elle décrit l'apparition d'un régime plastique pour lequel ce sont les chaînes qui s'orientent dans la direction de l'étirement, en provoquant des plans de glissement au sein des lamelles pour aboutir finalement leur décohésion et à la fibrillation.

Rapporté à notre matériau, les directions 150° et 210° pourraient correspondre à une orientation des plans (100) transitoire, la réorientation des plans cristallins n'étant pas encore totalement aboutie à ce stade. L'absence de changement de régime sur les échantillons de cœur à 60% de déformation pourrait indiquer que les phases cristallines locales possèdent une résistance à la plasticité qui est plus forte, en raison de caractéristiques différentes, telles que détaillées dans le chapitre 3 (lamelles plus épaisses, taux de cristallinité et perfectionnement plus grands...).

Bibliographie du chapitre 4

- [1] A. Y. FELDMAN, E. WATCHEL, G. B. M. VAUGHAN, A. WEINBERG, G. MAROM, *The Brill transition in Transcrystalline Nylon 66*, Macromolecules, **2006**, 39, p.4455-4459
- [2] H. J. BIANGARDI, *Brill transition of polyamide 6.12*, Journal of macromolecular science, Part B: Physics, **1990**, 29, p.139-153
- [3] C. RAMESH, *New crystalline transitions in Nylons 4,6 6,10, and 6,12 using high temperature X-ray diffraction studies*, Macromolecules, **1999**, 32, p.3721-3726
- [4] F. J. HYBART, J. D. PLATT, *The melting of 66 nylon: Observations by differential thermal analysis*, Journal of applied polymer science, **1967**, 11, p.1449-1460
- [5] N. A. JONES, E. D. T. ATKINS, M. J. HILL, S. J. COOPER, L. FRANCO, *Chain-folded lamellar crystals of aliphatics polyamides. Investigation of nylons 4 8, 4 10, 4 10, 4 12, 6 10, 6 12, 6 18 and 8 12*, Polymers, **1997**, 38, p.2689-2699
- [6] L. QUINTANILLA, J. C. RODRIGUEZ-CABELLO, T. JAWHARI, J. M. PASTOR, *Structural analysis of injection-moulded semi-crystalline polymers by Fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry. 1. Polyamide 6, 6*, Polymer, **1994**, 35, p.2321-2328
- [7] N. VASATHAN, D. R. SALEM, *Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement*, Journal of polymer science: part B polymer physics, **2000**, 33, p.516-524
- [8] H. MITOMO, K. NAKAZATO, *Lamellar thickening behavior of nylon-6,6 crystal by annealing*, Polymer, **1978**, 19, p.1427-1432
- [9] L. A. BALDENEGRO-PEREZ, D. NAVARRO-RODRIGUEZ, F. J. MEDELLIN-RODRIGUEZ, B. HSIAO, C. A. AVILA-ORTA, I. SICS, *Molecular weight and crystallization temperature effects on poly(ethylene terephthalate) (PET) homopolymers, an isothermal crystallization analysis*, Polymers, **2014**, 6, p.583-600
- [10] S. X. LIU, P. CEBE, *Effects of molecular weight on the structure of poly(phenylene sulfide) crystallized at low temperature*, Macromolecules, **1997**, 30, p.6243-6250
- [11] L. H. TUNG, S. BUCKSER, *The effect of molecular weight on the crystallinity of polyethylene*, Journal of physics chemistry, **1958**, 62, p.1530-1534
- [12] G. RUSU, K. UEDA, E. RUSU, M. RUSU, *Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization*, Polymers, **2001**, 42, p.5669-5678
- [13] T. D. FORNES, D. R. PAUL, *Crystallization behavior of nylon nanocomposites*, Polymer, **2003**, 44, p.3945-3961

[14] Y. LIU, Y. ZHANG, G. ZHANG, M. YANG, S. YAN, D. SHEN, *Influence of thermal processing on the perfection crystals in polyamide 66 and polyamide 66/clay nanocomposites*, Polymer, **2004**, 45, p.8999-9009

[15] T. MURAYAMA, B. SILVERMAN, *Dynamic mechanical properties of high molecular weight nylon 66 fiber*, Journal of polymer science part B: polymer physics, **1973**, 11, p.1873-1878

[16] C. MILLOT, *Multi-scale characterization of deformation mechanisms of bulk polyamide 6 under tensile stretching below and above the glass transition*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2015**

Conclusions et perspectives

-Objectifs

L'étude présentée ici a pour but d'observer l'influence de la microstructure de matrices polyamides 66 sur leur comportement mécanique. Pour cela, un panel de plaques injectées représentant cinq conditions de mise en œuvre a été caractérisé. L'effort a porté sur l'identification des paramètres microstructuraux qui pilotent, du moins en apparence, le comportement mécanique du matériau et, en parallèle, de comprendre comment ils le pilotent.

-Synthèse des résultats et des discussions

La première étape a été de réaliser une cartographie des états microstructuraux d'une plaque de condition de mise en œuvre donnée (ILCF : injection lente compactage fort). Les résultats révèlent une organisation typique du procédé d'injection moulage, avec des évolutions microstructurales sensibles dans l'épaisseur de la plaque ainsi que dans la direction de l'écoulement.

Les conditions de cristallisation que connaissent les régions les plus superficielles peuvent s'apparenter à un phénomène de trempe. Les gradients thermiques et les contraintes de cisaillement élevées défavorisent la constitution d'une organisation sphérolitique anisotrope. Au contraire, le matériau apparaît particulièrement orienté (et biréfringent) localement et aucun sphérolite ne peut être identifié. Plus globalement sur un volume qui s'étend de la surface à 500 microns de profondeur, la tendance est à un perfectionnement cristallin plus faible, à des lamelles cristallines plus fines pour des longues périodes plus petites qu'ailleurs. La cristallinité apparaît moins homogène et moins stable thermiquement et les régions amorphes moins confinées entre les lamelles.

A l'inverse, l'évolution de tous ces paramètres dans la profondeur de la plaque est caractéristique d'une cristallinité plus homogène et plus perfectionnée, mais également plus stable et plus aboutie. Plusieurs indices sont en faveur d'une augmentation du taux de cristallinité dans la profondeur, de même qu'une hausse de la compacité des phases amorphes et cristallines. La microstructure en cœur de plaque est typique d'une cristallisation dans des conditions proches du statique.

Ces évolutions microstructurales à cœur se traduisent sur le plan du comportement mécanique par une augmentation de module de part et d'autre de la transition vitreuse (jusqu'à 17%) et par une baisse de la ductilité, ce qui est en accord avec les observations fournies dans la littérature. Une baisse du phénomène de durcissement structurel aux forts taux de déformation est également à signaler. Ces résultats

pourraient découler d'une baisse de la mobilité des chaînes (cristallinité plus importante, phases amorphes plus contraintes).

Les évolutions dans la direction de l'écoulement sont plus subtiles bien qu'irréfutables car systématiques. La baisse supposée des conditions de pression et la relaxation des orientations moléculaires en fin de plaque (i.e. région la plus éloignée du seuil d'injection) favorisent respectivement l'apparition d'objets sphérolitiques plus grands et une baisse de l'anisotropie de la dilatation thermique. Une augmentation de l'épaisseur de peau fortement biréfringente a été observée, attribuée au refroidissement du front de matière durant son transport vers le fond du moule. Enfin, les résultats montrent une augmentation de la dilatation en fin de plaque, ce qui pourrait découler d'une chute de la cristallinité du matériau. Les essais mécaniques révèlent d'ailleurs une baisse de la rigidité (~10% sur le module de conservation).

Un autre résultat intéressant est la baisse de la température de transition alpha, qui associée à la baisse des déformations volumiques sous charge et à une augmentation du coefficient de poisson est caractéristique d'un matériau qui, à conditions d'humidité égales, se rapprocherait de son plateau caoutchoutique. Une mobilité moléculaire accrue est pressentie dans cette zone et expliquerait ces évolutions.

L'impact de l'humidité sur le matériau polyamide 66 se matérialise, comme attendu, par un abaissement significatif de la température de transition alpha, qui s'établit à environ 75°C en conditions sèches (<0,5% en masse) à -12 °C en conditions saturées (~7%). A température et vitesse de sollicitation constante, il en résulte un déplacement du comportement du matériau le long de sa courbe maîtresse. Le matériau a ainsi pu être caractérisé en conditions caoutchoutiques ou vitreuses. Les conséquences connues sur le plan mécanique ont pu être confirmées. La transition vitreuse équivaut à une transition fragile/ductile caractérisée par un abaissement de la rigidité (d'environ 85%), une diminution générale des contraintes à tout niveau de déformation (d'environ 85%), une disparition du seuil apparent de plasticité, une forte diminution des déformations volumiques (d'environ 75%), une augmentation significative de l'allongement à rupture, une localisation des déformations moins marquée etc.

Plus intéressant, il est apparu que le positionnement du matériau par rapport à cette transition conditionne la façon dont la microstructure intervient dans les mécanismes de déformations, en impactant le contraste de propriétés entre phases cristallines et amorphes. Par exemple lorsque le matériau est vitreux, la phase cristalline possède une certaine résistance à la plasticité qui permet de favoriser les phénomènes de cavitation localisés dans les régions amorphes. En conditions caoutchoutiques et ductiles, ce sont plutôt les phénomènes de plasticité cristalline (plans de glissement, twining, cisaillement, fibrillation etc.) qui seraient majoritaires. Pour autant, la rupture des liaisons faibles dans les régions amorphes induisent une augmentation de la mobilité de cette phase et une

meilleure transmission des contraintes, ce qui expliquerait pourquoi les déformations sont plus homogènes.

Une étude post-mortem aux rayons-X a permis de vérifier que la réorganisation des phases amorphes lors d'une charge mécanique était facilitée en cas d'humidité plus importante. Au niveau des régions cristallines, une traction uni-axiale entraîne une anisotropie du matériau aisément observable sur une figure Debye-Scherrer. Deux tâches apparaissent dans la direction orthogonale à l'axe de traction et sont la manifestation d'une variation de l'intensité des deux pics principaux de cristallinité (forme alpha du polyamide 66). Le taux de la déformation impacte directement l'amplitude de cette variation, qui atteint ses extrema dans deux directions orthogonales. D'un point de vue physique ce résultat correspond à un nombre croissant d'entités cristallines qui s'orientent parallèlement à l'axe de la traction. Un résultat intéressant est apparu au cours de cette campagne : il semblerait qu'il existe un seuil de déformation (environ 50%) au-delà duquel il existe un nombre important de lamelles cristallines orientées selon un faisceau d'angle $150^\circ/210^\circ$. Un tel résultat semble pouvoir être relié à un changement de régime de déformation, qui d'élastique au départ, deviendrait plastique en incluant des cisaillements au niveau des lamelles.

L'extension de la démarche aux plaques de mise en œuvre différentes s'est avérée relativement décevante.

Il semblerait que les variations opérées sur la vitesse d'injection ou la pression de compactage n'impacte pas de façon significative les propriétés étudiées. Au mieux a-t-on pu mettre en évidence un impact sur des phénomènes qui se produisent pendant la chauffe du matériau, tels que les transformations cristallines (transition de Brill qui semble retardée en cas de compactage élevé) ou l'anisotropie de la dilatation thermique (moins évidente en injection rapide, probablement en raison d'une orientation moléculaire plus marquée). Les essais mécaniques montrent des comportements, en toute logique, pratiquement semblables.

Les post-traitements visant à modifier les masses molaires sont plus impactant. Les échantillons hydrolysés, aux longueurs de chaîne les plus courtes, montrent des modifications du cristal : meilleure perfection, lamelles plus épaisses, diminution du volume des régions interlamellaires. Les échantillons post-condensés, aux masses molaires plus grandes, contiennent à l'inverse des lamelles cristallines plus fines pour un matelas amorphe plus épais. Il faut également noter l'apparition d'une population de lamelles fines spécifique à la post-condensation. Sur la plan mécanique, les échantillons hydrolysés affichent logiquement des propriétés supérieures (module jusqu'à 20% plus élevé, plus fortes contraintes en déformation).

Dans la mesure où il s'agit de post-traitements, sur un matériau qui a déjà cristallisé, la plupart de ces résultats sont imputables à une réorganisation cristalline induite par le traitement thermique (140°C pour l'hydrolyse, 160°C pour la post-condensation) inhérents à ces procédés. L'influence des longueurs de chaînes n'est pour autant pas totalement à exclure de certains résultats. Notamment, le plateau

caoutchoutique des échantillons post-condensés présente une hausse qui peut être attribuée à une plus forte densité d'enchevêtrement dans les régions amorphes, corrélée à la longueur des macromolécules.

-Perspectives

Afin d'enrichir l'étude qui vient d'être présentée, il paraît judicieux d'accentuer l'effort sur la création de système microstructuraux variés. Il est probable que le panel de matériaux que nous avons étudié ne possède pas des caractéristiques microstructurales suffisamment différentes pour impacter les propriétés étudiées de manière significatives. Taux de cristallinité, perfection cristalline, dimensions des cristallites (du sphérolite à la maille cristalline en passant par la lamelle) et niveau de contrainte de l'amorphe semblent tous influencer le comportement du matériau. Générer de plus grandes différences sur ces paramètres et les confronter aux résultats des tests mécaniques permettrait d'établir des corrélations plus fiables et d'envisager de discriminer leurs influences respectives. Pour cela il peut être envisagé de modifier certains paramètres tels que la géométrie du moule, de modifier la formulation du polymère ou même d'utiliser un procédé de mise en œuvre non industriel.

Il est possible d'aller plus loin dans l'analyse post-mortem des échantillons présentée en fin d'étude. Par exemple, diversifier les conditions de départ telles que la vitesse de déformation ou élargir la gamme des teneurs en eau serait utile pour mieux discriminer les mécanismes de déformation spécifiques aux phases amorphes ou cristallines, de part et d'autre de la transition vitreuse.

Les essais mécaniques ont été limités aux seules tractions uni-axiales, parfois entrecoupées de décharges partielles. Il serait opportun de diversifier les modes de sollicitation afin d'affiner l'analyse, par exemple en incluant des relaxations ou des effets de cisaillement. Par ailleurs, enrichir la gamme de vitesses de déformation et les températures d'essais aurait permis d'identifier certains mécanismes dissipatifs qui n'ont pas été abordés dans ce travail.

Résumé

Cette étude se focalise sur des matrices polyamide 66 vierges, mises en œuvre sous la forme de plaques injectées. Son objectif est la mise en évidence des corrélations qui existent entre l'organisation microstructurale de ces matrices et leur comportement mécanique.

L'étude se limite dans un premier temps à l'analyse d'une seule plaque. Une cartographie des états microstructuraux a été réalisée, et dévoile une organisation typique du procédé d'injection moulage, avec des évolutions dans l'épaisseur ainsi que dans la direction de l'écoulement. Ainsi, on peut différencier les régions superficielles, en contact avec le moule, dans lesquelles la cristallisation s'est déroulée sous des gradients thermiques et des contraintes de cisaillement relativement élevés, à l'inverse des régions profondes qui ont pu cristalliser dans des conditions plus stables. Les évolutions dans la direction de l'écoulement sont plus subtiles et semblent relever du transport de matière ou des différences de pression durant le procédé d'injection.

Ces différences sur la microstructure se traduisent sur le plan du comportement mécanique et des évolutions dans les mêmes directions ont pu être observées. Il apparait que la dimension des entités cristallines, leur degré de perfectionnement, le niveau de contrainte de l'amorphe ou encore le taux de cristallinité sont tous corrélés aux propriétés mécaniques, même si les interrelations sont complexes et difficiles à discriminer.

L'influence de l'humidité sur le matériau polyamide 66 a été observée et discutée. En conditionnant le positionnement du matériau par rapport à sa transition vitreuse, la teneur en eau pilote la façon dont la microstructure intervient dans les mécanismes de déformation du polymère. Sa prise en compte est donc essentielle.

Enfin une extension de l'étude à des plaques de conditions de mise en œuvre différentes a été menée. Bien que leur influence sur les propriétés étudiées soient avérées minimales, les évolutions observées ont permis d'affiner l'analyse et de confirmer certains points.

Mots Clés

Polyamide, mécanique des polymères, microstructure, injection moulage

Abstract

This study focuses on polyamide 66 matrices, formed as injection molded plates. The aim of the study is to highlight existing interrelations between microstructural organization and mechanic behavior.

At first, the analysis is limited to one plate. A microstructural mapping has been done, and shows a typical injection molded organization, with evolutions in thickness and injection directions. Therefore, some areas can be differentiated, the superficial ones, those in contact with the mold, where the crystallization is induced by thermal gradient and shear stresses quite important, contrary to bulk areas which have known more stable conditions. Evolutions along the injection direction are more subtle and seem to be induced by the transportation of matter or different pressure conditions during the injection process.

These microstructural differences are reflected on the mechanical plan and evolutions in the same directions have been observed. It appears that crystallites dimensions, perfection levels, constraint of amorphous phase or crystallinity ratio all impact on mechanical properties, even if interrelations are complex and not easy to discriminate.

The influence of humidity on polyamide 66 material has been observed and discussed. This parameter controls the position of the material relatively to its glass transition and determines the way microstructure is implicated in deformation mechanisms.

Finally, the study has been extended to different processing conditions. Although the evolutions that have been noticed were very small, they have helped to refine the analysis and confirm some points.

Keywords

Polyamide, mechanics of polymers, microstructure, injection molding