



Comportement mécanique d'un polyamide 6,6 soumis à un vieillissement thermo-hydro-glycolé : Relations microstructure-propriétés

Clément Laügt

► To cite this version:

Clément Laügt. Comportement mécanique d'un polyamide 6,6 soumis à un vieillissement thermo-hydro-glycolé : Relations microstructure-propriétés. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLM041 . tel-04043080

HAL Id: tel-04043080

<https://pastel.hal.science/tel-04043080>

Submitted on 23 Mar 2023

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 PSL

Préparée à Mines Paris-PSL

**Comportement mécanique d'un polyamide 6,6 soumis à
un vieillissement thermo-hydro-glycolé ; Relations
microstructure-propriétés**

Soutenue par

Clément LAÜGT

Le 12 juillet 2022

Ecole doctorale n° 364

**Sciences Fondamentales et
Appliquées (SFA)**

Spécialité

**Mécanique Numérique et
Matériaux**

Composition du jury :

Fodil, MERAGHNI Professeur, ENSAM Metz	<i>Président</i>
Sylvie, CASTAGNET DR CNRS, Institut Pprime	<i>Rapporteur</i>
Valérie, GAUCHER Professeur, UMET Lille	<i>Rapporteur</i>
Bruno, FAYOLLE Professeur, ENSAM Paris	<i>Examineur</i>
Gilles, ROBERT Docteur, DOMO Chemicals	<i>Examineur</i>
Jean-Luc, BOUVARD Professeur, Mines Paris	<i>Co-directeur</i>
Noëlle, BILLON Professeur, Mines Paris	<i>Directrice de thèse</i>

Remerciements

Ces années de thèse ont été très enrichissantes, tant d'un point de vue scientifique que personnel, et je tiens ici à remercier les nombreuses personnes qui m'ont soutenu durant cette belle aventure.

En premier lieu, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Noëlle Billon et Jean-Luc Bouvard. Leur encadrement, leur soutien et leur expertise scientifique ont été déterminants pour mener à bien mon travail de doctorat. Je les remercie en particulier pour leur bienveillance, que j'ai ressentie lors de nos échanges, et qui aura été précieuses durant ces années de thèse. Merci également à Gilles Robert qui a encadré ma thèse côté industriel, chez DOMO Chemicals. Son investissement dans ma thèse et son intérêt pour mes résultats ont toujours été très valorisants.

Je souhaite remercier le CEMEF et l'équipe MPI. Merci en particulier à Gaby pour son aide concernant les manips de diffraction des rayons X et de DSC. Je remercie aussi l'ensemble des membres de mon jury de thèse pour s'être intéressé à mes travaux et avoir accepté de les évaluer.

Naturellement, c'est avec émotion que je repense à toutes les magnifiques expériences vécues durant la thèse : les débats enflammés, les soirées, les sorties en montagne, le ski de rando, l'escalade, les week-ends à Côme et à Bédouin, la conférence à Malte... Je remercie toute l'équipe de thésards avec qui j'ai pu partager ces moments. Merci à Yacine, Mehdi et Ichrak pour la si bonne ambiance au bureau. Merci à Rémi, Lucas, Charles, David, Théophile, Corentin, Emile, Tiphaine, Pierre-François, Victor et Madu pour toutes les aventures que nous avons partagées. Merci également à mes chers amis Gabriel et Thomas qui sont à mes côtés depuis tant d'années. Je remercie aussi Marielle et Philémon ainsi qu'Etienne et Evelyne qui ont été des amis précieux durant ces quelques années passées dans le sud.

Enfin, j'adresse d'immenses remerciements à ma famille : mes parents, mon frère et ma sœur qui m'ont toujours soutenu en toute circonstance, et sans qui je ne serais pas la même personne. Je repense à tous les moments de qualité partagés ces dernières années, et notamment pendant le confinement que nous avons si bien vécu ensemble. Un grand merci à Apolline qui a passé beaucoup de temps à relire mon manuscrit.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	xv
Liste des symboles	xvii
Liste des acronymes	xxi
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	3
1. Description du PA66	4
2. Influence de la mise en en forme	6
3. Vieillissement thermo-hydro-glycolé : évolutions microstructurales	8
3.1. Interactions physiques polymère-plastifiant.....	8
3.2. Interactions chimiques polymère-plastifiant	14
3.3. Evolution du cristal	17
4. Relations microstructure-propriétés.....	18
4.1. Influence de la masse molaire moyenne.....	18
4.2. Influence du cristal	19
5. Synthèse de l'état de l'art	21
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales.....	23
1. Matériau d'étude	24
1.1. Mise en œuvre du PA66	24
1.2. Vieillissement thermo-hydro-glycolé	24
1.3. Approche cœur-peau	25
2. Mesures microstructurales.....	26
2.1. Spectroscopie infrarouge	26
2.2. Chromatographie par exclusion stérique	27
2.3. Microscopie optique.....	28
2.4. Calorimétrie différentielle à balayage	29
2.5. Diffraction des rayons X	31
3. Mesures mécaniques.....	36
3.1. DMA.....	36
3.2. Traction uniaxiale	38
4. Synthèse méthodes expérimentales	44
Chapitre 3 : Evolutions microstructurales	47

1.	Caractérisation microstructurale au sein d'une plaque injectée	48
1.1.	Orientation du cristal.....	48
1.2.	Quantité de cristal	51
1.3.	Structure multi-échelle du cristal	53
1.4.	Synthèse microstructure plaque injectée	59
2.	Evolution de la microstructure après vieillissement thermo-hydro-glycolé	59
2.1.	Observations préliminaires	60
2.2.	Sorption de plastifiant	61
2.3.	Réaction d'hydrolyse	63
3.	Evolution de la cristallinité	65
4.	Evolution de la structure du cristal	74
5.	Synthèse microstructurale	79
Chapitre 4 : Conséquences mécaniques		81
1.	Démarche et méthodologie	82
1.1.	Validation de l'hypothèse d'isotropie transverse	82
1.2.	Equivalence temps-température en grandes déformations	85
1.3.	Mesure de l'auto-échauffement	91
2.	Caractérisation du PA66 sec non vieilli : influence du procédé d'injection	96
3.	Conséquences mécaniques du vieillissement thermo-hydro-glycolé	100
3.1.	Diffusion de plastifiant	101
3.2.	Fragilisation	105
3.3.	Dissipation de l'énergie	107
3.4.	Gradient de rigidité cœur-peau.....	109
4.	Relations évolution cristalline-évolution des propriétés	112
5.	Synthèse mécanique	115
Chapitre 5 : Modélisation		117
1.	Présentation du modèle VENU.....	118
1.1.	Notion de réseau équivalent.....	118
1.2.	Modèle à deux branches	118
1.3.	Calcul des contraintes	120
1.4.	Evolution du réseau équivalent.....	122
2.	Amélioration du modèle.....	123
2.1.	Nécessité d'amélioration.....	123
2.2.	Traitement différencié des phases de charge et de décharge	123
2.3.	Version finale du modèle	125
3.	Etude de sensibilité aux paramètres	127

4. Relations microstructure-réseau équivalent.....	129
4.1. Comportement mécanique associé aux bandes.....	129
4.2. Relations masse molaire-réseau équivalent	130
4.3. Relations cristal-réseau équivalent	132
5. Synthèse de la modélisation.....	132
Conclusion générale et perspectives.....	135
ANNEXES.....	139
ANNEXE 1 : Mesure de déformation par stéréo-corrélation d'images : étude de sensibilité aux paramètres	140
ANNEXE 2 : Validation de la mesure de l'isotropie transverse	142
ANNEXE 3 : Etat viscoélastique des PA66 vieillis.....	145
ANNEXE 4 : Evolution des courbes maîtresses à la suite de vieillissements thermo-hydro-glycolés de 168h.....	147
ANNEXE 5 : Exemples de modélisation du comportement mécanique de PA66 pour chaque condition de vieillissement.....	149
Bibliographie.....	153

Liste des Figures

Figure 1 : Polycondensation du PA66.....	4
Figure 2 : Représentation d'un cristal formé par le repliement des chaînes, ainsi que d'une maille cristalline [1]......	4
Figure 3 : Représentation d'un sphérolite formé par la croissance des cristallites [2]......	4
Figure 4 : Schéma de l'empilement phase amorphe – phase cristalline [3].	5
Figure 5 : Illustration schématique des portions de chaîne de PA66 mises en mouvement lors des différentes relaxations [1]......	5
Figure 6 : Evolution du taux de cristallinité de trois grades de PA66 en fonction de la vitesse de refroidissement. Etude sur des films de PA66. Vitesses de refroidissement entre 1°C/min et 700°C/min à partir de 300°C [6].	6
Figure 7 : Cristallisation isotherme d'un polypropylène. Evolution de la vitesse de nucléation en fonction de la température de cristallisation [11].	7
Figure 8 : Cristallisations isothermes d'un polypropylène. Evolution de la vitesse de nucléation (a) et de la vitesse de croissance des sphérolites en fonction du taux de cisaillement [11]......	8
Figure 9 : Modèle du mécanisme de diffusion de l'eau dans le polyamide. A : polyamide sec. B : polyamide saturé. 1 : eau fortement liée, 2 : eau faiblement liée, 3 : sites disponibles pour la formation de clusters [17].	9
Figure 10 : Evolution des spectres infrarouges du PA66 après sorption d'eau à différents niveaux d'équilibres. (a) : de l'épaulement entre 3400 cm ⁻¹ et 3600 cm ⁻¹ . (b) Evolution du nombre d'onde du maximum des bandes d'absorption amide I et N-H [18].	10
Figure 11 : Concentration d'eau à l'équilibre dans un PA6 sous atmosphère humide. Point rouge : PA6 immergé. [24].	10
Figure 12 : Diffusion d'eau dans le PA66 correspondant à une loi de Fick. Masse d'eau absorbée (normalisée) en fonction de la racine carrée du temps de diffusion divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Température : 60°C. Humidité relative : 60%. [26]	11
Figure 13 : Identification par mesures DMA des relaxations α , β et γ d'un PA66 renforcé de fibre de verre. Courbe noire : polymère sec. Courbe rouge : polymère saturé en eau. [23]	12
Figure 14 : Evolution de la température de relaxation principale du PA66 en fonction de sa concentration en eau. Données expérimentales et valeurs calculées avec le modèle de Fox (trait continu). [30]	12
Figure 15 : Equivalence temps-température-humidité. Utilisation de facteurs de glissement pour décaler des courbes maîtresses avec différentes concentrations en eau vers une courbe maîtresse avec une concentration de référence. [30]	13
Figure 16 : Comportement en grandes déformations du PA66 et PA66 renforcé de fibres de verre mesuré par traction uniaxiale. Courbe noire : polymère sec, sans plastifiant. Courbe rouge : polymère saturé en éthylène glycol [23].	14

Figure 17 : Mesures du module de conservation par DMA de PA66 et PA66 renforcés de fibres de verre courtes. Mesures sur matériaux secs, saturés en eau, saturés en éthylène glycol et saturés en antigel. Observation de l'antiplastification au niveau des plateaux vitreux. [28].....	14
Figure 18 : Diminution de la masse molaire moyenne en nombre du PA66 au cours d'une réaction d'hydrolyse. Mesures expérimentales et modèle. [37].....	15
Figure 19 : Sorption d'eau dans le PA11. Immersion dans de l'eau à 120°C et pH 2. Différentes épaisseurs d'échantillons sont considérées. [41].....	16
Figure 20 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids d'un PA66, au cours d'une réaction de glycolyse à 275°C. [42]	16
Figure 21 : Suivi de la réaction de glycolyse du PA66 par spectroscopie infrarouge. [42].....	17
Figure 22 : Evolution du taux de cristallinité d'un PA11 en fonction de la température de recuit. Mesures du taux de cristallinité par calorimétrie, diffraction des rayons et mesure de densité. [47].	17
Figure 23 : Fusion d'un PA6 ayant subi une réaction d'hydrolyse. Observation par DSC des pics principaux et secondaires. [38]	18
Figure 24 : Essais de traction uniaxiale sur un PA66 soumis à une hydrolyse à 200°C avec différentes durées de vieillissement. [39]	19
Figure 25 : Détermination de la masse molaire moyenne critique du PA66. [39]	19
Figure 26 : Evolution de la variation de volume lors d'essais de traction uniaxiale sur des échantillons de polypropylène. Etude sur trois types de recuits : recuit à 90°C, recuit à 90°C puis 150°C, recuit à 90°C puis 160°C. [53]	20
Figure 27 : Essais de traction uniaxiale sur du PA66 moulé par injection. Prélèvement des éprouvettes au cœur de plaques injectées et à peau. Essais réalisés avec trois taux d'humidité relative différents. [13]	21
Figure 28 : Schéma de la réduction de l'épaisseur des plaques pour extraire les zones de cœur et de peau.....	26
Figure 29 : Schéma du découpage des plaques en trois zones dans la direction d'écoulement.	26
Figure 30 : Schéma du fonctionnement d'une SEC.	27
Figure 31 : Photo du microscope utilisé et schéma du fonctionnement de la microscopie optique à lumière polarisée.....	29
Figure 32 : Influence de l'épaisseur des échantillons sur l'allure des pics de fusion.	31
Figure 33 : Schéma du fonctionnement d'un montage de type Debye- Scherrer.	32
Figure 34 : Diffractogramme typique d'un PA66, après déconvolution. Identification des familles de plans associées aux pics observés.	33
Figure 35 : Mesure de la TAC dans la direction (100). Représentation sur une maille de deux plans d'indices (100), et représentation de la direction de mesure sur une lamelle cristalline.....	34
Figure 36 : Influence de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition sur l'allure des diffractogrammes.	36
Figure 37 : Exemple de construction d'une courbe maîtresse pour un PA66 sec non vieilli prélevé à cœur. Représentation de quelques paliers de température.....	38

Figure 38 : Mise en plan des géométries d'éprouvettes utilisées.....	39
Figure 39 : Photo du montage mis en œuvre pour les essais de traction uniaxiale. (a) Caméras et machine de traction. (b) Gros plan sur l'éprouvette mouchetée.	39
Figure 40 : Déformation d'une éprouvette mouchetée : Illustration de l'évolution d'un subset utilisé pour le calcul des champs de déplacement et de déformation vraie.....	40
Figure 41 : Exemple de champs de déformation et de positionnement du point d'analyse. (a) Eprouvette non étirée. (b) et (c) Eprouvettes étirées.	41
Figure 42 : Déplacement de traverse exponentiel mis en œuvre pour obtenir une vitesse de déformation consigne constante lors des essais de traction uniaxiale. Vitesse de déplacement consigne $\varepsilon_c = 5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$. Longueur initiale de la zone utile : $L_0 = 45 \text{ mm}$	44
Figure 43 : Schéma des plans considérés pour caractériser l'orientation du cristal au sein d'une plaque de PA66 moulée par injection.	49
Figure 44 : Diffractogrammes obtenus en Debye-Scherrer à cœur et à peau, le long de la direction d'écoulement. Mesures dans le plan normal à la direction de l'épaisseur.....	50
Figure 45 : Diffractogrammes obtenus en Debye-Scherrer dans les plans normaux à la longueur et à la largeur des plaques.	50
Figure 46 : Diffractogrammes typiques d'un PA66 sec non vieilli. Comparaison cœur et peau.	51
Figure 47 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au sein d'une plaque injectée. Mesure sur un PA66 sec non vieilli par diffraction des rayons X aux grands angles.	52
Figure 48 : Pics de fusion typiques d'un PA66 sec non vieilli. Comparaison cœur-peau.	52
Figure 49 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au sein d'une plaque injectée. Mesure sur un PA66 sec non vieilli par DSC.	53
Figure 50 : Observation des sphérolites d'un PA66 sec non vieilli par microscopie optique à lumière polarisée.	55
Figure 51 : Illustration des sphérolites détournés pour le calcul du diamètre équivalent dans la zone 3, cœur et peau.	56
Figure 52 : Evolution du diamètre équivalent des sphérolites au sein d'une plaque injectée.	56
Figure 53 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée.	57
Figure 54 : Evolution de la taille apparente du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée. Mesure dans la direction normale à la famille de plans (100).	58
Figure 55 : Evolution de l'indice de perfection cristalline du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée. Mesure dans la direction normale à la famille de plans (100).	59
Figure 56 : Photographie d'éprouvettes endommagées durant un vieillissement thermo-hydro-glycolé sévère.	60
Figure 57 : Observation MEB de la surface d'une éprouvette vieillie et analyse EDS.....	61
Figure 58 : Spectres d'absorption infrarouge d'un PA66 sec non vieilli prélevé à cœur et d'un PA66 vieilli à 120°C pendant 1000h, prélevé à cœur.....	62

Figure 59 : Diminution de la masse molaire moyenne en poids normalisée au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolé.....	64
Figure 60 : (a) Distribution des masses molaires moyennes du PA66 sec non vieilli et après vieillissements à 130°C. (b) Zoom sur les oligomères du PA66 sec non vieilli.	65
Figure 61 : Exemples de diffractogrammes réalisés au cœur et à la surface d'échantillons secs non vieillis et vieillis pendant 168h.	66
Figure 62 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h. ...	67
Figure 63 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures par diffraction des rayons X aux grands angles.....	67
Figure 64 : Evolution des pics de fusion du PA66 après vieillissement de 168h.....	68
Figure 65 : Evolution du taux de cristallinité du PA66 au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures par DSC.	69
Figure 66 : Schémas de l'empilement des lamelles cristallines. Illustration du modèle à deux phases et du modèle à trois phases (schéma selon [13]).....	70
Figure 67 : Exemple de déconvolution d'un pic de fusion du PA66.	71
Figure 68 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de l'enthalpie du pic principal observé lors de la fusion du PA66.	71
Figure 69 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de l'enthalpie du pic secondaire observé lors de la fusion du PA66.	72
Figure 70 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de la part du pic principal dans l'enthalpie de fusion mesurée par DSC.	73
Figure 71 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de la température du pic principal et secondaire observés lors de la fusion du PA66.	73
Figure 72 : Exemple d'observation au microscope optique à lumière polarisée des sphérolites d'un PA66 vieilli.	74
Figure 73 : Diamètre équivalent des sphérolites avant et après vieillissement thermo-hydro-glycolé.	75
Figure 74 : Evolution de la température de fusion du PA66 après vieillissement thermo-hydro-glycolé.	76
Figure 75 : Exemple d'imprécision de calcul lors de la déconvolution du pic de fusion d'un PA66 vieilli 168h à 140°C, prélevé à cœur.	76
Figure 76 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines après vieillissement thermo-hydro-glycolé.	76
Figure 77 : Evolution de la taille apparente des cristallites dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h. ...	77
Figure 78: Evolution de la taille apparente des cristallites après vieillissement thermo-hydro-glycolé.	78
Figure 79 : Evolution de l'indice de perfection cristalline dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h. ...	78

Figure 80 : Evolution de l'indice de perfection cristalline après vieillissement thermo-hydro-glycolé.	79
Figure 81 : Photo du montage avec deux systèmes de caméras.	82
Figure 82 : Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Comparaison des déformations dans la largeur et l'épaisseur. Calcul des contraintes avec et sans hypothèse d'isotropie transverse.....	85
Figure 83 : Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Calcul de la variation de volume avec et sans hypothèse d'isotropie transverse.	85
Figure 84 : Positions sur la courbe maîtresse des conditions de chargement retenues, et courbes contrainte-déformation correspondantes.	87
Figure 85 : Courbes contrainte-déformation et champs de déformation vraie mesurés pour les états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux du PA66 sec non vieilli. Les conditions de chargement regroupent vitesse de déformation consigne et température de sollicitation.....	88
Figure 86 : Evolution des vitesses de déformation vraie mesurées sur toute la zone d'analyse, ainsi qu'au niveau d'un point d'analyse positionné au maximum de déformation.	90
Figure 87 : Evolution des variations de volume. Mesures sur un PA66 sec non vieilli, sollicité dans les états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux.	90
Figure 88 : Evolution de la hauteur du pyromètre et du point d'analyse au cours de l'essai pyro 4....	92
Figure 89 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 1. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champs de déformations locales mesuré au maximum de déformation, avant la rupture.....	93
Figure 90 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 2. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.	93
Figure 91 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 3. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.	94
Figure 92 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 4. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.	94
Figure 93 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 5. Courbe contrainte-déformation, hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.	95
Figure 94 : Calcul des vitesses équivalentes à T_{ref} pour les essais pyro 2 et pyro 5. Illustration de la portion de courbe maîtresse couverte au cours des essais.	96
Figure 95 : Mesures DMA : scans en température réalisés sur un PA66 sec non vieilli prélevé dans les différentes zones d'une plaque injectée. Fréquence de sollicitation : 1 Hz.....	97
Figure 96 : Courbes contrainte-déformation et vitesses de déformation vraie locales du PA66 sec non vieilli, dans des états caoutchoutiques et vitreux.	99
Figure 97 : Variations de volume locales d'un PA66 sec non vieilli sollicité dans des états caoutchoutiques et vitreux.	99

Figure 98 : Facteurs de perte et modules de conservation mesurés en DMA sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli 168h à 130°C. Echantillons prélevés au cœur des plaques.	101
Figure 99 : Comparaisons de courbes maîtresses typiques : PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à 130°C. Matériaux prélevés au cœur des plaques. (a) Modules de conservation. (b) Modules de perte.	104
Figure 100 : Courbes contrainte-déformation de PA66 prélevés au cœur des plaques : PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à 130°C.	105
Figure 101 : Rupture du PA66 après des vieillissements de 168h. Echantillons prélevés au cœur des plaques.	106
Figure 102 : Influence de la masse molaire moyenne du PA66 sur la déformation à la rupture.....	107
Figure 103 : Identification de la position de la boucle d'hystérésis créée par la décharge partielle. Mesure de la déformation au niveau du croisement entre la décharge partielle et la deuxième charge.	107
Figure 104 : Influence de la masse molaire moyenne sur l'aire de la boucle d'hystérésis pour des PA66 sollicités dans un état caoutchoutique.	108
Figure 105 : Influence de la masse molaire moyenne sur l'aire de la boucle d'hystérésis pour des PA66 sollicités dans un état caoutchoutique.	109
Figure 106 : Illustration du gradient de rigidité cœur-peau après vieillissement thermo-hydro-glycolé du PA66. Pour chaque condition de vieillissement, une courbe a été tracée pour le matériau de cœur et une courbe pour le matériau de peau.	109
Figure 107 : Comparaison cœur-peau de l'indice de cristallinité pour chaque condition de vieillissement.....	111
Figure 108 : Comparaison cœur-peau de la taille apparente des cristallites pour chaque condition de vieillissement.....	111
Figure 109 : Comparaison cœur-peau de l'épaisseur des lamelles cristallines pour chaque condition de vieillissement.....	112
Figure 110 : Relation entre contrainte vraie et indice de cristallinité pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.....	113
Figure 111 : Relation entre contrainte vraie et taille apparente des cristallites pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.....	114
Figure 112 : Relation entre contrainte vraie et épaisseur des lamelles cristallines pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.....	114
Figure 113 : Représentation schématique des branches du modèle VENU et des interactions qu'elles prennent en compte. (Schéma selon l'article de Gehring et al. [73]).....	119
Figure 114 : Courbes contrainte-déformation d'un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée avec la version du modèle VENU décrite par Gehring et al. [73].	123
Figure 115 : Algorithme de modélisation d'un essai mécanique.	126

Figure 116 : Courbes contrainte-déformation d'un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée avec la version modifiée du modèle VENU.....	127
Figure 117 : Sensibilité du modèle à $Ns1$, Nc , $Ns20$ et $\alpha220$	128
Figure 118 : Evolution du réseau équivalent au cours d'un essai de traction uniaxiale sur un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque injectée. Vitesse de déformation consigne : $5 \times 10^{-4} s^{-1}$. Température : $80^{\circ}C$. (a) Courbes contrainte-déformation et contribution de chaque branche (branche 1 : nœuds de réticulation et enchevêtrements, branche 2 : liaisons faibles). (b) Mobilité des enchevêtrements. (c) Densité volumique de liaison faibles. (d) Extensibilité chaînes du réseau de la branche 2.....	130
Figure 119 : Part de la branche 1 dans le calcul de la contrainte en fonction de la masse molaire moyenne normalisée du PA66. Mesures pour trois niveaux de déformation : 0,03, 0,1 et 0,2.	131
Figure 120 : Schéma de l'effet de la rupture des chaînes sur le réseau d'enchevêtrements.	131
Figure 121 : Relations entre l'extensibilité initiale des chaînes du réseau de la branche 2 et la microstructure des PA66 modélisés : épaisseur des lamelles cristallines et taille apparente des cristallites.	132
Figure 122 : Mesure de déformation vraie. Etude de sensibilité aux paramètres DIC.	141
Figure 123 : Photo de l'épaisseur d'une éprouvette placée dans les mors de traction, acquise par l'une des caméras du système 2.	142
Figure 124: Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Mesures des champs de déformation. Comparaison des déformations longitudinales mesurées avec les deux systèmes.	144
Figure 125 : Courbe maîtresse d'un PA66 vieilli 168h à $130^{\circ}C$. Echantillon prélevé dans une zone de cœur. Température de référence : $-20^{\circ}C$	145
Figure 126 : (a) : Image capturée par une des caméras du système de stéréo-corrélation d'images. Elle correspond au dernier point de mesure de la courbe contrainte-déformation. (b) : Courbe contrainte déformation du PA66 vieilli 168h à $130^{\circ}C$, sollicité dans un état viscoélastique. Température de l'enceinte thermique : $-45^{\circ}C$. Vitesse de déformation consigne : $5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	146
Figure 127 : Module de conservation des courbes maîtresses de PA66 prélevés au cœur des plaques injectées. PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à $120^{\circ}C$, $130^{\circ}C$, $135^{\circ}C$ et $140^{\circ}C$. $T_{ref} = 70^{\circ}C$ pour le PA66 sec non vieilli et $T_{ref} = -20^{\circ}C$ pour les PA66 vieillis.....	148
Figure 128 : Module de perte des courbes maîtresses de PA66 prélevés au cœur des plaques injectées. PA66 sec non vieilli et PA66 vieillis 168h à $130^{\circ}C$ et $135^{\circ}C$. $T_{ref} = 70^{\circ}C$ pour le PA66 sec non vieilli et $T_{ref} = -20^{\circ}C$ pour les PA66 vieillis.....	148
Figure 129 : Essais de traction uniaxiale sur un PA66 sec non vieilli. Prélèvement dans les zones de cœur et de peau.....	149
Figure 130 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à $120^{\circ}C$. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.	149
Figure 131 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à $130^{\circ}C$. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.	150
Figure 132 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à $140^{\circ}C$. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.	150

Figure 133 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieilliss à 120°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.	151
Figure 134 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieilliss à 130°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.	152
Figure 135 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieilliss à 135°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.	152
Figure 136 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieilliss à 140°C. Prélèvement des éprouvettes dans les zones cœur et de peau des plaques injectées.....	152

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Synthèse des conditions de vieillissement.	25
Tableau 2 : Influence de l'épaisseur des échantillons sur les mesures d'épaisseur de lamelles et d'indice de cristallinité.	31
Tableau 3 : Influence de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition sur la mesure de l'indice de perfection cristalline, de l'indice de cristallinité et de la taille apparente des cristallites.	36
Tableau 4 : Synthèse des grandeurs microstructurales mesurées.....	44
Tableau 5 : Résumé du nombre de mesures DSC et WAXS réalisées pour chaque condition de vieillissement.....	48
Tableau 6 : Comparaison cœur-peau des épaisseurs de lamelles cristallines d'un PA66 sec non vieilli. Toute zone de prélèvement confondue dans la longueur des plaques.	57
Tableau 7 : Indexation de bandes d'absorptions caractéristiques du PA66.	62
Tableau 8 : Evolution du nombre d'onde de la bande d'absorption amide I après un vieillissement thermo-hydro-glycolé.....	63
Tableau 9 : Masses molaires moyennes en poids normalisées et indices de polymolécularité du PA66 sec non vieilli et après vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures SEC réalisées par DOMO Chemicals.	64
Tableau 10 : Conditions de chargement retenues pour tester le principe d'équivalence temps-température en grandes déformations sur un PA66 sec non vieilli.....	86
Tableau 11 : Modules d'élasticité mesurés pour les trois états du PA66 secs.....	87
Tableau 12 : Synthèse des essais réalisés sur PA66 sec non vieilli pour l'étude de l'auto-échauffement.	91
Tableau 13 : Coefficients WLF calculés pour un PA66 sec non vieilli.	95
Tableau 14 : Température de relaxation α du PA66 sec non vieilli. Mesures dans les différentes zones définies au sein d'une plaque injectée.....	98
Tableau 15 : Conditions de chargement utilisées pour l'étude du PA66 sec non vieilli.....	98
Tableau 16 : Modules d'élasticité mesurés sur un PA66 sec non vieilli, dans des états caoutchoutiques et vitreux.	99
Tableau 17 : Matrice des essais de traction uniaxiale réalisés pour évaluer l'influence du vieillissement thermo-hydro-glycolé sur le comportement mécanique du PA66. Géométrie des éprouvettes utilisées et nombre d'essais réalisés par condition de vieillissement et zone de prélèvement.	100
Tableau 18 : Mesures de $T\alpha$ dans les zones de cœur et de peau, avant et après vieillissement thermo-hydro-glycolé.....	102
Tableau 19 : Conditions de chargement utilisées pour solliciter les PA66 vieillis et secs non vieillis dans un état caoutchoutique.....	103
Tableau 20 : Rigidité des PA66 vieillis et secs non vieillis : Modules d'élasticité mesurés lors des essais de traction uniaxiale et modules de conservation mesurés sur les courbes maîtresses.....	110

Tableau 21 : Variables du modèle VENU.....	119
Tableau 22 : Synthèse des paramètres du modèle.	125
Tableau 23 : Identification des paramètres du modèle pour l'essai de référence : PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Chargement : $5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$ à $80^{\circ}C$	129
Tableau 24 : Module d'élasticité du PA66 vieilli 168h à $130^{\circ}C$, sollicité à $-45^{\circ}C$ et $5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$. Module de conservation correspondant à ces conditions de chargement, et mesuré sur la courbe maîtresse.	146
Tableau 25 : Conditions de chargement d'essais mécaniques réalisés sur un PA66 sec non vieilli, et sur quatre PA66 vieillis durant 168h à différentes températures. Les éprouvettes ont été prélevées au cœur des plaques injectées. Les facteurs de glissement ont été mesurés sur les courbes maîtresses correspondant aux conditions de vieillissement et au cœur des plaques.	147

Liste des symboles

M_w	Masse molaire moyenne en poids	g.mol^{-1}
M_{wN}	Masse molaire moyenne en poids normalisée	
L_p	Longue période	(nm)
T_α	Température de la relaxation α	$^{\circ}\text{C}$
χ_c	Taux de cristallinité	
T_f	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$
T_f^0	Température de fusion d'un cristal parfait	$^{\circ}\text{C}$
ΔH_f	Enthalpie de fusion	J.g^{-1}
ΔH_f^0	Enthalpie de fusion d'un cristal parfait	J.g^{-1}
σ_e	Energie de surface	J.m^{-2}
ρ_c	Masse volumique du cristal	kg.m^{-3}
L_c	Epaisseur des lamelles cristallines	$\text{\AA}$
d	Distance inter réticulaire	nm
θ	Angle d'incidence	$^{\circ}$
n	Ordre de diffraction	
λ	Longueur d'onde	nm
IC	Indice de cristallinité	
IC_{HW}	Indice de cristallinité calculé avec la formule d'Hermans et Weidinger	
p_{HW} et q_{HW}	Coefficients de Hermans et Weidinger	
A_c	Aire des pics cristallins	
A_a	Aire des pics amorphes	
TAC	Taille apparente des cristallites	$\text{\AA}$
hkl	Indices de Miller	

$FWHM$	Largeur à mi-hauteur	°
ε	Déformation vraie	
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation vraie	s^{-1}
ε_c	Vitesse de déformation vraie consigne	s^{-1}
ε_0	Déformation vraie statique (DMA)	s^{-1}
σ	Contrainte vraie	MPa
σ_0	Contrainte vraie statique (DMA)	MPa
ω	Pulsation	Hz
δ	Déphasage	°
E^*	Module complexe	MPa
E'	Module de conservation	MPa
E''	Module de perte	MPa
$\tan(\delta)$	Facteur d'amortissement	
f	Fréquence	Hz
f_{eq}	Fréquence équivalente à une température de référence	Hz
T	Température	°C
T_{ref}	Température de référence	°C
a_T	Facteur de glissement pour la température T	
C_1 et C_2	Coefficients de la loi WLF	
S	Section de l'éprouvette	mm^2
L	Longueur de la zone utile de l'éprouvette	mm
l	Largeur de l'éprouvette	mm
e	Epaisseur de l'éprouvette	mm
L_0	Longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette	mm

l_0	Largeur initiale de l'éprouvette	mm
e_0	Epaisseur initiale de l'éprouvette	mm
S	Section des éprouvettes	mm ²
S_0	Section initiale des éprouvettes	mm ²
x	Axe de la largeur de l'éprouvette	
y	Axe de traction	
z	Axe de l'épaisseur de l'éprouvette	
ε_{xx}	Déformation vraie dans la largeur des éprouvettes	
ε_{yy}	Déformation vraie dans l'axe de traction	
ε_{zz}	Déformation vraie dans l'épaisseur des éprouvettes	
V	Volume	mm ³
V_0	Volume initial	mm ³
ΔV	Variation de volume	mm ³
$\frac{\Delta V}{V_0}$	Variation relative de volume	
ε_N	Déformation ingénieure	
P_X	Plans normaux à la direction d'écoulement du polymère dans le moule	
P_Y	Plans normaux à la direction de la largeur des plaques	
P_Z	Plans normaux à la direction de l'épaisseur des plaques	
$\mathbf{F}$	Gradient des déformations	
$\bar{\mathbf{F}}$	Déviatorique du gradient des déformations	
$\bar{\mathbf{F}}^e$	Partie élastique du déviatorique du gradient des déformations	
$\bar{\mathbf{F}}^v$	Partie anélastique du déviatorique du gradient des déformations	
$\bar{\mathbf{C}}^e$	Tenseur de Cauchy-Green	
$\bar{I}_{1k}^e, \bar{I}_{2k}^e, \bar{I}_{3k}^e$	Invariants du tenseur de Cauchy-Green	

$\bar{\psi}$	Energie libre de Helmholtz	J
k	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
θ	Température absolue	K
N_c	Densité volumique apparente de nœuds de réticulation	MPa
N_s	Densité volumique apparente d'enchevêtrements ou de liaisons faible	MPa
α	Paramètre d'extensibilité des chaînes macromoléculaires	
η	Mobilité des interactions entre chaînes	
σ	Tenseur des contraintes de Cauchy	
τ_{dev}	Partie déviatorique du tenseur des contraintes de Kirchhoff	
τ_{vol}	Partie volumétrique du tenseur des contraintes de Kirchhoff	
I	Matrice identité	
$\bar{D}^e$	Tenseur des vitesses de déformation anélastique	
$\bar{M}$	Tenseur des contraintes de Mandel	
σ_{VM}	Contrainte de von Mises	MPa
$Z_c, Z_d, K_1, p_1, p_2, p$	Paramètres du modèle, définissant l'évolution de la mobilité des enchevêtrements	
K_2, ξ_c, ξ_d	Paramètres du modèle, définissant la densité limite de liaisons faibles	
ν_c, ν_d	Paramètres du modèle, définissant l'évolution de la densité volumique apparente des liaisons faibles	

Liste des acronymes

PA66	Polyamide 6,6
SEC	Chromatographie par exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles (Wide-Angle X-Ray Scattering)
TAC	Taille apparente des cristallites
FWHM	Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
DMA	Analyse mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis)
DIC	Corrélation d'images numériques (Digital Image Correlation)
MEB	Microscopie électronique à balayage

Introduction

L'industrie automobile est aujourd'hui soumise à des normes de plus en plus strictes en matière d'émission de gaz à effet de serre. L'allègement des véhicules est donc devenu une préoccupation majeure des constructeurs automobiles. C'est en effet l'une des principales pistes envisagées pour réduire leur consommation énergétique.

Dans ce contexte, des pièces en polymère thermoplastique renforcé de fibres courtes peuvent être privilégiées pour remplacer leur équivalent en aluminium. C'est en particulier le cas dans les circuits de refroidissement, où le matériau de référence est le polyamide 6,6 (PA66). En effet, il allie notamment un coût raisonnable et de bonnes propriétés mécaniques. Dans les circuits de refroidissement, le matériau est soumis à des pressions et températures élevées. Il est également en contact avec du liquide antigel, qui est un mélange essentiellement composé d'eau et d'éthylène glycol. L'action conjointe de l'eau, de l'éthylène glycol et des températures du circuit de refroidissement peut avoir un impact sur le matériau. On parle alors de vieillissement thermo-hydro-glycolé. Ses effets sur le polyamide 6,6 ne sont pas bien connus, d'où l'intérêt de ce travail de thèse.

L'étude présentée ici s'inscrit dans le cadre du projet THERMOFIP, coordonné par l'entreprise DOMO Chemicals, et motivé par le contexte industriel présenté ci-dessus. Le but de l'étude est d'identifier et de quantifier les effets d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé sur un polyamide 6,6 moulé par injection. Le travail ne concerne pas le polymère renforcé, mais il se concentre sur la matrice vierge, en PA66.

D'un point de vue industriel, les matériaux sont essentiellement qualifiés par leurs propriétés mécaniques macroscopiques. Cependant, celles-ci sont dictées par la microstructure des matériaux en question. Ainsi, afin de bien comprendre les phénomènes en jeu lors d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé, une réflexion au niveau de l'échelle microstructurale a été introduite dans cette étude. L'étude a donc deux objectifs :

- Evaluer l'impact du vieillissement thermo-hydro-glycolé sur la microstructure du PA66.

- Evaluer l'impact des évolutions microstructurales liées au vieillissement thermo-hydro-glycolé sur les propriétés mécaniques du PA66 (relations microstructures-propriétés).

Les travaux mis en œuvre pour mener à bien ces objectifs sont synthétisés dans ce document. Il s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente l'état de l'art concernant le vieillissement thermo-hydro-glycolé du polyamide 6,6. L'influence de la mise en forme sur la microstructure des polymères semi-cristallins y est également présentée.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des méthodes et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour caractériser la microstructure et le comportement mécanique des polyamides 6,6 vieilliss et non vieilliss. Ce chapitre décrit également le matériau d'étude : il se présente sous forme de plaques en PA66, moulées par injection, fournies par l'entreprise DOMO Chemicals. Les différentes conditions de vieillissement considérées pour cette étude sont aussi présentées.

Le troisième chapitre synthétise les évolutions microstructurales du polyamide 6,6 provoquées par le vieillissement thermo-hydro-glycolé. L'essentiel des caractérisations concerne la phase cristalline du polymère. L'évolution de la microstructure du polymère est aussi étudiée en fonction de la zone de prélèvement au sein d'une plaque injectée. Un gradient de microstructure cœur-peau est mis en évidence.

L'étude du comportement mécanique du polyamide 6,6 fait l'objet du quatrième chapitre. Le comportement mécanique est évalué à l'aide d'essais de traction uniaxiale, dont les conditions de chargement sont choisies grâce à une approche basée sur le principe d'équivalence temps-température. L'évolution du comportement mécanique est étudiée en lien avec les évolutions microstructurales du polymère, mesurées à la suite des vieillissements thermo-hydro-glycolés. Une attention particulière est portée à la zone de prélèvement des éprouvettes de traction, dans l'épaisseur des plaques injectées.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre concerne la modélisation du comportement mécanique du polyamide 6,6. Il décrit les hypothèses, ainsi que les résultats de modélisation.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.	Description du PA66	4
2.	Influence de la mise en en forme	6
3.	Vieillissement thermo-hydro-glycolé : évolutions microstructurales	8
3.1.	Interactions physiques polymère-plastifiant.....	8
3.2.	Interactions chimiques polymère-plastifiant	14
3.3.	Evolution du cristal	17
4.	Relations microstructure-propriétés.....	18
4.1.	Influence de la masse molaire moyenne.....	18
4.2.	Influence du cristal	19
5.	Synthèse de l'état de l'art	21

1. Description du PA66

Les polyamides, aussi connus sous le nom commercial « nylon », sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins. Ils font partie des polymères les plus utilisés dans l'industrie. Du fait de leur coût raisonnable et de leurs bonnes propriétés macroscopiques, ils sont présents dans de nombreux secteurs industriels tels que le textile ou encore l'automobile. On distingue les polyamides aliphatiques, aromatiques et semi-aromatiques. Le nom des polyamides aliphatiques contient un ou deux nombres faisant référence à leur motif de répétition.

Le polyamide 6,6 (PA66) est un polyamide aliphatique. Il a été synthétisé pour la première fois en 1936 par le chimiste Dr. Wallace Carothers au sein de la société DuPont de Nemours. Il est obtenu par la polycondensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique (Figure 1).

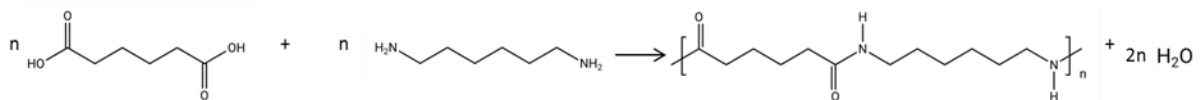


Figure 1 : Polycondensation du PA66.

Les fonctions amide présentes dans le PA66 permettent de former des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère. Ces interactions sont favorables à la formation d'une phase cristalline. (Figure 2).

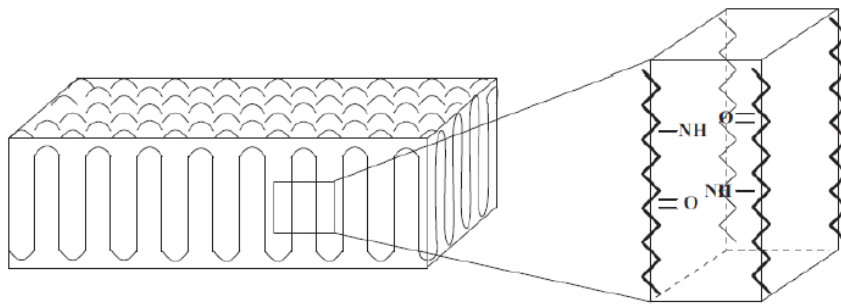


Figure 2 : Représentation d'un cristal formé par le repliement des chaînes, ainsi que d'une maille cristalline [1].

Les cristaux croissent à partir de germes et forment des lamelles cristallines. Généralement, les lamelles et la phase amorphe s'organisent simultanément sous la forme d'entités tridimensionnelles plus importantes appelées sphérolites. (Figure 3).

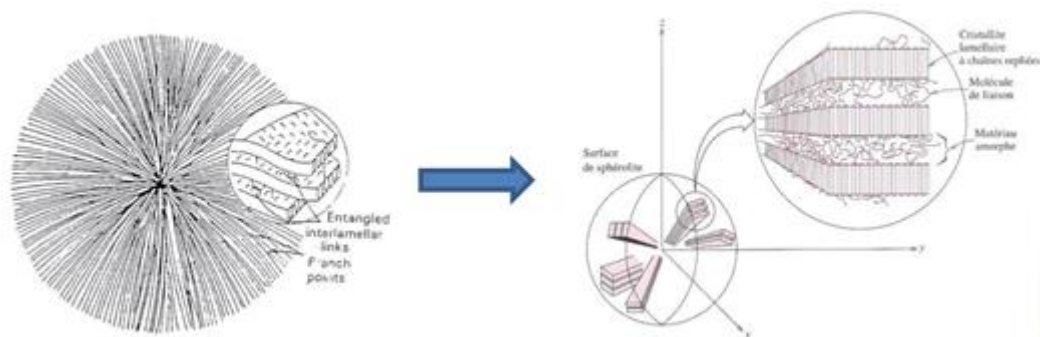


Figure 3 : Représentation d'un sphérolite formé par la croissance des cristallites [2].

Localement, le polymère peut être vu comme un empilement de lamelles cristallines séparées par une phase amorphe (Figure 4). Cet empilement constitue également une structure périodique dont

la période appelée longue période (L_p) comprend l'épaisseur d'une lamelle cristalline et l'épaisseur de la phase amorphe comprise entre deux lamelles.

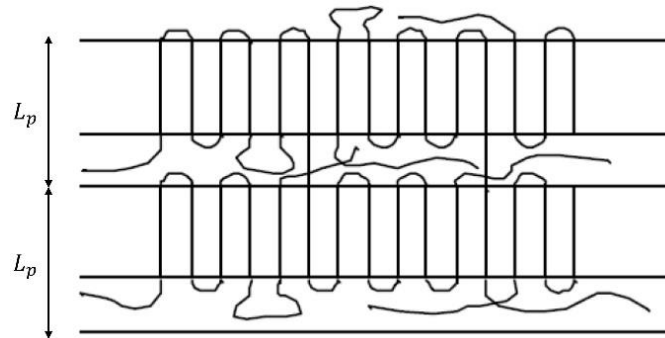


Figure 4 : Schéma de l'empilement phase amorphe – phase cristalline [3].

La phase cristalline du PA66 peut être organisée selon trois systèmes cristallins :

- Un système triclinique α . Ce système peut lui-même exister sous deux formes : une forme α_1 et une forme α_2 . Le système α_1 est plus compact que le système α_2 [4].
- Un système monoclinique β [5].
- Un système pseudo-héxagonal γ .

Les systèmes β et γ sont peu stables, et la phase cristalline du PA66 est généralement essentiellement composée d'un système α .

Dans la phase amorphe, les chaînes sont enchevêtrées les unes aux autres et n'ont pas d'organisation périodique à grande distance. Cette phase est notamment caractérisée par des températures de relaxation mécanique au-delà desquelles assez d'énergie a été fournie pour activer la vibration, ou le mouvement de différentes parties des chaînes (Figure 5). Trois types de relaxations ont été identifiés dans le PA66 :

- La relaxation α (ou relaxation principale), associée à la transition vitreuse. Elle correspond au mouvement de portions de chaîne relativement importantes, c'est-à-dire longues de plus d'une dizaine de motifs de répétition. Au-dessus de la température de relaxation α (T_α), le polymère est dans un état caoutchoutique, et en-dessous, il est dans un état vitreux.
- La relaxation β qui correspond à la mise en rotation des fonctions amide du PA66.
- La relaxation γ qui correspond à la vibration de courts segments de polyméthylène.

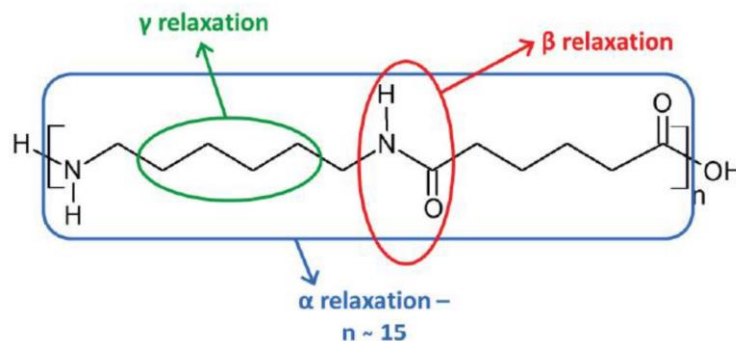


Figure 5 : Illustration schématique des portions de chaîne de PA66 mises en mouvement lors des différentes relaxations [1].

L'expression de ces relaxations dépend à la fois de la température et de la vitesse de sollicitation. C'est notamment le cas de la relaxation principale. Une augmentation de la température de sollicitation génère une augmentation de la mobilité des chaînes et conduit le polymère vers un état caoutchoutique. Au contraire, lors de l'application d'une déformation, si la vitesse de sollicitation augmente, les chaînes n'ont pas le temps de relaxer, et le polymère est conduit vers un état vitreux. C'est le principe bien connu de l'équivalence temps-température.

2. Influence de la mise en en forme

Les propriétés microstructurales et mécaniques des polymères sont largement dépendantes des procédés de mise en forme. Dans cette étude sur le vieillissement thermo-hydro-glycolé du PA66, le polymère a été moulé par injection. C'est donc l'influence de ce procédé qui sera abordée dans cette section.

Le moulage par injection est un procédé couramment utilisé pour la mise en œuvre des matériaux polymères. En effet, il permet de produire à grande échelle des pièces de géométrie complexe. Or, lors du procédé d'injection, la matière est soumise à différents gradients thermomécaniques. Autrement dit, suivant sa position dans le moule, le polymère est soumis à différentes températures, vitesses de refroidissement, ou niveaux de déformation. De plus, il est bien connu que les propriétés d'un polymère semi-cristallin dépendent grandement des conditions thermomécaniques à l'œuvre lors de sa cristallisation.

La vitesse de refroidissement, par exemple, a une influence sur la quantité de cristal formé, ainsi que sur sa morphologie. De manière générale, une diminution de la vitesse de refroidissement conduit à une augmentation du taux de cristallinité [6–8]. Pour les vitesses les plus basses, Freire et al. [6] observent cependant une diminution du taux de cristallinité lorsque la vitesse de refroidissement diminue (Figure 6), et ce pour différents grades de PA66. Ils interprètent cette évolution inverse de ce qui est observé habituellement en suggérant que pour les vitesses de refroidissement les plus faibles, le polymère est maintenu plus longtemps à des températures élevées et pourrait ainsi subir des dégradations responsables de la diminution du taux de cristallinité. Toutefois les vitesses les plus faibles ne sont pas celles observées en injection.

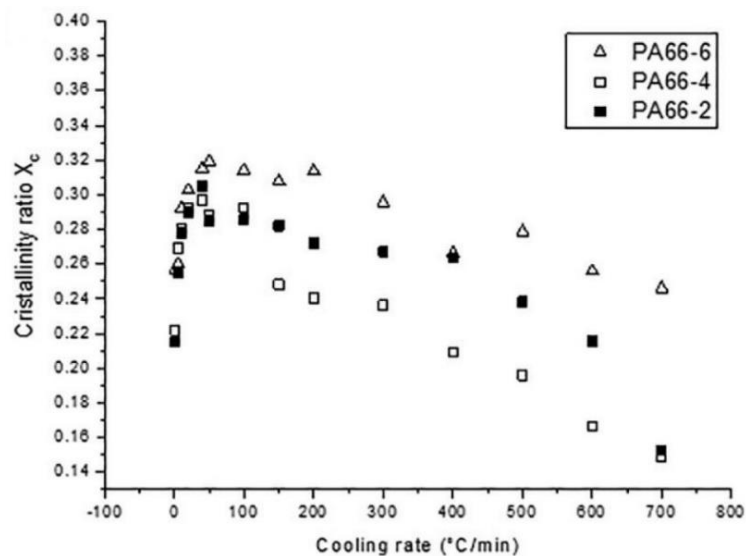


Figure 6 : Evolution du taux de cristallinité de trois grades de PA66 en fonction de la vitesse de refroidissement. Etude sur des films de PA66. Vitesses de refroidissement entre 1°C/min et 700°C/min à partir de 300°C [6].

Les conditions de mise en œuvre ont également un impact sur la structure du cristal qui est formé. Des études sur la cristallisation du PA6 ont par exemple mis en évidence qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement se traduit par une plus grande quantité de phase γ [7,9,10]. Ainsi, dans le cas du moulage par injection de PA6, Russel et al. [7] n'observent pas les mêmes phases cristallines suivant la température du moule. Pour une température de 25°C, ils observent un mélange de phase α et de phase γ à la surface des pièces, c'est-à-dire au niveau du contact avec le moule. Cependant, lorsque la température du moule est de 85°C, la phase γ n'est plus présente.

Si l'on se place maintenant à l'échelle des sphérolites, dans le cadre de l'étude de films de PA66, Freire et al. [6] montrent que pour certains grades de PA66, des vitesses de refroidissement élevées favorisent la transcristallinité.

Enfin, dans le cas de cristallisation isotherme, la température de cristallisation a également un impact sur la formation du cristal [11]. Ainsi, lorsqu'elle augmente, on peut noter une diminution de la vitesse de nucléation des sphérolites (Figure 7).

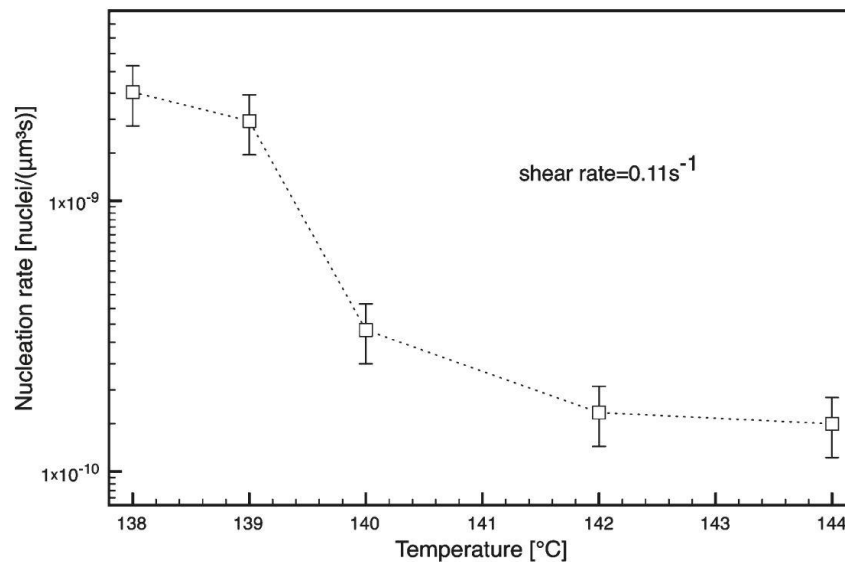


Figure 7 : Cristallisation isotherme d'un polypropylène. Evolution de la vitesse de nucléation en fonction de la température de de cristallisation [11].

De même, les conditions mécaniques de la mise en œuvre ont un impact sur la cristallisation des polymères. C'est notamment le cas du taux de cisaillement [11,12]. Ainsi, une augmentation du taux de cisaillement conduirait à une augmentation de la vitesse de nucléation ainsi qu'à une augmentation de la vitesse de croissance des sphérolites (Figure 8). Le polymère serait alors composé de plus petits sphérolites. Pantini et al. [11] notent d'ailleurs que la vitesse de croissance des sphérolites est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de nucléation. Ainsi, d'après ces auteurs, quel que soit le mécanisme qui piloterait la vitesse de nucléation, modifier cette dernière aurait également une influence sur la vitesse de croissance des sphérolites.

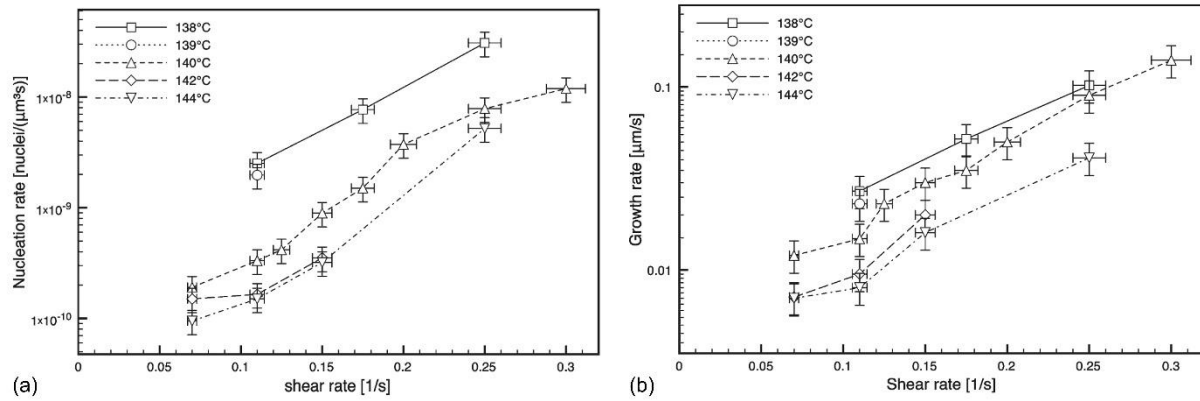


Figure 8 : Cristallisations isothermes d'un polypropylène. Evolution de la vitesse de nucléation (a) et de la vitesse de croissance des sphérolites en fonction du taux de cisaillement [11].

Finalement, puisque le procédé de moulage par injection ne génère pas des conditions thermomécaniques uniformes, on peut s'attendre à ce que cela se traduise par des différences microstructurales au sein d'une même pièce injectée. Ainsi, certains auteurs mettent en évidence un gradient de microstructure entre le cœur et la surface d'une pièce injectée en termes de taux de cristallinité, systèmes cristallins et longues périodes [7,13,14]. Dans le cas particulier du PA66, il est également possible de définir un indice de perfection cristalline. Cet indice correspond à la proportion de phase α_1 par rapport à la phase α_2 . En l'occurrence, la phase α_1 semble être favorisée par des vitesses de refroidissement plus lentes car elle est plus abondante au cœur des pièces injectées plutôt qu'à leur surface [13,14].

De plus, dans le cadre d'une étude sur des plaques en PA66 moulées par injection, Billon et al. [13] observent également un léger gradient de microstructure le long de la direction d'écoulement du polymère dans le moule. Au fond du moule, ils observent une épaisseur de peau plus importante, ainsi que de plus gros sphérolites.

3. Vieillissement thermo-hydro-glycolé : évolutions microstructurales

Tout comme la mise en œuvre, les post-traitements ont une influence sur la microstructure des polymères semi-cristallins. C'est notamment le cas d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé, au cours duquel le polyamide est soumis à des températures élevées (entre 100°C et 150°C) ainsi qu'à la présence d'eau et d'éthylène glycol. Dans la littérature, peu d'études portent directement sur le vieillissement thermo-hydro-glycolé des polyamides. Cependant, plusieurs se penchent tout de même sur les effets de différents traitements thermiques ou sur les interactions entre le polymère et différentes molécules telles que l'eau.

3.1. Interactions physiques polymère-plastifiant

3.1.1. Echelle microstructurale

Lors d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé, le PA66 est en contact avec des molécules d'eau et d'éthylène glycol. Les interactions entre le polyamide ou autres polymères et différentes molécules relativement petites, polaires ou présentant des moments dipolaires, ont largement été étudiées dans la littérature. En l'occurrence, les groupes amides des polyamides rendent ces polymères particulièrement aptes à absorber différents plastifiants tels que l'eau et l'éthylène glycol. Ces molécules peuvent migrer de l'environnement extérieur au sein des phases amorphes interlamellaires. La sorption de plastifiant se traduit alors par une augmentation de l'épaisseur des phases amorphes interlamellaires, ainsi que par une augmentation de la longue période [15,16].

D'un point de vue microscopique, Puffr et Sebenda [17] définissent un modèle pour le mécanisme de diffusion de l'eau dans le PA6. Ce phénomène comporterait plusieurs étapes (Figure 9) :

1. Les premières molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les groupements carbonyle. Ces molécules d'eau sont dites fortement liées.
2. D'autres molécules forment des liaisons hydrogène avec des groupements N-H. Elles sont faiblement liées.
3. Finalement, lorsque les groupements amide libres sont saturés, les nouvelles molécules d'eau se lient à celles absorbées durant les deux précédentes étapes. On parle alors de la formation de clusters ou agrégats.

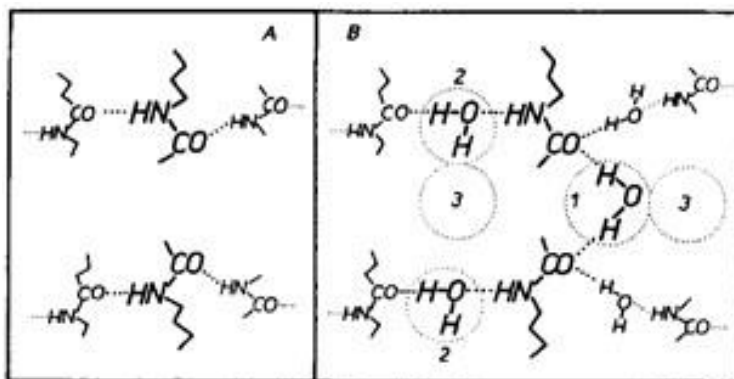


Figure 9 : Modèle du mécanisme de diffusion de l'eau dans le polyamide. A : polyamide sec. B : polyamide saturé. 1 : eau fortement liée, 2 : eau faiblement liée, 3 : sites disponibles pour la formation de clusters [17].

Différents auteurs confirment la présence d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes amide par l'observation de l'évolution des spectres infrarouges du polyamide avant et après sorption d'eau (Figure 10). La présence d'eau se traduit par une augmentation de l'épaule entre 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} . De plus, après absorption d'eau, on peut observer un décalage du maximum de la bande d'absorption amide I vers de plus basses fréquences. Ce décalage est souvent associé à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements carbonyle [18,19]. Ainsi, Lim et al. observent une diminution du nombre d'onde d'environ 6 cm^{-1} pour la position de maximum de la bande d'absorption amide I. Ces mêmes auteurs observent également une augmentation d'environ 5 cm^{-1} pour la position du maximum de la bande d'absorption du groupe N-H. Ils s'appuient sur le modèle de Puffr et Sebenda pour interpréter ces deux décalages. Après sorption d'eau, les groupes carbonyle seraient plus fortement liés, et les groupes N-H seraient plus faiblement liés. Ainsi, Hernandez et al. mesurent aussi une augmentation du nombre d'onde au niveau du maximum de la bande d'absorption amide II [20], qui est également associée à la vibration des liaisons N-H. Cependant, Iwamoto et al. observent au contraire une diminution du nombre d'onde de la bande d'absorption du groupe N-H [19]. Finalement, l'interprétation du décalage des bandes d'absorption avec la force des liaisons créées semble subtile. Toutefois, il est clair qu'en formant des liaisons hydrogène, les molécules d'eau absorbées modifient les modes de vibration des groupes amide.

Enfin, l'absorption d'éthylène glycol se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de cette molécule dans le spectrogramme du PA66 [21–23]. Les maximums des bandes d'absorption de l'éthylène glycol se situent aux alentours de 884 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} et 1083 cm^{-1} .

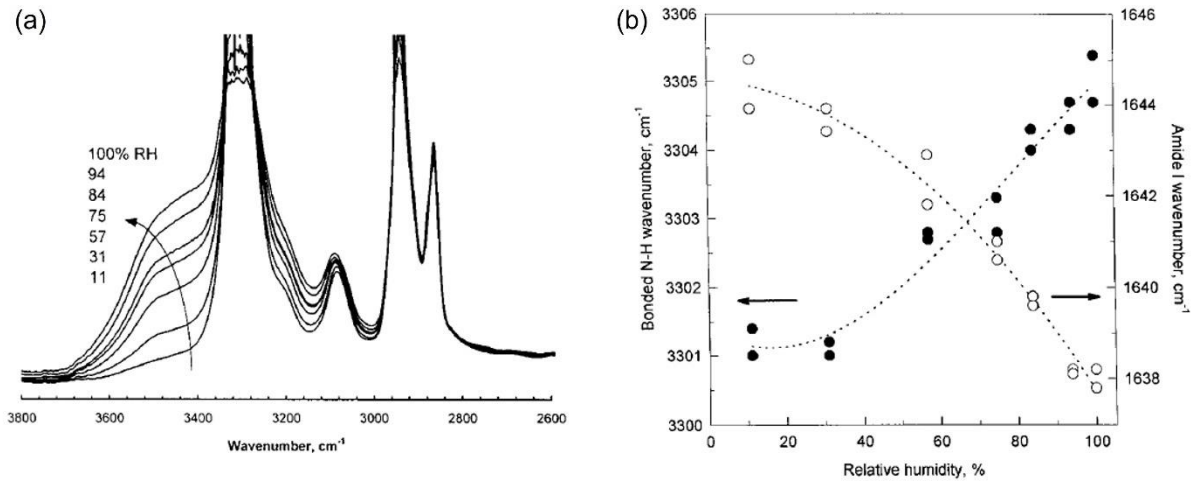


Figure 10 : Evolution des spectres infrarouges du PA66 après sorption d'eau à différents niveaux d'équilibres. (a) : de l'épaule entre 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} . (b) Evolution du nombre d'onde du maximum des bandes d'absorption amide I et N-H [18].

3.1.2. Cinétique de sorption

Lorsqu'un polyamide est immergé ou stocké sous atmosphère humide, les molécules d'eau diffusent en son sein jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Pour une microstructure donnée, la concentration à l'équilibre dépend de l'activité de l'eau dans le milieu extérieur (Figure 11). En outre, la vitesse de diffusion de l'eau dépend de la température, et l'état d'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la celle-ci est élevée. De la même manière, la vitesse de diffusion de l'éthylène glycol dépend de la température.

Humeau et al. [24] ont mesuré la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA6 en fonction de son activité dans le milieu extérieur. Pour les activités faibles (jusqu'à 0,7) la concentration d'eau à l'équilibre est proportionnelle à son activité dans le milieu extérieur. A partir de 0,7, la pente augmente lorsque l'on représente la concentration à l'équilibre en fonction de l'activité (Figure 11). Cette augmentation de la pente est interprétée comme la formation de clusters au sein du polymère [23–26].

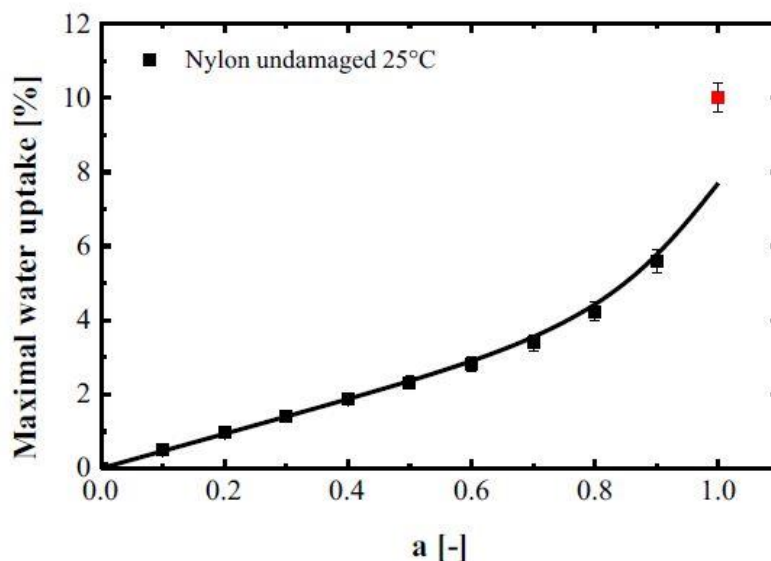


Figure 11 : Concentration d'eau à l'équilibre dans un PA6 sous atmosphère humide. Point rouge : PA6 immergé. [24]

La formation de clusters d'eau au sein du polymère a d'ailleurs été étudiée de façon approfondie. En 1956, Zimm et al. [27] définissent une fonction d'agrégats qui représente la tendance des molécules d'un fluide à former des agrégats lorsqu'elles sont en solution dans un polymère. Cette fonction est reprise par Lim et al. [18] pour calculer le nombre moyen de molécules d'eau au voisinage des molécules d'eau liées au PA66. Ils étudient la diffusion de l'eau dans le PA66 entre 25°C et 45°C, pour des activités allant de 0,2 à un peu plus de 0,9. Ces auteurs notent que le nombre moyen de molécules dans les agrégats augmente avec l'activité de l'eau. Dans leurs conditions d'étude, cette valeur atteint un maximum de deux molécules en moyenne par agrégat.

D'un point de vue cinétique, la diffusion de plastifiants dans les polyamides est souvent modélisée à l'aide d'une loi de Fick (Figure 12), avec un coefficient de diffusion dépendant de la température selon une loi d'Arrhénius [23,25,26,28]. D'autres auteurs proposent cependant des modèles de diffusion plus proches des mesures expérimentales qu'une simple loi de Fick, en considérant notamment que le coefficient de diffusion varie au cours l'absorption d'eau [29].

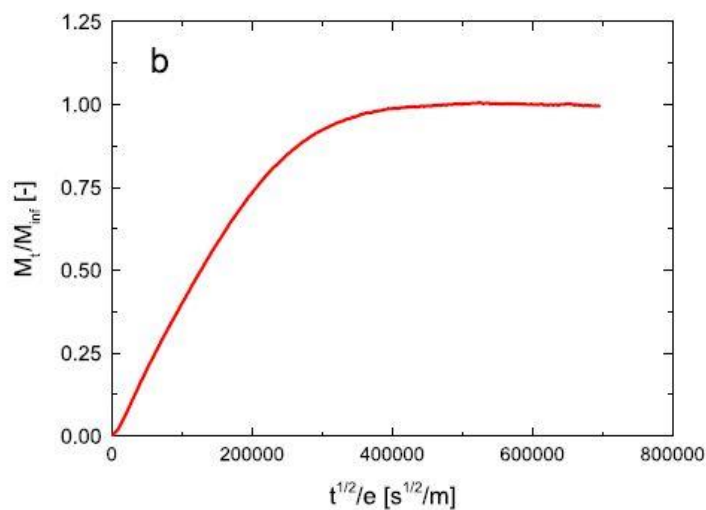


Figure 12 : Diffusion d'eau dans le PA66 correspondant à une loi de Fick. Masse d'eau absorbée (normalisée) en fonction de la racine carrée du temps de diffusion divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Température : 60°C. Humidité relative : 60%. [26]

3.1.3. Plastification

La présence de molécules telles que l'eau et l'éthylène glycol dans le PA66 a pour conséquence la plastification du polymère. C'est un phénomène bien connu qui se caractérise par une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. La plastification se traduit ainsi par la diminution de la température de transition vitreuse et des différentes températures de relaxation [23,24,26,28,30]. Cette diminution est illustrée par la Figure 13 où les différentes relaxations du PA66 sont identifiées par les pics de $\tan(\delta)$ mesurés par DMA. Après saturation en antigel, les différentes relaxations sont décalées vers des températures plus basses, en particulier la relaxation principale.

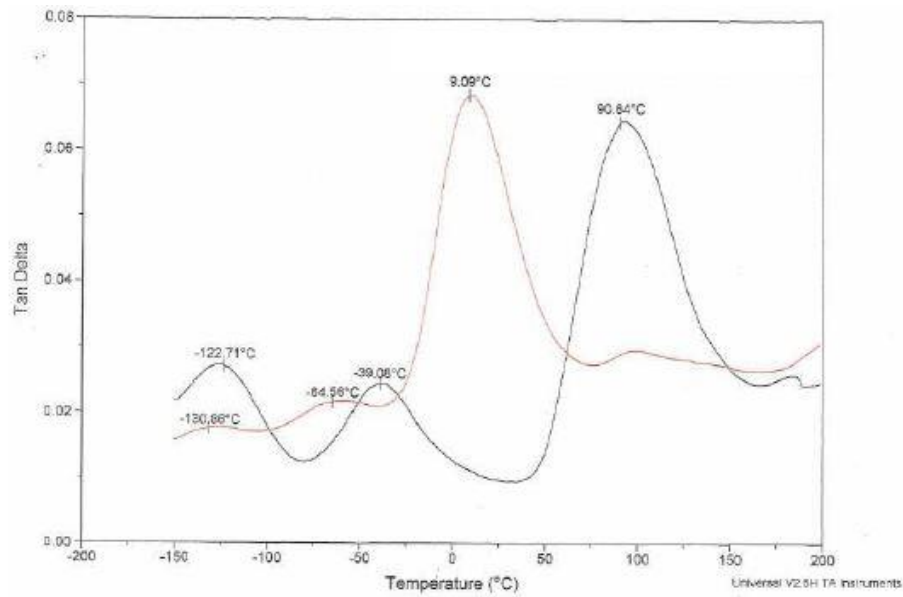


Figure 13 : Identification par mesures DMA des relaxations α , β et γ d'un PA66 renforcé de fibre de verre. Courbe noire : polymère sec. Courbe rouge : polymère saturé en eau. [23]

La diminution des températures de relaxation est d'autant plus importante que la concentration en plastifiant dans le polymère est élevée [24,26,30]. Plusieurs raisons sont invoquées pour tenter d'expliquer le phénomène de plastification. Une première explication consiste à considérer que les molécules viendraient rompre les liaisons faibles (hydrogène et van der Waals) entre chaînes macromoléculaires. Les chaînes seraient alors rendues plus mobiles car retenues par moins de liaisons. Néanmoins l'explication la plus courante considère que la diffusion des molécules de plastifiant se traduit par une augmentation des volumes libres au sein du polymère [31,32]. Cette augmentation des volumes libres conférerait plus de possibilité de mouvement aux chaînes macromoléculaires. Finalement, ces deux explications sont assez proches dans la description des phénomènes en jeu. Il existe d'ailleurs différents modèles reliant la diminution de la température de transition vitreuse et la concentration en plastifiant dans le polymère [24,26,30] (Figure 14). Ces modèles se basent surtout sur la théorie des volumes libres.

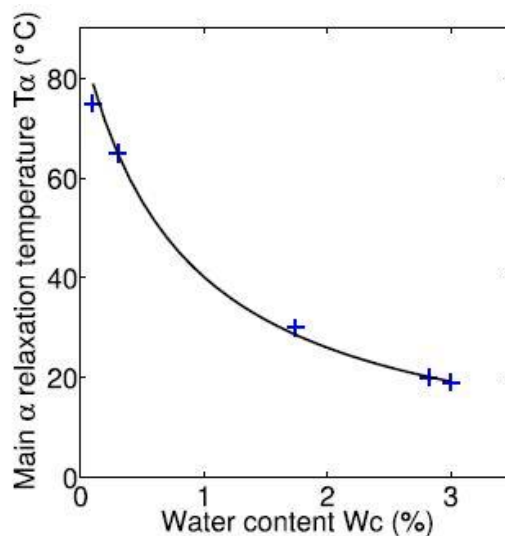


Figure 14 : Evolution de la température de relaxation principale du PA66 en fonction de sa concentration en eau. Données expérimentales et valeurs calculées avec le modèle de Fox (trait continu). [30]

L'effet de l'eau sur l'évolution de T_α a été particulièrement bien étudié par Fabre et al. [30] qui développent le concept d'équivalence temps-température-humidité. Ils tracent les courbes maîtresses de PA66 avec différentes concentrations en eau, à une même température de référence. De la même manière que pour l'équivalence temps-température « classique », une concentration d'eau de référence peut être définie. Il est alors possible de superposer les différentes courbes maîtresses en les décalant à l'aide d'un facteur de glissement. Fabre et al. notent par ailleurs que l'évolution de ces facteurs de glissement avec la concentration en eau peut être décrite à l'aide d'une loi type WLF (Figure 15).

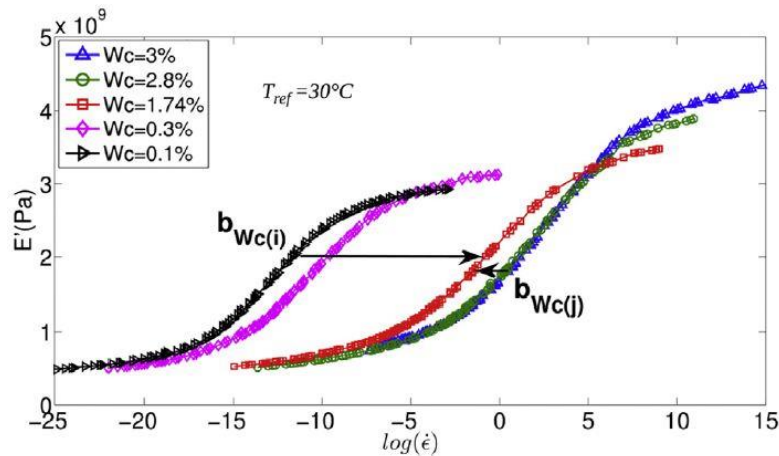


Figure 15 : Equivalence temps-température-humidité. Utilisation de facteurs de glissement pour décaler des courbes maîtresses avec différentes concentrations en eau vers une courbe maîtresse avec une concentration de référence. [30]

Les plastifiants considérés lors d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé sont l'eau et l'éthylène glycol. Leurs effets séparés et conjoints ont été étudiés par Ledieu [23]. L'auteur mesure une diminution de T_α d'environ 84°C lorsqu'un PA66 renforcé est saturé d'eau et d'environ 97°C lorsqu'il est saturé d'éthylène glycol. Il mesure également une diminution d'environ 92°C lorsque ce même PA66 renforcé est saturé après immersion dans un bain d'antigel composé d'un mélange eau éthylène glycol aux proportions massiques 50% - 50%. Les bains d'eau, d'éthylène glycol et d'antigel ont été maintenus à la même température de 108°C. A l'aide d'une analyse de Karl-Fisher, Ledieu remonte à la concentration massique d'eau et donc d'éthylène glycol dans le PA66 saturé en antigel. A l'équilibre, la concentration massique d'antigel dans le PA66 est de 10,8%, et celle de l'eau est de 5,0%. L'auteur constate ainsi que la diminution de T_α suit une loi des mélanges.

La plastification a également des conséquences sur le comportement mécanique du polymère en grandes déformations. Dans des conditions de température et de vitesse de sollicitation identiques, un polymère plastifié adopte un comportement mécanique plus ductile. Cet effet s'explique très facilement par le fait que la température de relaxation principale a été diminuée. Le polymère n'est donc plus sollicité avec le même écart à T_α . Cette augmentation de la ductilité est particulièrement flagrante dans le cas d'un PA66 saturé en éthylène glycol. En effet, lorsqu'il est sollicité à température ambiante, un PA66 sec non saturé sera en-dessous de T_α , soit dans un état vitreux, tandis qu'un PA66 saturé en éthylène glycol sera au-dessus de T_α , soit dans un état caoutchoutique. Cette augmentation de la ductilité est illustrée par la Figure 16. La saturation en éthylène glycol a provoqué une augmentation de la déformation à la rupture et une diminution de la contrainte à la rupture, tant pour le polymère seul que pour le polymère renforcé.

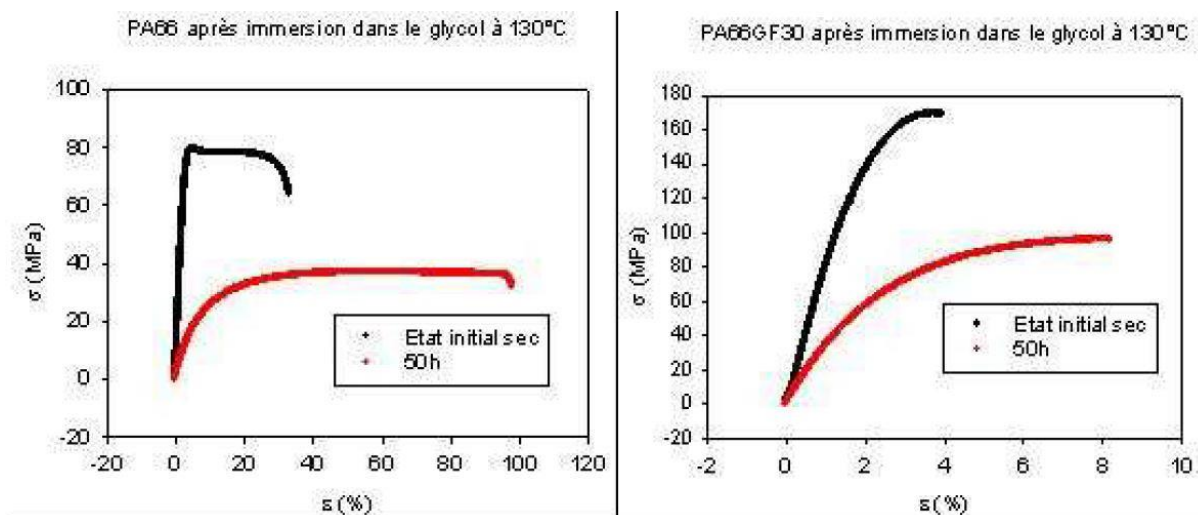


Figure 16 : Comportement en grandes déformations du PA66 et PA66 renforcé de fibres de verre mesuré par traction uniaxiale. Courbe noire : polymère sec, sans plastifiant. Courbe rouge : polymère saturé en éthylène glycol [23].

Enfin, l'absorption de molécules de plastifiant peut également conduire à l'antiplastification du polymère. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la rigidité pour des températures inférieures à T_{α} . Lors d'essais DMA, le plateau vitreux est décalé vers de plus basses températures et vers un plus haut module de conservation [28,31,33] (Figure 17). L'antiplastification est généralement expliquée par la variation des volumes libres, des volumes spécifiques, ainsi que par des problématiques de gêne stérique [31,34].

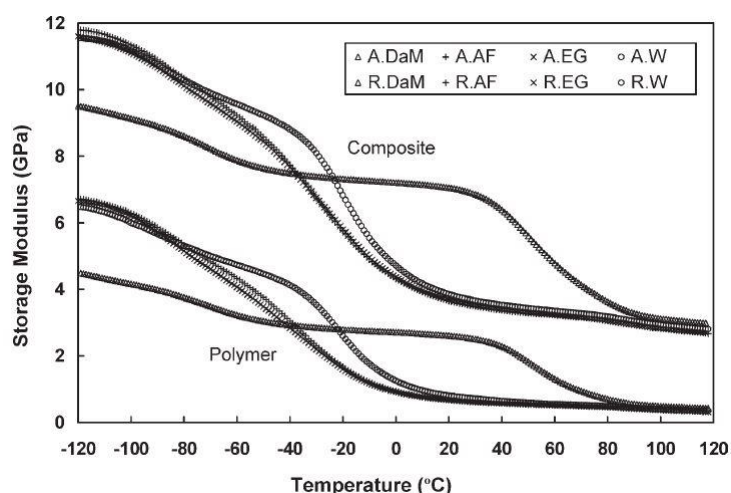


Figure 17 : Mesures du module de conservation par DMA de PA66 et PA66 renforcés de fibres de verre courtes. Mesures sur matériaux secs, saturés en eau, saturés en éthylène glycol et saturés en antigel. Observation de l'antiplastification au niveau des plateaux vitreux. [28]

3.2. Interactions chimiques polymère-plastifiant

3.2.1. La réaction d'hydrolyse

En plus des interactions physiques décrites ci-dessus, les molécules de plastifiant peuvent également avoir des interactions chimiques avec le polymère. En l'occurrence, dans le cas d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé, la présence de molécules d'eau peut conduire à l'hydrolyse du polyamide. L'hydrolyse correspond à la réaction inverse de la polycondensation : une molécule d'eau réagit avec un amide pour former une amine et un acide carboxylique. Ainsi, en diffusant au sein des phases amorphes du polyamide, l'eau se retrouve en excès, ce qui conduit au décalage de l'équilibre réactionnel polycondensation-hydrolyse, en faveur de la réaction d'hydrolyse. Lorsqu'elle a lieu, la

réaction d'hydrolyse provoque la rupture statistique des chaînes, et la création de deux groupes terminaux par fonction amide hydrolysée : un acide et une amine. La rupture des chaînes macromoléculaires se traduit par la diminution des masses molaires moyennes en nombre et en poids [22,23,35–40]. De plus, lorsque le polyamide est immergé, les segments de chaîne avec les masses molaires les plus faibles peuvent être amenés à migrer du polymère vers le milieu extérieur [31,39]. Enfin, de manière générale, la réaction d'hydrolyse est d'autant plus rapide que la température est élevée (Figure 18). Cette dépendance peut être décrite par une loi d'Arrhenius. La diminution de la masse molaire moyenne en nombre d'un PA66 au cours d'une réaction d'hydrolyse est d'ailleurs illustrée à la Figure 18 pour différentes températures. Dans l'exemple affiché, il y a plus d'un facteur 3 entre la masse molaire initiale et la masse molaire atteinte lors des conditions d'hydrolyse les plus sévères.

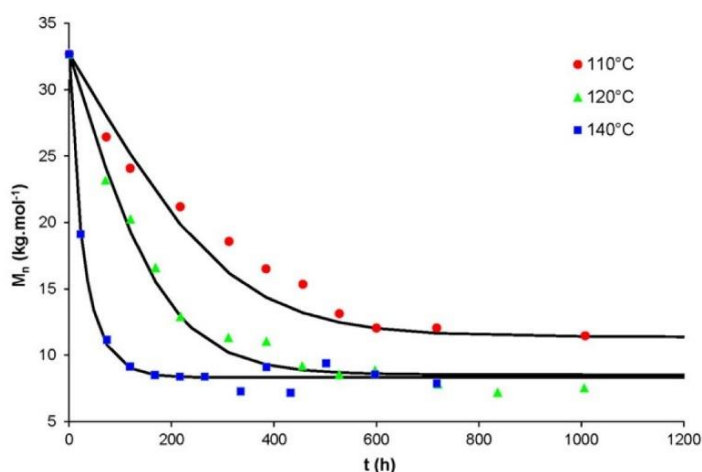


Figure 18 : Diminution de la masse molaire moyenne en nombre du PA66 au cours d'une réaction d'hydrolyse. Mesures expérimentales et modèle. [37]

Plusieurs auteurs proposent des modèles cinétiques de l'hydrolyse [23,35,37,40] permettant de calculer l'évolution de la masse molaire moyenne du polyamide au cours de la réaction (Figure 18). Ces modèles sont construits en considérant notamment que le temps caractéristique de la diffusion de l'eau dans le matériau est faible devant le temps caractéristique de la réaction d'hydrolyse. Ils supposent également que l'hydrolyse conduit à une coupure statistique des chaînes dans la phase amorphe : la réaction d'une molécule d'eau avec telle ou telle fonction amide se produit de façon aléatoire. Cette dernière hypothèse est vérifiée expérimentalement par des mesures de l'indice de polymolécularité qui demeure constant au cours de la réaction.

Enfin, lorsque la réaction d'hydrolyse se produit, il semble qu'aucun équilibre de sorption ne soit atteint lorsque le polyamide est immergé dans l'eau (Figure 19) [40,41]. La diffusion de l'eau dans le polymère ne suit alors plus une loi de Fick. Deshouilles et al. [40] interprètent cela comme une conséquence de la réaction d'hydrolyse : la formation de nouveaux groupes terminaux conduirait à une augmentation de la solubilité de l'eau dans le polyamide. Ces auteurs proposent ainsi un modèle cinétique de l'hydrolyse tenant compte du fait que la solubilité de l'eau dans le polyamide augmente au cours de la réaction.

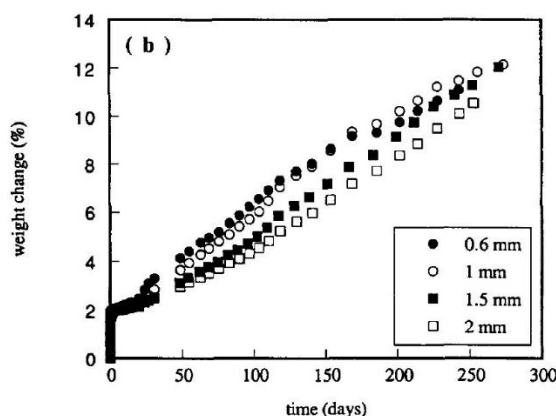


Figure 19 : Sorption d'eau dans le PA11. Immersion dans de l'eau à 120°C et pH 2. Différentes épaisseurs d'échantillons sont considérées. [41]

3.2.2. La réaction de glycolyse

Dans le cadre d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé, les interactions chimiques peuvent également exister entre les molécules d'éthylène glycol et le polyamide. Il s'agit alors d'une réaction de glycolyse. C'est une réaction équilibrée entre l'éthylène glycol et les fonctions amide conduisant à la formation d'un ester et d'une amine. De la même manière que pour une réaction d'hydrolyse, lors d'une glycolyse, les chaînes macromoléculaires sont rompues au niveau de certaines fonctions amides qui sont remplacées par des groupes terminaux (ester et amine). Cette rupture des chaînes se traduit également par la diminution de la masse molaire moyenne du polymère (Figure 20).

Néanmoins, les conditions d'obtention de la réaction de glycolyse sont beaucoup plus sévères que celle de l'hydrolyse. Ainsi, Kim et al. [42] étudient la glycolyse du PA66 à une température de 275°C et proposent un modèle cinétique pour cette réaction. La glycolyse a tout de même pu être étudiée à des températures inférieures à 200°C grâce à la modification des conditions de pression et à l'utilisation de catalyseurs [43–45].

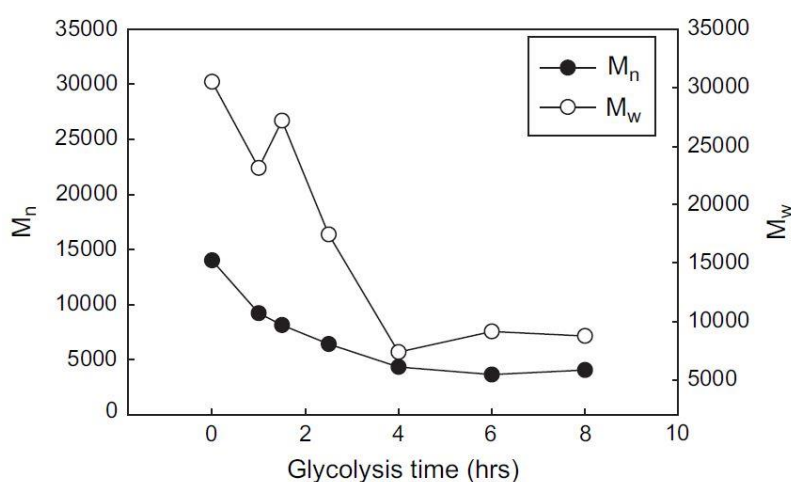


Figure 20 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids d'un PA66, au cours d'une réaction de glycolyse à 275°C. [42]

Enfin, la réaction de glycolyse peut être attestée par l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la fonction ester en spectroscopie infrarouge, vers 1733 cm^{-1} [42,44]. L'évolution de l'intensité de cette bande d'absorption peut d'ailleurs être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction [42]. C'est ce qui est illustré à la Figure 21. La rupture des chaînes se caractérise par une

augmentation du rapport des intensités des bandes d'absorptions caractéristiques des fonctions ester (1733 cm^{-1}) et des fonctions amide (1632 cm^{-1}).

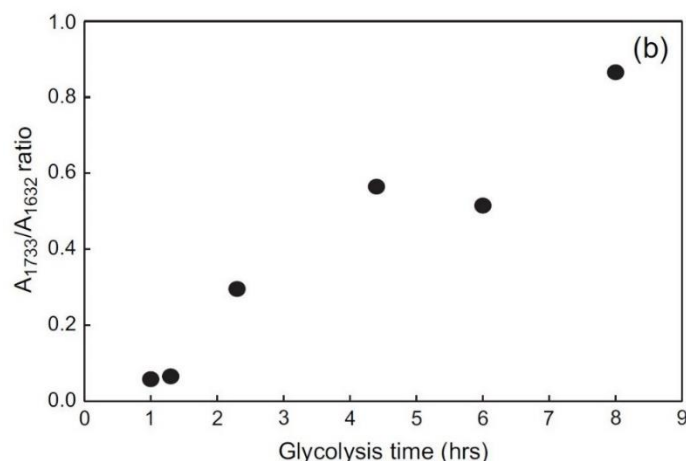


Figure 21 : Suivi de la réaction de glycolyse du PA66 par spectroscopie infrarouge. [42]

3.3. Evolution du cristal

En plus d'interactions physiques et chimiques avec les molécules de plastifiant, on peut s'attendre à ce que le vieillissement thermo-hydro-glycolé ait un impact sur la phase cristalline du PA66. En effet, dans un polymère semi-cristallin, les propriétés de la phase cristalline dépendent à la fois des conditions de mise en œuvre et des différents post-traitements subis par le polymère. De nombreuses études ont par exemple été réalisées au sujet de l'influence des traitements thermiques sur la phase cristalline de polymères semi-cristallins. De manière générale, les recuits conduisent à une augmentation du taux de cristallinité [46–49]. Cela a notamment pu être observé dans le cas d'études sur le PA66 [48], le PA6 [46,49] ou encore le PA11 [47]. L'augmentation est généralement d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Cette dernière affirmation peut toutefois être nuancée. En effet, dans le cadre d'une étude sur le PA11 [47], certains auteurs observent une augmentation du taux de cristallinité avec la température de recuit, puis une diminution après l'atteinte d'une valeur maximale. On pourrait supposer que lorsque l'on s'approche de la température de fusion, une augmentation de la température de recuit pourrait conduire à la fusion des plus petites lamelles cristallines, qui sont également les moins parfaites, et donc à la diminution du taux de cristallinité (Figure 22). C'est en tout cas l'interprétation qui a été proposée par les auteurs.

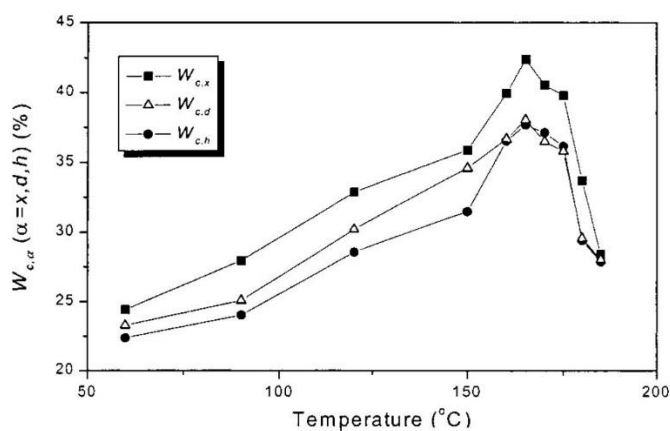


Figure 22 : Evolution du taux de cristallinité d'un PA11 en fonction de la température de recuit. Mesures du taux de cristallinité par calorimétrie, diffraction des rayons et mesure de densité. [47]

Les réactions chimiques telles que l'hydrolyse des polyamides peuvent également avoir un impact sur la phase cristalline des polymères. En effet, les chaînes rompues dans les phases amorphes interlamellaires sont rendues plus mobiles. Elles sont alors plus aptes à cristalliser, ce qui se traduit par une augmentation du taux de cristallinité [37–40]. D'ailleurs, dans une étude sur du PA11 immergé dans de l'eau à température élevée, certains auteurs [38] distinguent le cristal formé à cause de la température uniquement, et celui formé à cause de la rupture des chaînes. En DSC, le cristal formé à cause de la rupture des chaînes serait caractérisé par un petit pic de fusion secondaire, apparaissant à une température légèrement plus basse que le pic principal (Figure 23).

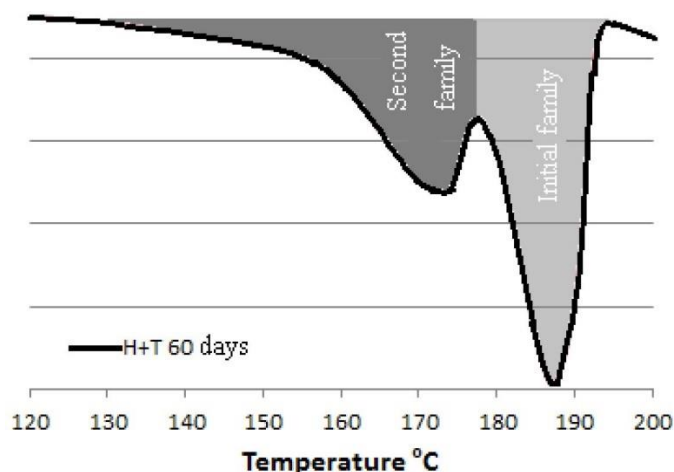


Figure 23 : Fusion d'un PA6 ayant subi une réaction d'hydrolyse. Observation par DSC des pics principaux et secondaires. [38]

En plus d'exercer une influence sur le taux de cristallinité, les post-traitements peuvent également modifier la structure même du cristal. Ainsi, plusieurs études sur le polyamide 6 soulignent que les recuits provoquent une augmentation de la proportion de phase α par rapport à la phase γ [46,50]. Ce résultat peut être expliqué par deux phénomènes différents. Un premier phénomène consiste au remplacement de la phase γ par de la phase α . Dans le second phénomène, les deux phases croissent simultanément, mais la croissance de la phase α est plus rapide que celle de la phase γ . On peut également imaginer que ces deux phénomènes se produisent simultanément.

En ce qui concerne le PA66, un des effets bien connu de la température concerne la transition de Brill. C'est une transition qui se produit aux alentours de 160°C : la phase α triclinique est remplacée par une phase γ pseudo-hexagonale [51,52]. La transition de Brill peut facilement être observée par diffraction des rayons X aux grands angles. Cependant, la phase γ du PA66 n'étant pas stable, la transition de Brill est réversible et la phase γ est à nouveau remplacée par une phase α lorsque le polymère est refroidi.

4. Relations microstructure-propriétés

4.1. Influence de la masse molaire moyenne

La masse molaire moyenne a un impact prédominant dans la rupture des polymères thermoplastiques. De manière générale, une diminution de la masse molaire moyenne conduit à la fragilisation du polymère. C'est ce qui est observé par exemple lors de l'hydrolyse d'un polyamide [22,23,38,39]. Cette fragilisation est illustrée à la Figure 24 dans le cadre de l'hydrolyse d'échantillons de PA66. La rupture γ est d'autant plus précoce que le temps d'hydrolyse est long, autrement dit que la masse molaire moyenne a été réduite.

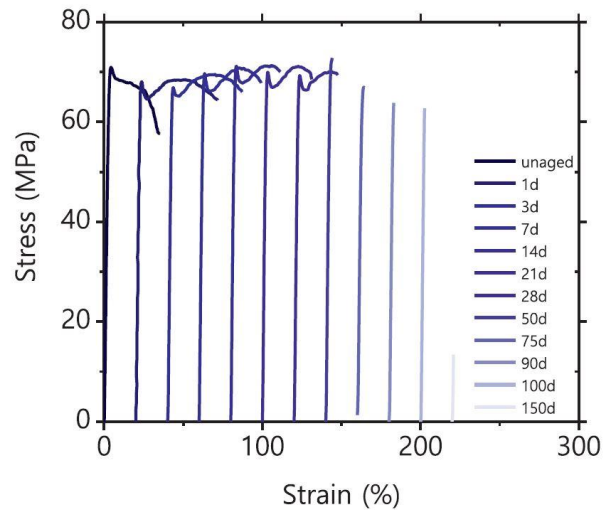


Figure 24 : Essais de traction uniaxiale sur un PA66 soumis à une hydrolyse à 200°C avec différentes durées de vieillissement. [39]

Enfin, il est possible de définir une masse molaire critique en-dessous de laquelle le comportement du polymère passerait de ductile à fragile [23,35,38,39]. La Figure 25 illustre la manière de déterminer cette masse molaire critique : on trace la déformation à la rupture ou la contrainte à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne du polymère. La masse molaire critique correspond alors à la valeur mesurée au niveau du point d'inflexion de la courbe. Pour le PA66, la masse molaire moyenne en nombre critique se situe entre 10000 g.mol^{-1} et 20000 g.mol^{-1} .

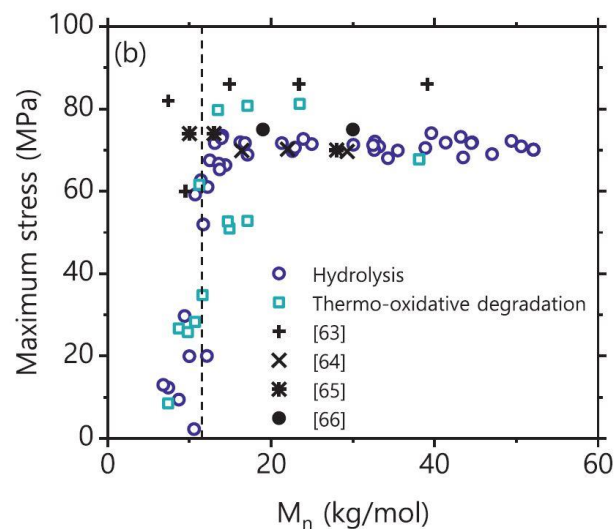


Figure 25 : Détermination de la masse molaire moyenne critique du PA66. [39]

4.2. Influence du cristal

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont également pilotées par leur phase cristalline, et en particulier par leur taux de cristallinité. De manière générale, une augmentation du taux de cristallinité se traduit par une augmentation de la rigidité du polymère. Plusieurs études ont d'ailleurs montré qu'une augmentation du taux de cristallinité conduisait à une augmentation du module de conservation mesuré par DMA [46], une augmentation du module d'élasticité [10,53], ou encore une plus grande rigidité dans le comportement en grandes déformations. De plus, une plus grande cristallinité peut également être associée à une fragilisation du matériau [39,46]. Néanmoins

Deshoules et al. [39] démontrent que le taux de cristallinité est secondaire devant la masse molaire moyenne en ce qui concerne la fragilisation du polymère.

D'après certains auteurs [53], le taux de cristallinité aurait également une influence sur les régimes d'endommagement. Ce phénomène est illustré par la Figure 26. Elle représente l'évolution de la variation de volume au cours d'essais de traction uniaxiale sur des échantillons de polypropylène ayant été soumis à différentes températures de recuit. Ces traitements thermiques ont permis aux auteurs [53] d'obtenir des polypropylènes avec des taux de cristallinité d'autant plus importants que la température de recuit était élevée. Finalement, la variation de volume est d'autant plus rapide que la température de recuit est élevée. Les auteurs interprètent ces résultats comme une conséquence de l'évolution du taux de cristallinité.

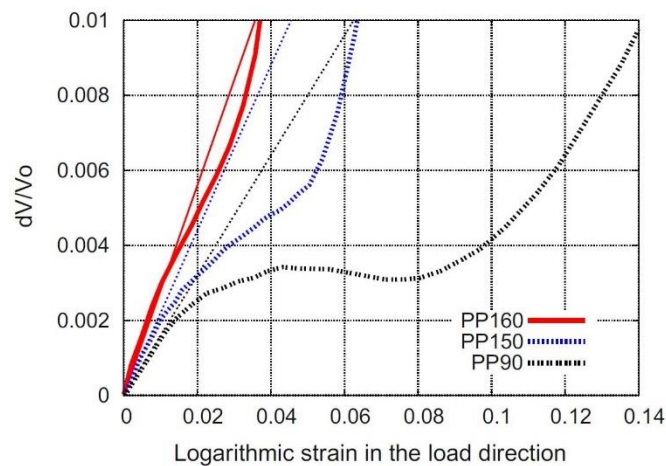


Figure 26 : Evolution de la variation de volume lors d'essais de traction uniaxiale sur des échantillons de polypropylène. Etude sur trois types de recuits : recuit à 90°C, recuit à 90°C puis 150°C, recuit à 90°C puis 160°C. [53]

Enfin, la structure du cristal en elle-même exerce une influence sur le comportement mécanique. C'est ce qui est observé par Billon et al. [13] lors de l'étude sur le moulage par injection du PA66. D'un point de vue microstructural, ces auteurs observent de faibles différences dans le taux de cristallinité entre le cœur et la peau. Ils observent néanmoins qu'à cœur, le cristal est composé de lamelles cristallines plus épaisses et plus parfaites (composées d'une plus grande proportion de phases α_1). En traction uniaxiale, ces différences se traduisent par une rigidité plus importante à cœur qu'à peau (Figure 27) ainsi que par une plus grande variation de volume pour un même niveau de déformation.

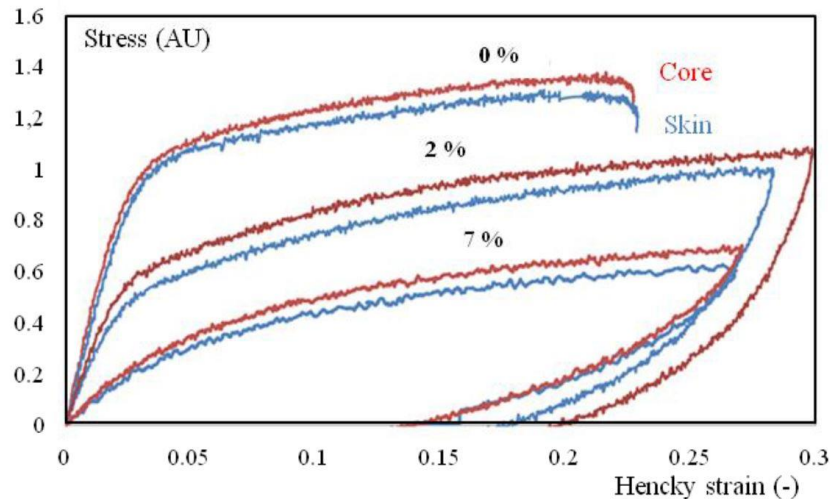


Figure 27 : Essais de traction uniaxiale sur du PA66 moulé par injection. Prélèvement des éprouvettes au cœur de plaques injectées et à peau. Essais réalisés avec trois taux d'humidité relative différents. [13]

5. Synthèse de l'état de l'art

Peu d'études traitent directement du vieillissement thermo-hydro-glycolé du polyamide 6,6. Dans ce chapitre, des travaux concernant la mise en œuvre et le post-traitement de différents polymères semi-cristallins ont été considérés.

Pour synthétiser, le polyamide 6,6 est un polymère semi-cristallin. Ses propriétés, et en particulier celles de la phase cristalline, dépendent largement des conditions de mise en forme. Dans la présente étude, le PA66 utilisé a été moulé par injection. Au cours de l'injection, les conditions thermomécaniques ne sont pas uniformes dans le moule. Elles évoluent entre le cœur et la surface du moule et en fonction de la distance au seuil d'injection. Ainsi, une inhomogénéité de la microstructure liée au procédé de moulage par injection pourrait être à anticiper.

La littérature permet d'identifier plusieurs phénomènes susceptibles de se produire au sein d'un PA66 subissant un vieillissement thermo-hydro-glycolé entre 100°C et 150°C :

- La diffusion des molécules d'eau et d'éthylène glycol au sein de la phase amorphe.
- Une réaction d'hydrolyse conduisant à la rupture des chaînes macromoléculaires.
- Une évolution de la phase cristalline.

Concernant la phase cristalline, on peut s'attendre à une évolution du taux de cristallinité. En particulier, cette évolution pourrait être liée au recuit thermique à l'œuvre lors du vieillissement, ou au gain de mobilité généré par la rupture des chaînes dans la phase amorphe. En plus de l'évolution du taux de cristallinité, une réorganisation de la phase cristalline peut également être envisagée. En effet, les recuits peuvent favoriser la formation de certains systèmes cristallins plutôt que d'autres.

Tous ces phénomènes sont susceptibles d'influencer le comportement mécanique du polymère. La diffusion d'eau et d'éthylène glycol dans le PA66 peut conduire à sa plastification et donc à un comportement plus ductile. Parallèlement, à la suite de la réaction d'hydrolyse, la rupture des chaînes macromoléculaires semble être un facteur d'ordre 1 dans la fragilisation du polymère. Enfin, l'évolution de la phase cristalline peut notamment avoir un impact sur la rigidité du polymère et sa fragilité.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

1.	Matériau d'étude	24
1.1.	Mise en œuvre du PA66	24
1.2.	Vieillessement thermo-hydro-glycolé	24
1.3.	Approche cœur-peau	25
2.	Mesures microstructurales.....	26
2.1.	Spectroscopie infrarouge	26
2.2.	Chromatographie par exclusion stérique	27
2.3.	Microscopie optique.....	28
2.4.	Calorimétrie différentielle à balayage.....	29
2.5.	Diffraction des rayons X	31
3.	Mesures mécaniques.....	36
3.1.	DMA.....	36
3.2.	Traction uniaxiale	38
4.	Synthèse méthodes expérimentales	44

Le présent chapitre décrit l'ensemble des méthodes et protocoles expérimentaux mis en œuvre dans notre étude pour caractériser la microstructure et le comportement mécanique du PA66. Au niveau microstructural, une attention particulière a été portée à la phase cristalline du PA66. Le comportement mécanique a quant à lui été évalué grâce à des essais de traction uniaxiale.

Le matériau utilisé se présentait sous forme de plaques injectées. Conformément aux indications de la littérature, l'évolution du PA66 au sein des plaques a été étudiée. Enfin, plusieurs conditions de vieillissement thermo-hydro-glycolé ont été mises en œuvre.

1. Matériau d'étude

1.1. Mise en œuvre du PA66

Le PA66 utilisé dans cette étude a été prélevé sur des plaques injectées fournies par l'entreprise DOMO Chemicals. Le matériau a été fabriqué sur le site de Belle Etoile à Saint-Fons (69). Les plaques avaient les dimensions nominales suivantes : 340 mm de longueur, 100 mm de largeur et 3.2 mm d'épaisseur. Elles ont été injectées en nappe, et l'éjection a été réalisée à l'aide de 12 éjecteurs répartis sur l'une des faces. Après injection, la position des éjecteurs pouvait être repérée par de petites marques circulaires d'environ 5 mm de diamètre et de faible profondeur.

Les différents échantillons utilisés lors de l'étude ont été usinés à partir de ces plaques à l'aide d'une fraiseuse CNC CharlyRobot. Les éprouvettes ainsi obtenues ont ensuite été conditionnées : séchage et vieillissement thermo-hydro-glycolé.

1.2. Vieillissement thermo-hydro-glycolé

1.2.1. Condition de référence

Les échantillons de référence n'ont pas subi de vieillissement thermo-hydro-glycolé. Ils ont toutefois été séchés et conservés sous vide dans des sachets thermoscellés. Le séchage-thermoscellage permet d'une part de retirer les traces d'eau résiduelles au sein des échantillons, et d'autre part de s'affranchir des conditions climatiques de stockage. Le séchage des échantillons a été effectué dans une enceinte thermique à 80°C, sous un vide partiel de quelques dizaines de millibars, durant 48h.

1.2.2. Conditions de vieillissement

Les différents vieillissements thermo-hydro-glycolés ont été effectués dans des autoclaves par l'entreprise DOMO Chemicals. Les autoclaves étaient munis d'un système de thermostat et d'un agitateur magnétique. Les échantillons vieilliss étaient des éprouvettes de traction usinées dans l'épaisseur complète des plaques injectées. Elles ont été préalablement séchées dans les mêmes conditions que celles précisées ci-dessus, puis introduites dans les autoclaves. Les éprouvettes étaient alors immergées dans du liquide antigel : un mélange d'eau et d'éthylène glycol avec une proportion de 50% – 50% en volume. Afin de s'assurer que l'eau et l'éthylène glycol demeurent en excès par rapport au polymère, le ratio entre le liquide de refroidissement et le polyamide était au minimum de 15 : 1 en volume. Le glycol utilisé a été fourni par l'entreprise DOMO Chemicals (référence CCI L255N chez Renault). En plus de l'éthylène glycol, il pouvait contenir des traces d'autres substances qui n'ont pas été communiquées par l'entreprise. Dans la suite de l'étude, il a été considéré que ces substances n'avaient pas d'impact sur le vieillissement thermo-hydro-glycolé. Les vieillissements ont suivi le protocole suivant :

- Immersion des échantillons et fermeture de l'autoclave
- Mise en route du chauffage pour atteindre une température de consigne

- Une fois la température stabilisée : décompte du temps de vieillissement
- Au bout du temps considéré : arrêt du chauffage et refroidissement de l'autoclave à l'air ambiant
- Ouverture de l'autoclave lorsque la température est inférieure à 50°C
- Retrait des échantillons et stockage dans des sachets thermoscellés.

14 conditions de vieillissement thermo-hydro-glycolé ont été étudiées, avec des températures allant de 120°C à 140°C et des temps de vieillissement de 48h à 1000h (Tableau 1). Les temps de vieillissement correspondent aux durées d'immersion des échantillons avec une température stabilisée. Les phases de chauffe et de refroidissement ne sont pas prises en compte.

Temps de vieillissement	Température de vieillissement
120°C	48h
120°C	168h
120°C	336h
120°C	504h
120°C	1000h
130°C	48h
130°C	168h
130°C	336h
130°C	504h
130°C	1000h
135°C	168h
135°C	336h
140°C	168h
140°C	336h

Tableau 1 : Synthèse des conditions de vieillissement.

1.3. Approche cœur-peau

Comme mentionné dans le chapitre précédent, le procédé de moulage par injection ne génère pas forcément une microstructure homogène. En particulier, on peut envisager l'existence d'un gradient de microstructure et de propriétés mécaniques entre le cœur et la surface des plaques injectées. Une approche cœur-peau a ainsi été mise en œuvre afin de tenir compte de ce phénomène. Pour cela, une zone de cœur et une zone de peau ont été définies. La zone de peau correspond à une épaisseur d'1 mm à partir d'une des surfaces de la plaque, et la zone de cœur correspond à une épaisseur d'1mm située au centre de la plaque. Pour la zone de peau, la face de la plaque contenant les éjecteurs n'a pas été différenciée de la face opposée. Elles ont été supposées identiques. Les échantillons ont pu être prélevés dans chacune de ces deux zones en réduisant l'épaisseur des plaques ou des éprouvettes vieilles à l'aide d'une fraiseuse. Suivant le besoin d'isoler une zone de peau ou de cœur, la réduction d'épaisseur devait être réalisée à partir d'une seule face ou à partir des deux faces suivant le schéma présenté à la Figure 28. Durant le fraisage, les échantillons étaient collés sur une surface plane avec du scotch double face. Dans le cas où la réduction d'épaisseur devait être pratiquée à partir de deux faces, après avoir été fraisée d'un côté, la plaque était décollée, retournée, puis collée à nouveau.

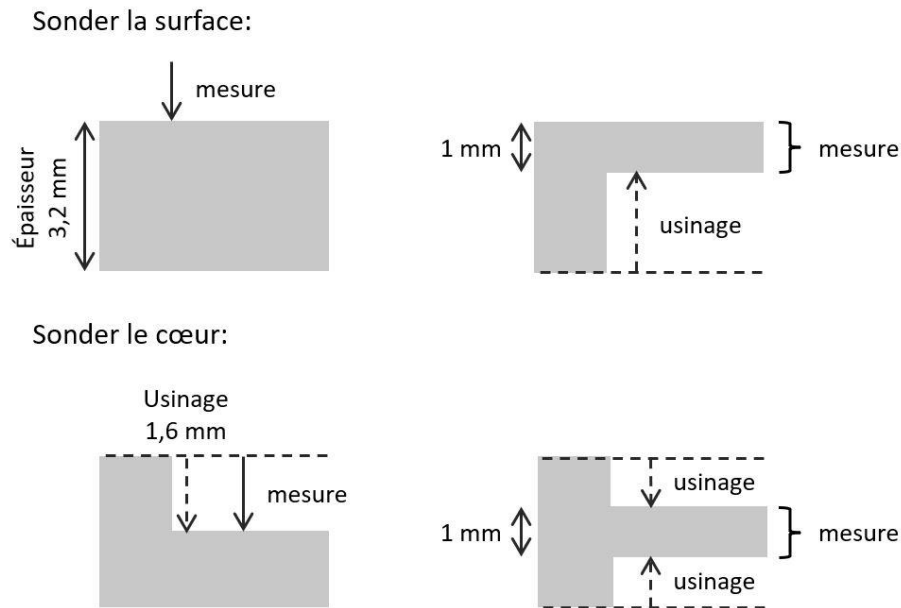


Figure 28 : Schéma de la réduction de l'épaisseur des plaques pour extraire les zones de cœur et de peau.

De la même manière, trois zones ont été définies dans la direction d'écoulement afin d'étudier l'évolution éventuelle du polymère suivant qu'il se situe proche du seuil d'injection ou du fond du moule (Figure 29). Des échantillons ont été prélevés dans chacune de ces trois zones en évitant les traces des éjecteurs afin qu'elles ne perturbent pas les mesures.

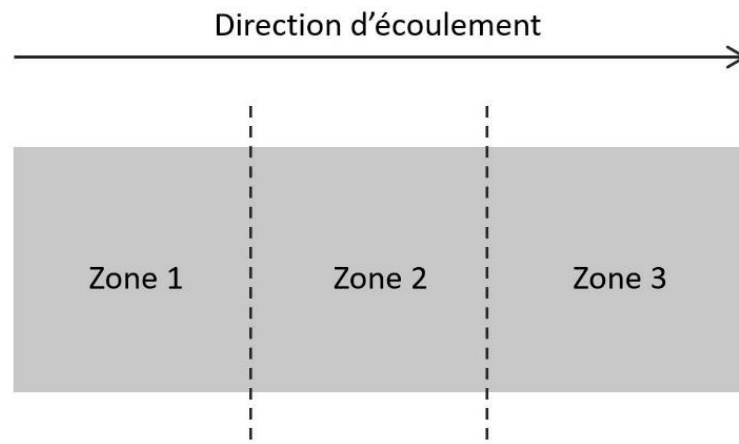


Figure 29 : Schéma du découpage des plaques en trois zones dans la direction d'écoulement.

2. Mesures microstructurales

2.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant d'identifier les groupements fonctionnels présents au sein d'un matériau. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau infrarouge et le matériau étudié. En effet, suivant la longueur d'onde considérée, le faisceau infrarouge est capable d'activer certains modes de vibration des liaisons covalentes qui composent l'échantillon analysé. Cette mise en vibration se traduit par l'absorption partielle du faisceau incident. Ainsi, la spectroscopie infrarouge consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge, et à analyser l'absorption de ce rayonnement par l'échantillon. Un même groupement peut adopter plusieurs modes de vibrations (étirement, angulaire, symétrique ou asymétrique...). Le nombre d'onde,

l'intensité de l'absorption et la forme de la bande d'absorption associés à ces modes de vibration dépendent des atomes composant les groupements en question, ainsi que de leur voisinage.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin d'obtenir des informations qualitatives sur la composition de certains échantillons. Les spectres ont été obtenus en réflexion, entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre AVATAR 370. Chaque spectre est la somme de 32 balayages réalisés avec un pas de 0.96 cm^{-1} .

2.2. Chromatographie par exclusion stérique

La chromatographie par exclusion stérique ou SEC (pour Size Exclusion Chromatography) permet de séparer des macromolécules selon leur volume hygrométrique, et non selon leur affinité chimique avec l'éluant. L'appareillage est toujours constitué d'un réservoir à solvant, d'un système de pompage, d'un jeu de colonnes et de détecteurs situés en sortie de colonne. Le polymère est dissous dans le solvant et circule à travers les colonnes qui sont remplies de la phase fixe. Celle-ci est composée de grains poreux.

Suivant leur taille, les macromolécules traversent plus ou moins facilement les pores de la phase fixe. Elles atteignent la sortie de colonne pour différentes valeurs de temps ou de volume d'élution (Figure 30). Les macromolécules qui sont trop grosses pour entrer dans les pores circulent uniquement entre les grains ; on dit qu'elles sont exclues. Toutes les macromolécules exclues ont le même volume d'élution appelé volume mort. Les autres macromolécules peuvent pénétrer dans les pores des grains. Certaines ne peuvent pénétrer que dans certains pores : on dit qu'elles diffusent partiellement. Les plus petites peuvent pénétrer dans tous les pores : on dit alors qu'elles diffusent totalement. On appelle domaine de fractionnement l'intervalle de masses molaires caractérisant les macromolécules qui diffusent partiellement dans le gel.

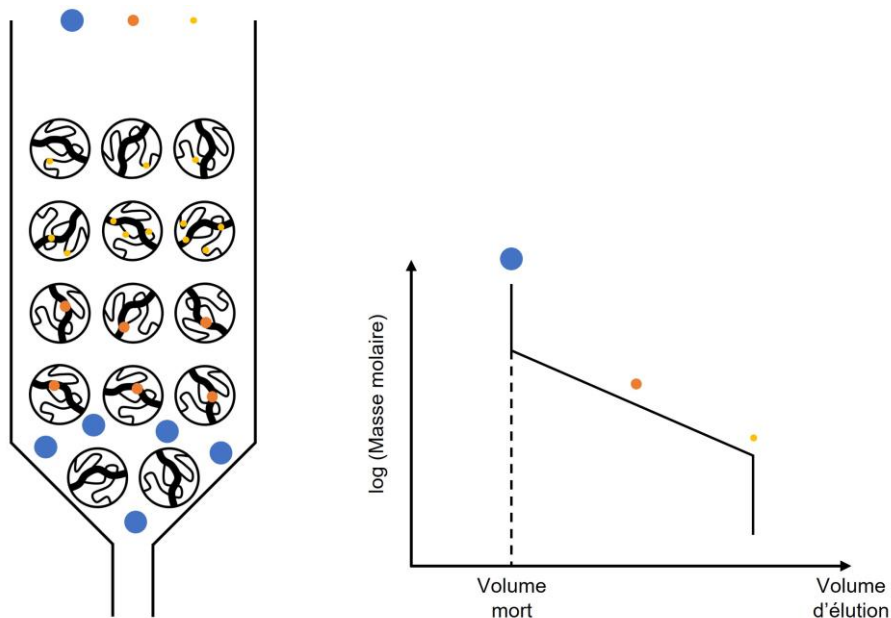


Figure 30 : Schéma du fonctionnement d'une SEC.

On mesure les masses molaires par le biais d'un ou de plusieurs détecteurs disposés en sortie de colonne, tels qu'un spectromètre d'absorption ou un viscosimètre. Le système est étalonné à l'aide de polymères dont on connaît la masse molaire moyenne et qui diffusent partiellement dans le gel.

Ainsi, les masses molaires moyennes du PA66 ont été mesurées par SEC, avant et après vieillissement, par l'entreprise DOMO Chemicals. Les données présentées dans ce document ont été normalisées.

2.3. Microscopie optique

La microscopie optique en lumière polarisée a été utilisée afin d'observer les sphérolites du PA66. Pour ce type d'observation, on utilise une source de lumière non polarisée, un polariseur et un analyseur. Le polariseur filtre la lumière issue de la source selon une direction de polarisation. La lumière polarisée traverse ensuite l'échantillon, puis l'analyseur qui la filtre à nouveau, selon la direction de polarisation perpendiculaire. Enfin, l'observation est effectuée en sortie de l'analyseur. Le polariseur et l'analyseur étant orientés avec un angle de 90° l'un par rapport à l'autre, si l'échantillon est isotrope, l'intensité lumineuse observée est nulle. Le principe de fonctionnement est illustré à la Figure 31.

Les cristaux de polymère sont des structures anisotropes, ce qui leur confère des propriétés biréfringentes. En conséquence, les sphérolites ont des indices optiques différents dans les directions orthoradiales et radiales. Ces propriétés biréfringentes conduisent à une rotation du plan d'onde de la lumière qui les traverse. Ainsi, une intensité lumineuse non nulle peut être observée s'ils sont introduits entre le polariseur et l'analyseur, à condition que les axes de biréfringences ne coïncident pas avec les axes de polarisation de la lumière. Un motif en croix de Malte est souvent observé à l'intérieur des sphérolites. Il correspond justement à l'alignement des axes de biréfringence avec les axes de polarisation.

Dans cette étude, les sphérolites du PA66 ont été observés à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée Leica DM4500 Pen transmission (Figure 31). Une lame de gypse était introduite entre le polariseur et l'analyseur. Le microscope était équipé d'une caméra JVC KY-F75U, ainsi que d'une platine munie d'un système de suivi de position afin d'acquérir des mosaïques d'images et ainsi de reconstituer une vue élargie des échantillons. Ces vues élargies ont été construites à partir des images acquises à l'aide du logiciel Cartograph. Enfin, des diamètres de sphérolites ont été mesurés à l'aide du logiciel ImageJ. Le protocole de mesure sera détaillé ultérieurement.

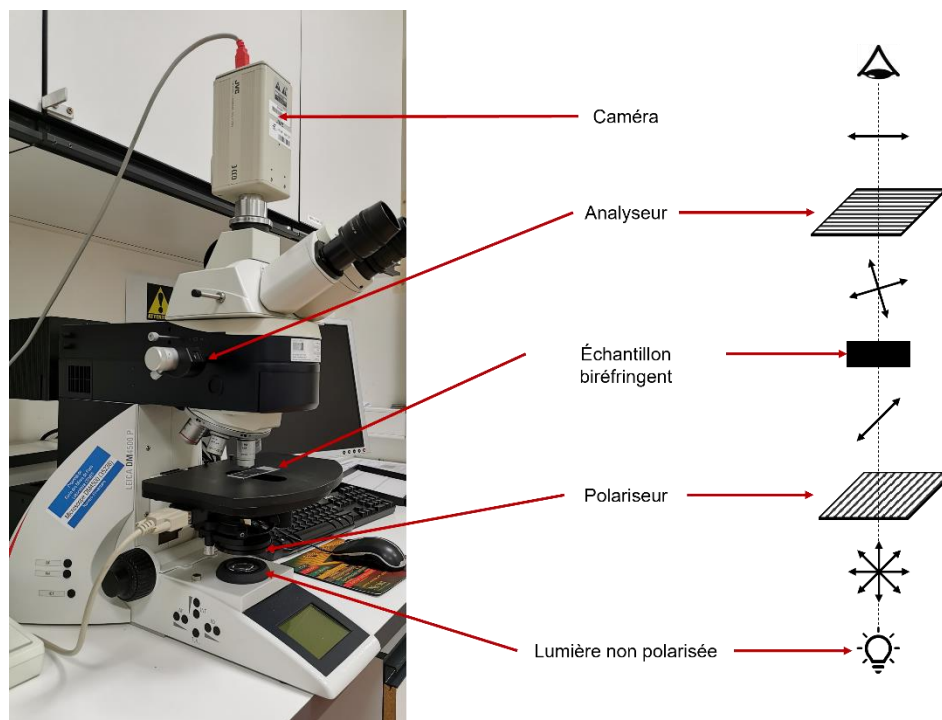


Figure 31 : Photo du microscope utilisé et schéma du fonctionnement de la microscopie optique à lumière polarisée.

Les observations ont été effectuées sur de fines coupes d'environ 10 μm d'épaisseur, obtenues à l'aide d'un microtome à lame de verre. Les coupes mesuraient entre 1,5 mm et 1,6 mm de longueur, soit environ la moitié de l'épaisseur d'une plaque injectée, de manière à pouvoir observer l'évolution des sphérolites à partir de la surface jusqu'au cœur de la plaque.

2.4. Calorimétrie différentielle à balayage

2.4.1. Protocole expérimental

La Calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique permettant de quantifier les phénomènes thermodynamiques tels que des changements de phase : évaporation, fusion, cristallisation ou réorganisation cristalline. Le principe consiste à mesurer la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence inerte, soumis au même programme thermique. La DSC a été utilisée dans cette étude pour analyser les informations issues de la fusion du PA66.

Les mesures calorimétriques ont été mises en œuvre avec une DSC4000 de PerkinElmer calibrée à l'aide de deux corps purs : indium et plomb. Les échantillons de polyamide étaient contenus dans des creusets en aluminium. Un creuset identique, vide servait de référence. Les mesures ont été réalisées dans les zones de cœur et de peau. Les échantillons étaient prélevés à l'aide d'une lame de rasoir, à partir des plaques et éprouvettes d'épaisseur réduite. Ils mesuraient quelques centaines de microns d'épaisseur et leur masse pouvait varier entre 2 mg et 3 mg. Les échantillons ont été découpés en s'assurant qu'ils aient un bon contact thermique avec le fond du creuset. Ils ont été soumis à une rampe de température entre 20°C et 300°C de manière à obtenir la fusion totale des cristallites. La vitesse de chauffe était de 10°C/min.

L'analyse des pics de fusion a notamment permis de mesurer des taux de cristallinité et des épaisseurs de lamelles cristallines. Les taux de cristallinité ont été calculés à partir de la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f (équation 1).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

Où χ_c représente le taux de cristallinité et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait, considérée égale à 196 J.g⁻¹ [13,54]

Les épaisseurs de lamelle ont été calculées grâce à l'équation de Gibbs et Thomson (équation 2).

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

T_f est la température de fusion mesurée. Elle correspond à la température de l'extremum du pic de fusion. T_f^0 est la température de fusion d'un cristal parfait. σ_e est l'énergie de surface des lamelles cristallines dans le plan perpendiculaire à l'épaisseur. ρ_c est la masse volumique d'une lamelle totalement cristalline. Enfin, L_c représente l'épaisseur d'une lamelle cristalline de longueur et de largeur infinies. Pour le calcul, les valeurs suivantes ont été considérées [13,54] :

- 270°C pour la température de fusion du cristal parfait
- Une énergie de surface de 0,0296 J.m⁻²
- Une masse volumique de 1240 kg.m⁻³

Enfin, une analyse plus fine a été réalisée en déconvoluant les pics de fusion à l'aide du logiciel Fityk. Le signal a été considéré comme étant la contribution de deux pics cachés calculés à l'aide de fonctions de Gauss asymétriques.

2.4.2. Influence de l'épaisseur des échantillons

Etant donné que les échantillons ont été découpés à la main à l'aide d'une lame de rasoir, ils n'avaient pas tous la même épaisseur. Or, une variation d'épaisseur conduit à une modification du temps de diffusion de la température au sein de l'échantillon. Ainsi, pour un même échantillon, un changement d'épaisseur peut avoir une influence sur la forme et la position du pic de fusion. Quelques mesures préalables ont donc été réalisées afin d'évaluer cette influence. Pour cela, trois échantillons de PA66 non séché et non vieilli ont été utilisés. Ils ont été prélevés dans la zone de cœur. Ces échantillons ont été découpés l'un après l'autre au même endroit d'une même éprouvette. On peut donc considérer que leur microstructure était quasiment identique. Leur épaisseur a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse à affichage numérique. Enfin, ils ont été soumis à la même rampe de température que celle décrite ci-dessus.

On peut observer Figure 32 les flux thermiques de ces trois échantillons entre 220°C et 290°C. On observe que les pics de fusion sont précédés d'un petit exotherme aux alentours de 242°C. L'interprétation de cet exotherme n'est pas évidente et sa présence complique le calcul de l'enthalpie de l'endotherme de fusion. En effet, le choix de la borne inférieure de la fenêtre d'intégration est rendu difficile par la présence de l'exotherme. On observe également que les pics de fusion présentent un épaulement aux alentours de 255°C. A mesure que l'épaisseur diminue, celui-ci devient de plus en plus anguleux. Pour l'épaisseur la plus fine, il ressemble même à un pic secondaire plus petit.

Les résultats des mesures sont reportés dans le Tableau 2. En ce qui concerne le taux de cristallinité, celui-ci ne varie que de 2 % entre les deux mesures extrêmes. Cette évolution ne semble

pas être liée à l'épaisseur des échantillons. Il est plus probable qu'elle soit liée au choix manuel de la fenêtre d'intégration. A l'inverse, l'épaisseur des échantillons a une influence claire sur la mesure de la température de fusion et donc sur le calcul de l'épaisseur des lamelles cristallines. On mesure une différence de 10 Å entre l'échantillon 1 et l'échantillon 3. Ce biais de mesure est à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Précisons cependant que des épaisseurs volontairement extrêmes ont été choisies pour les échantillons 1 et 3, et en particulier pour l'échantillon 3. Dans le reste de l'étude, on pourra raisonnablement considérer que les mesures d'épaisseur de lamelles ont une précision d'environ 5 Å.

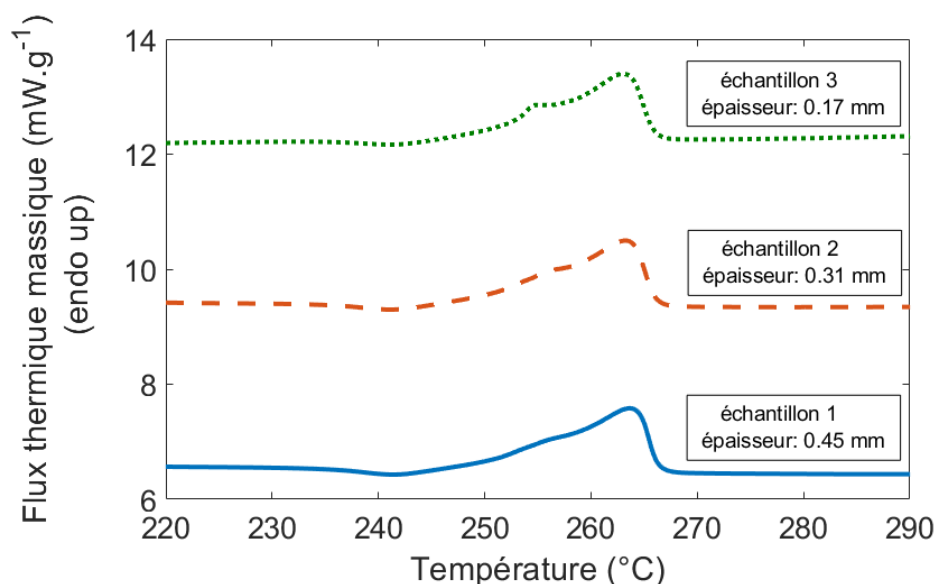


Figure 32 : Influence de l'épaisseur des échantillons sur l'allure des pics de fusion.

Echantillon	Epaisseur	Masse	Température de fusion	Epaisseur des lamelles	Enthalpie de fusion	Taux de cristallinité
Echantillon 1	0,45 mm	2,845 mg	263,69 °C	104 Å	61,8 J.g ⁻¹	31,5 %
Echantillon 2	0,31 mm	2,075 mg	263,31 °C	98 Å	65,6 J.g ⁻¹	33,5 %
Echantillon 3	0,17 mm	1,177 mg	262,98 °C	94 Å	64,5 J.g ⁻¹	32,9 %

Tableau 2 : Influence de l'épaisseur des échantillons sur les mesures d'épaisseur de lamelles et d'indice de cristallinité.

2.5. Diffraction des rayons X

2.5.1.Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui s'appuie sur la capacité qu'ont certains matériaux à faire diffracter un faisceau de rayons X incident du fait de leur structure périodique. En particulier, si l'on considère une famille de plans atomiques parallèles espacés d'une distance d , éclairés par un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , avec un angle d'incidence θ , il sera possible d'observer un signal diffracté si et seulement si la loi de Bragg est vérifiée, i.e. :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (3)$$

n est un nombre entier appelé ordre de diffraction, et θ est aussi appelé angle de Bragg.

Dans le cas du PA66 et des polymères semi-cristallins de manière générale, l'organisation périodique de la matière est due à l'existence de la phase cristalline. On retrouve une périodicité spatiale à l'échelle de la maille cristalline du fait de la structure du cristal en elle-même, et à l'échelle de la lamelle cristalline du fait de l'alternance phase amorphe – lamelle cristalline. Une famille de plans qui diffractent se traduit par un maximum d'intensité dans le signal mesuré. La mesure de l'angle de Bragg correspondant permet de remonter à la distance inter réticulaire via l'équation 3.

2.5.2. Debye-Scherrer

Avec un montage de type Debye-Scherrer, on analyse le faisceau transmis au travers d'un échantillon relativement fin. Les faisceaux diffractés forment un cône avec une ouverture de 4θ , venant illuminer un film photosensible. La figure de diffraction est formée de cercles concentriques, chacun correspondant à une famille de plans (Figure 33) et un ordre n . Des cercles homogènes, traduisent une orientation aléatoire des familles de plans dans le matériau. A l'inverse, des cercles non homogènes mais présentant des renforcements (diamétralement opposés), traduisent une orientation préférentielle des cristallites.

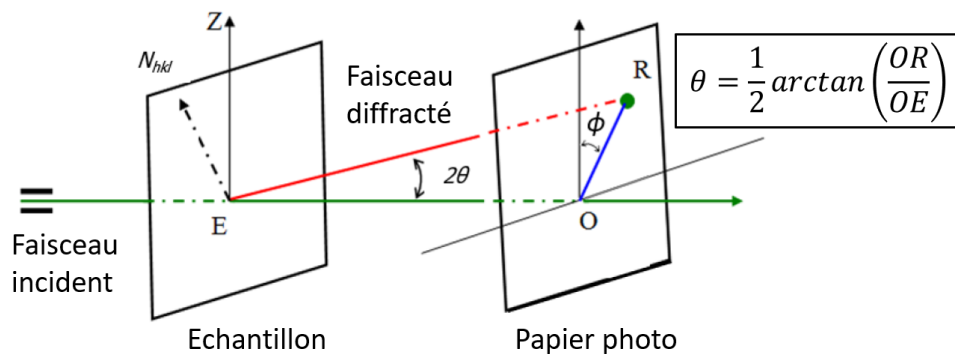


Figure 33 : Schéma du fonctionnement d'un montage de type Debye-Scherrer.

Dans cette étude, des mesures en Debye-Scherrer ont été réalisées afin de mettre en évidence une éventuelle orientation du cristal, induite par le procédé d'injection. Une radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ a été utilisée.

2.5.3. Diffraction des rayons X aux grands angles

2.5.3.1. Conditions expérimentales

En diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering), le faisceau incident effectue un balayage selon une certaine plage angulaire, on mesure alors l'intensité du faisceau réfléchi. Un diffractomètre de type X'Pert PRO a été utilisé pour cette étude, avec un montage en $\theta - \theta$. Les diffractogrammes ont été obtenus sur une fenêtre angulaire allant de $2\theta = 12^\circ$ à $2\theta = 40^\circ$, avec un pas de $2\theta = 0,08^\circ$. Un diffractogramme typique obtenu avec ce protocole de mesure est présenté Figure 34. Les familles de plans associées aux différents pics ont été identifiées à l'aide de la littérature [5,55,56]. On observe notamment deux pics principaux, caractéristiques du PA66 pour $2\theta \approx 20^\circ$ et $2\theta \approx 23^\circ$. Ils correspondent respectivement à la famille de plan d'indices (100) et au doublet (010),(001).

Chaque diffractogramme a également fait l'objet d'un travail de déconvolution afin d'évaluer la contribution de chaque pic au signal total. Les déconvolutions ont été effectuées avec le logiciel HighScore. Un background plat a été fixé à 80% de la valeur du minimum d'intensité du signal, et les formes des pics ont été modélisées par des fonctions Pearson VII symétriques. Un pic a été ajouté pour modéliser la contribution de l'amorphe. Pour ces mesures, une radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ a été utilisée. La contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ a été supprimée avant chaque déconvolution. La diffraction des rayons X aux grands angles a été utilisée afin de mesurer un indice de cristallinité, la taille apparente des cristallites, ainsi qu'un indice de perfection cristalline.

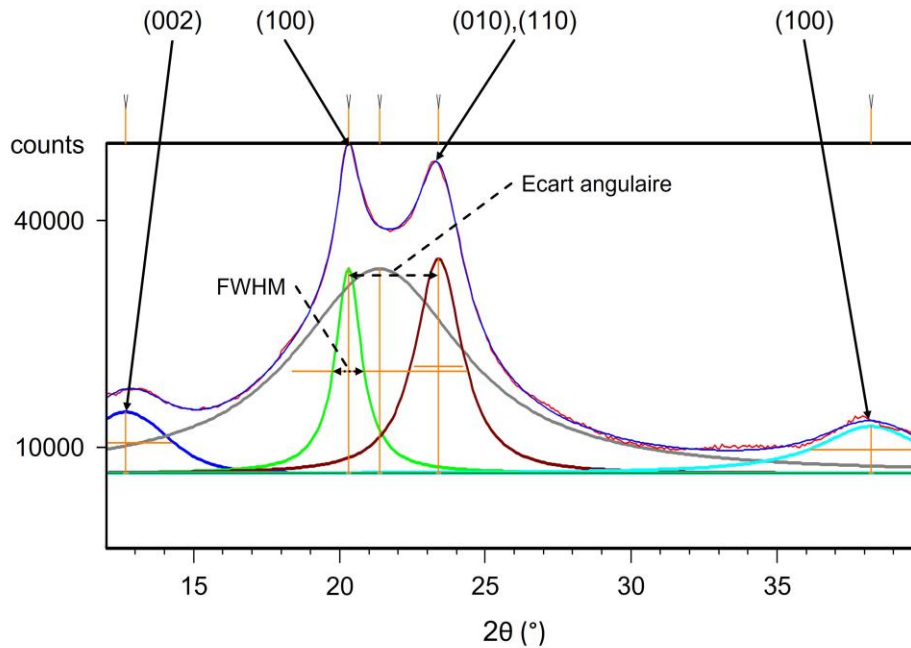


Figure 34 : Diffractogramme typique d'un PA66, après déconvolution. Identification des familles de plans associées aux pics observés.

2.5.3.2. Indice de cristallinité

A partir des diffractogrammes déconvolués, l'indice de cristallinité a été calculé par le rapport des aires des pics cristallins sur l'aire totale du diffractogramme (équation 4) :

$$IC = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4)$$

IC représente l'indice de cristallinité, A_c et A_a représentent respectivement l'aire des pics associés au cristal et l'aire des pics associés à la contribution de l'amorphe.

L'indice de cristallinité peut être calculé de différentes manières. Une autre méthode couramment utilisée est celle de Hermans et Weidinger [57]. L'indice IC_{HW} est alors calculé suivant l'équation 5 :

$$IC_{HW} = \frac{1}{1 + \frac{p_{HW} A_a}{q_{HW} A_c}} \quad (5)$$

p_{HW} et q_{HW} sont des coefficients de proportionnalité propres au polymère. La méthode d'Hermans et Weidinger n'a pas été retenue pour calculer l'indice de cristallinité, et c'est l'équation 4 qui a été utilisée.

Bien que l'indice de cristallinité mesuré par WAXS et le taux de cristallinité mesuré par DSC fournissent une information sur la proportion de cristal composant le polymère, il est important de noter que ces deux grandeurs ne représentent pas exactement les mêmes phénomènes. En analysant un pic de fusion par DSC, on mesure une énergie par unité de masse de polyamide. La mesure permet de savoir si la matière est plus ou moins liée, mais elle ne rend pas compte de son organisation spatiale. A l'inverse, le signal mesuré en WAXS dépend uniquement de l'organisation spatiale de la matière. Il permet de connaître la quantité d'éléments périodiques au sein du polyamide. Si un élément de matière n'est pas organisé de façon assez régulière, il ne produira pas de faisceau diffracté. Ainsi, les taux de cristallinité et indices de cristallinité mesurés par DSC et WAXS ont généralement des valeurs différentes.

2.5.3.3. Taille apparente des cristallites

La taille apparente des cristallites TAC_{hkl} est une longueur de corrélation. Elle est associée à une famille de plans identifiable par un pic de diffraction. Elle représente la dimension des éléments cristallins qui diffractent, dans la direction normale à la famille de plans considérée. On la calcule à l'aide de la formule de Scherrer (équation 6) en mesurant la position angulaire θ d'un pic de diffraction et sa largeur à mi-hauteur $FWHM_{hkl}$.

$$TAC_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{2 \times FWHM_{hkl} \times \cos \theta} \quad (6)$$

Au cours de cette étude, la taille apparente des cristallites a été calculée à partir du premier pic principal du PA66. Il s'agit du pic correspondant à la famille de plan d'indices de Miller (100). Ces plans sont donc normaux à la direction des liaisons hydrogène. Ainsi, la longueur mesurée représente la dimension des éléments cristallins diffractants, dans la direction des liaisons hydrogène, qui est aussi la direction radiale des sphérolites (Figure 35).

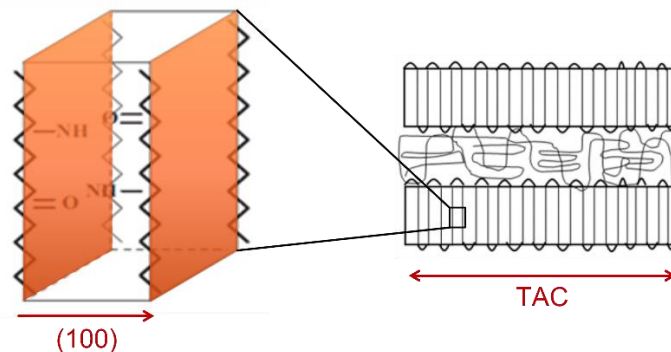


Figure 35 : Mesure de la TAC dans la direction (100). Représentation sur une maille de deux plans d'indices (100), et représentation de la direction de mesure sur une lamelle cristalline.

2.5.3.4. Indice de perfection cristalline

La phase cristalline du polyamide 6,6 est essentiellement organisée selon un système triclinique α , pouvant exister simultanément sous une forme α_1 et sous une forme α_2 . Le système α_1 est plus compact que le système α_2 [4]. Ces deux sous-systèmes n'ayant pas exactement les mêmes paramètres de maille, les pics de diffraction qu'ils génèrent n'ont pas exactement les mêmes positions angulaires. En particulier, Haberkorn et al. [4] ont déterminé les positions des pics (100) et (010),(001) associées à un cristal composé à 100 % de systèmes α_1 et à un cristal composé à 100 % de systèmes α_2 . Ces auteurs ont également mesuré l'écart angulaire entre ces deux pics principaux. Ils notent par ailleurs l'existence d'une relation linéaire entre cet écart angulaire et la proportion de phase α_1 dans le cristal. Plus précisément, une augmentation de la proportion de phase α_1 se traduit par une augmentation de l'écart angulaire entre les deux pics principaux. Ainsi, l'écart angulaire entre les deux pics principaux peut être défini comme un indice de perfection cristalline au sens où son augmentation traduit une plus grande proportion de phase α_1 , et donc un cristal plus compact, autrement dit mieux organisé. Afin d'éviter toute confusion, notons bien que l'on ne parle pas ici de perfection au sens du nombre de défauts dans le cristal (comme les dislocations en métallurgie), mais au sens d'une organisation plus ou moins compacte.

2.5.3.5. Influence des conditions expérimentales

Pour des raisons pratiques, le temps d'exposition et l'intensité du faisceau incident n'ont pas été identiques pour tous les échantillons. Ces modifications n'ont aucune conséquence sur la position des pics ou la forme générale du diffractogramme, mais uniquement sur l'intensité du faisceau diffracté. Seule la profondeur de pénétration du faisceau pourrait éventuellement varier. Néanmoins, un travail a été réalisé afin de s'assurer que de telles modifications n'aient aucun effet sur les grandeurs mesurées. Trois mesures ont été réalisées en surface d'un échantillon vieillis 48h à 120°C dans l'antigel, avec différents temps d'exposition et intensités de faisceau incident. Les trois mesures ont été effectuées successivement, sans déplacer l'échantillon. Les conditions de mesure étaient les suivantes :

- Temps d'exposition : 2 min et tension aux bornes de l'anticathode : 40 kV
- Temps d'exposition : 2 min et tension aux bornes de l'anticathode : 45 kV
- Temps d'exposition : 12 min et tension aux bornes de l'anticathode : 45 kV

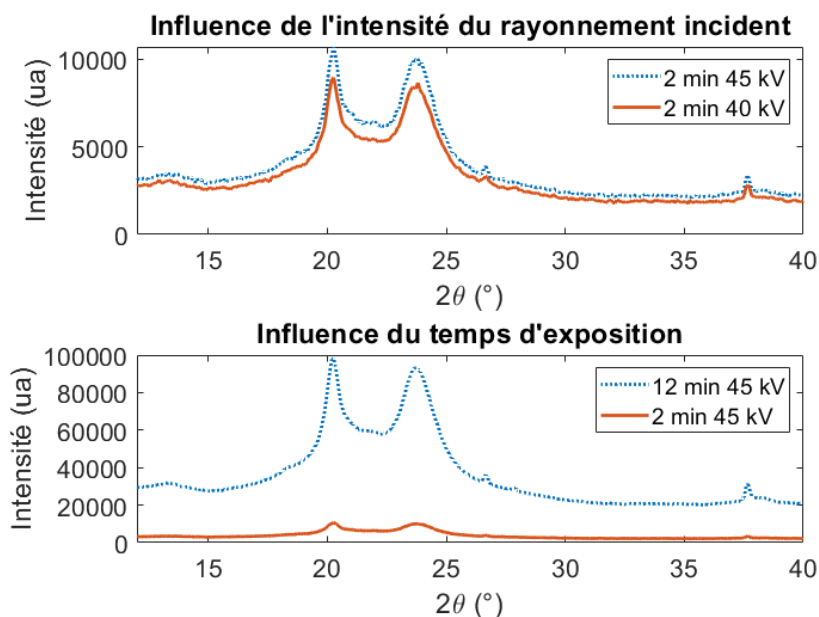


Figure 36 : Influence de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition sur l'allure des diffractogrammes.

Temps d'exposition	Tension	Indice de perfection cristalline	IC	$FWMH_{100}$	TAC_{100}
2 min	40 kV	3,57 °	0,291	0,82 °	196 Å
2 min	45kV	3,54 °	0,333	0,82 °	196 Å
12 min	45kV	3,57 °	0,335	0,78 °	206 Å

Tableau 3 : Influence de l'intensité du rayonnement incident et du temps d'exposition sur la mesure de l'indice de perfection cristalline, de l'indice de cristallinité et de la taille apparente des cristallites.

Les trois diffractogrammes obtenus avec ces conditions sont représentés à la Figure 36. Visuellement leur allure générale est identique, mise à part l'intensité du faisceau diffracté. Les mesures issues de ces diffractogrammes sont représentées dans le Tableau 3. Les différences observées sont minimales. On peut certainement les attribuer aux erreurs du processus de déconvolution. Ainsi, les différences d'intensité du faisceau incident et de temps d'exposition n'ont pas d'influence sur les mesures de perfection cristalline, d'indice de cristallinité ou de taille apparente des cristallites.

3. Mesures mécaniques

3.1. DMA

L'analyse mécanique dynamique ou DMA (Dynamic Mechanical Analysis) permet d'étudier le comportement viscoélastique d'un polymère en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation. Un échantillon est soumis à une déformation harmonique de pulsation ω tel que :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (7)$$

On mesure alors la réponse en contrainte. Elle présente un angle de déphasage δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t + \delta} \quad (8)$$

On peut alors définir un module complexe E^*

$$E^* = E' + iE'' \quad (9)$$

tel que :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (10)$$

et :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (11)$$

E' est le module de conservation, il représente la capacité du matériau à restituer de l'énergie. E'' est le module de perte qui représente la capacité du matériau à dissiper l'énergie. On définit enfin le facteur de perte :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (12)$$

La relaxation α se traduit par un point d'inflexion sur la courbe de E' vs T . Elle se traduit également par un maximum du module de perte sur la courbe de E'' vs T , et par un maximum du facteur de perte sur la courbe de $\tan \delta$ vs T (T étant la température).

Les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées avec une DMA 8000 de PerkinElmer. Les échantillons prélevés à cœur ou à peau ont été sollicités en traction. Ils mesuraient environ 5 mm de largeur, 1 mm d'épaisseur, avec une longueur utile d'environ 6 mm. Une précharge de 1 N leur était appliquée. Les échantillons prélevés sur toute l'épaisseur de la plaque ont été sollicités en flexion trois points. Ils se présentaient sous la forme de barreaux d'environ 3 mm d'épaisseur, 5 mm de largeur et une longueur utile entre les points d'appuis extérieurs d'environ 11 mm.

Les températures de relaxation α ont été mesurées pour le PA66 sec non vieilli et pour chaque condition de vieillissement grâce à des scans en température mis en œuvre sur des échantillons prélevés à cœur, à peau et dans toute l'épaisseur de la plaque. Ces scans en température ont été réalisés entre -20°C et 180°C pour le PA66 sec non vieilli, et entre -100°C et 180°C pour les PA66 vieillis. La vitesse de chauffe était de 2°C.min⁻¹, et trois fréquences de sollicitation ont été considérées : 0,1Hz, 1Hz et 10Hz. Les températures de relaxation α ont été mesurées au niveau du maximum du facteur de perte.

De la même manière, pour chacune de ces conditions, une courbe maîtresse a été construite grâce à des scans en fréquences entre 0,1Hz et 10Hz, mis en œuvre sur différents paliers de température. Pour le PA66 sec non vieilli, les scans en fréquence ont été échelonnés tous les 5°C entre

-20°C et 180°C. Pour les PA66 vieillis, ils étaient échelonnés tous les 5°C entre -100°C et 80°C. Les courbes maîtresses ont été construites en choisissant une température de référence T_{ref} au voisinage de T_α .

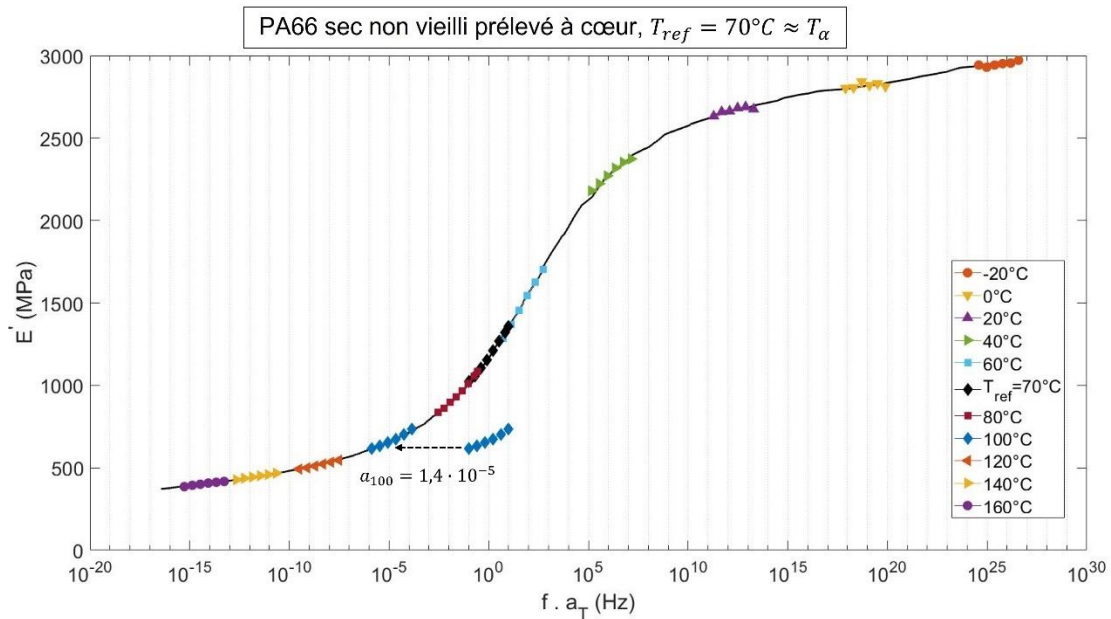


Figure 37 : Exemple de construction d'une courbe maîtresse pour un PA66 sec non vieilli prélevé à cœur. Représentation de quelques paliers de température.

La Figure 37 représente un exemple de courbe maîtresse construite pour un PA66 sec non vieilli, prélevé au cœur d'une plaque. La température de référence est de 70°C. Pour chaque température T , un facteur de glissement a_T est déterminé. Pour des raisons de clarté de lecture, seuls quelques scans en fréquence sont représentés. D'après cette courbe maîtresse, si l'on veut solliciter le PA66 sec dans un état caoutchoutique, on peut par exemple utiliser une fréquence équivalente à 10^{-7} s^{-1} pour $T_{ref}=70^\circ\text{C}$. Le module de conservation correspondant mesure en effet environ 500 MPa et se situe sur le plateau caoutchoutique. Toujours d'après cette courbe maîtresse, ces conditions seraient équivalentes à une fréquence $f = 10^{-7}/a_{100} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ si le matériau était sollicité à 100°C.

Pour chaque courbe maîtresse, les coefficients C_1 et C_2 d'une loi WLF (équation 13) ont été identifiés.

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (13)$$

3.2. Traction uniaxiale

3.2.1. Montage expérimental

Le comportement mécanique en grandes déformations des PA66 vieillis et non vieillis a été évalué grâce à des essais de traction uniaxiale à température contrôlée, en mesurant des déformations et contraintes vraies. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes à section rectangulaire. Trois géométries ont été utilisées (Figure 38). Elles sont désignées type A, type B et type C. Grâce à l'usage de mesures locales, on peut comparer entre eux des essais réalisés avec différentes géométries. L'utilisation de trois géométries différentes n'a donc pas été une source de difficulté.

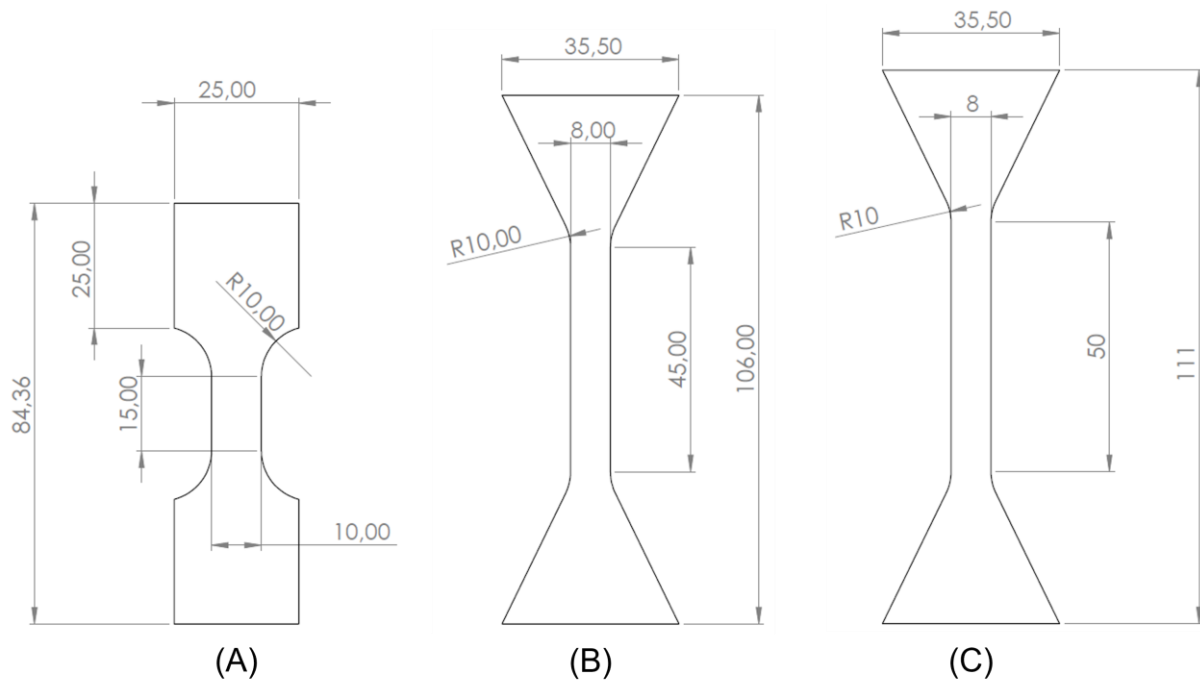


Figure 38 : Mise en plan des géométries d'éprouvettes utilisées.

Les essais ont été mis en œuvre à l'aide d'un montage illustré à la Figure 39, comportant les éléments suivants :

- Une machine de traction électromécanique Instron
- Une enceinte thermique
- Un système de corrélation d'image (DIC pour Digital Image Correlation) composé de deux caméras en stéréo-corrélation
- Un pyromètre laser

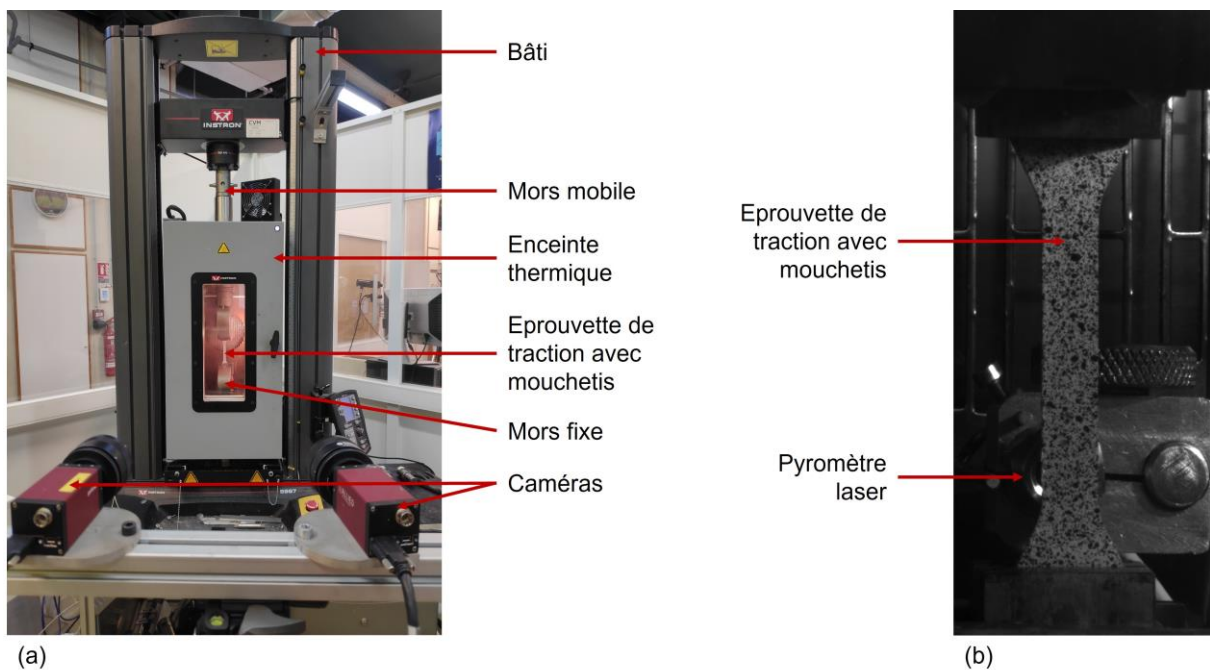


Figure 39 : Photo du montage mis en œuvre pour les essais de traction uniaxiale. (a) Caméras et machine de traction. (b) Gros plan sur l'éprouvette mouchetée.

Le pyromètre laser était fixé au mors mobile et parcourait ainsi la zone utile des éprouvettes durant les essais. Ainsi, hormis les moments où le pyromètre croisait le point d'analyse, la température mesurée ne correspondait pas forcément au maximum de déformation. L'usage d'une caméra thermique aurait permis de mesurer la température sur toute la zone utile des éprouvettes. Il aurait donc été possible de suivre l'évolution de la température au niveau du point d'analyse (i.e. : au maximum de déformation). Cependant, la vitre de l'enceinte thermique étant opaque aux infrarouges, cette option n'était pas envisageable.

Un mouchetis noir et blanc a été appliqué sur une des faces de chaque éprouvette de traction avec une peinture résistante aux hautes températures. Les champs de déplacement et de déformation vraie locale ont été mesurés sur cette face par le système de corrélation d'images, en suivant l'évolution du mouchetis.

3.2.2. Système de corrélation d'image

Comme mentionné ci-dessus, la corrélation d'images permet de mesurer des champs de déplacement et de déformation vraie. On applique un mouchetis sur l'une des faces de l'éprouvette, et l'on enregistre des images de cette face tout au long de l'essai. Les champs de déplacement et de déformation sont mesurés en analysant l'évolution du mouchetis d'une image à l'autre. Pour cela, on définit sur l'image une zone d'analyse qui est subdivisée en de multiples « imagerie » ou « subset ». Les « subset » ont initialement une forme carrée, dont la dimension du côté est donnée en pixel. L'évolution des « subset » d'une image à l'autre permet de mesurer un déplacement ou une déformation (Figure 40). Les valeurs mesurées sont attribuées au centre des « subset ». Ceux-ci sont séparés d'une certaine distance, appelée « step », définie en pixel, et que l'on peut régler afin d'obtenir un maillage plus ou moins fin. Notons que les « subset » peuvent être superposés les uns aux autres, il suffit que le « step » soit inférieur à la dimension du côté d'un « subset ». Par abus de langage, on nomme « subset » à la fois l'imagerie qui constitue la subdivision de la zone d'analyse, et la dimension du côté de cette imagerie. Localement, on retient comme déplacement ou déformation, une valeur interpolée entre plusieurs « subset ». On nomme « filter size » le nombre de points d'interpolation. Le subset, le « step » et le « filter size » sont fixés par l'expérimentateur lors du dépouillement de chaque essai. Une étude de sensibilité aux paramètres a été réalisée dans le cadre de ces travaux. Elle est présentée en ANNEXE 1.

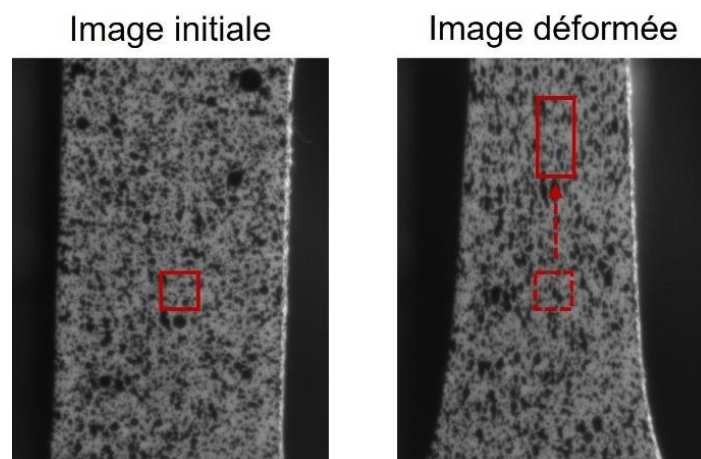


Figure 40 : Déformation d'une éprouvette mouchetée : Illustration de l'évolution d'un subset utilisé pour le calcul des champs de déplacement et de déformation vraie.

Finalement, un champ de déformation est calculé pour chaque doublet d'images enregistré pendant l'essai (une image par caméra). On peut ensuite positionner des points d'analyse sur la zone

d'étude, et suivre l'évolution des différentes composantes de la déformation. Dans les travaux présentés ici, les déformations ont été mesurées au niveau de points d'analyse positionnés au maximum de déformation de la zone d'analyse.

Pour chaque essai, le point d'analyse a été positionné manuellement à partir d'une des images où l'éprouvette était le plus étirée. Sur les autres images, le suivi de la position du point d'analyse était assuré automatiquement. Un exemple est illustré Figure 41. Il s'agit d'un essai réalisé sur un PA66 sec non vieilli prélevé dans l'épaisseur totale d'une plaque. ϵ_{yy} est la déformation longitudinale (dans l'axe de traction). Dans cet exemple, le point d'analyse a été positionné manuellement sur l'image (c) au niveau du maximum de déformation. Sur les autres images le positionnement a été assuré automatiquement par le logiciel d'analyse. Sa position est cohérente avec celle fixée manuellement : au maximum de déformation (image b) et au milieu de la zone utile (image a).

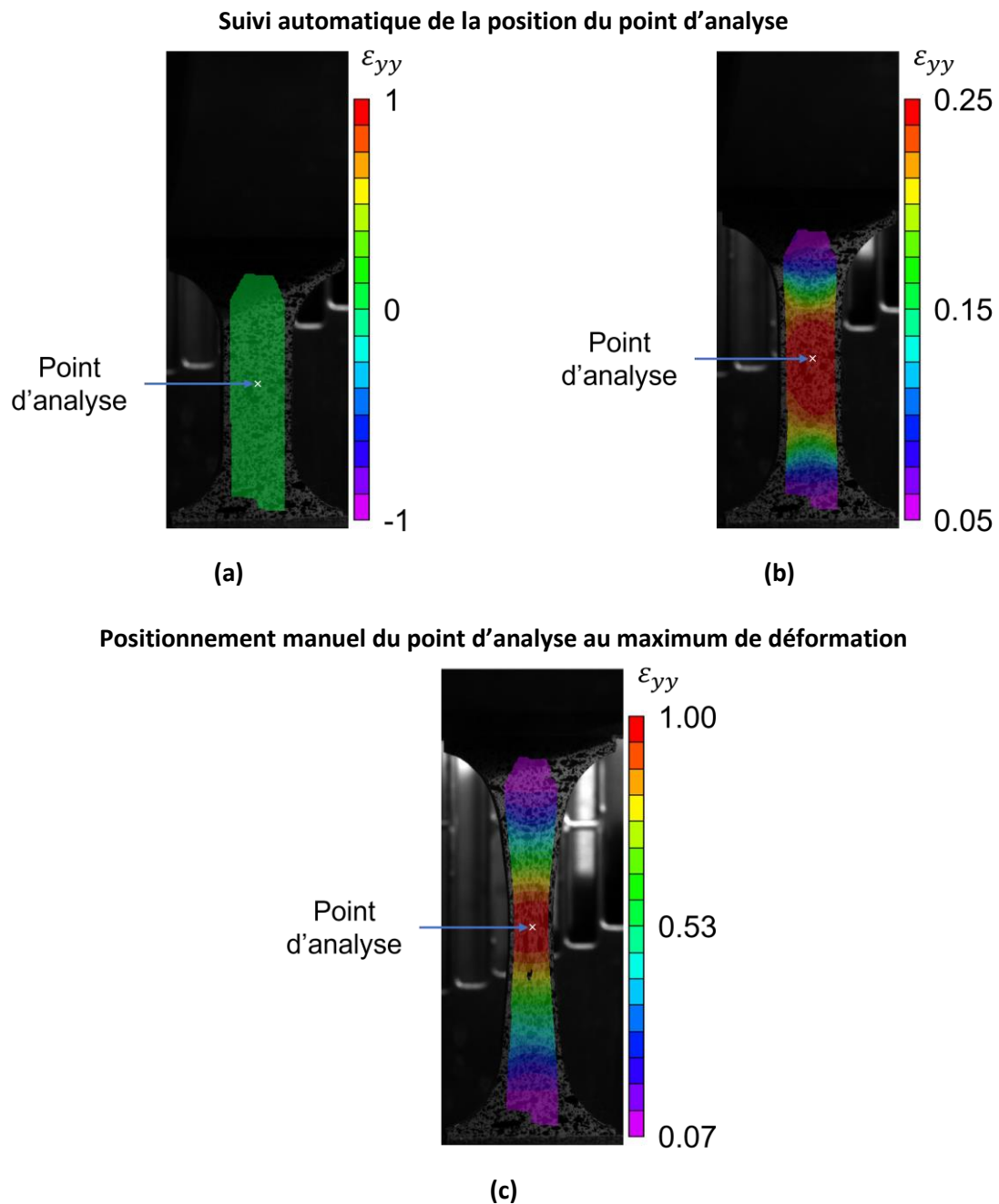


Figure 41 : Exemple de champs de déformation et de positionnement du point d'analyse. (a) Eprouvette non étirée. (b) et (c) Eprouvettes étirées.

Dans la quasi-totalité des essais mécaniques présentés dans cette étude, la corrélation d'image n'a été mise en place que sur une seule face des éprouvettes de traction. Un tel montage permet de mesurer les champs de déformation vraie locale, dans la direction de traction, dans la largeur de l'éprouvette, mais pas dans son épaisseur. Le calcul de la section de l'éprouvette, et donc de la contrainte vraie, nécessite alors de recourir à une hypothèse de calcul. En effet, si l'on note y l'axe de traction, x l'axe de la largeur de l'éprouvette, z l'axe de son épaisseur, et ε_{yy} , ε_{xx} , ε_{zz} les déformations vraies dans ces directions respectives, la section S de l'éprouvette s'écrit selon l'équation 14 :

$$S(t) = l_0 \cdot e_0 \cdot \exp(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) \quad (14)$$

l_0 et e_0 représentent respectivement la largeur initiale et l'épaisseur initiale de l'éprouvette. Ne connaissant pas la déformation dans l'épaisseur, on peut considérer l'hypothèse d'isotropie transverse :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} \quad (15)$$

Soit :

$$S(t) = l_0 \cdot e_0 \cdot \exp(2\varepsilon_{xx}) \quad (16)$$

On peut également considérer l'hypothèse d'incompressibilité :

$$\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz} = 0 \quad (17)$$

Soit :

$$S(t) = l_0 \cdot e_0 \cdot \exp(-\varepsilon_{yy}) \quad (18)$$

Dans cette étude, l'hypothèse d'isotropie transverse a été préférée afin de tenir compte d'un potentiel endommagement du matériau en grandes déformations. Des mesures de variation relative de volume ont d'ailleurs permis de valider l'existence de cet endommagement et de le quantifier. La variation relative de volume $\Delta V/V_0$ a été calculée de la manière suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \exp(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - 1 \quad (19)$$

Soit avec l'hypothèse d'isotropie transverse :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \exp(\varepsilon_{yy} + 2 \cdot \varepsilon_{xx}) - 1 \quad (20)$$

Une étude a été réalisée afin de vérifier la validité de l'hypothèse d'isotropie transverse en grandes déformations. Elle est présentée au chapitre 4.

3.2.3. Choix des conditions expérimentales

Les conditions de chargement des essais mécaniques ont été choisies en se basant sur le principe de l'équivalence temps-température. L'objectif était d'être en mesure de choisir l'état dans lequel les PA66 vieillissent et non vieillissent seraient sollicités : état caoutchoutique, viscoélastique ou vitreux. Cette approche a déjà été suggérée dans la littérature [58–60]

Cette approche a été mise en œuvre en s'appuyant sur les courbes maîtresses construites en DMA. Pour cela, il a été considéré que les facteurs de glissement a_T déterminés en DMA pouvaient également être appliqués tels quels dans le cadre de chargement monotones en grandes déformations. En d'autres termes, les vitesses de déformation vraie $\dot{\varepsilon}$ des essais de traction uniaxiale ont été assimilées aux fréquences de sollicitation utilisées en DMA. A titre d'exemple, d'après la courbe maîtresse représentée à la Figure 37, les couples vitesse, températures ($\dot{\varepsilon} = 10^{-7} s^{-1}; T = 70^\circ C$) et ($\dot{\varepsilon} = 7 \times 10^{-3} s^{-1}; T = 100^\circ C$) sont équivalents et correspondraient à un PA66 sollicité dans un état caoutchoutique. Dans ce cas précis, le deuxième couple serait privilégié car plus accessible expérimentalement. Un travail présenté au Chapitre 4 a été mis en œuvre afin de valider l'équivalence temps-température en grandes déformation.

3.2.4. Vitesse de déformation consigne

A travers les essais mis en œuvre, l'objectif était de solliciter le matériau avec une vitesse de déformation vraie constante. Ne disposant pas à l'époque de moyens d'asservir la vitesse de déformation vraie locale, une déformation vraie consigne ε_c a été définie (équation 21). Elle représente la déformation vraie sur toute la zone utile.

$$\varepsilon_c = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_N) = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (21)$$

ε_N est la déformation nominale ou ingénieure, L la longueur de la zone utile de l'éprouvette, et L_0 sa longueur initiale. ΔL est l'allongement, égal au déplacement de traverse. Ainsi, le déplacement de traverse a été défini de façon exponentielle selon l'équation 22.

$$\Delta L(t) = L_0 \exp(\dot{\varepsilon}_c \times t) - L_0 \quad (22)$$

$\dot{\epsilon}_c$ est la vitesse de déformation consigne et t est le temps. $L_0 = 15 \text{ mm}$ a été considéré pour les géométries de type A, et $L_0 = 45 \text{ mm}$ a été considéré pour les géométries de type B et C. Le logiciel de contrôle Instron ne pouvant pas gérer les exponentielles, celles-ci ont été définies par segment (Figure 42).

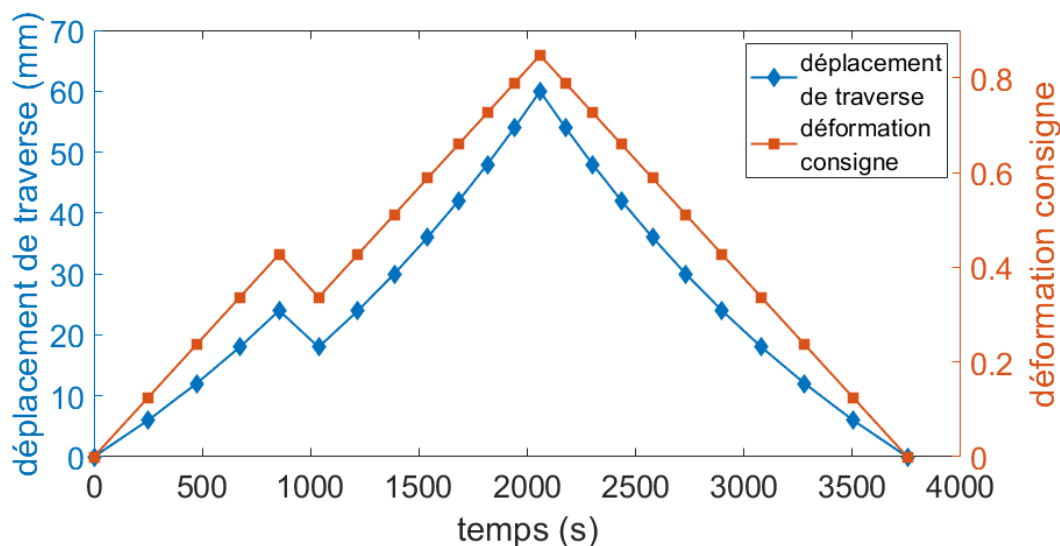


Figure 42 : Déplacement de traverse exponentiel mis en œuvre pour obtenir une vitesse de déformation consigne constante lors des essais de traction uniaxiale. Vitesse de déplacement consigne $\dot{\epsilon}_c = 5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Longueur initiale de la zone utile : $L_0 = 45 \text{ mm}$.

4. Synthèse méthodes expérimentales

Une large gamme de méthodes expérimentales a été mise en place afin de caractériser l'évolution d'un PA66 injecté au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Les échantillons ont été prélevés à partir de plaques injectées. Afin de prendre en compte une éventuelle inhomogénéité de la microstructure et du comportement mécanique liée au procédé d'injection, une zone de cœur et une zone de peau ont été définies, ainsi que trois zones réparties le long de la direction d'écoulement du polymère dans le moule. Les échantillons ont été prélevés dans chacune de ces zones. Des vieillissements thermo-hydro-glycolés ont été mis en place en autoclave.

Au niveau microstructural, les grandeurs mesurées ainsi que les méthodes expérimentales utilisées sont répertoriées dans le Tableau 4.

Grandeur mesurée	Méthode de mesure
Masse molaire moyenne	Chromatographie d'exclusion stérique
Diamètre des sphérolites	Microscopie optique à lumière polarisée
Epaisseur des lamelles cristallines	DSC
Taux de cristallinité	DSC
Indice de cristallinité	WAXS
Taille apparente des cristallites	WAXS
Indice de perfection cristalline	WAXS

Tableau 4 : Synthèse des grandeurs microstructurales mesurées.

Au niveau mécanique, des températures de relaxation α ont été mesurées par DMA. Le comportement mécanique en grandes déformations des différents PA66 a été évalué grâce à des essais

de traction uniaxiales. Les déformations vraies locales ont été mesurées à l'aide d'un système de stéréocorrélation d'images. Les conditions de chargement ont été choisies à l'aide de courbes maîtresses construites par DMA, en se basant sur le principe de l'équivalence temps-température.

Chapitre 3 : Evolutions microstructurales

1.	Caractérisation microstructurale au sein d’une plaque injectée	48
1.1.	Orientation du cristal.....	48
1.2.	Quantité de cristal	51
1.3.	Structure multi-échelle du cristal	53
1.4.	Synthèse microstructure plaque injectée	59
2.	Evolution de la microstructure après vieillissement thermo-hydro-glycolé.....	59
2.1.	Observations préliminaires	60
2.2.	Sorption de plastifiant	61
2.3.	Réaction d’hydrolyse	63
3.	Evolution de la cristallinité	65
4.	Evolution de la structure du cristal	74
5.	Synthèse microstructurale	79

La première partie du travail expérimental a concerné l'étude de la microstructure du PA66. L'objectif était d'identifier et de quantifier les évolutions microstructurales du polymère se produisant au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. L'étude de la microstructure a été mise en place en tenant compte du procédé de moulage par injection. Pour cela, des mesures ont été réalisées dans différentes zones définies au sein des plaques injectées. Une attention particulière a été portée sur le cristal du PA66 qui a été caractérisé par DSC et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Pour chaque condition de vieillissement, plusieurs mesures ont été réalisées afin d'avoir une idée de leur variabilité. Ainsi, pour chaque condition, les valeurs présentées dans ce chapitre correspondent aux moyennes et écarts-types (barres d'erreurs) issues de ces différentes mesures. Le Tableau 5 résume le nombre de mesures réalisées suivant les conditions de vieillissement considérées et la méthode de caractérisation utilisée.

Condition de vieillissement	Méthode de caractérisation	Cœur	Peau
Sec non vieilli	WAXS	6 mesures	7 mesures
	DSC	9 mesures	9 mesures
Vieilli 48h à 130°C	WAXS	4 mesures	4 mesures
	DSC	3 mesures	3 mesures
Vieilli 1000h à 120°C	WAXS	2 mesures	6 mesures
	DSC	3 mesures	3 mesures
Vieilli 336h à 135°C	WAXS	2 mesures	3 mesures
	DSC	2 mesures	3 mesures
Autres conditions de vieillissement	WAXS	2 mesures	3 mesures
	DSC	3 mesures	3 mesures

Tableau 5 : Résumé du nombre de mesures DSC et WAXS réalisées pour chaque condition de vieillissement.

1. Caractérisation microstructurale au sein d'une plaque injectée

1.1. Orientation du cristal

En plus de pouvoir générer des gradients de microstructure dans l'épaisseur ou dans la direction d'écoulement, les conditions thermomécaniques à l'œuvre lors du procédé d'injection peuvent également générer une orientation préférentielle de la microstructure. Des mesures de diffraction des rayons X avec un montage de Debye-Scherrer en chambre plane ont été mises en œuvre afin de statuer sur l'orientation éventuelle ou la non-orientation de la microstructure cristalline.

Ainsi, des mesures ont été réalisées à cœur, à peau et dans les trois zones parcourant la direction d'écoulement du polymère dans le moule. Les mesures ont été réalisées dans trois plans différents suivant le schéma représenté Figure 43 : un plan normal à la direction de l'épaisseur, un plan normal à la direction de la largeur et un plan normal à la direction d'écoulement.

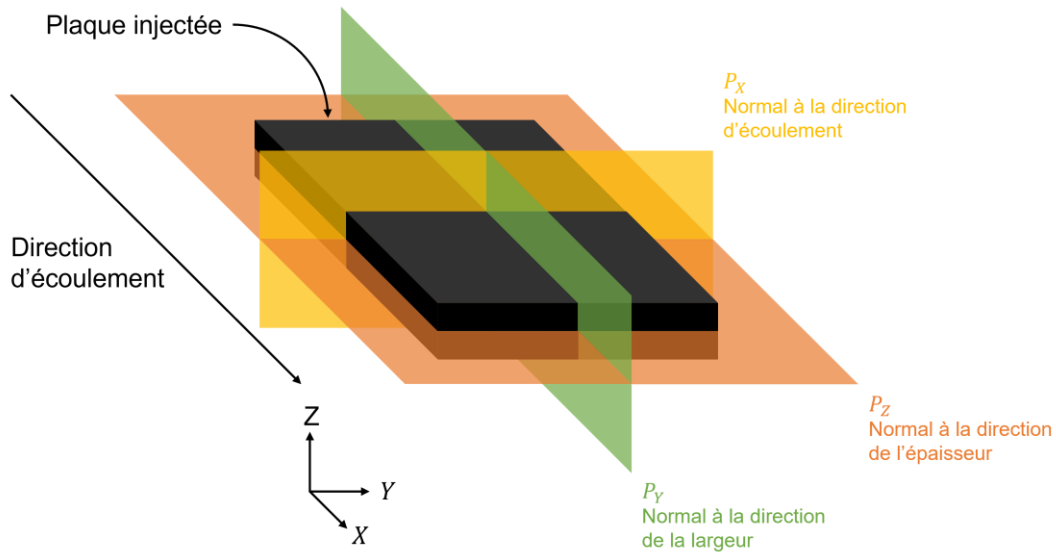
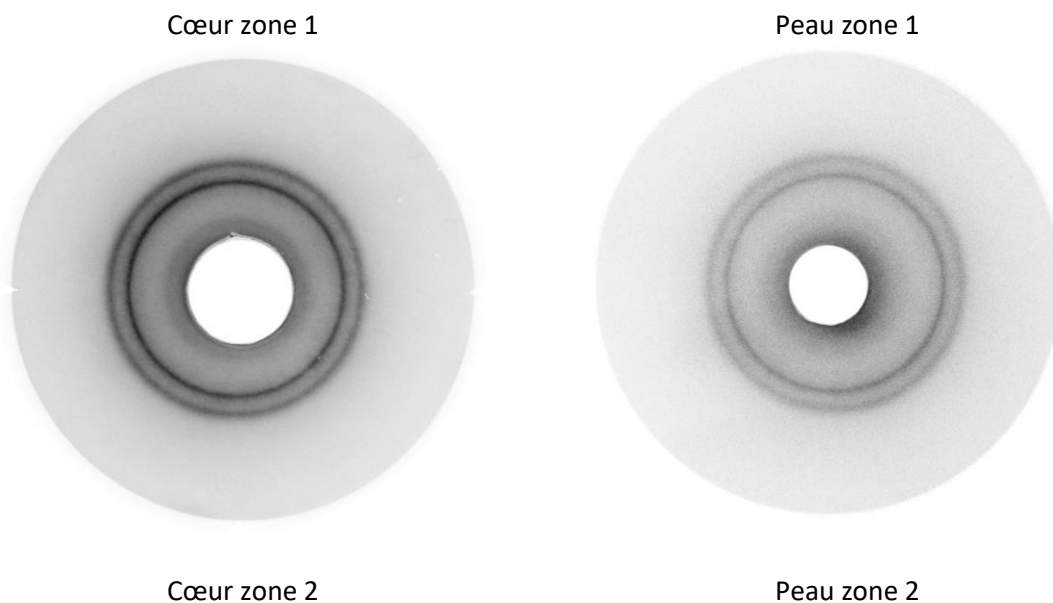


Figure 43 : Schéma des plans considérés pour caractériser l'orientation du cristal au sein d'une plaque de PA66 moulée par injection.

La Figure 44 représente des mesures réalisées à cœur et à peau le long de la direction d'écoulement. Ces diffractogrammes indiquent l'orientation des cristaux dans le plan normal à la direction de l'épaisseur de la plaque. Pour rappel, la zone 1 est la zone la plus proche du seuil d'injection, la zone 2 se situe au milieu de la plaque, et la zone 3 au niveau du fond du moule. Les mesures réalisées dans les plans normaux à la direction de la largeur et à la direction d'écoulement sont représentées Figure 45. Elles n'ont été réalisées que dans la zone 2, soit au milieu de la plaque. Pour ces dernières mesures (dans des plans parallèles à P_y et P_z de la Figure 43), les échantillons ont été prélevés dans l'épaisseur complète des plaques. Le positionnement dans la chambre étant approximatif, il est difficile de savoir exactement quelle partie de l'échantillon était traversée par le faisceau. A priori, il s'agissait plutôt de la zone de cœur.



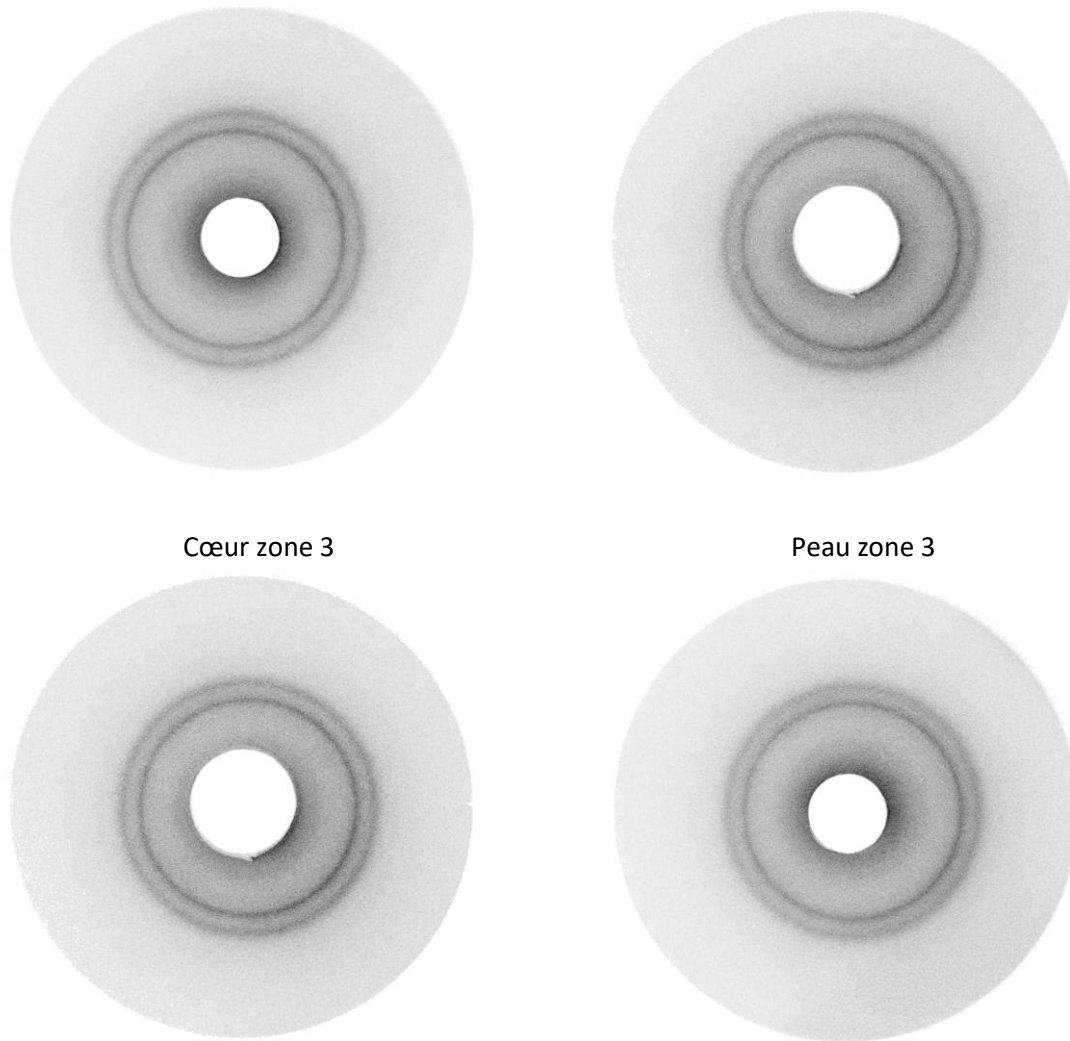


Figure 44 : Diffractogrammes obtenus en Debye-Scherrer à cœur et à peau, le long de la direction d'écoulement. Mesures dans le plan normal à la direction de l'épaisseur.

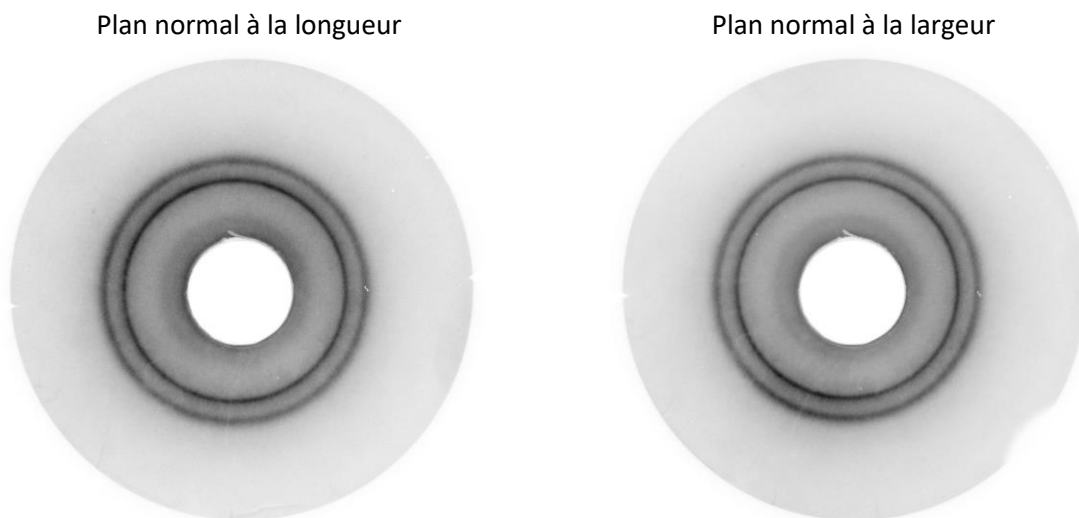


Figure 45 : Diffractogrammes obtenus en Debye-Scherrer dans les plans normaux à la longueur et à la largeur des plaques.

Sur les profils Debye-Scherrer, on peut clairement observer deux cercles concentriques. Ils correspondent aux familles de plans (100) et (010),(110), c'est-à-dire aux deux pics de diffraction principaux observés en diffraction des rayons X aux grands angles. Les cercles sont globalement homogènes en intensité. Aucun renforcement des cercles n'est observé. On en conclut donc que les conditions d'injection utilisées pour produire ces plaques n'ont pas conduit à une orientation préférentielle notable des cristaux de PA66. Du moins, aucune orientation préférentielle n'a été observée dans les zones de prélèvement considérées et dans les trois plans décrits plus haut.

1.2. Quantité de cristal

Les taux de cristallinité et indices de cristallinité ont été mesurés pour le PA66 sec non vieilli dans les différentes zones de prélèvement définies pour cette étude : à cœur, à peau et dans les trois zones réparties le long de la direction d'écoulement.

1.2.1. Indice de cristallinité WAXS

On peut observer Figure 46 des diffractogrammes typiques d'un PA66 sec non vieilli, avant déconvolution et soustraction de la contribution $K_{\alpha 2}$. Les deux pics principaux correspondant à la famille de plan (100) et au doublet (010),(110) sont clairement identifiables. Bien que les conditions de mesure aient été identiques, l'intensité du signal mesuré est légèrement plus importante à cœur qu'à peau. On peut également observer visuellement une différence dans les hauteurs relatives et les positions angulaires des deux pics principaux. L'écart angulaire qui les sépare est plus important à cœur qu'à peau. Ces informations qualitatives traduisent des différences dans la structure du cristal qui seront approfondies par ailleurs.

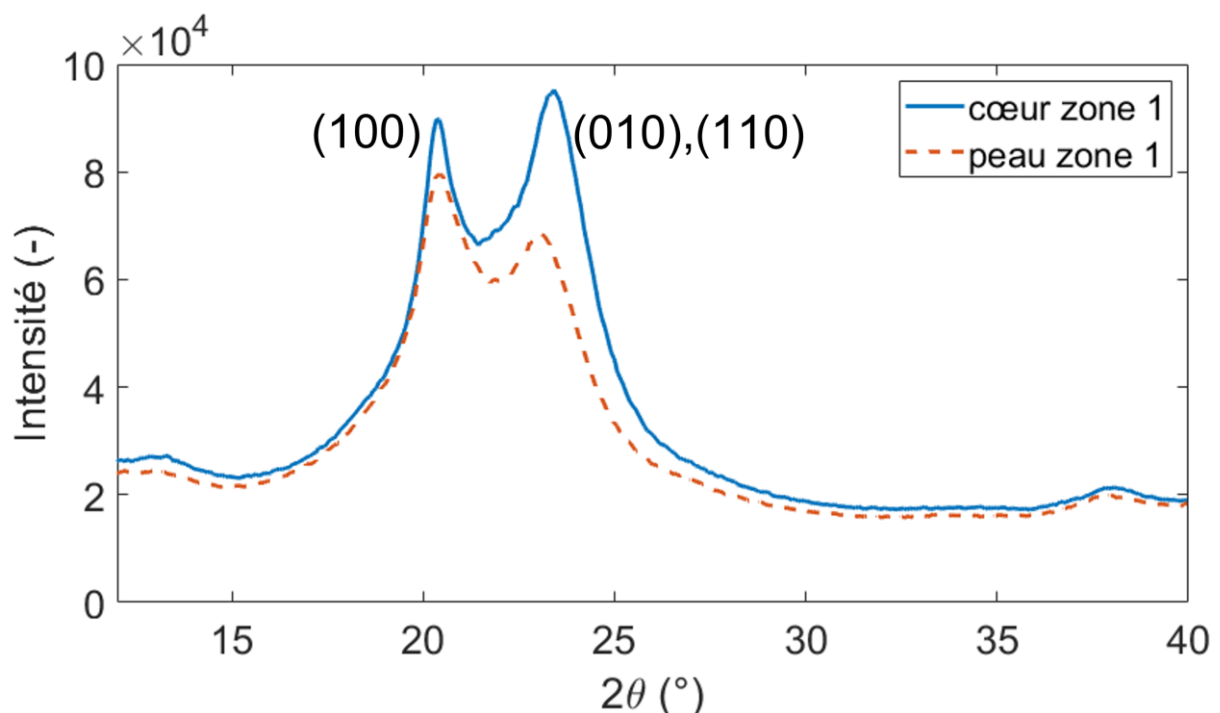


Figure 46 : Diffractogrammes typiques d'un PA66 sec non vieilli. Comparaison cœur et peau.

Dans les différentes zones de prélèvement au sein des plaques injectées, l'indice de cristallinité se situe autour de 40%. Les mesures sont représentées Figure 47. Contrairement à ce qui est parfois observé dans la littérature [7,14], le cœur des plaques ne semble pas ici être plus cristallin que la peau. Cela signifie que lors de la déconvolution des diffractogrammes, l'intensité plus importante mesurée au cœur des plaques (Figure 46) se traduit par une plus grande intensité, à la fois des pics cristallins et

du halo amorphe. De même, aucune tendance n'est observée le long de la direction d'écoulement du polymère dans le moule.

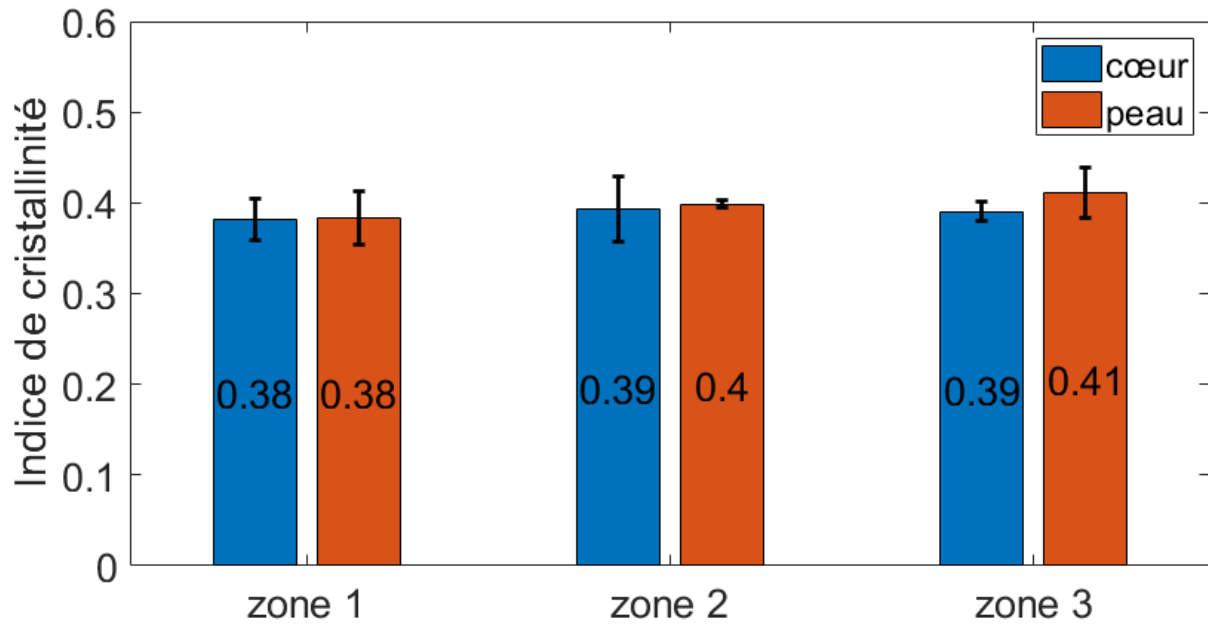


Figure 47 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au sein d'une plaque injectée. Mesure sur un PA66 sec non vieilli par diffraction des rayons X aux grands angles.

1.2.2. Taux de cristallinité DSC

Les taux de cristallinité DSC ont été calculés à partir de l'enthalpie de fusion du PA66. Des pics de fusion typiques sont présentés Figure 48. Les températures du pic de fusion et de l'exotherme précédant la fusion sont un peu plus faibles dans la zone de peau. La forme de l'épaulement présent aux alentours de 255°C est également légèrement différente entre le cœur et la peau.

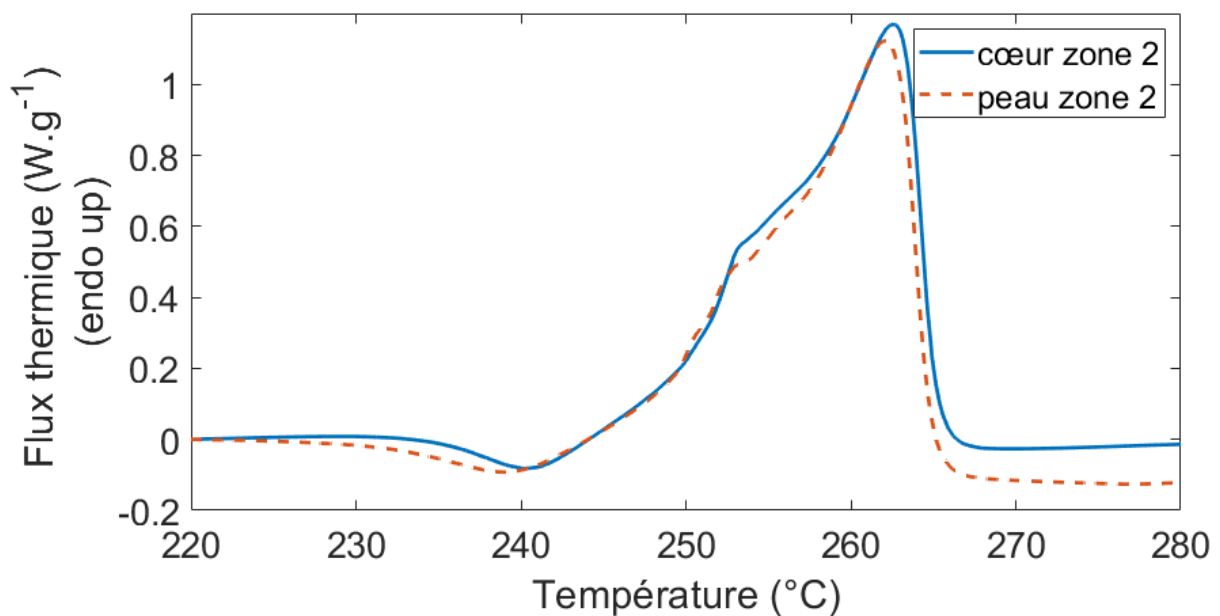


Figure 48 : Pics de fusion typiques d'un PA66 sec non vieilli. Comparaison cœur-peau.

Dans les différentes zones de prélèvement, les taux de cristallinité se situent aux alentours de 35%. Les résultats sont rapportés Figure 49. Comme précisé dans le chapitre précédent, il est habituel d'obtenir des valeurs légèrement différentes entre l'indice de cristallinité mesuré par diffraction des rayons X aux grands angles et le taux de cristallinité mesuré par DSC [13,61]. Tout comme pour les mesures de diffractions des rayons X, aucun gradient n'est observé dans l'épaisseur ou la longueur de la plaque en termes de taux de cristallinité. En effet, les variations de mesures entre les différentes zones sont contenues dans les barres d'erreur. De manière générale, une augmentation de la vitesse de refroidissement d'un polymère fondu a tendance à diminuer le taux de cristallinité du polymère à l'état solide [6–8]. On aurait donc pu s'attendre à des taux de cristallinité et indices de cristallinité plus importants à cœur qu'à peau. Néanmoins, les résultats présentés ici sont cohérents avec ceux obtenus par Billon et al. [13] également dans le cadre d'une étude sur l'évolution de la microstructure d'un PA66 au sein d'une plaque injectée. Ils n'observent pas de gradient cœur-peau en termes de taux de cristallinité. Les plaques utilisées dans leur étude ont d'ailleurs les mêmes dimensions que celles présentées plus haut.

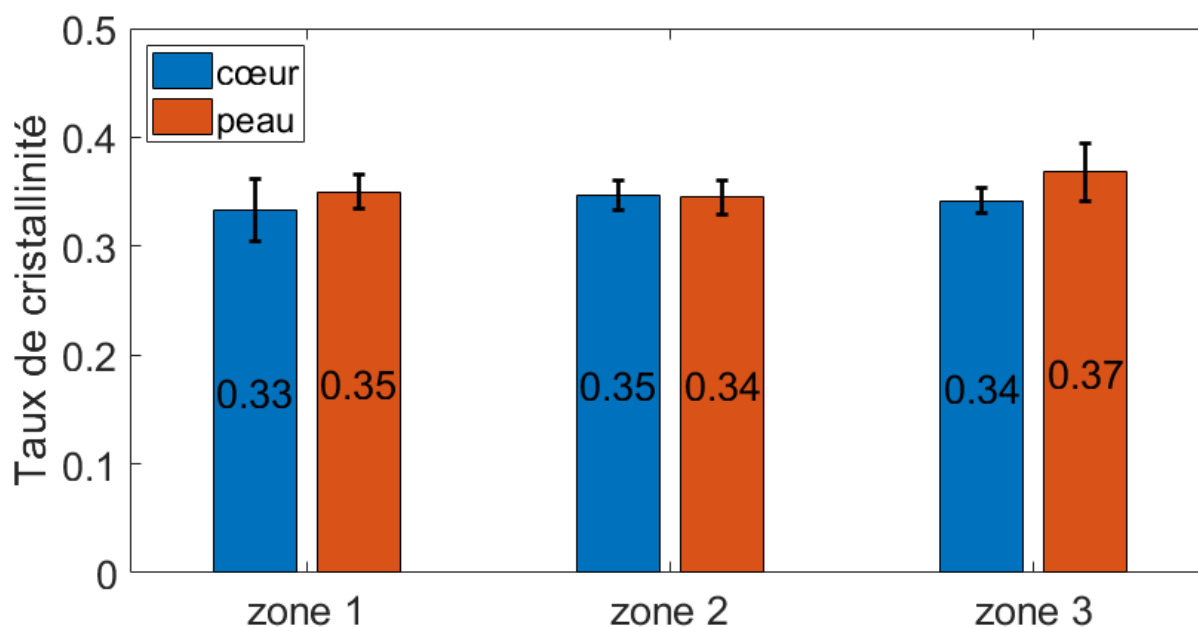


Figure 49 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au sein d'une plaque injectée. Mesure sur un PA66 sec non vieilli par DSC.

1.3. Structure multi-échelle du cristal

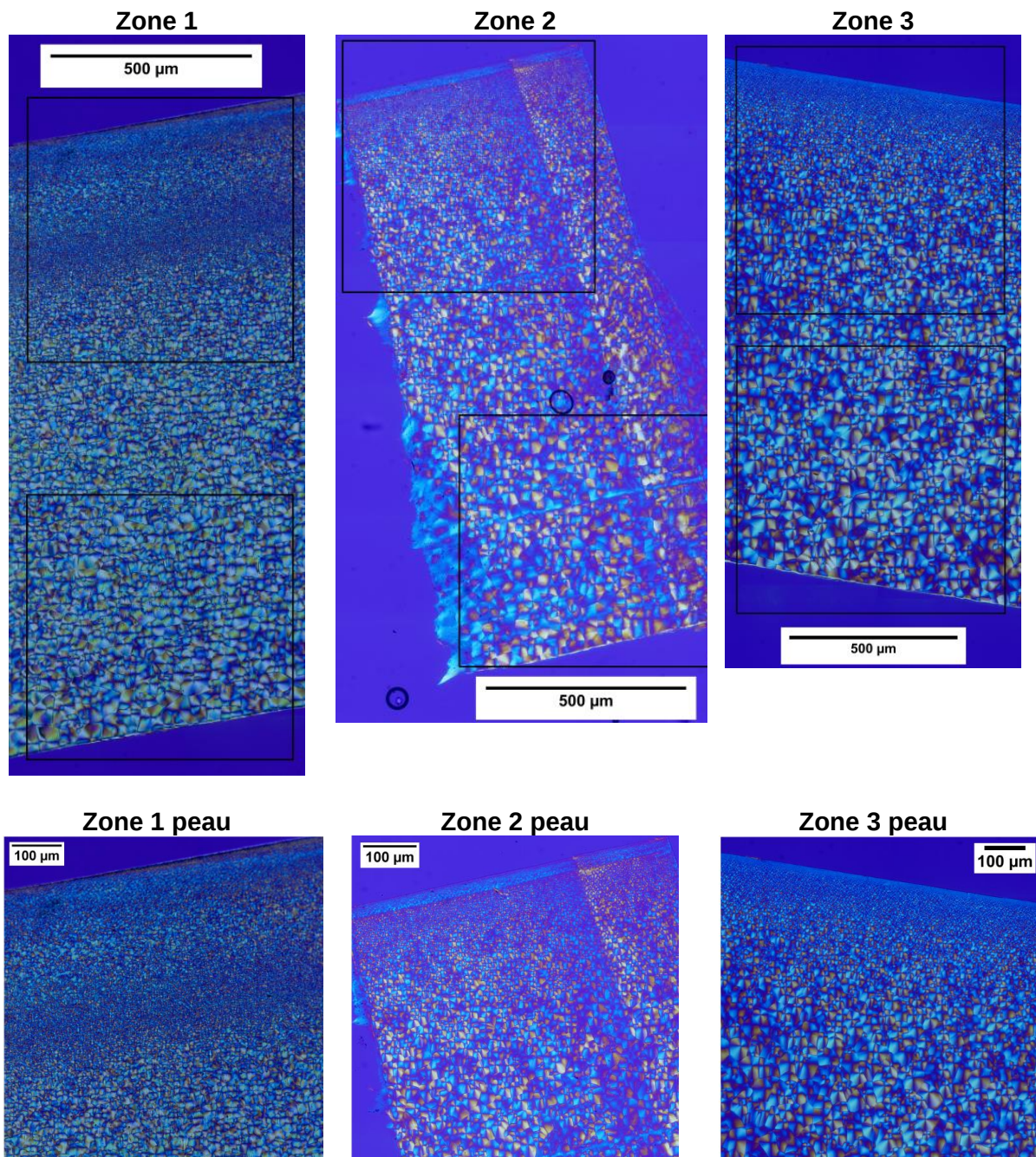
Une approche multi-échelle a été mise en place afin de caractériser l'évolution de la structure cristalline du PA66 au sein d'une plaque injectée. La microstructure a été caractérisée de l'échelle des sphérolites à l'échelle de la maille cristalline.

1.3.1. Echelle des sphérolites

Afin de caractériser la structure semi-cristalline à cette échelle de mesure, les sphérolites ont été observés au microscope optique dans chacune des trois zones réparties dans la longueur de la plaque. Les échantillons ont été découpés de manière à pouvoir observer l'évolution de la taille des sphérolites à partir d'une des surfaces de la plaque injectée jusqu'à son cœur. La zone observée est donc environ égale à la moitié de l'épaisseur d'une plaque injectée.

Des images acquises durant les observations sont présentées Figure 50. Les sphérolites y sont clairement identifiables par leur motif en croix de Malte. On peut aisément observer un gradient de

microstructure cœur-peau : globalement, la dimension des sphérolites diminue du cœur vers la surface de la plaque injectée. Visuellement, plus on se rapproche de la surface du moule, plus ce gradient semble marqué. Au niveau de la surface de la plaque, on peut également observer une fine couche d'environ $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à l'intérieur de laquelle les sphérolites sont difficilement discernables. Cette couche est particulièrement visible dans la zone 3, ce qui est cohérent avec les observations réalisées par Billon et al. [13]. On peut expliquer l'existence de cette couche par des vitesses de refroidissement particulièrement rapides au contact du moule, et notamment lorsque l'on s'éloigne du seuil d'injection pour se rapprocher du fond du moule.



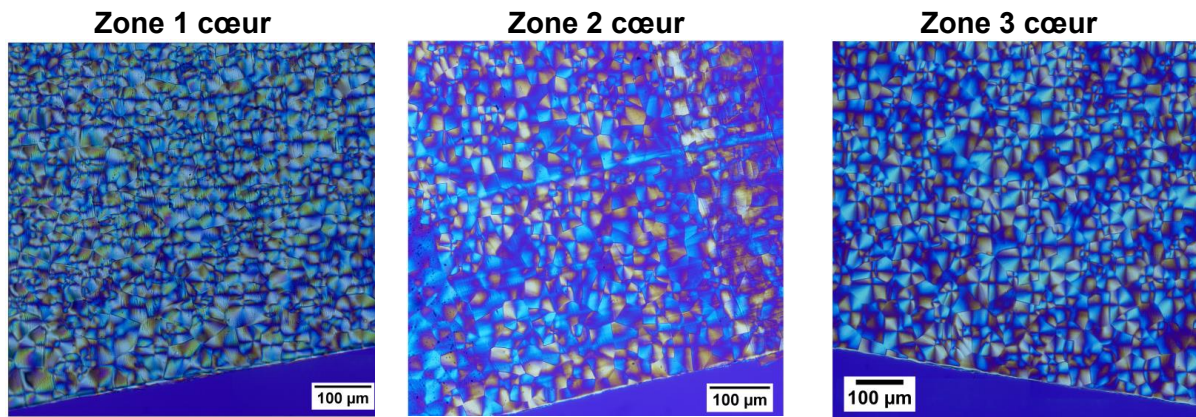


Figure 50 : Observation des sphérolites d'un PA66 sec non vieilli par microscopie optique à lumière polarisée.

Dans la zone 1, on observe localement une diminution de la taille des sphérolites, à environ $280\text{ }\mu\text{m}$ la surface. Cette observation peut sûrement être attribuée à une zone de cisaillement dans le moule.

La taille des sphérolites a été quantifiée en leur attribuant un diamètre équivalent. Dans chaque zone de prélèvement (zones 1, 2 et 3, cœur et peau), une quinzaine de sphérolites a été détournée manuellement à l'aide du logiciel ImageJ. L'aire de chaque sphérolite détournée a ensuite été calculée, ainsi que leur diamètre équivalent. Celui-ci correspond au diamètre du cercle de même aire. La méthode suivante a été appliquée (chaque étape a été réalisée avec le logiciel ImageJ) :

- Détournement manuel des sphérolites et coloration en noir
- Transformation de l'image en nuances de gris
- Seuillage pour conserver uniquement les sphérolites détournés
- Calcul de l'aire des sphérolites et du diamètre équivalent

Dans la zone de peau, les sphérolites ont été sélectionnés à une distance suffisante de la surface pour que leurs contours soient facilement identifiables. Un exemple de sphérolites détournés (colorés en noir) sur un PA66 sec non vieilli est illustré Figure 51.

Les sphérolites étant en réalité des structures tridimensionnelles, ce sont uniquement des sections de ces structures qui sont observées au microscope optique. Par conséquent, lors d'une telle observation, une différence de taille entre deux sections peut avoir deux causes :

- Première cause : les structures tridimensionnelles dont sont issues les sections ont des tailles différentes.
- Deuxième cause : ces structures n'ont pas été coupées à la même distance de leur centre. Bien entendu, ces deux causes ne sont pas exclusives.

Ce qui nous intéresse est de caractériser les sphérolites réels, et non uniquement leur section. Or, dans une même zone d'observation, si celle-ci est assez restreinte, on peut supposer que la vitesse de croissance des sphérolites est homogène. De plus, l'aspect rectiligne des frontières entre sphérolites (Figure 50 et Figure 51) laisse penser que leur germination a eu lieu plus ou moins au même moment. Ainsi, les structures tridimensionnelles formées au sein d'une zone d'observation restreinte devraient avoir des dimensions équivalentes. La variation dans la taille des sections s'explique donc préférentiellement par leur position par rapport au centre des structures dont elles sont issues. Afin de s'affranchir au maximum de cet effet, les sphérolites détournés ont été sélectionnés parmi les plus gros des zones considérées.

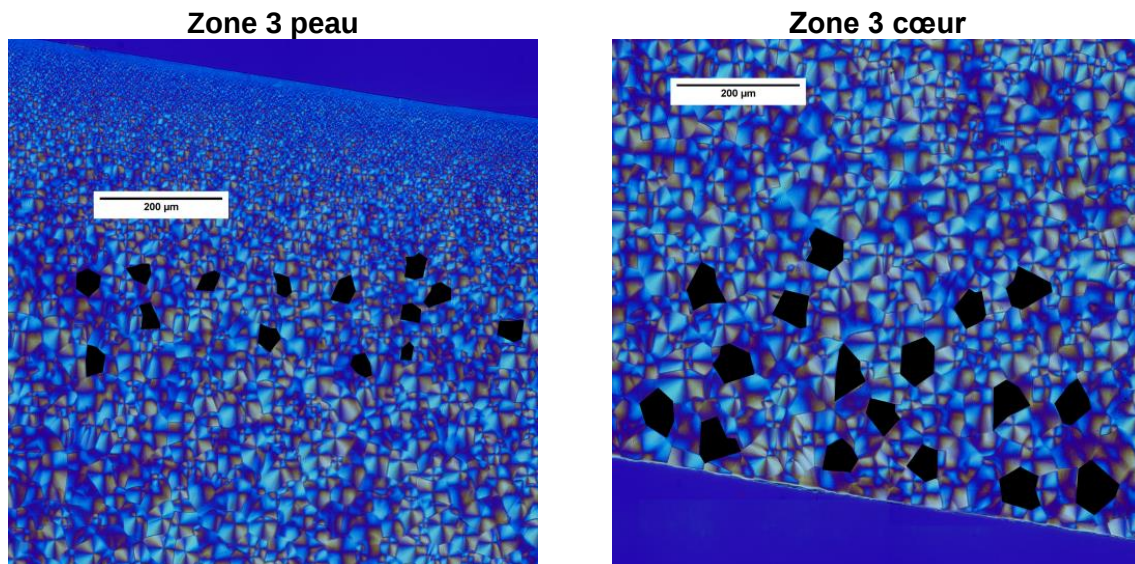


Figure 51 : Illustration des sphérolites détournés pour le calcul du diamètre équivalent dans la zone 3, cœur et peau.

La Figure 52 reprend l'ensemble des diamètres équivalents des sphérolites calculés pour un PA66 sec non vieilli. Sans surprise, les diamètres équivalents sont plus élevés au cœur des plaques injectées que dans la zone de peau. Dans la zone 3 située vers le fond du moule, les sphérolites semblent être légèrement plus gros que dans les deux autres zones, tant à cœur qu'à peau. Les diamètres équivalents des sphérolites y sont plus élevés d'environ $10\ \mu\text{m}$. Ce résultat est cohérent avec ce qui a déjà été observé dans la littérature pour un PA66 injecté [13].

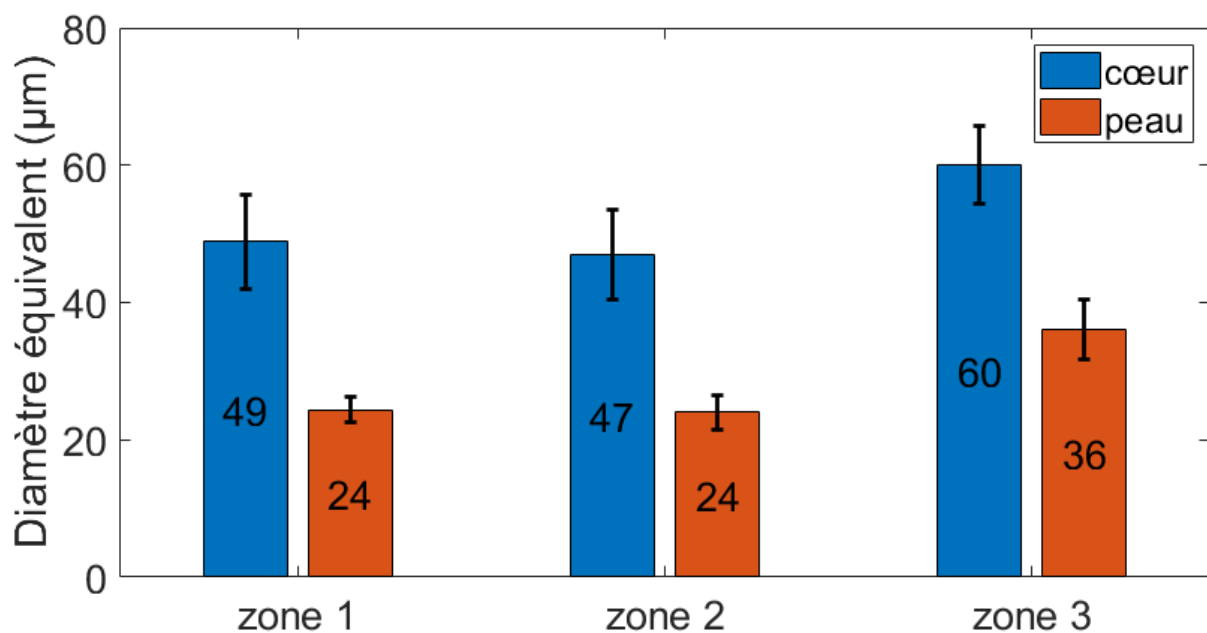


Figure 52 : Evolution du diamètre équivalent des sphérolites au sein d'une plaque injectée.

1.3.2. Echelle de la lamelle cristalline

Le PA66 injecté a été caractérisé à l'échelle de la lamelle à l'aide de mesures d'épaisseur des lamelles cristallines et de tailles apparentes des cristallites.

1.3.2.1. Epaisseur des lamelles cristallines

Les épaisseurs des lamelles cristallines ont été déduites, à l'aide de la formule de Gibbs-Thomson et des mesures de températures de fusion du PA66. D'après les résultats présentés Figure 53, aucune tendance ne se dégage quant à l'évolution de l'épaisseur des lamelles dans la direction d'écoulement. Une faible diminution de l'épaisseur des lamelles peut éventuellement être observée à peau en progressant de la zone 1 à la zone 3. Cette évolution étant relativement faible, il semble tout aussi probable qu'elle soit liée à la dispersion des mesures plutôt qu'à une réelle évolution de la microstructure. Contrairement à ce qui a été observé pour les diamètres des sphérolites, il n'y a pas de gradient marqué en termes d'épaisseur des lamelles cristallines entre la peau et le cœur des plaques injectées. Dans le Tableau 6 sont représentées les moyennes et écarts-types des épaisseurs de lamelle, calculées sur tous les échantillons secs non vieillis, zones 1, 2 et 3 confondues. La différence entre le cœur et la peau est inférieure aux écarts-types des mesures. Néanmoins, les valeurs moyennes semblent indiquer que les lamelles sont tout de même légèrement plus épaisses au cœur des plaques.

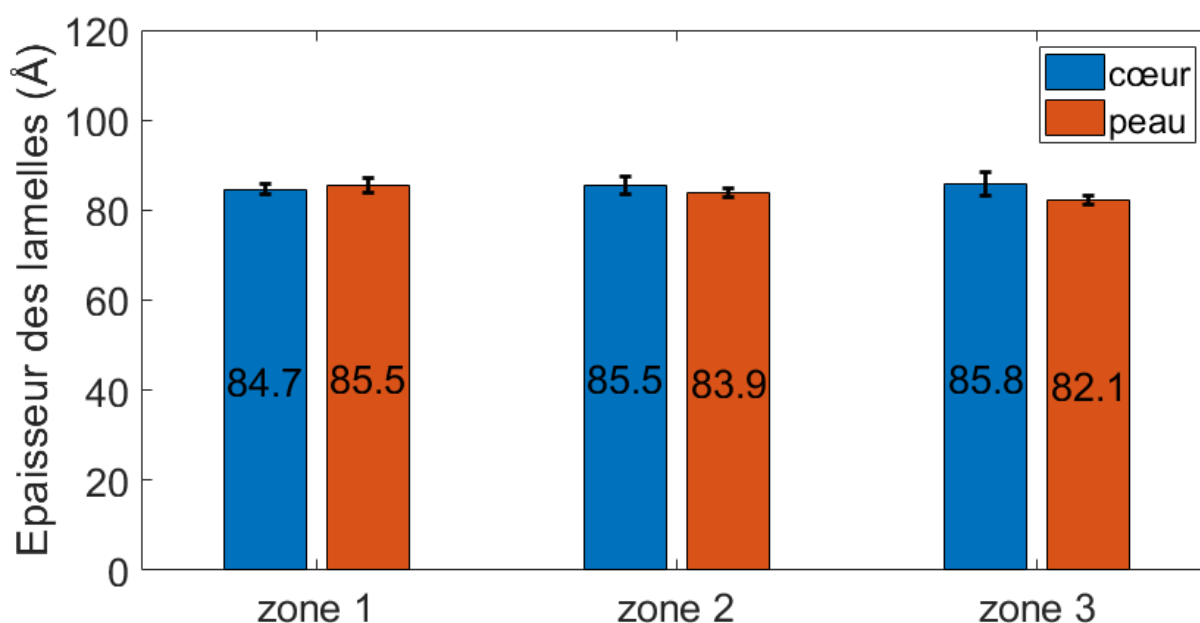


Figure 53 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée.

Zone de prélèvement	Moyenne des épaisseurs de lamelles cristallines	Ecart-type des épaisseurs de lamelles
Cœur	85,4 Å	1,9 Å
Peau	83,8 Å	1,8 Å

Tableau 6 : Comparaison cœur-peau des épaisseurs de lamelles cristallines d'un PA66 sec non vieilli. Toute zone de prélèvement confondue dans la longueur des plaques.

1.3.2.2. Taille apparente des cristallites

Pour rappel, la taille apparente des cristallites (notée T. A. C.) est une longueur de corrélation. Elle représente la dimension des éléments cristallins dans une direction donnée. Dans cette étude, la taille apparente des cristallites a été calculée en mesurant la largeur à mi-hauteur du premier pic principal. Il correspond à la diffraction des familles de plans d'indices de Miller (100). On mesure donc une dimension dans la direction des liaisons hydrogène.

L'évolution de la taille apparente des cristallites au sein d'une plaque injectée est présentée Figure 54. Tout comme pour la dimension des sphérolites, on observe clairement un gradient de microstructure cœur-peau. Suivant la zone de prélèvement dans la direction d'écoulement, les tailles

apparentes de cristallites sont plus importantes à cœur d'environ 20 à 40 Å. Indirectement, on peut penser qu'au cœur des échantillons, les lamelles cristallines possèdent une moins grande densité de défauts et sont donc composées de plus gros éléments. Encore une fois, ce gradient peut être attribué aux différentes conditions thermomécaniques à l'œuvre dans l'épaisseur de la plaque lors du procédé de moulage par injection. Dans la direction d'écoulement, aucune tendance ne peut être observée au cœur des plaques en termes d'évolution des tailles apparentes des cristallites. Au niveau de la peau, la taille apparente des cristallites semble légèrement plus faible dans la zone 3. La différence avec les deux autres zones est d'environ 10 Å. Cet écart étant relativement faible, il est difficile à interpréter.

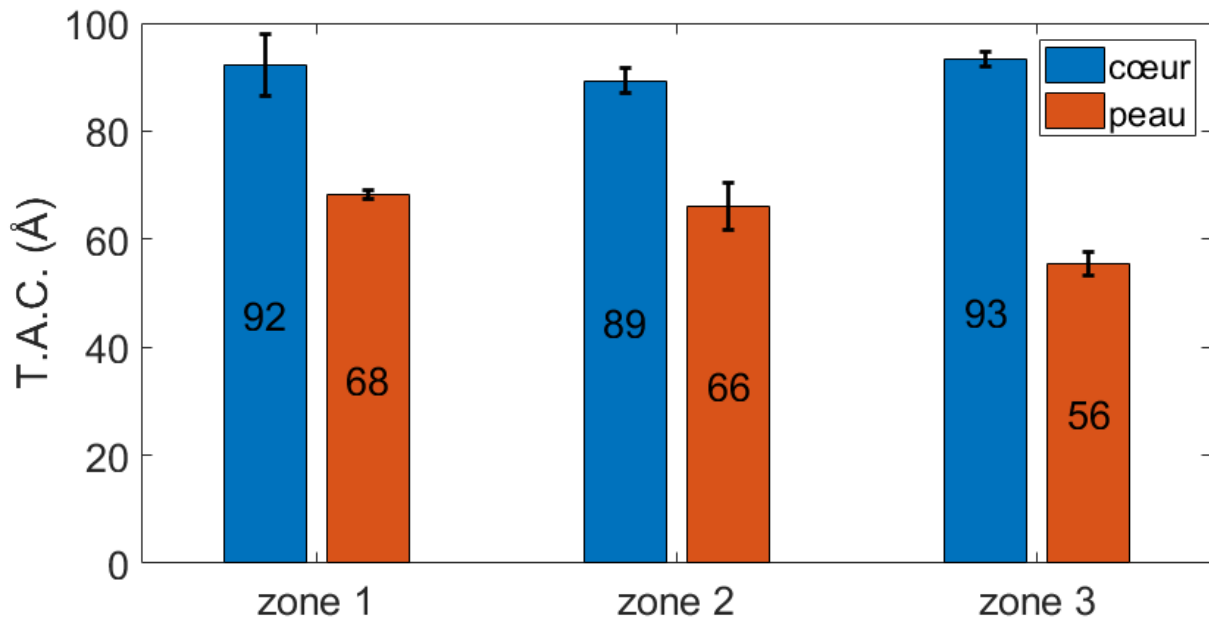


Figure 54 : Evolution de la taille apparente du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée. Mesure dans la direction normale à la famille de plans (100).

1.3.3. Echelle de la maille cristalline

Pour rappel, à partir d'un diffractogramme de PA66, l'écart angulaire entre les deux pics principaux a été défini comme un indice de perfection cristalline. Il permet de renseigner sur la proportion de cristal présent sous la forme d'un système α_1 . L'évolution de l'indice de perfection cristalline dans l'épaisseur et la longueur des plaques injectées est présentée Figure 55. On identifie aisément un gradient cœur-peau avec un indice de perfection plus élevé à cœur. A partir des travaux de Starkweather et al. [56], sur les mailles α_1 et α_2 du PA66, on peut définir une relation de proportionnalité entre écart angulaire et proportion de phase α_1 . Ainsi, d'après ces auteurs [56], les résultats expérimentaux présentés Figure 55 correspondraient à un cristal composé exclusivement de phase α_2 à la surface des plaques, tandis qu'au cœur, il serait composé à environ 30% de phase α_1 . Ainsi, au cœur des plaques injectées, les éléments cristallins composant les lamelles sont à la fois plus gros et plus compacts.

Au cœur des plaques, aucune évolution notable n'est observée le long de la direction d'écoulement. Cependant, au niveau de la peau, l'indice de perfection semble légèrement plus faible dans la zone 3.

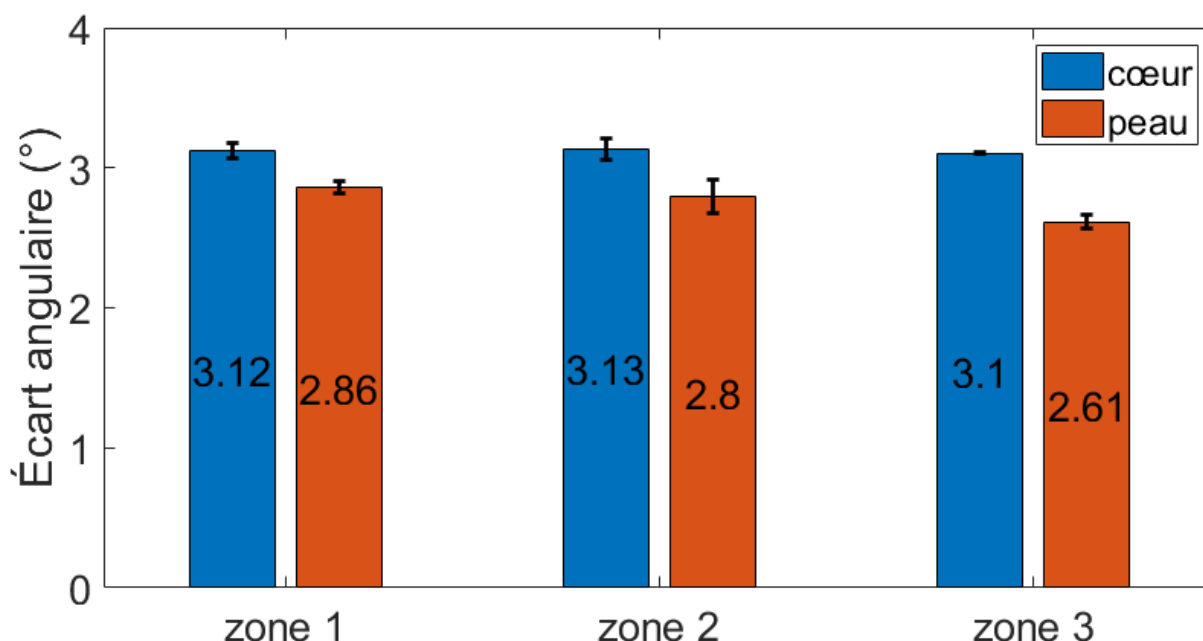


Figure 55 : Evolution de l'indice de perfection cristalline du PA66 sec non vieilli au sein d'une plaque injectée. Mesure dans la direction normale à la famille de plans {100}.

1.4. Synthèse microstructure plaque injectée

Il ressort de cette étude que les plaques sont homogènes en termes d'indice et taux de cristallinité, tant dans la longueur que dans l'épaisseur. Néanmoins, au niveau de la structure du cristal, un gradient cœur-peau a été clairement identifié. Le cœur des plaques est composé de plus grands sphérolites. Le cristal y est également mieux organisé : les tailles apparentes des cristallites plus élevées à cœur soulignent une moins grande densité de défauts, et un indice de perfection également plus élevé reflète une plus grande compacité du cristal. Ce gradient est la conséquence du procédé de moulage par injection.

Dans la longueur des plaques (i.e. la direction d'écoulement), la structure du cristal est relativement homogène. Des diamètres de sphérolites légèrement plus grands ont été mesurés dans la zone 3 (la plus proche du fond du moule). Au niveau de la peau, des tailles apparentes de cristallites et indices de perfection un peu plus faibles ont également été mesurés dans la zone 3. Ces différences sont relativement faibles et donc à considérer avec précaution. Elles pourraient être attribuées au procédé d'injection. Un biais de mesure n'est pas à exclure, comme par exemple la complexité du procédé de déconvolution. Des mesures plus proches du seuil d'injection et du fond du moule auraient peut-être mis en évidence un gradient de microstructure plus marqué dans la longueur des plaques. En effet, au cours du procédé d'injection, les conditions thermomécaniques à l'œuvre dans ces deux zones extrêmes sont certainement assez spécifiques par rapport au reste de la plaque. Néanmoins, les zones étudiées couvrent tout de même une grande partie de la plaque injectée. On peut donc affirmer que dans les conditions d'injection utilisées pour cette étude, la microstructure est homogène sur la quasi-totalité de la longueur des plaques.

2. Evolution de la microstructure après vieillissement thermo-hydro-glycolé

Toutes les conditions de vieillissement évoquées au Chapitre 2 ont été étudiées. L'approche cœur-peau a été conservée. L'évolution de la microstructure dans la longueur des plaques n'a été étudiée que dans la zone de peau, pour une seule condition de vieillissement. Il s'agit d'un

vieillissement thermo-hydro-glycolé à 120°C durant 1000h. Le choix s'est porté sur cette condition longue afin de laisser un maximum de temps à la microstructure pour évoluer.

2.1. Observations préliminaires

Après les vieillissements thermo-hydro-glycolé, certaines évolutions peuvent déjà être observées visuellement sur les échantillons. En particulier, les échantillons vieillis à 130°C pendant 1000h et à 140°C pendant 336h présentent de larges fissures. Ces échantillons sont extrêmement fragiles, et friables dans la main. Certains ont même été rompus dans leur épaisseur (Figure 56). Visuellement ce genre de rupture ressemble à la délamination d'un matériau composite, ce qui est évidemment un abus de langage car aucun matériau composite n'a été utilisé pour cette étude. Les matériaux vieillis dans ces conditions étant trop fragiles, ils n'ont pas pu être caractérisés d'un point de vue mécanique. De même, ils n'ont pas pu subir toutes les mesures microstructurales nécessitant un usinage préalable.

L'origine de ces endommagements reste à déterminer, mais l'hypothèse la plus probable est celle d'une désorption explosive. Le mécanisme serait alors le suivant : lors du refroidissement, la solubilité de l'eau et de l'éthylène glycol dans le PA66 diminue. La désorption de l'eau et de l'éthylène glycol créerait alors des différences de pression hydrostatique et générerait des contraintes dans le matériau. Celui-ci ayant été fragilisé par l'hydrolyse, les différences de pression hydrostatique seraient suffisantes pour créer des fissures.



Figure 56 : Photographie d'éprouvettes endommagées durant un vieillissement thermo-hydro-glycolé sévère.

Toujours visuellement, lorsque l'on frotte la surface des échantillons vieillis, on a l'impression d'en retirer une fine couche blanchâtre. Des analyses EDS réalisées au microscope électronique à balayage ont mis en évidence la présence de structures minérales à la surface des échantillons vieillis (Figure 57). Ces structures sont composées d'éléments métalliques tels que du Strontium, du Zirconium, du Platine, du Potassium, ainsi que de Phosphore. De tels éléments n'ont pas été observés au cœur des échantillons. Ils proviennent certainement des additifs présents dans le glycol utilisé pour cette étude. Ces additifs, en suspension dans le glycol, se seraient déposés à la surface des échantillons immergés lors des vieillissements.

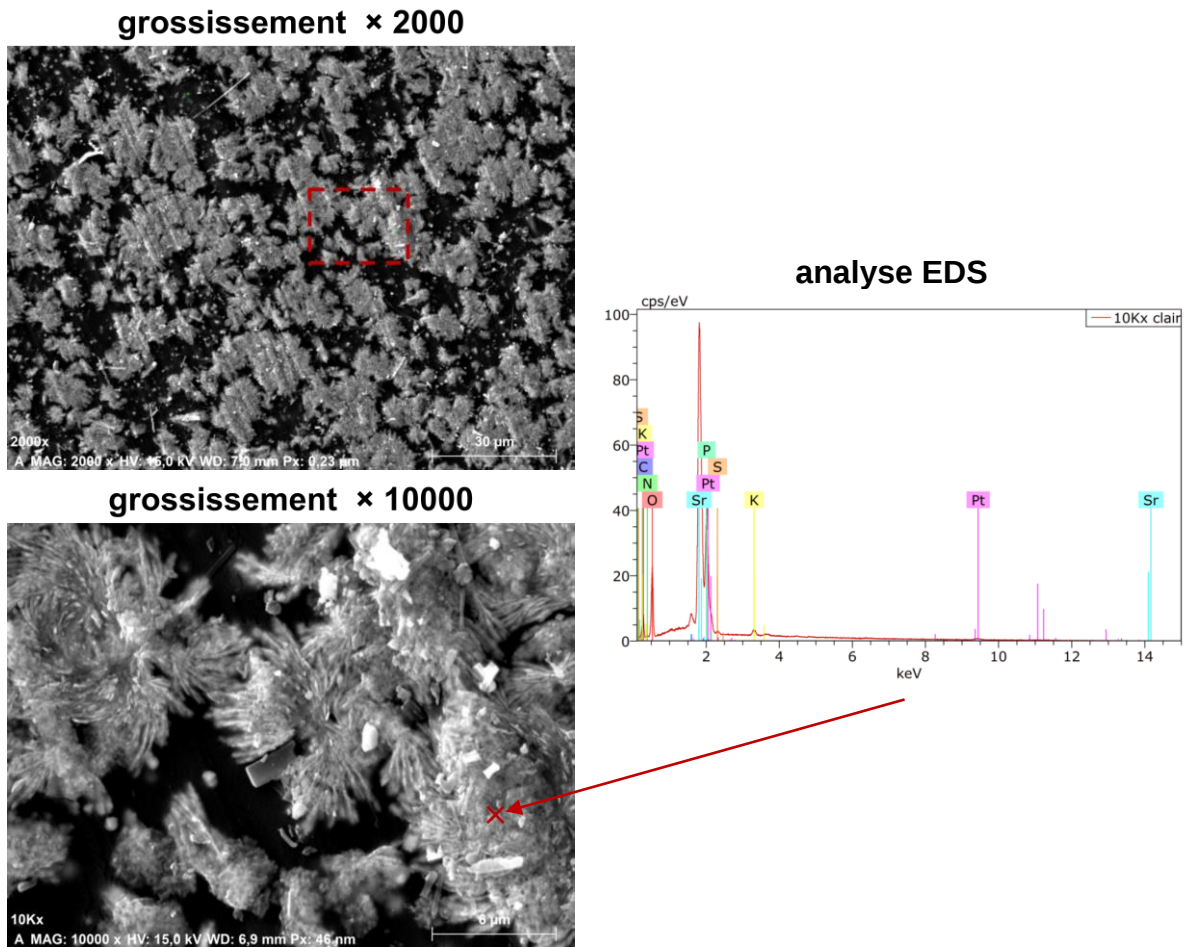


Figure 57 : Observation MEB de la surface d'une éprouvette vieillie et analyse EDS.

2.2. Sorption de plastifiant

Au cours du vieillissement thermo-hydro-glycolé, des molécules d'eau et d'éthylène glycol se répandent au sein du PA66. Au moins une partie de ces molécules forment des liaisons hydrogène avec les groupes amide du polymère. Ces interactions physiques entre le PA66 et les plastifiants ont pu être observées de manière indirecte à l'aide de spectres infrarouges. Les spectres d'absorption d'un PA66 sec non vieilli et d'un PA66 vieilli dans l'antigel à 120°C pendant 1000h sont représentés à la Figure 58. Les deux échantillons ont été prélevés au cœur des plaques injectées.

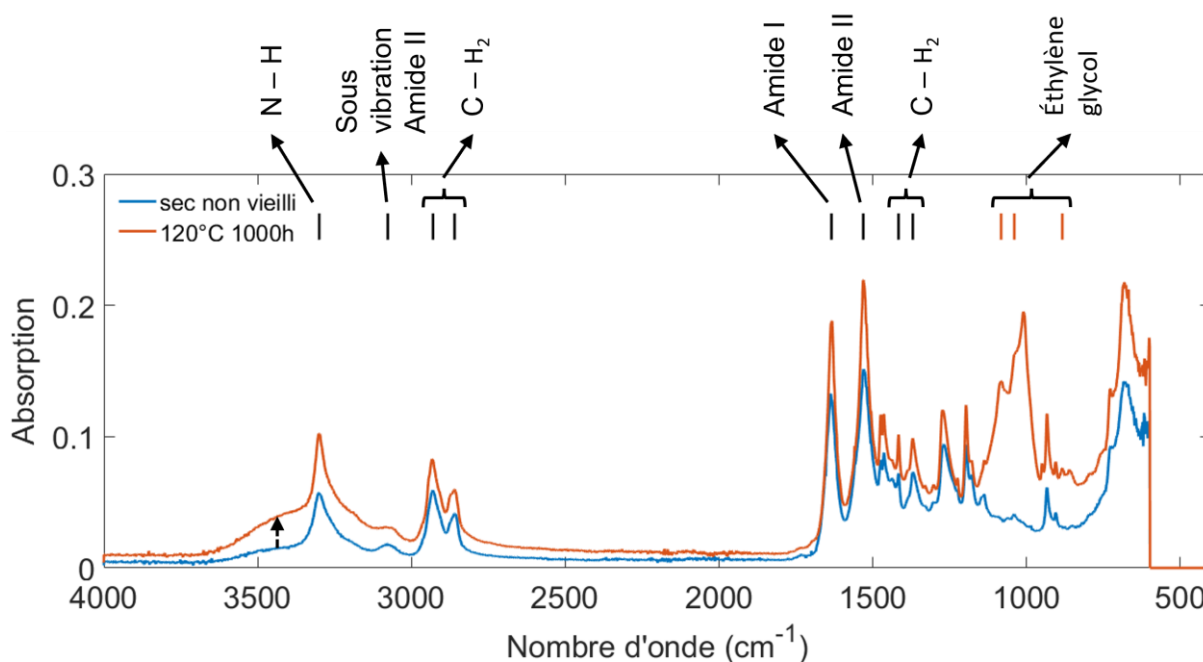


Figure 58 : Spectres d'absorption infrarouge d'un PA66 sec non vieilli prélevé à cœur et d'un PA66 vieilli à 120°C pendant 1000h, prélevé à cœur.

Sur ces deux spectres, des bandes d'absorption caractéristiques du PA66 ont été identifiées. Les nombres d'ondes de ces bandes d'absorption sont indexés dans le Tableau 7 pour le PA66 sec non vieilli.

Attribution des bandes d'absorption	Nombre d'onde
Etirement de N-H libre	Epaulement entre 3400 cm ⁻¹ et 3600 cm ⁻¹
Etirement de N-H liés par liaison hydrogène	3300 cm ⁻¹
Sous-vibration amide II (N-H et C-N)	3080 cm ⁻¹
Flexion asymétrique de CH ₂	2920 cm ⁻¹
Flexion symétrique de CH ₂	2560 cm ⁻¹
Amide I : étirement de C=O, étirement et élongation de C-N	1635 cm ⁻¹
Amide II : flexion dans le plan du groupe N-H, étirement de C-N, étirement de C-C	1530 cm ⁻¹
Flexion symétrique de CH ₂ voisin de N	1440 cm ⁻¹
Flexion symétrique de CH ₂ voisin de C=O	1420 cm ⁻¹

Tableau 7 : Indexation de bandes d'absorptions caractéristiques du PA66.

Le PA66 vieilli présente les bandes d'absorptions de l'éthylène glycol aux alentours de 884 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹ et 1083 cm⁻¹, ce qui traduit la présence de ce plastifiant au sein du polymère. L'évolution de l'épaulement situé entre 3400 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ est souvent associée à la présence d'eau au sein du polyamide [18,19,23]. Après le vieillissement thermo-hydro-glycolé, la bande d'absorption amide I est décalée vers un nombre d'onde légèrement inférieur (Tableau 8). Cette observation, cohérente avec la littérature, est généralement interprétée comme la conséquence de la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupes C=O [18,19,23]. Enfin, le spectre du PA66 ne présente pas la bande d'absorption de la fonction ester aux alentours de 1733 cm⁻¹. Cela atteste, conformément à la littérature, qu'aucune réaction de glycolyse ne s'est produite dans les conditions de vieillissement.

considérées [23,42,44]. Les évolutions de masse rapportées plus loin seront donc attribuables uniquement à l'hydrolyse du PA66.

Bande d'absorption	PA66 sec non vieilli	PA66 vieilli à 120°C pendant 1000h
Amide I	1635,1 cm ⁻¹	1633,1 cm ⁻¹

Tableau 8 : Evolution du nombre d'onde de la bande d'absorption amide I après un vieillissement thermo-hydro-glycolé.

2.3. Réaction d'hydrolyse

Pour rappel, au cours du vieillissement thermo-hydro-glycolé, la présence d'eau au sein des phases amorphes du PA66 conduit au décalage de l'équilibre de la réaction hydrolyse-polycondensation en faveur de la réaction d'hydrolyse. Lorsque cette réaction se produit, des molécules d'eau réagissent avec des fonctions amide aboutissant à la rupture des chaînes macromoléculaires, et donc à la diminution de la masse molaire moyenne du polyamide.

Des mesures de masses molaires moyennes réalisées par SEC ont mis en évidence qu'au cours des vieillissements, les conditions de pression et de températures au sein des autoclaves étaient favorables à l'établissement de la réaction d'hydrolyse. Ces mesures ont été réalisées par l'entreprise DOMO Chemicals. L'évolution avec le temps de vieillissement, des masses molaires moyennes en poids normalisées est exposée Figure 59. Les valeurs des masses molaires normalisées, et les indices de polymolécularité sont reportées Tableau 9. Ainsi, on assiste à une diminution des masses molaires moyennes en poids avec le temps de vieillissement. Cette diminution, est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est élevée. Les courbes réalisées à 120°C et 130°C semblent converger vers un état d'équilibre, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [23].

Les vieillissements de 48h à 120°C et 130°C ont été mis en œuvre à la fin de l'étude, et aucune mesure de masse molaire n'a été réalisée pour ces deux conditions. Cependant, il est certain que le polymère vieilli dans ces deux conditions a également subi une réaction d'hydrolyse aboutissant à la diminution de sa masses molaire. Tout laisse à penser cela, que ce soit l'extrapolation des données expérimentales ou les résultats et modèles issus de la littérature [23].

Pour le vieillissement à 120°C durant 336h, une mesure a été réalisée sur un échantillon prélevé au cœur de la plaque, et une autre sur un échantillon prélevé dans la zone de peau (Tableau 9). La différence entre ces deux mesures est inférieure à 0,5%, on peut donc en conclure que le gradient cœur-peau est négligeable en termes de masse molaire moyenne.

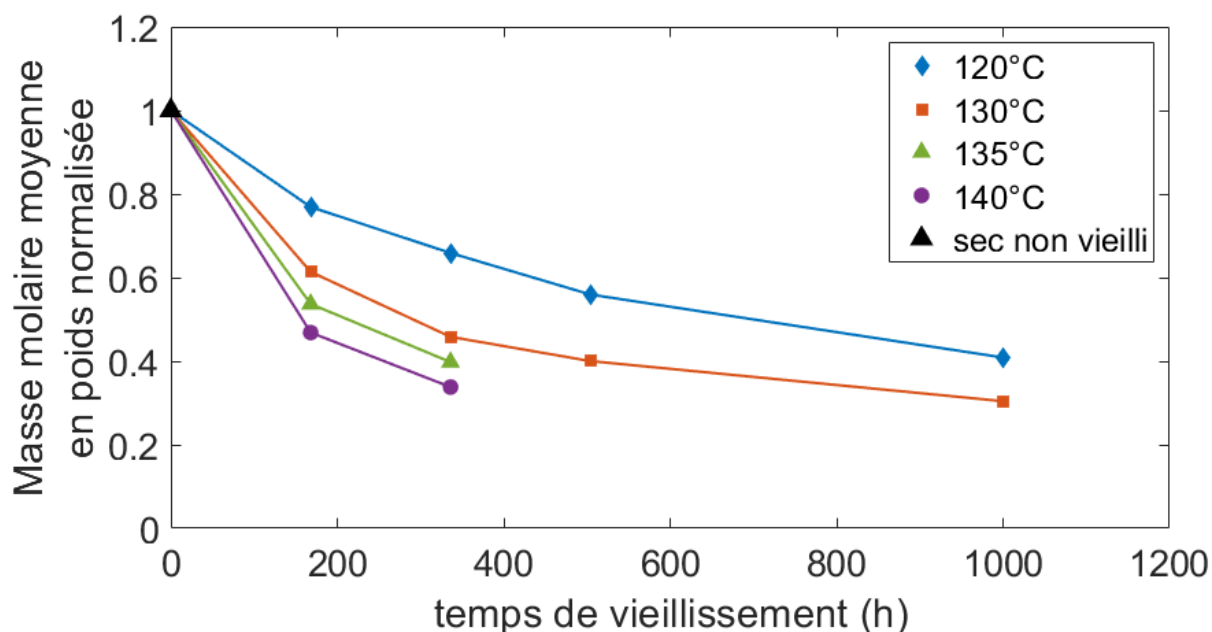


Figure 59 : Diminution de la masse molaire moyenne en poids normalisée au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolé.

Les courbes de distribution des masses molaires sont visibles Figure 60 pour le PA66 sec non vieilli, et pour les PA66 vieillis à 130°C durant 168h, 336h, 504h et 1000h. Sur la courbe correspondant au PA66 sec non vieilli, on peut observer la présence d'oligomères. Ils ne sont pas visibles sur les PA66 vieillis. En effet, ces oligomères sont extraits au cours des vieillissements et se répandent dans le liquide antigel. La prise en compte des oligomères dans le calcul de la masse molaire moyenne en nombre explique un indice de polymolécularité égal à 4,2 pour le PA66 sec non vieilli (Tableau 9). Pour toutes les conditions de vieillissement, l'indice de polymolécularité quasiment constant, proche de 2, indique une rupture statistique des chaînes macromoléculaires.

Conditions de vieillissement	Masse molaire moyenne en poids normalisée	Indice de polymolécularité
Sec non vieilli	1	4,2
120°C 168h	0,769	2,6
120°C 336h cœur	0,660	2,3
120°C 336h peau	0,657	2,3
120°C 504h	0,560	2,3
120°C 1000h	0,409	2,1
130°C 168h	0,614	2,3
130°C 336h	0,458	2,1
130°C 504h	0,400	2,1
130°C 1000h	0,304	2,0
135°C 168h	0,537	2,2
135°C 336h	0,398	2,0
140°C 168h	0,469	2,1
130°C 336h	0,338	2,0

Tableau 9 : Masses molaires moyennes en poids normalisées et indices de polymolécularité du PA66 sec non vieilli et après vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures SEC réalisées par DOMO Chemicals.

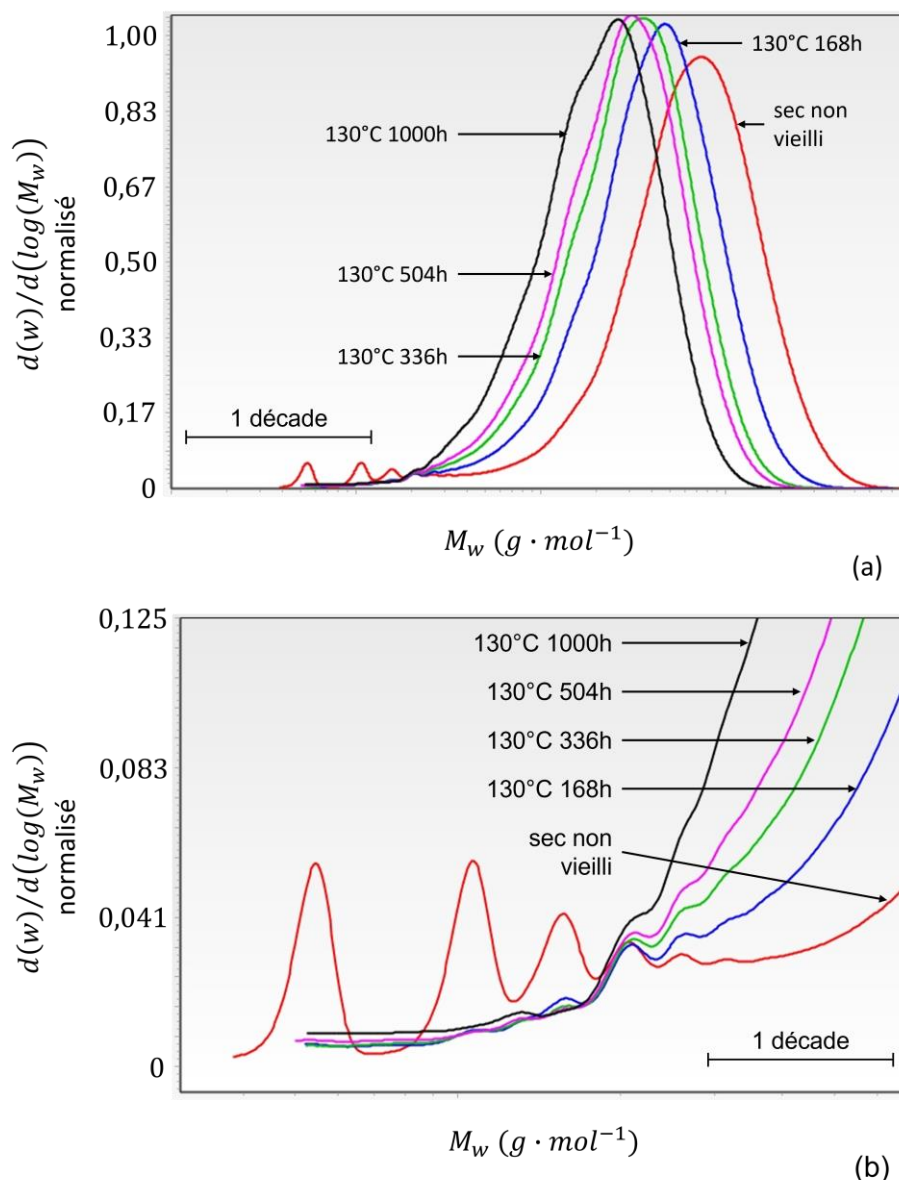


Figure 60 : (a) Distribution des masses molaires moyennes du PA66 sec non vieilli et après vieillissements à 130°C. (b) Zoom sur les oligomères du PA66 sec non vieilli.

3. Evolution de la cristallinité

3.1. Indice de cristallinité WAXS

Pour chaque condition de vieillissement, un indice de cristallinité WAXS a été mesuré dans les zones de cœur et de peau. Des diffractogrammes réalisés au cœur et à la surface d'échantillons secs non vieillis et vieillis à différentes températures pendant 168h sont présentés Figure 61. Les différents échantillons n'ayant pas été soumis à la même intensité de rayonnement, les signaux mesurés ont été normalisés avant de les afficher sur un même graphe. On note visuellement une évolution de la forme et de l'intensité des deux pics principaux. Après vieillissement, l'intensité de ces pics a diminué à peau tandis qu'elle a augmenté au cœur. Dans la zone de peau, l'intensité du deuxième pic principal (situé vers $2\theta = 23^\circ$) demeure inférieure à celle du premier pic principal (situé vers $2\theta = 20^\circ$). Au cœur comme à la peau, l'écart angulaire entre les deux pics principaux a augmenté après vieillissement, et le premier semble être devenu plus fin. Ces deux observations traduisent certainement une évolution de la perfection cristalline et de la taille apparente des cristallites. Elles seront traitées en détail ultérieurement. Enfin, sur les diffractogrammes réalisés dans la zone de peau des échantillons vieillis,

on note l'apparition de pics étroits vers $2\theta = 29,5^\circ$ et $2\theta = 33^\circ$. Ces pics ne correspondent pas au PA66. Ils proviennent certainement des dépôts minéraux observés sur la surface des échantillons vieillis. Ils ont été manuellement supprimés avant le travail de déconvolution afin de ne pas fausser la recherche de minimum entre le signal mesuré et le signal calculé.

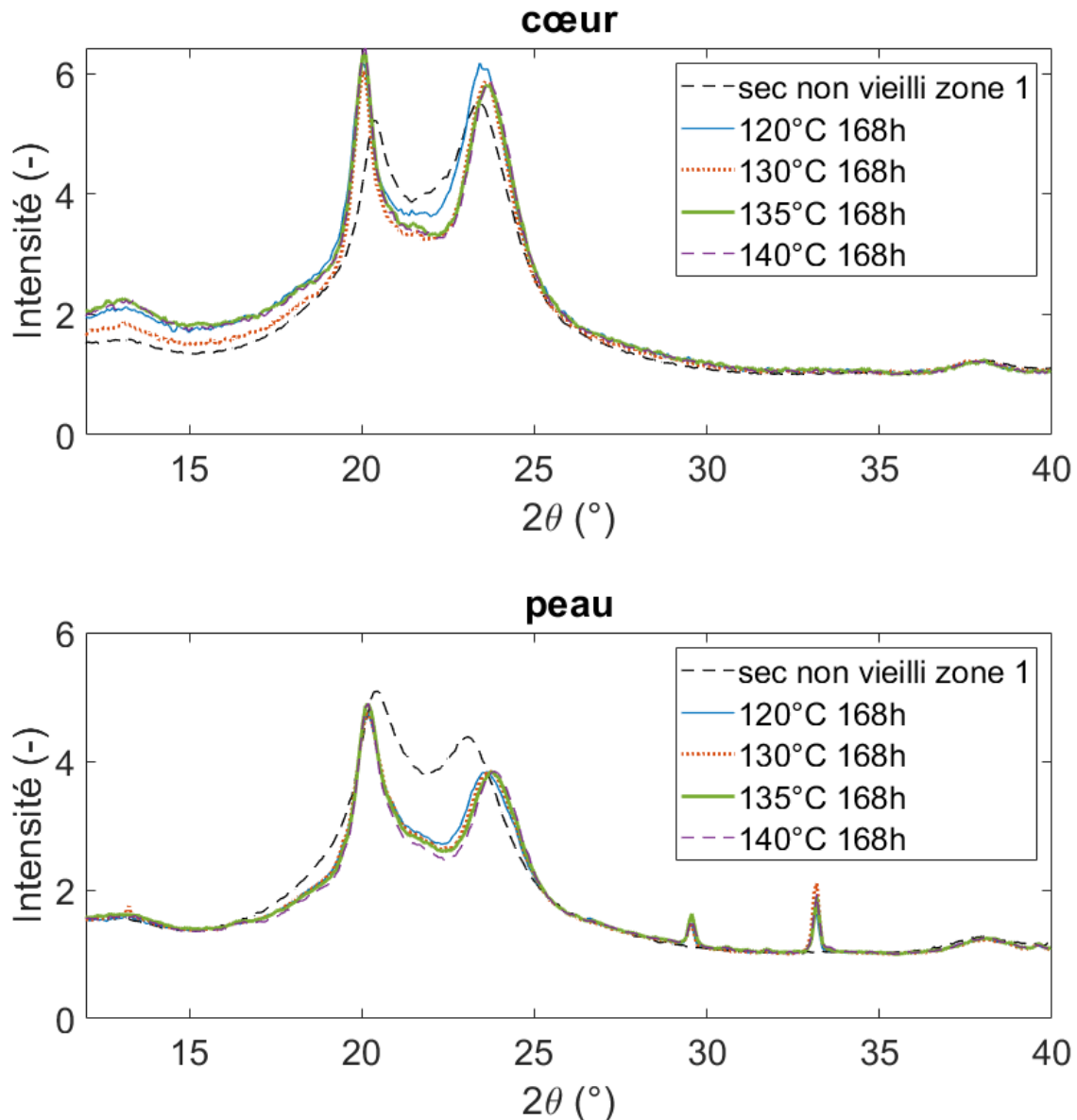


Figure 61 : Exemples de diffractogrammes réalisés au cœur et à la surface d'échantillons secs non vieillis et vieillis pendant 168h.

La Figure 62 représente l'évolution de l'indice de cristallinité du PA66 dans la longueur d'une plaque, après un vieillissement thermo-hydro-glycolé à 120°C pendant 1000h. Les mesures ont été réalisées dans la zone de peau. Aucune évolution notable ne peut être observée, les différences étant largement contenues dans les barres d'erreur.

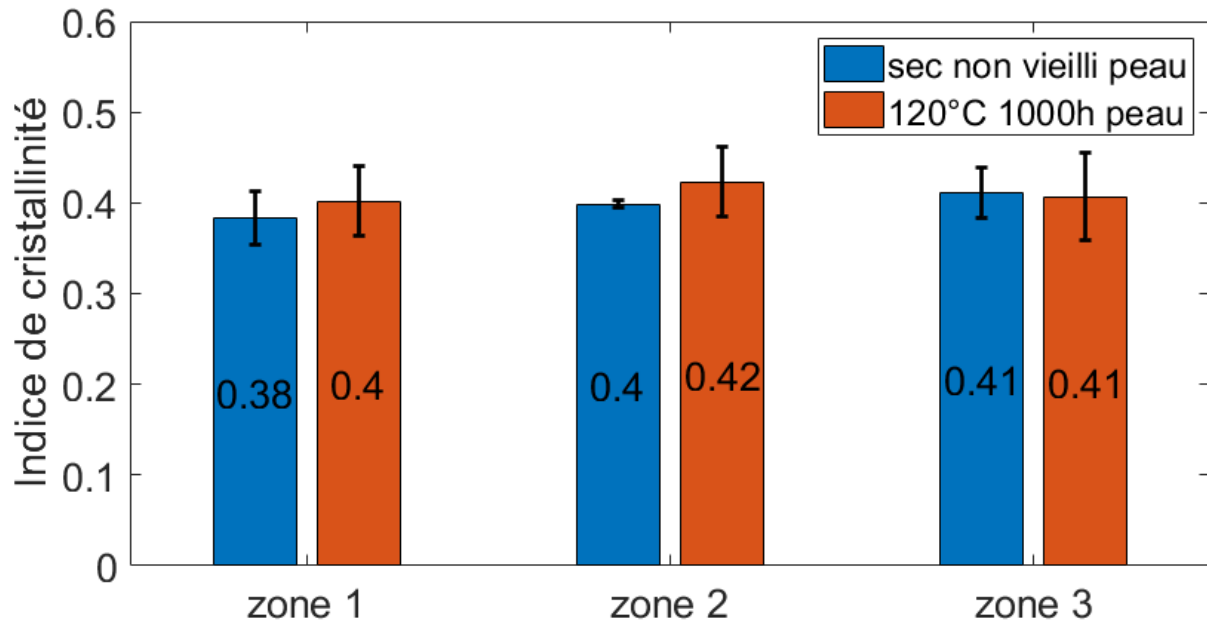


Figure 62 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h.

L'évolution de l'indice de cristallinité dans les zones de cœur et de peau est représentée Figure 63 pour toutes les conditions de vieillissement de l'étude. Au cœur des échantillons, on observe une augmentation globale de l'indice de cristallinité pouvant même atteindre 5% si l'on considère les valeurs moyennes. Pour certaines conditions de vieillissement, l'augmentation de l'indice de cristallinité moyen est contenue dans la barre d'erreur du PA66 sec non vieilli. Cependant, puisque toutes les courbes évoluent dans la même direction, il semble raisonnable de conclure qu'au cœur des échantillons, les différents vieillissements thermo-hydro-glycolés conduisent à une augmentation de l'indice de cristallinité.

Dans la zone de peau, la tendance observée est différente. De manière générale après vieillissement thermo-hydro-glycolé, les indices de cristallinité restent centrés autour de la valeur correspondant au PA66 sec non vieilli.

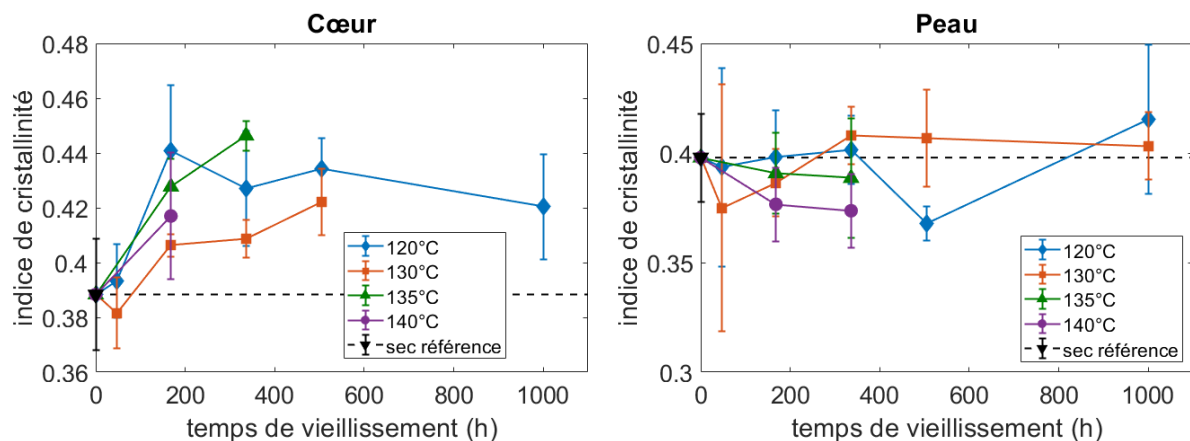


Figure 63 : Evolution de l'indice de cristallinité du PA66 au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures par diffraction des rayons X aux grands angles.

3.2. Taux de cristallinité DSC

De la même manière, l'évolution du taux de cristallinité a été mesurée par DSC pour chaque condition de vieillissement. Des exemples de thermogrammes sont présentés Figure 64. Ils correspondent à un PA66 sec non vieilli, et à des PA66 vieillis pendant 168h à différentes températures. Graphiquement, on peut noter que l'exotherme situé aux alentours de 240°C pour le PA66 non vieilli tend à disparaître lorsque la température de vieillissement augmente. Comme évoqué précédemment, l'origine de cet exotherme n'est pas certaine. Certains auteurs l'associent à une réorganisation cristalline [10,62], d'autres à une cristallisation froide [1]. Dans le cadre d'une étude sur le PBT [63], il a été associé à la cristallisation d'oligomères. Dans le cas présent, nous avons pu voir que les oligomères avaient été extraits au cours des vieillissements, ce qui permet d'exclure cette dernière hypothèse. De plus, la progressive disparition de l'exotherme en augmentant la température de vieillissement évoque plutôt une réorganisation cristalline. Après les conditions les plus sévères, la disparition de l'exotherme indiquerait que le cristal a déjà été réorganisé au cours du vieillissement.

Toujours visuellement, on peut également noter une évolution de l'endotherme de fusion à la suite des différents vieillissements. En particulier, pour les températures de vieillissement les plus élevées, l'épaulement situé vers 255°C devient moins prononcé. C'est notamment le cas après les vieillissements à 140°C et 135°C pour le cœur, et à 140°C, 135°C et 130°C pour la peau.

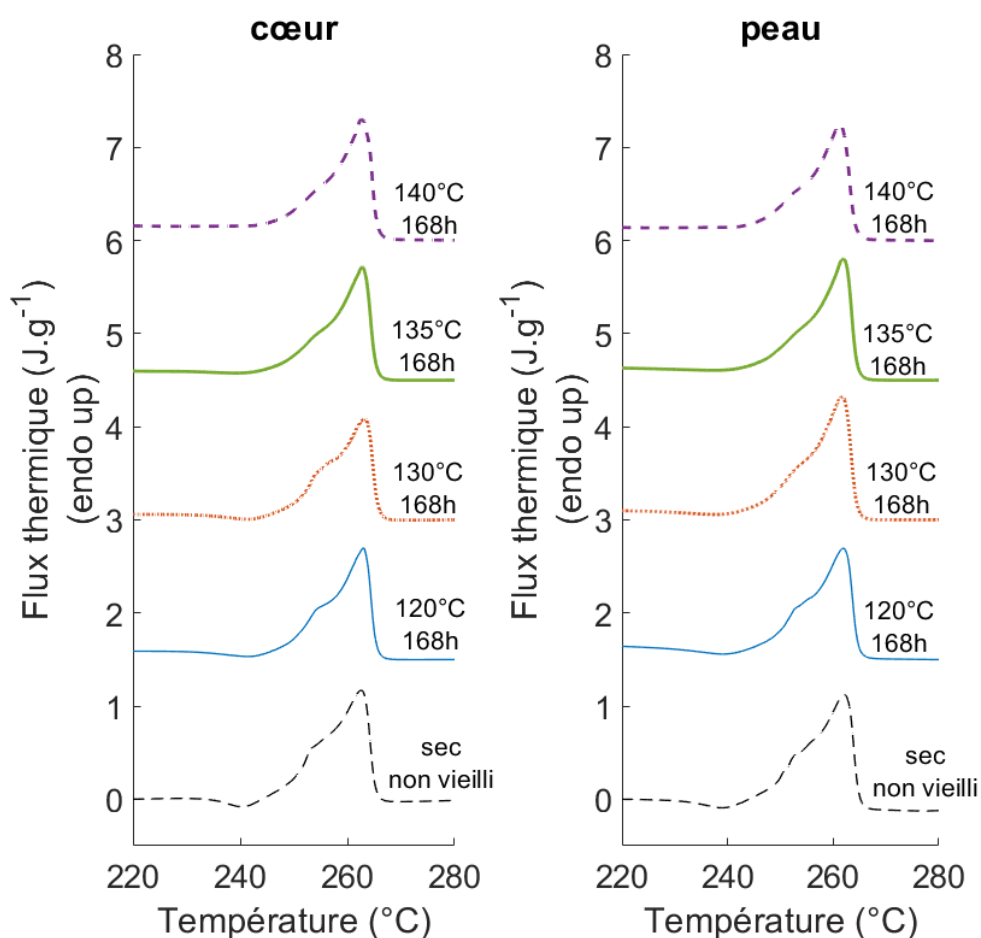


Figure 64 : Evolution des pics de fusion du PA66 après vieillissement de 168h.

L'évolution des taux de cristallinité générée par les différentes conditions de vieillissement est présentée Figure 65. Dans la zone de cœur, on observe une augmentation du taux de cristallinité pour les vieillissements de 48h à 120°C et 130°C. Pour les autres conditions de vieillissement, le taux de

cristallinité a diminué par rapport au PA66 sec non vieilli, sauf pour les vieillissements de 1000h à 120°C et de 336h à 130°C. En effet, à partir de 168h de vieillissement, le taux de cristallinité augmente à nouveau. Pour le vieillissement de 336h à 130°C, la différence avec le PA66 sec non vieilli demeure faible devant les barres d'erreurs. Dans la zone de peau, on observe également une augmentation du taux de cristallinité pour les vieillissements de 48h à 120°C et 130°C. Les autres conditions de vieillissement conduisent à une diminution du taux de cristallinité par rapport à l'état initial sec non vieilli. Les taux de cristallinité sont alors répartis entre 28% et 35%. L'évolution du taux de cristallinité dans la longueur d'une plaque injectée n'a pas été évaluée après vieillissement.

Comme évoqué précédemment, il n'est pas étonnant d'obtenir des valeurs différentes entre le taux de cristallinité mesuré par calorimétrie, et l'indice de cristallinité mesuré par diffraction des rayons X. Cependant, dans le cas présent, non seulement les valeurs mesurées sont différentes selon la méthode de mesure utilisée, mais les tendances observées en termes de croissance du cristal le sont également. Ce constat, qui semble contradictoire, rend difficile l'interprétation des résultats, et donc la description des phénomènes en jeu au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolé. Un travail complémentaire a été mis en œuvre pour tenter d'interpréter ces observations. Il fait l'objet des développements qui suivent.

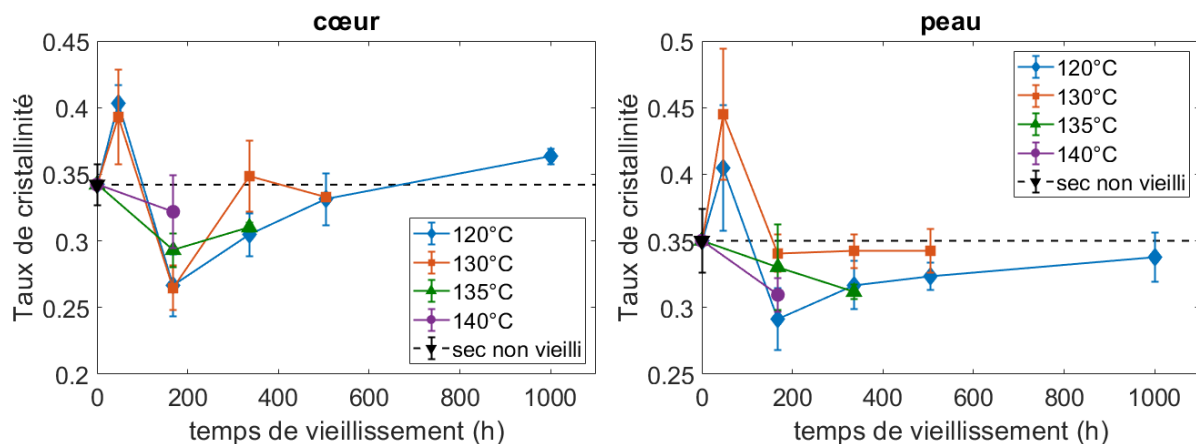


Figure 65 : Evolution du taux de cristallinité du PA66 au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Mesures par DSC.

3.3. Modèle de superposition des lamelles cristallines

On peut tenter d'expliquer l'apparente contradiction entre l'évolution des taux de cristallinité et indices de cristallinité par la physique sous-jacente à ces deux mesures. La diffraction des rayons X s'appuie sur l'organisation spatiale de la matière. Une augmentation de l'indice de cristallinité indique qu'une part plus importante de la matière est organisée de façon périodique. La DSC est quant à elle une méthode calorimétrique. Elle permet de mesurer l'énergie nécessaire à l'évolution d'une phase. L'augmentation de l'enthalpie de fusion signifie qu'une plus grande quantité d'énergie a été fournie. On pourrait imaginer qu'au moins une partie de cette enthalpie concerne des structures trop irrégulières et imparfaites pour être distinguées en diffraction des rayons X. En particulier, l'épaule observé vers 255°C pourrait concerner de telles structures. Son origine est d'ailleurs discutée dans la littérature.

En effet, dans des études sur le PA6 [64,65] et le PA66 [66], l'épaule précédant le pic de fusion est attribué à la fusion de petites entités cristallines imparfaites ou à la transformation mésophase → cristal durant l'essai DSC. Si ces cristaux (ou cette mésophase) comportent un grand nombre de défauts et que leurs dimensions sont trop faibles, on peut imaginer qu'ils ne donnent pas de trace en diffraction des rayons X.

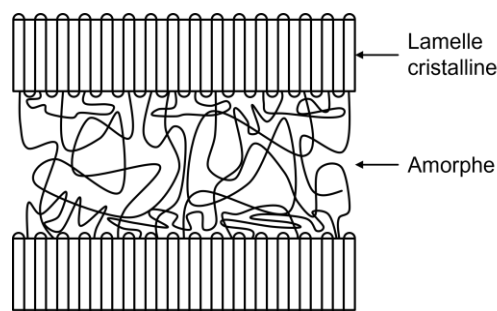
Une partie du pic de fusion pourrait également provenir de la relaxation de l'amorphe. En effet, la structure des polymères semi cristallins est régulièrement décrite à l'aide d'un modèle à trois phases [67–69]. On considère alors que les lamelles cristallines (phase cristalline) sont séparées par une phase amorphe dite rigide et une phase amorphe dite mobile. La phase amorphe rigide se situerait au contact des lamelles. Elle serait constituée de chaînes dont la mobilité est entravée par les lamelles. Lors de la chauffe de polymères semi-cristallins, plusieurs auteurs observent un pic endothermique précédant la fusion. Cet endotherme est parfois situé à proximité du pic de fusion jusqu'à apparaître comme un épaulement. Il est associé à la relaxation de l'amorphe rigide [67], éventuellement accompagnée par la fusion des plus petites entités cristallines imparfaites [68]. Les taux de cristallinité, d'amorphe rigide et d'amorphe mobile sont généralement déterminés par DSC et DSC modulée en mesurant l'enthalpie de fusion et la variation de capacité calorifique lors de la transition vitreuse.

Ainsi, le pic de fusion mesuré en DSC pourrait être la contribution de plusieurs phénomènes :

- La fusion de lamelles cristallines comportant peu de défauts. Elles seraient également visibles en diffraction des rayons X.
- La fusion de petites lamelles ou portions de cristallites moins parfaites, avec une sur-densité de défauts et pas assez régulière pour être visibles en WAXS.
- La relaxation d'une phase amorphe rigide, invisible en WAXS.

Pour décrire ces phénomènes, on n'utilise plus un modèle de structure à deux phases, mais à trois phases tel qu'illustré Figure 66.

Modèle d'empilement à deux phases



Modèle d'empilement à trois phases

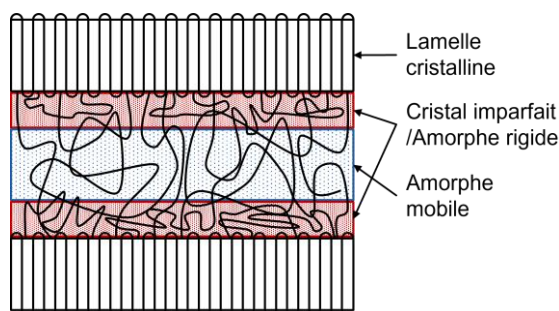


Figure 66 : Schémas de l'empilement des lamelles cristallines. Illustration du modèle à deux phases et du modèle à trois phases (schéma selon [13]).

Un travail complémentaire a été mis en œuvre afin d'évaluer la contribution éventuelle de ces différents phénomènes. Les pics de fusion ont été considérés comme étant la contribution de deux pics cachés, tel qu'illustré Figure 67 :

- Un pic principal : centré aux alentours de 263°C. Il a été attribué à la fusion des lamelles cristallines comportant une faible densité de défauts. Ce sont ces lamelles qui seraient visibles en WAXS.
- Un pic secondaire correspondant à l'épaulement et centré aux alentours de 255°C. Il a été attribué à la fusion des portions de lamelles comportant une sur-densité de défauts et/ou à la relaxation de l'amorphe rigide. Ces structures ne seraient pas visibles en WAXS.

Un travail de déconvolution a été réalisé à l'aide du logiciel Fityk afin d'évaluer les contributions de ces deux pics cachés. Ils ont été modélisés par des fonctions de Gauss asymétriques. Les fenêtres de température considérées correspondaient aux bornes d'intégrations utilisées pour le calcul du taux de cristallinité.

La déconvolution de signaux DSC n'est pas courante. Cependant, on peut tout de même trouver quelques exemples dans la littérature, notamment pour discuter de la coexistence de plusieurs systèmes cristallins [38] ou de la présence de micro-cristaux [70].

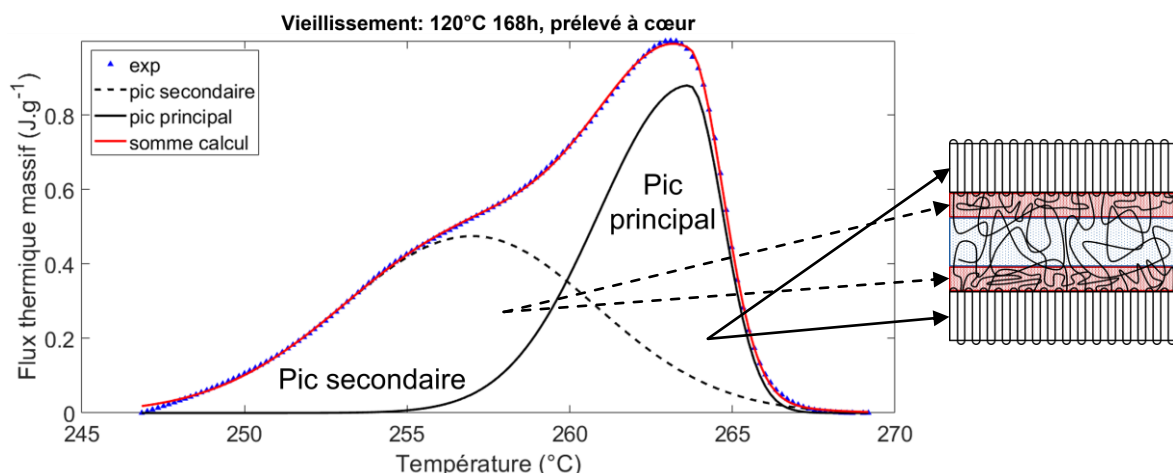


Figure 67 : Exemple de déconvolution d'un pic de fusion du PA66.

Les enthalpies des pics cachés sont présentées Figure 68 et Figure 69. Si l'on s'attache aux tendances générales, les évolutions du pic principal (Figure 68) vont dans le même sens que les résultats de diffraction des rayons X aux grands angles. En effet, au cœur des échantillons, l'enthalpie du pic principal a globalement augmenté après les vieillissements thermo-hydro-glycolé. Dans la zone de peau, elle reste plus centrée autour de la valeur correspondant au PA66 sec non vieilli.

Ces résultats sont cohérents avec les hypothèses mentionnées précédemment : contribution d'un pic principal correspondant à des structures visibles en WAXS et d'un pic secondaire correspondant à des structures invisibles en WAXS.

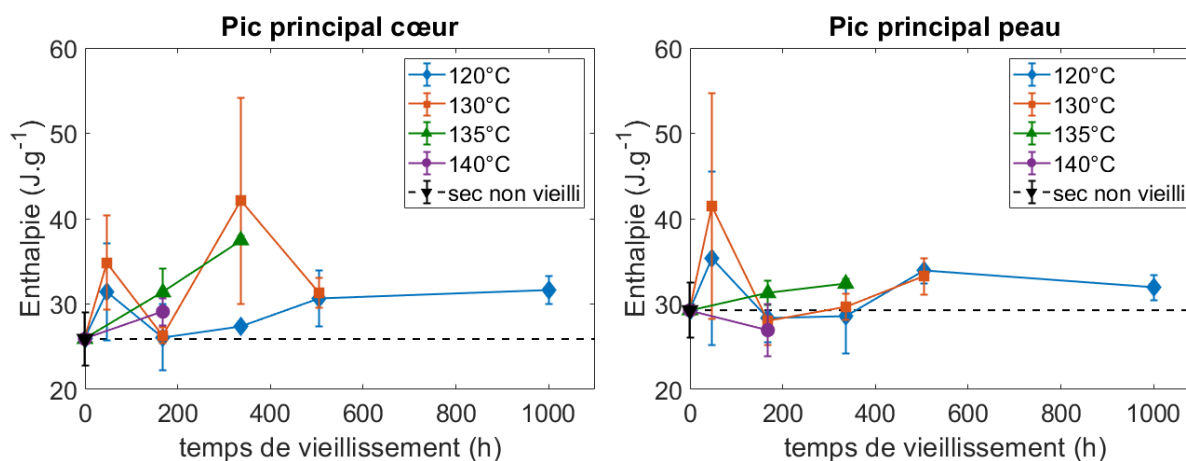


Figure 68 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de l'enthalpie du pic principal observé lors de la fusion du PA66.

En analysant l'enthalpie des pics secondaires (Figure 69), on observe que globalement celle-ci diminue après les différents vieillissements, à cœur comme dans la zone de peau. A cœur, seuls les vieillissements de 48h à 120°C et 130°C conduisent à une plus grande enthalpie. Dans la zone de peau, les mesures réalisées sur ces deux conditions sont trop dispersées pour les situer clairement par rapport au sec non vieilli. Au cours des vieillissements, plusieurs phénomènes peuvent être évoqués pour expliquer la diminution de l'enthalpie des pics secondaires :

- La réorganisation des portions de lamelles imparfaites qui seraient incorporées au reste des lamelles.
- La fusion des portions de lamelles imparfaites qui seraient « dissoutes » dans l'amorphe.
- La relaxation de l'amorphe rigide sous l'effet du traitement thermique et de la présence de plastifiant.

Au cœur des échantillons, l'augmentation des indices de cristallinité et enthalpies de fusion du pic principal font plutôt penser à la première explication : réorganisation et incorporation des parties imparfaites au reste des lamelles. Dans la zone de peau, les portions imparfaites auraient fondu et seraient devenues amorphes.

Ces résultats et interprétations ne sont pas forcément intuitifs si l'on considère que la présence de plastifiant et la rupture des chaînes macromoléculaires ont tendance à augmenter leur mobilité et favoriser leurs changements conformationnels. En effet, dans certaines études sur le vieillissement du PA6 [39,40] et du PA11 [38] dans l'eau seule et à température élevée, ce gain de mobilité se traduit par une augmentation du taux de cristallinité mesuré en DSC. Dans le cas de notre étude, nous pensons plutôt observer une réorganisation du cristal, voire une fusion des portions imparfaites. La différence observée avec les travaux cités ci-dessus pourrait être expliquée par la présence d'éthylène glycol. Au sein des phases amorphes du PA66, la gêne stérique des molécules d'éthylène glycol viendrait empêcher la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires, et ainsi compenser l'effet lié au gain de mobilité. Logiquement, en limitant les interactions inter-chaînes de type liaisons hydrogène, la présence d'éthylène glycol augmenterait la fragilité du PA66. Cette interprétation est donc cohérente avec certains résultats de Ledieu [23]. En effet, pour des masses molaires moyennes identiques, l'auteur mesure des déformations à la rupture plus faibles sur des PA66 ayant absorbé de l'éthylène glycol.

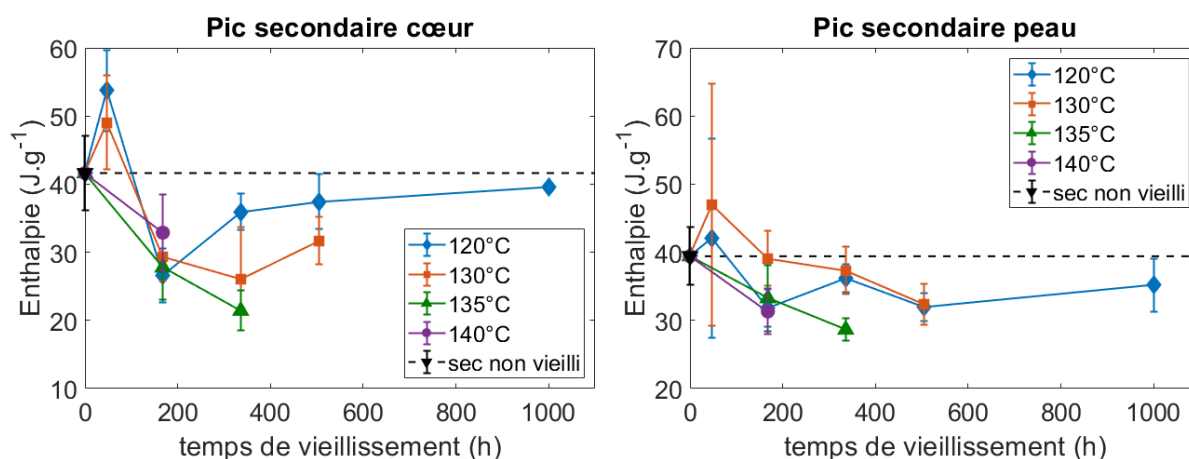


Figure 69 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de l'enthalpie du pic secondaire observé lors de la fusion du PA66.

Enfin, l'augmentation de l'enthalpie du pic principal à cœur et la diminution de l'enthalpie du pic secondaire à cœur et à peau conduisent naturellement à une augmentation de la part du pic principal dans le pic de fusion total (Figure 70).

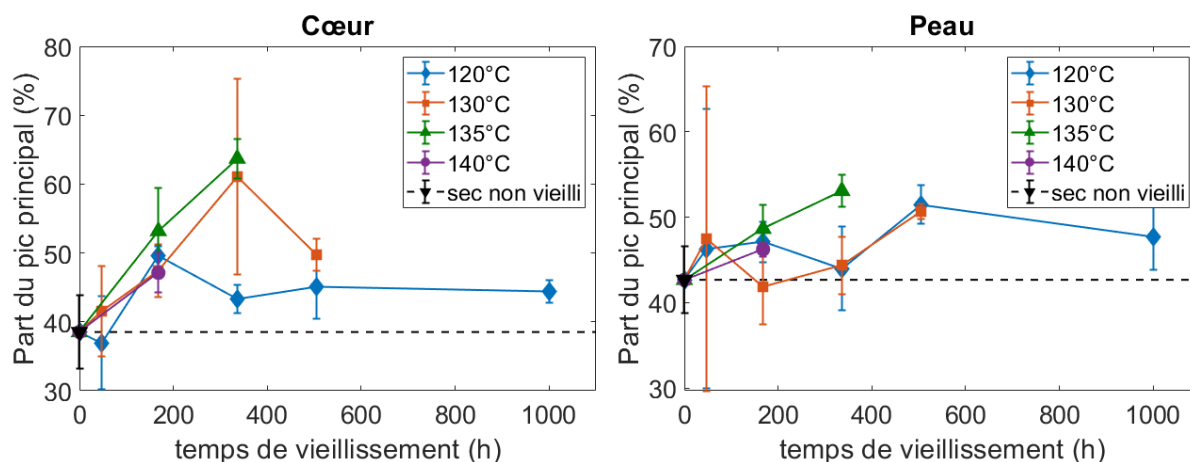


Figure 70 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de la part du pic principal dans l'enthalpie de fusion mesurée par DSC.

L'évolution après vieillissement des températures des pics principaux et secondaires est présentée Figure 71. Par construction, la température du pic principal correspond à peu de choses près à la température du pic de fusion complet. Cette dernière est d'ailleurs utilisée pour calculer l'épaisseur des lamelles cristallines à l'aide de la formule de Gibbs-Thomson. L'évolution de l'épaisseur des lamelles fera d'ailleurs l'objet d'une discussion ultérieure. Enfin, graphiquement, on n'observe pas de tendance notable et interprétable quant à l'évolution de la température du pic secondaire

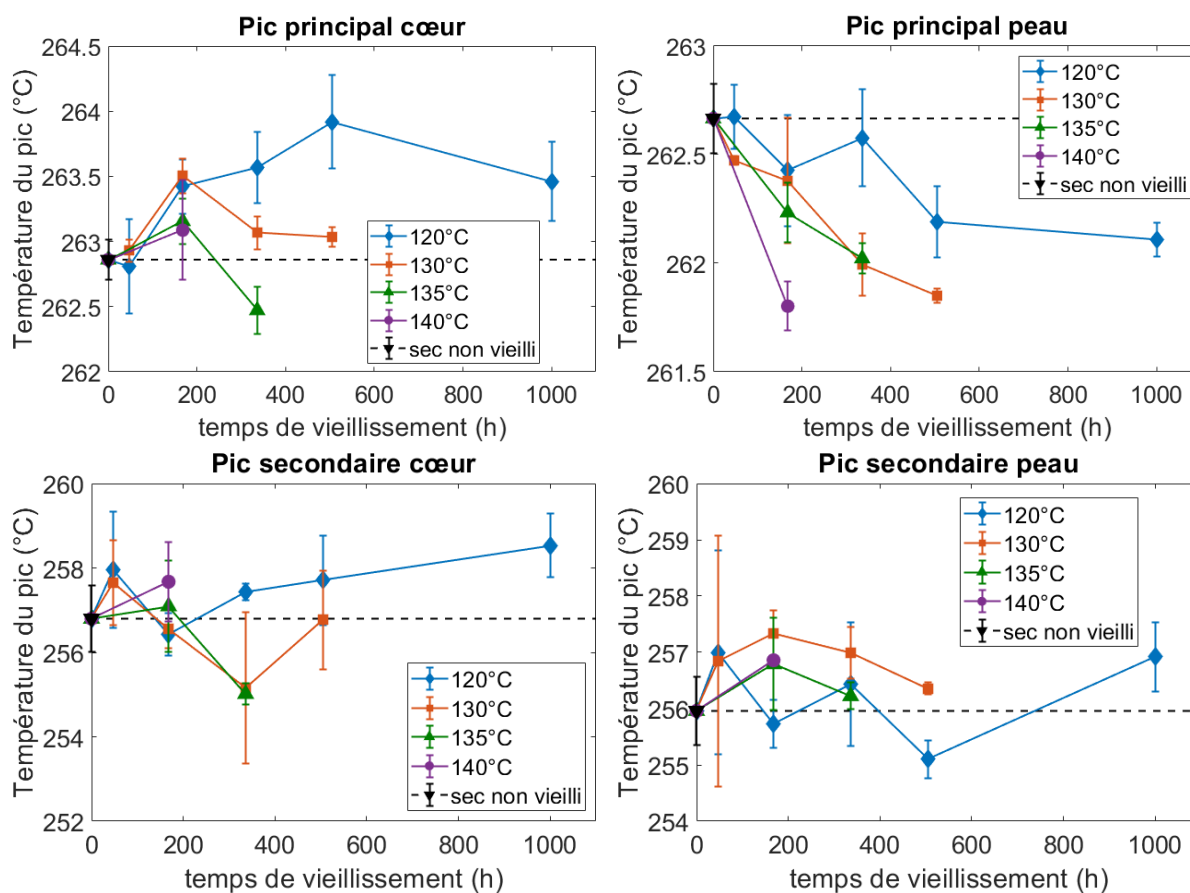


Figure 71 : Evolution après vieillissement thermo-hydro-glycolé de la température du pic principal et secondaire observés lors de la fusion du PA66.

4. Evolution de la structure du cristal

4.1. Echelle des sphérolites

De la même manière que pour les polymères secs non vieillis, les PA66 vieillis ont été observés au microscope optique à lumière polarisée. Le diamètre équivalent des sphérolites a également été calculé. Un exemple d'image acquise lors de l'observation d'un PA66 vieilli est présenté Figure 72. Visuellement aucune différence n'est observée avec les PA66 secs non vieillis présentés Figure 50. De façon similaire, on peut noter un gradient positif dans la dimension des sphérolites de la surface vers le cœur des échantillons. Au niveau de la surface, il est également difficile de distinguer les sphérolites.

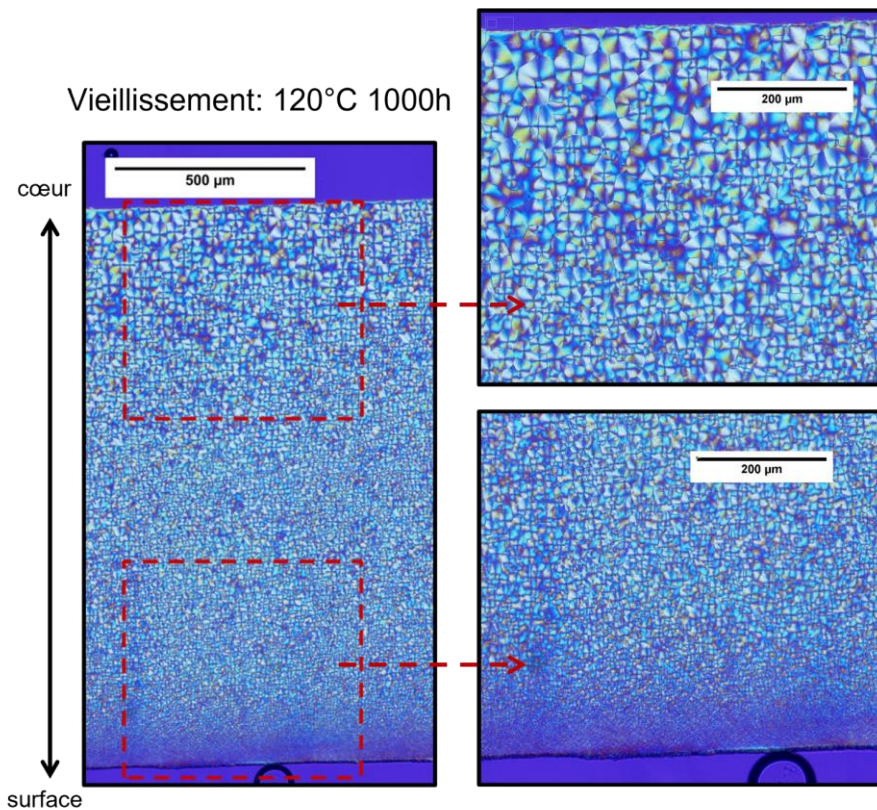


Figure 72 : Exemple d'observation au microscope optique à lumière polarisée des sphérolites d'un PA66 vieilli.

Les diamètres équivalents des sphérolites sont présentés Figure 73. Sans surprise la différence entre les sphérolites de cœur et de peau est toujours d'environ une vingtaine de micromètres. En effet, les sphérolites ont été formés lors de la mise en œuvre du polymère, et ils occupent tout l'espace disponible. Il n'y a donc aucune raison pour que leur dimension soit modifiée par le vieillissement thermo-hydro-glycolé. Ainsi, plus qu'une indication sur la microstructure, les variations entre les différentes conditions de vieillissement sont certainement liées à des biais de mesure :

- Le choix par l'expérimentateur d'une quinzaine de sphérolites par mesure.
- D'un échantillon à l'autre, les sphérolites n'ont pas été sélectionnés au même niveau dans l'épaisseur de l'échantillon. Par exemple, suivant les échantillons, les sphérolites de peau ont été sélectionnés à une distance allant de 200 µm à 500 µm de la surface.

Ces variations permettent de relativiser les écarts présentés précédemment pour le PA66 sec non vieilli dans les différentes zones de prélèvement le long des plaques. Ces écarts ont pu être amplifiés par les mêmes biais de mesure.

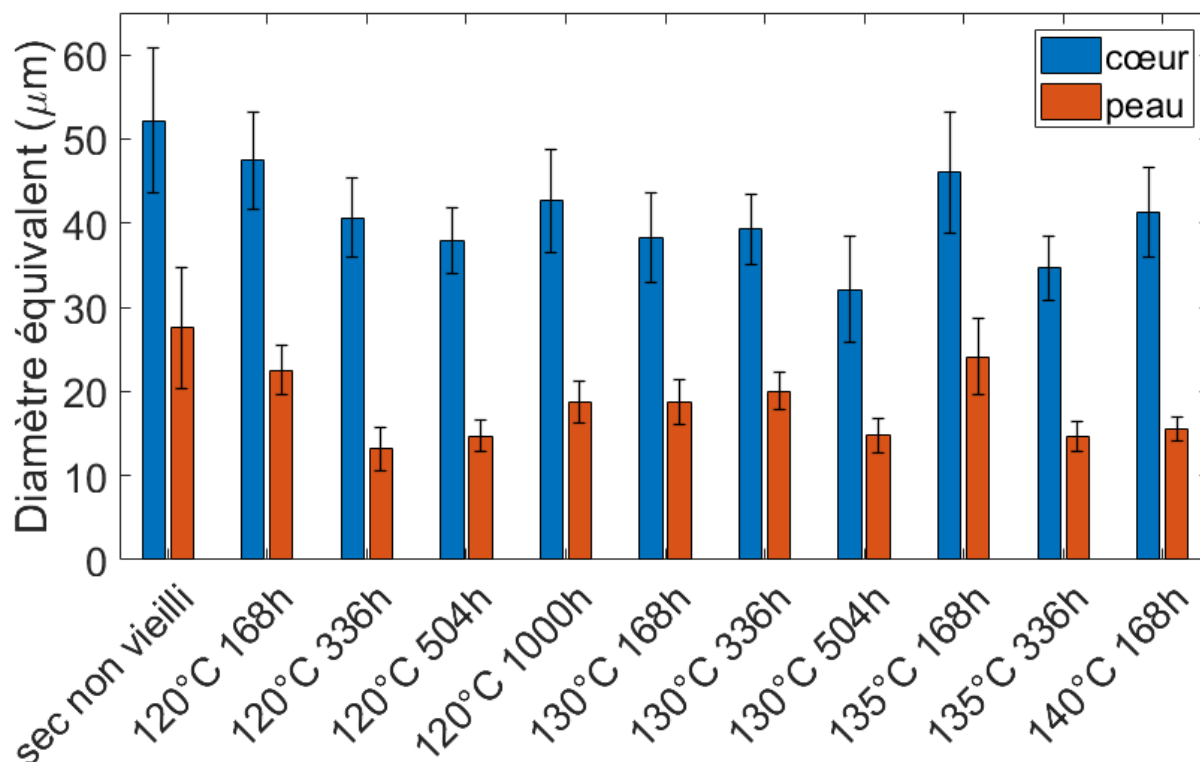


Figure 73 : Diamètre équivalent des sphérolites avant et après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

4.2. Echelle des lamelles cristallines

4.2.1. Epaisseur des lamelles cristallines

Pour le calcul de l'épaisseur des lamelles cristallines, la température de fusion a été mesurée au niveau du maximum du pic de fusion complet. L'évolution de cette température après vieillissement thermo-hydro-glycolé est présentée Figure 74. Par construction, elle est très proche de la température du pic principal issu de la déconvolution. Cette dernière aurait d'ailleurs pu être utilisée pour le calcul de l'épaisseur des lamelles. Néanmoins, c'est bien la température du pic complet qui a été choisie pour le calcul. En effet, des imprécisions au niveau de la déconvolution peuvent conduire le pic principal à avoir une température légèrement trop élevée (Figure 75). Or, des imprécisions de mesures dans la température de fusion peuvent conduire à des différences significatives dans le calcul de l'épaisseur des lamelles. Dans le cas de la Figure 75, un écart de 0,77°C entre la température de fusion (pic complet) et la température du pic principal (déconvolution) se traduit par une différence de 10 Å en termes d'épaisseur des lamelles.

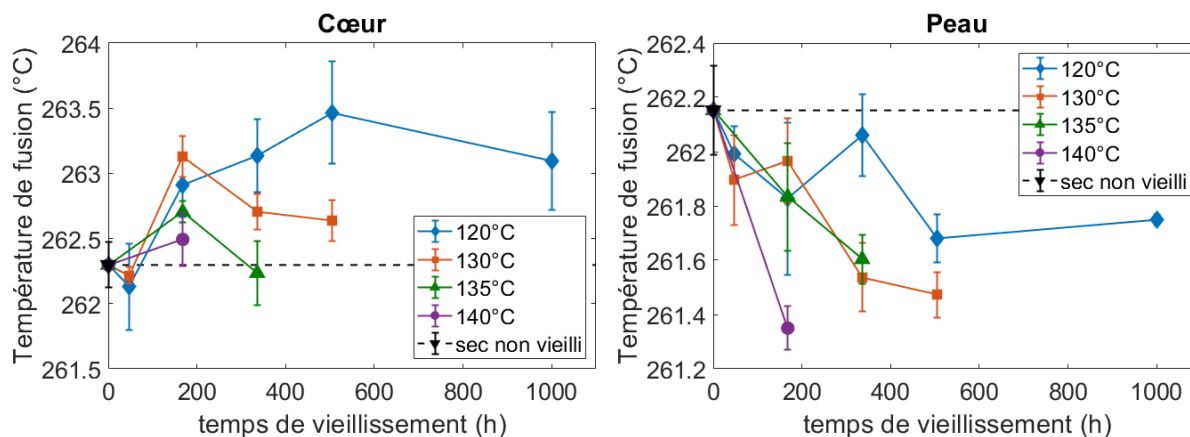


Figure 74 : Evolution de la température de fusion du PA66 après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

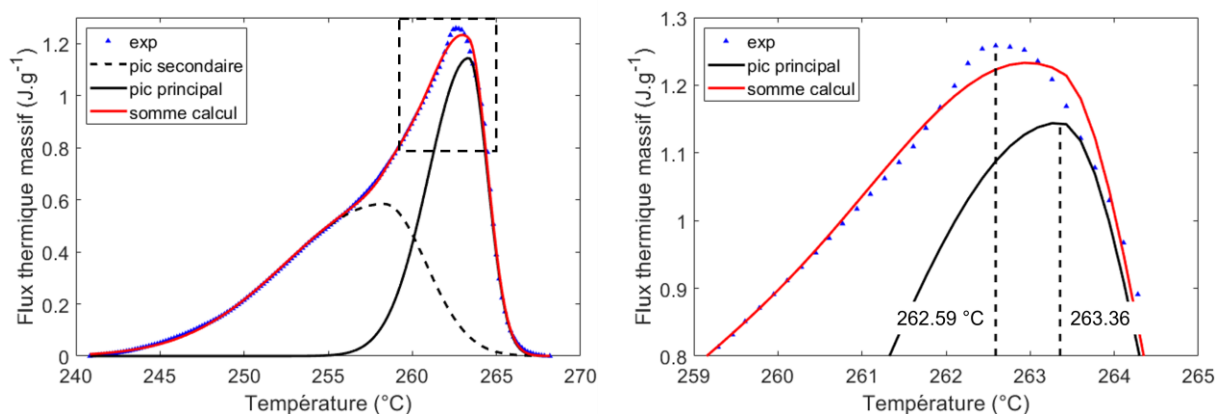


Figure 75 : Exemple d'imprécision de calcul lors de la déconvolution du pic de fusion d'un PA66 vieilli 168h à 140°C, prélevé à cœur.

Les épaisseurs de lamelles issues de la mesure des températures de fusion des pics complets sont présentées Figure 76. Au cœur des échantillons vieillis, on assiste à un épaississement global des lamelles pouvant atteindre jusqu'à environ 20 Å. Si l'on s'attache aux tendances générales, et non aux valeurs spécifiques à chaque échantillon, cette évolution est cohérente avec l'augmentation de la cristallinité mesurée en diffraction des rayons X. Elle est également cohérente avec l'augmentation de l'enthalpie de fusion du pic principal mesurée en DSC. Ces résultats suggèrent qu'au cœur des échantillons, les vieillissements thermo-hydro-glycolés conduisent à une croissance des cristallites dans leur épaisseur, par l'incorporation des parties les moins parfaites situées à la surface des lamelles.

Dans la zone de peau, la dynamique est inversée. Globalement, l'épaisseur des lamelles a diminué à la suite des vieillissements thermo-hydro-glycolés. Contrairement à ce qui peut être observé à cœur, cette évolution n'est pas accompagnée d'une diminution de l'indice de cristallinité mesuré par diffraction des rayons X. Ces résultats suggèrent que les parties externes des lamelles (moins parfaites et comportant une sur-densité de défauts) n'aient pas été réorganisées pour gagner en perfection, mais dissoutes dans l'amorphe.

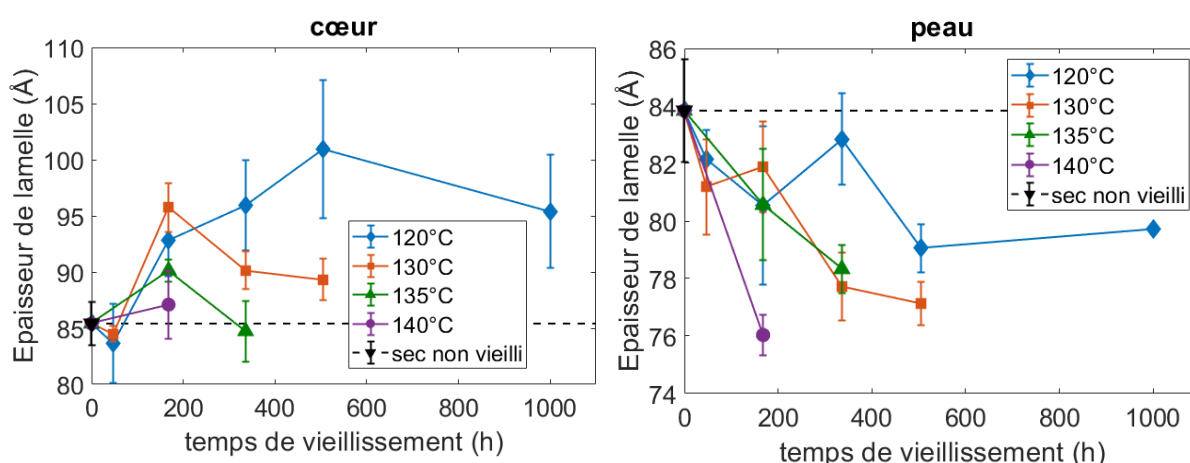


Figure 76 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

Ces deux interprétations suggèrent l'existence de deux phénomènes distincts au cours du vieillissement thermo-hydro-glycolé. Suivant l'état initial de la microstructure, en l'occurrence ici, un gradient cœur-peau généré par le procédé d'injection, l'un des phénomènes peut être prédominant par rapport à l'autre. Au cœur des échantillons, il semble que le perfectionnement de la surface des

lamelles soit prédominant. Dans la zone de peau il semble au contraire que ce soit la dissolution de la surface imparfaite des lamelles qui soit prédominante. Notons tout de même que ces interprétations doivent être considérées avec précaution. En effet, les mesures présentées sont très indirectes et elles s'appuient sur des hypothèses de calcul. En particulier, dans le calcul de l'épaisseur des lamelles avec l'équation de Gibbs-Thomson, la même tension de surface a été utilisée pour chaque calcul. Cependant, il n'y a pas de raison que cette grandeur demeure constante après la diffusion de plastifiant dans les phases amorphes ou après la relaxation de l'amorphe rigide.

4.2.2. Taille apparente des cristallites

Après un vieillissement thermo-hydro-glycolé de 1000h à 120°C, la taille apparente des cristallites a augmenté d'environ une vingtaine d'Angström dans la zone de peau (Figure 77). Cette augmentation est homogène dans la longueur de la plaque, on n'observe plus de différence notable entre la zone 3 et les deux autres zones. Ainsi, quelle que soit son origine, la différence mesurée sur le PA66 sec non vieilli a été compensée au cours du vieillissement.

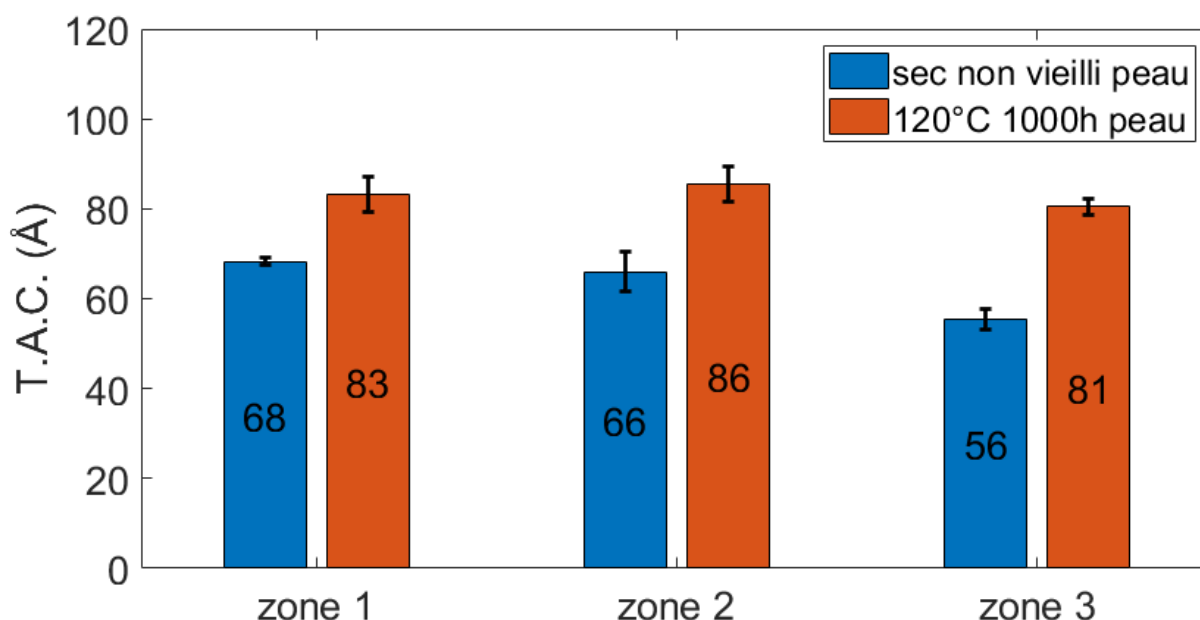


Figure 77 : Evolution de la taille apparente des cristallites dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h.

De manière générale, le vieillissement thermo-hydro-glycolé conduit à une augmentation de la taille apparente des cristallites, au cœur des plaques, comme dans la zone de peau (Figure 78). Suivant les conditions de vieillissement, cette augmentation peut atteindre environ 30 Å. Au niveau de la surface des plaques injectées, l'augmentation de la taille apparente des cristallites est d'autant plus importante que la température de vieillissement est élevée. Enfin, l'allure des courbes évoque un processus qui atteindrait un état d'équilibre vers 168h de vieillissement pour la peau.

On peut ainsi conclure, qu'au cours du vieillissement thermo-hydro-glycolé, un processus de réorganisation du cristal est à l'œuvre. A l'échelle des lamelles cristallines, cette réorganisation se traduit par une réduction de la densité de défauts au sein du cristal. Ainsi, dans leur état final, les lamelles sont composées de plus gros éléments diffractants.

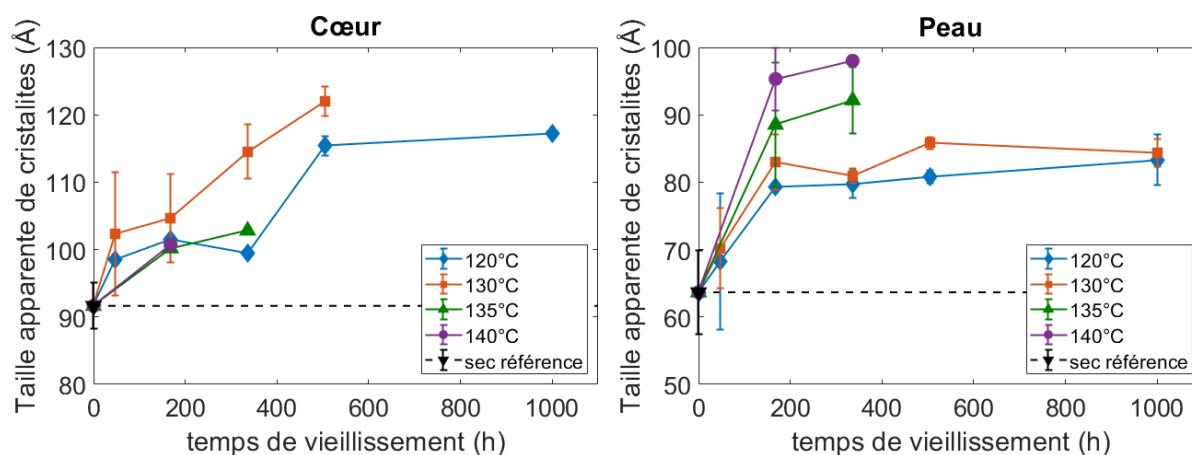


Figure 78: Evolution de la taille apparente des cristallites après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

4.3. Echelle de la maille cristalline

L'indice de perfection cristalline a été mesuré à la surface d'échantillons prélevés dans les zones 1, 2 et 3, après un vieillissement thermo-hydro-glycolé de 1000h à 120°C. Les résultats sont présentés Figure 79. Ils mettent en évidence qu'après le vieillissement, l'indice de perfection cristalline est homogène dans la longueur de la plaque injectée. Comme pour la taille apparente des cristallites, les différences observées dans la zone 3 pour le PA66 sec non vieilli ont été compensées lors du vieillissement.

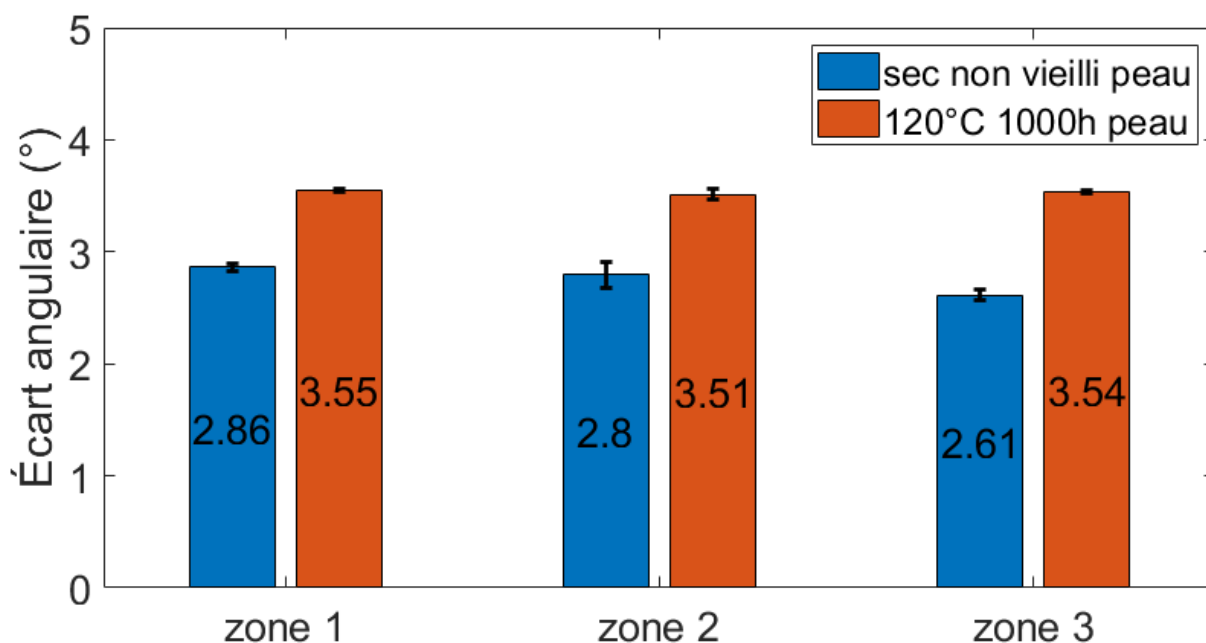


Figure 79 : Evolution de l'indice de perfection cristalline dans la longueur d'une plaque injectée. Mesures dans la zone de peau sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli à 120°C durant 1000h.

Dans les zones de cœur et de peau, les différents vieillissements thermo-hydro-glycolés ont provoqué une augmentation de l'indice de perfection cristalline défini par l'écart angulaire entre les deux pics principaux (Figure 80). L'indice de perfection semble se stabiliser à un état d'équilibre d'autant plus important que la température de vieillissement est élevée. D'après les travaux de Starkweather [56] sur les phases α_1 et α_2 du PA66, les évolutions d'écart angulaire traduiraient une augmentation significative de la perfection cristalline. A cœur, la part du système α_1 dans le cristal

passerait d'environ 30 % à 80 % – 95 % suivant les conditions de vieillissement. A la surface des plaques, la part du système α_1 passerait de quasiment 0 % à environ 90 % – 100 % suivant les conditions.

Ainsi, la réorganisation du cristal à l'œuvre au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolés se traduit également par une évolution des systèmes cristallins. Non seulement les éléments cristallins grossissent, comme le montrent les évolutions de la taille apparente des cristallites, mais ils deviennent également plus compacts car composés d'une part plus importante de phase α_1 .

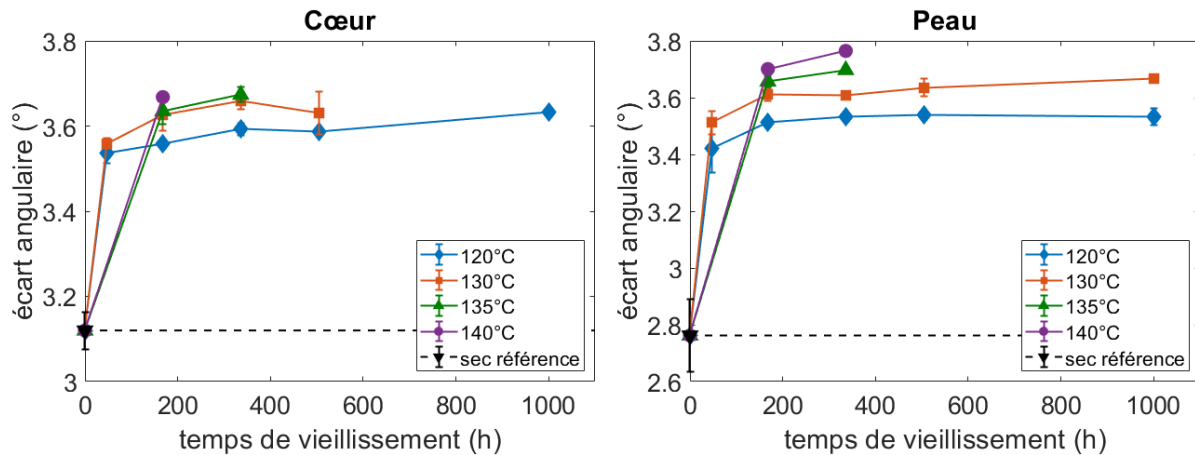


Figure 80 : Evolution de l'indice de perfection cristalline après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

5. Synthèse microstructurale

Au cours de cette étude, un grand nombre de caractérisations a été mis en œuvre afin d'évaluer l'évolution microstructurale au cours d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé.

Initialement, le procédé d'injection a généré un gradient de microstructure cœur-peau clairement identifiable. Au cœur des échantillons, les conditions de cristallisation ont permis la formation de plus gros sphérolites. Le cristal y est également plus parfait : il est plus compact (car composé d'une plus grande part de phase α_1), et comporte moins de défauts (taille apparente des cristallites plus élevée). Dans les zones de prélèvement considérées pour cette étude, les conditions d'injection n'ont pas provoqué une orientation particulière du cristal. Enfin, les mesures réalisées sur un PA66 sec non vieilli, et vieilli 1000h à 120°C mettent en évidence l'homogénéité de la microstructure dans la direction d'écoulement.

Des mesures réalisées après différentes conditions de vieillissement ont permis de mettre en évidence et de quantifier plusieurs processus à l'œuvre au cours du vieillissement thermo-hydro-glycolé :

- La diffusion des molécules d'eau et d'éthylène glycol dans le polymère.
- La réaction d'hydrolyse entre les molécules d'eau et le polyamide : elle conduit à la rupture des chaînes macromoléculaire et donc à la diminution de la masse molaire moyenne.
- La réorganisation du cristal.

Parmi ces trois processus, l'étude s'est particulièrement concentrée sur l'évolution du cristal. Afin d'interpréter les résultats, un modèle de structure à trois phases a été proposé. Le polymère serait composé de phases amorphes et de lamelles cristallines. Les lamelles seraient elles-mêmes composées en leur centre d'une partie plus parfaite, et à leur surface d'entités plus imparfaites comportant une sur-densité de défauts.

Au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolés, il semble que l'évolution de la microstructure soit liée à son état initial, en particulier celui issu du gradient cœur-peau. Les résultats

suggèrent que les entités cristallines moins parfaites sont éliminées au cours des vieillissements suivant des processus différents au cœur ou à la surface des échantillons. Cela se traduit notamment par une augmentation de l'indice de cristallinité uniquement dans la zone de cœur.

Dans les zones de cœur et de peau, on assiste une réorganisation du cristal. L'augmentation de la taille apparente des cristallites et de l'indice de perfection cristalline traduit un perfectionnement du cristal : respectivement une réduction de la densité de défauts et une augmentation de sa compacité.

Chapitre 4 : Conséquences mécaniques

1.	Démarche et méthodologie	82
1.1.	Validation de l'hypothèse d'isotropie transverse	82
1.2.	Equivalence temps-température en grandes déformations	85
1.3.	Mesure de l'auto-échauffement	91
2.	Caractérisation du PA66 sec non vieilli : influence du procédé d'injection	96
3.	Conséquences mécaniques du vieillissement thermo-hydro-glycolé	100
3.1.	Diffusion de plastifiant	101
3.2.	Fragilisation	105
3.3.	Dissipation de l'énergie	107
3.4.	Gradient de rigidité cœur-peau.....	109
4.	Relations évolution cristalline-évolution des propriétés	112
5.	Synthèse mécanique	115

Le chapitre précédent synthétisait les travaux concernant la microstructure du PA66. L'influence du procédé d'injection y a été mise en évidence, ainsi que les évolutions liées au vieillissement thermo-hydro-glycolé. Le présent chapitre se focalise sur l'évaluation du comportement mécanique du même PA66. L'approche cœur-peau a été conservée. Comme précisé dans le Chapitre 2, le comportement mécanique des différents états de ce PA66 a été évalué en petites déformations par DMA, et en grandes déformations à l'aide d'essais de traction uniaxiale, le tout en se basant sur le principe de l'équivalence temps-température.

1. Démarche et méthodologie

1.1. Validation de l'hypothèse d'isotropie transverse

Au cours des essais de traction uniaxiale, le système de stéréo-corrélation d'images (DIC) a permis de mesurer les champs de déformation dans la longueur et la largeur des éprouvettes. Le champ de déformation dans l'épaisseur des éprouvettes n'étant pas connu, le calcul de la section, et donc de la contrainte a été réalisé à l'aide de l'hypothèse d'isotropie transverse. Pour rappel, des précisions sur la mesure de déformation par stéréo-corrélation d'image ont été données dans le Chapitre 2, tout comme le détail des hypothèses de calcul.

Afin de connaître les limites de l'hypothèse d'isotropie transverse, et notamment après le vieillissement, une étude a été mise en place sur quelques échantillons. Pour cette étude, deux systèmes de stéréo-corrélation d'image ont été utilisés afin de mesurer la déformation de l'éprouvette dans ses trois directions :

- Système 1 : mesure de la déformation dans la longueur et dans la largeur des éprouvettes.
- Système 2 : mesure de la déformation dans la longueur et l'épaisseur des éprouvettes.

L'enceinte thermique disponible au laboratoire ne possède qu'une seule vitre, elle ne permet donc pas l'acquisition d'images simultanément sur une face et un côté des éprouvettes. Ainsi, l'enceinte thermique n'a pas été utilisée pour ces essais particuliers. Ils ont donc été mis en œuvre à température ambiante. Une photo du montage est présentée Figure 81.

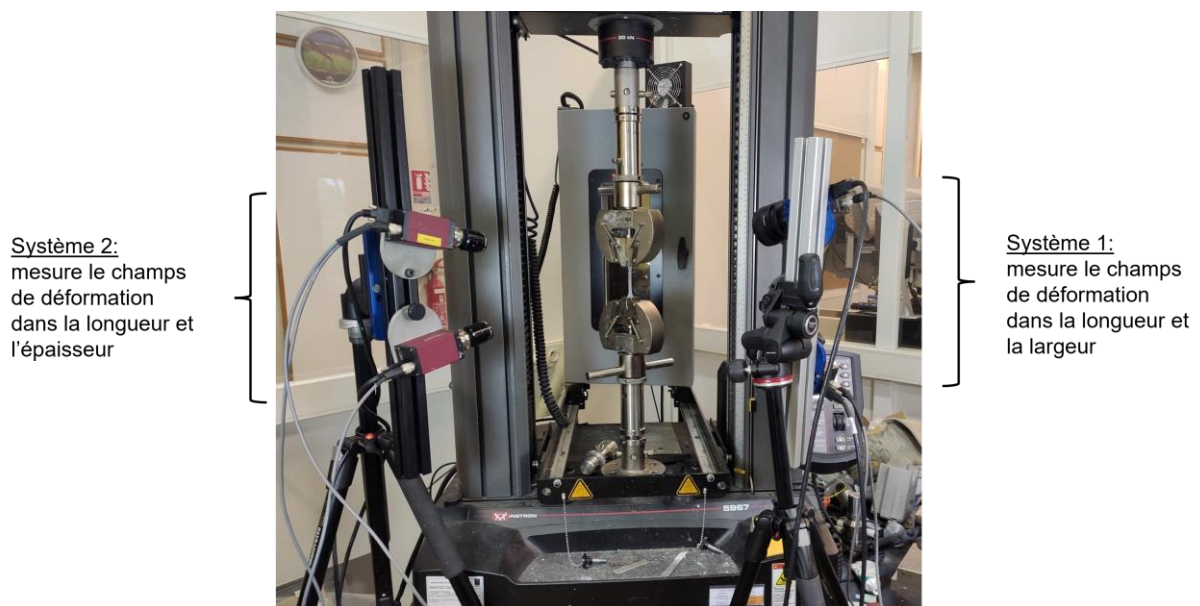


Figure 81 : Photo du montage avec deux systèmes de caméras.

Pour cette étude spécifique, seules des éprouvettes prélevées dans la zone de peau des échantillons vieillis ont été utilisées. En effet, d'après les observations réalisées au microscope optique,

c'est dans cette zone que le gradient de microstructure dans l'épaisseur est le plus marqué. Il a donc été supposé à priori, que c'est dans la zone de peau que l'écart à l'hypothèse d'isotropie transverse peut être le plus prononcé. Seules quatre conditions de vieillissement ont été considérées. Le choix s'est porté sur les conditions suivantes car d'après les résultats du chapitre précédent, elles représentent une large gamme de masses molaires moyennes :

- 120°C 168h
- 130°C 504h
- 135°C 336h
- 140°C 168h

Les éprouvettes utilisées n'ayant été prélevées que dans la zone de peau, elles ne mesuraient qu'1 mm d'épaisseur. A cause de cette faible dimension, mesurer la déformation sur le côté des éprouvettes a constitué un travail délicat. Des mesures ont donc été effectuées afin de valider la pertinence de ce montage : les déformations longitudinales mesurées sur le côté des éprouvettes avec le système 2 ont été comparées aux déformations longitudinales mesurées sur la face des éprouvettes avec le système 1. Ces mesures sont présentées en ANNEXE 2.

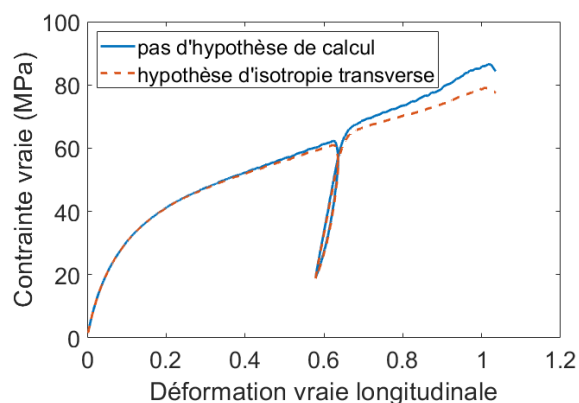
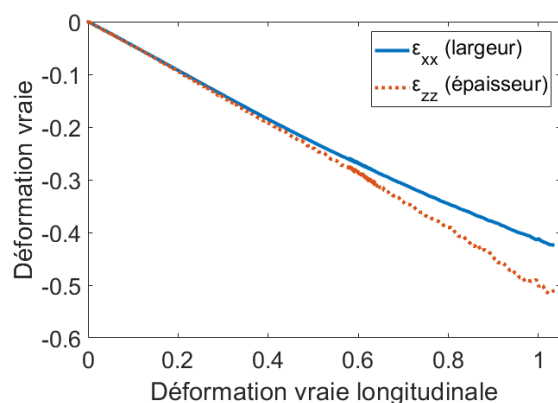
Les déformations dans la largeur (ε_{xx}) et dans l'épaisseur (ε_{zz}) des éprouvettes, ainsi que les contraintes calculées avec et sans hypothèse d'isotropie transverse, sont présentées Figure 82. Au cours de chaque essai, on observe une différence entre les déformations ε_{xx} et ε_{zz} . Cette différence traduit une perte d'isotropie transverse qui pourrait être liée à l'orientation de la microstructure au cours des essais, ou à des mécanismes de croissance d'endommagement.

Pour les vieillissements à 130°C, 135°C et 140°C, l'écart entre les deux déformations demeure tout de même très faible. A son maximum, il est inférieur à 10^{-2} . Cette différence est quasiment imperceptible dans le calcul des contraintes. Les courbes calculées avec et sans hypothèses d'isotropie transverse sont en effet quasiment confondues pour le vieillissement de 168h à 140°C, et confondues pour les deux autres conditions de vieillissement.

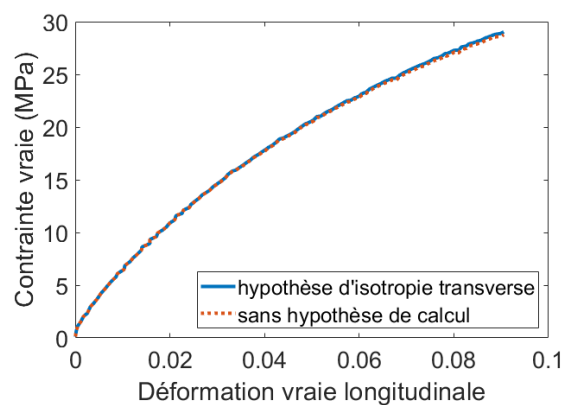
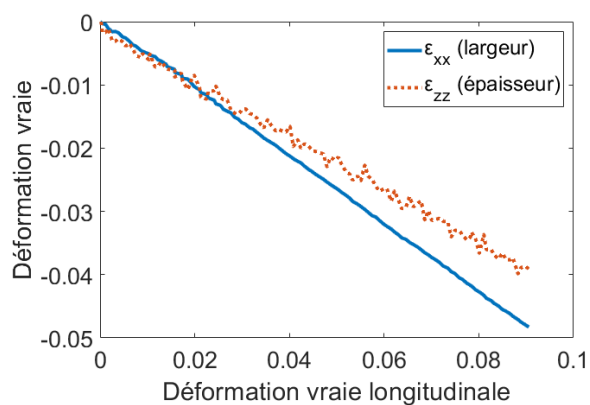
En revanche, pour ces trois essais, la perte d'isotropie transverse est plus perceptible si l'on s'intéresse aux variations de volume (Figure 83). En effet, avec l'hypothèse d'isotropie transverse, on mesure même des variations de volume négatives pour les vieillissements à 130°C pendant 504h et 135°C pendant 336h, ce qui peut ne pas avoir de sens physique pour les niveaux de déformation observés.

En ce qui concerne le vieillissement de 168h à 120°C, la perte d'isotropie transverse est plus prononcée. L'écart entre les deux déformations atteint quasiment 10^{-1} à son maximum en fin d'essai. Cela se traduit par un écart d'environ 7 MPa de différence entre les contraintes calculées avec ou sans hypothèse, soit quasiment 8% de la mesure. La différence avec les autres essais peut s'expliquer par le fait que l'on ait atteint un niveau beaucoup plus élevé en termes de déformation longitudinale : jusqu'à quasiment 1,05. A ces niveaux de déformation, l'orientation de la microstructure et l'endommagement sont certainement beaucoup plus marqués. D'ailleurs, si l'on associe variation de volume et endommagement, on peut voir que celui-ci est beaucoup plus important pour l'éprouvette vieillie 168h à 120°C (Figure 83). Néanmoins, jusqu'à un niveau de déformation de $6,2 \times 10^{-1}$, c'est à dire sur la quasi-totalité de ce dernier essai, l'erreur liée à l'hypothèse d'isotropie transverse est minime dans le calcul de la contrainte.

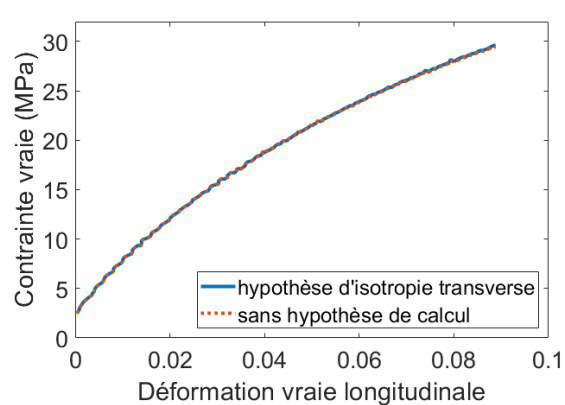
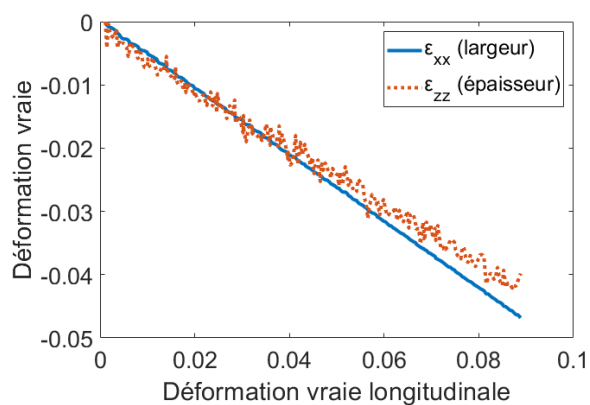
Vieillessement : 120°C 168h



Vieillessement : 130°C 504h



Vieillessement : 135°C 336h



Vieillessement : 140°C 168h

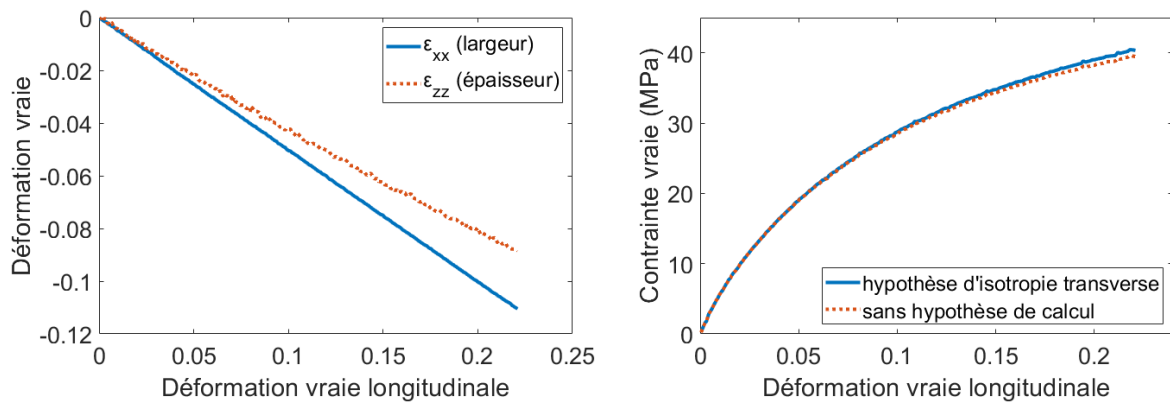
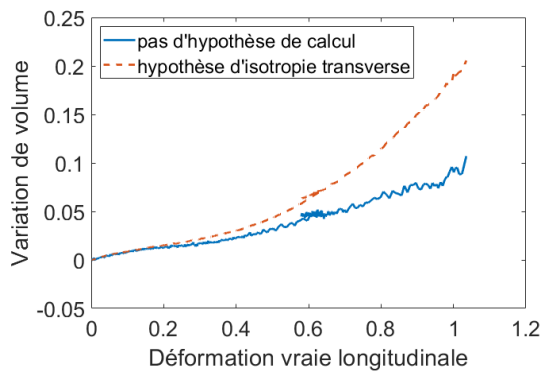
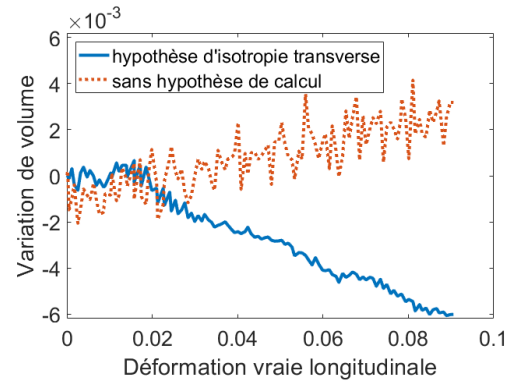


Figure 82 : Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Comparaison des déformations dans la largeur et l'épaisseur. Calcul des contraintes avec et sans hypothèse d'isotropie transverse.

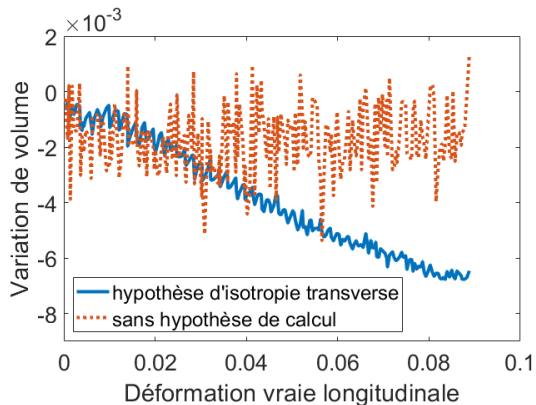
Vieillessement : 120°C 168h



Vieillessement : 130°C 504h



Vieillessement : 135°C 336h



Vieillessement : 140°C 168h

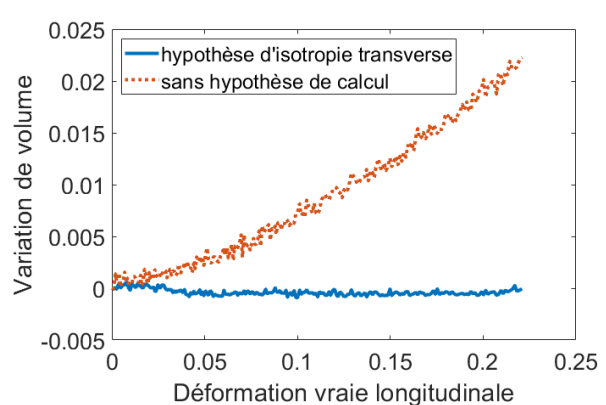


Figure 83 : Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Calcul de la variation de volume avec et sans hypothèse d'isotropie transverse.

Finalement, cette étude spécifique démontre que l'hypothèse d'isotropie transverse est raisonnable pour l'étude du comportement mécanique en grandes déformations d'un PA66 moulé par injection et ayant subi un vieillissement thermo-hydro-glycolé.

1.2. Equivalence temps-température en grandes déformations

Pour rappel, hormis les essais mécaniques avec deux systèmes DIC, tous les autres essais ont été mis en place dans une enceinte thermique, à température contrôlée. Pour un certain nombre d'entre eux, la machine a également été équipée d'un pyromètre laser, afin de mesurer directement

la température de l'éprouvette, et de détecter un éventuel auto-échauffement. Les vitesses de déplacement de traverse ont été choisies de manière à ce que la vitesse de déformation vraie consigne demeure constante au cours de l'essai (cf : Chapitre 2).

Le choix des températures et vitesses de déformation a été réalisé à l'aide de courbes maîtresses, en s'appuyant sur le principe de l'équivalence temps-température. Lors des essais de traction uniaxiale, les facteurs de décalage obtenus en DMA ont été appliqués aux vitesses de déformation consigne. Cela a permis de calculer des vitesses de déformation équivalentes, pour une température de référence. Cette démarche a déjà été suggérée dans la littérature [58–60].

Une étude a été mise en place afin de valider le principe d'équivalence temps-température en grandes déformations. Pour cela, une courbe maîtresse a été construite à partir d'un échantillon de PA66 sec non vieilli. Il a été prélevé au milieu d'une plaque injectée, et dans toute l'épaisseur de la plaque. En raison de la rigidité de l'échantillon, l'essai de DMA a été réalisé en flexion trois points. Pour construire la courbe maîtresse, une température de référence $T_{ref} = 70^{\circ}\text{C}$ a été choisie. Elle correspond à moins de 5°C près à la température de relaxation α du PA66 sec, déterminée à l'aide d'un scan en température.

A partir de la courbe maîtresse, six conditions de chargement (températures et vitesses de déformation) ont été retenues. L'objectif était de solliciter le PA66 dans trois états différents : plateau caoutchoutique, transition viscoélastique et état vitreux. Pour chaque état, deux couples vitesse-température ont été sélectionnés. Ces deux couples correspondent à des vitesses équivalentes à T_{ref} proches l'une de l'autre si on les représente sur la courbe maîtresse. Par soucis de clarté, les six conditions de chargement ont été appelées caoutchoutique 1, caoutchoutique 2, viscoélastique 1, viscoélastique 2, vitreux 1 et vitreux 2. Elles sont synthétisées dans le Tableau 10. Ces conditions de chargement ont été appliquées à des éprouvettes de type A prélevées dans l'épaisseur totale des plaques. Leur position dans la longueur de la plaque n'a pas été considérée pour cette étude spécifique. Hormis les vitesses de déplacement de traverse et les températures, les éprouvettes ont été soumises au même chargement, avec une décharge partielle avant la décharge totale ou la rupture.

Désignation de l'essai	Vitesse de déformation vraie consigne	Température de l'enceinte thermique	Vitesse de déformation vraie équivalente à $T_{ref} = 70^{\circ}\text{C}$
Caoutchoutique 1	$3,0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$	85°C	$3,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$
Caoutchoutique 2	$1,5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	90°C	$1,9 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$
Viscoélastique 1	$1,0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	40°C	$2,1 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
Viscoélastique 2	$1,2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	45°C	$1,0 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
Vitreux 1	$1,5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	15°C	$5,5 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$
Vitreux 2	$1,5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	20°C	$9,6 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$

Tableau 10 : Conditions de chargement retenues pour tester le principe d'équivalence temps-température en grandes déformations sur un PA66 sec non vieilli.

La position sur la courbe maîtresse de ces six conditions de chargement est représentée Figure 84. Les courbes contrainte-déformation permettent de leur associer trois comportements mécaniques différents (Figure 84 et Figure 85). Pour l'état vitreux, les éprouvettes sont conduites à la rupture.

Globalement, le matériau est plus rigide lorsque l'on progresse de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Cela est particulièrement vrai en début d'essai comme en témoignent les modules d'élasticité rapportés dans le Tableau 11. Ils ont été calculés à l'aide d'une régression linéaire entre $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = 0,01$.

A l'état vitreux, le PA66 semble adopter un comportement élastique linéaire jusqu'à environ $\varepsilon = 0,02$ ou $0,025$ suivant l'essai. On observe ensuite un genou qui fait penser à un seuil apparent de plasticité. Un genou semblable est observé pour l'essai vitreux 1 après la décharge partielle, vers $\varepsilon = 0,48$. Des genoux moins marqués sont également observés pour l'état viscoélastique vers $\varepsilon = 0,022$ et $\varepsilon = 0,024$, ainsi qu'en sortie de décharge partielle.

Visuellement, on peut également noter une augmentation de l'aire des boucles de décharge partielle lorsque l'on progresse de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Cette augmentation indique une part plus importante des phénomènes irréversibles.

Enfin, suivant l'état du polymère, le phénomène de localisation des déformations n'est pas identique. Des champs de déformation longitudinale sont représentés Figure 85. Ils ont été obtenus pour un niveau de déformation maximal de $0,40$. On observe que l'intensité de la localisation varie selon l'état du matériau : plus le PA66 s'approche de l'état vitreux, plus la localisation est marquée.

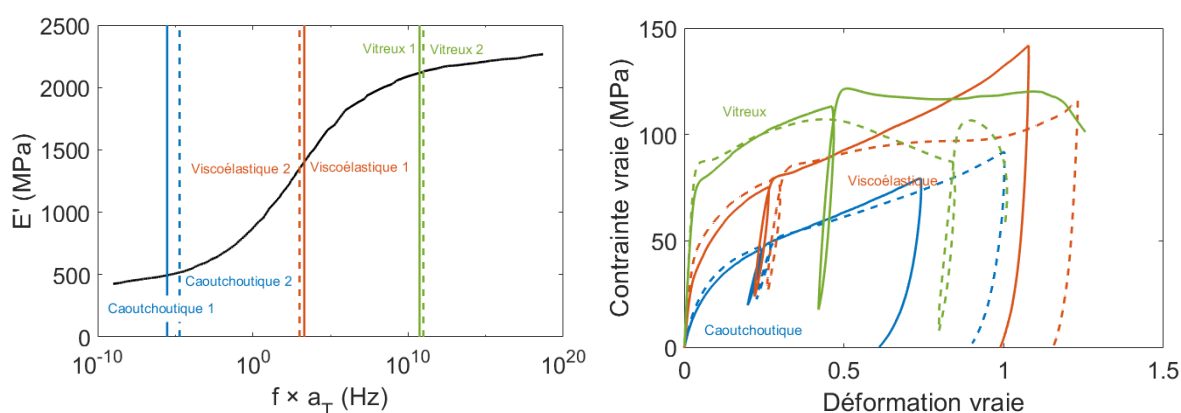


Figure 84 : Positions sur la courbe maîtresse des conditions de chargement retenues, et courbes contrainte-déformation correspondantes.

Désignation de l'essai	Module d'élasticité
Caoutchoutique 1	600 MPa
Caoutchoutique 2	700 MPa
Viscoélastique 1	1600 MPa
Viscoélastique 2	1700 MPa
Vitreux 1	3000 MPa
Vitreux 2	3000 MPa

Tableau 11 : Modules d'élasticité mesurés pour les trois états du PA66 secs.

Pour chacun des trois états, on constate que les deux jeux de conditions de chargement (vitesse et température) conduisent toujours à des résultats proches. La vitesse de déformation équivalente à T_{ref} est donc bien un marqueur de l'état du matériau.

A partir d'une déformation d'environ $0,4$, on observe cependant quelques différences entre les deux essais réalisés dans chacun des trois états. Les essais dont la vitesse de déformation consigne est la plus grande sont caractérisés par une plus grande localisation (cf : champs de déformation Figure 85). Il s'agit des essais caoutchoutique 2, viscoélastique 2 et vitreux 2. Initialement ils sont plus rigides que les essais caoutchoutique 1, viscoélastique 1 et vitreux 1 respectivement, mais la tendance s'inverse à partir d'une déformation de $0,4$ pour les états caoutchoutiques et viscoélastiques, et à partir de $0,3$ pour l'état vitreux. Ces différences peuvent aisément s'expliquer par un auto-échauffement du matériau, d'autant plus prononcé que la vitesse de déformation consigne est importante. Cet aspect sera développé plus bas.

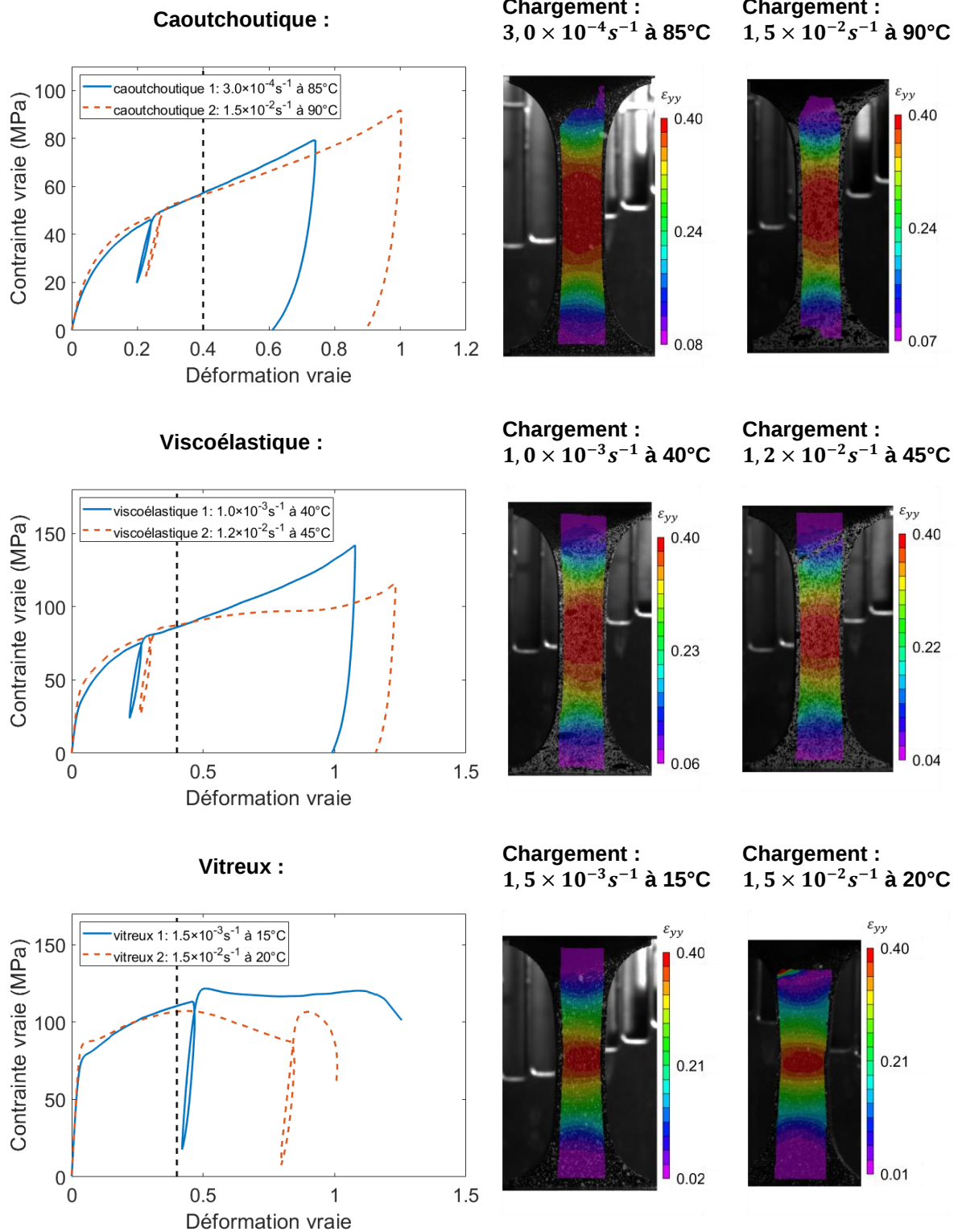


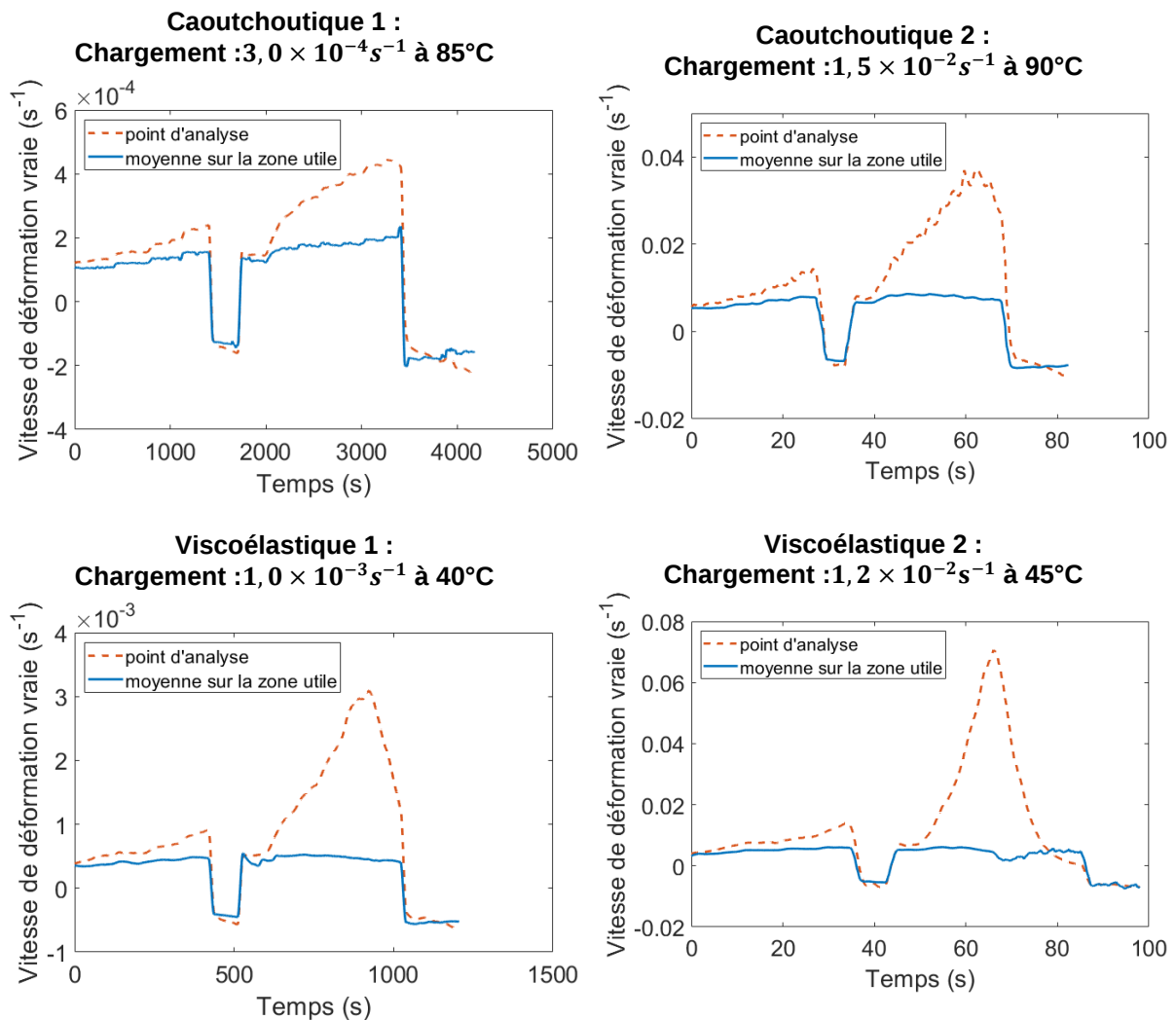
Figure 85 : Courbes contrainte-déformation et champs de déformation vraie mesurés pour les états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux du PA66 sec non vieilli. Les conditions de chargement regroupent vitesse de déformation consigne et température de sollicitation.

Les vitesses de déformation mesurées pour chacun des six essais sont représentées Figure 86. Les valeurs moyennes mesurées sur toute la zone d'analyse demeurent à peu près constantes durant toute la durée des essais. Elles sont légèrement inférieures à la vitesse consigne. On observe cette différence car les zones d'analyse s'étendent au-delà des zones utiles des éprouvettes (situées entre

les congés). Elles englobent donc des zones très peu déformées (Figure 85). Au contraire, pour le calcul des vitesses consignées, seules les zones utiles ont été considérées (voir Chapitre 2).

Les vitesses mesurées à l'aide de points d'analyse ne cessent d'augmenter au cours des essais. L'écart point d'analyse-moyenne sur la zone d'analyse est d'autant plus marqué que le phénomène de localisation est important (Figure 85 et Figure 86). Ainsi, plus le matériau s'approche de son état vitreux, plus cet écart est important. De même, entre deux conditions initialement équivalentes, l'écart entre les deux mesures est plus prononcé pour les essais dont la vitesse de déformation consignée est la plus grande (caoutchoutique 2, viscoélastique 2 et vitreux 2).

Ne disposant pas à l'époque d'outil permettant d'asservir la vitesse de déformation vraie locale, il n'a pas été possible de s'affranchir de son augmentation au cours des essais. Néanmoins, des précautions ont été prises pour tenter minimiser autant que possible le phénomène de localisation. Ainsi, dans la suite de l'étude, les matériaux ont été sollicités uniquement au niveau de leur plateau caoutchoutique. Des essais lents ont également été privilégiés afin de minimiser les phénomènes d'auto-échauffement.



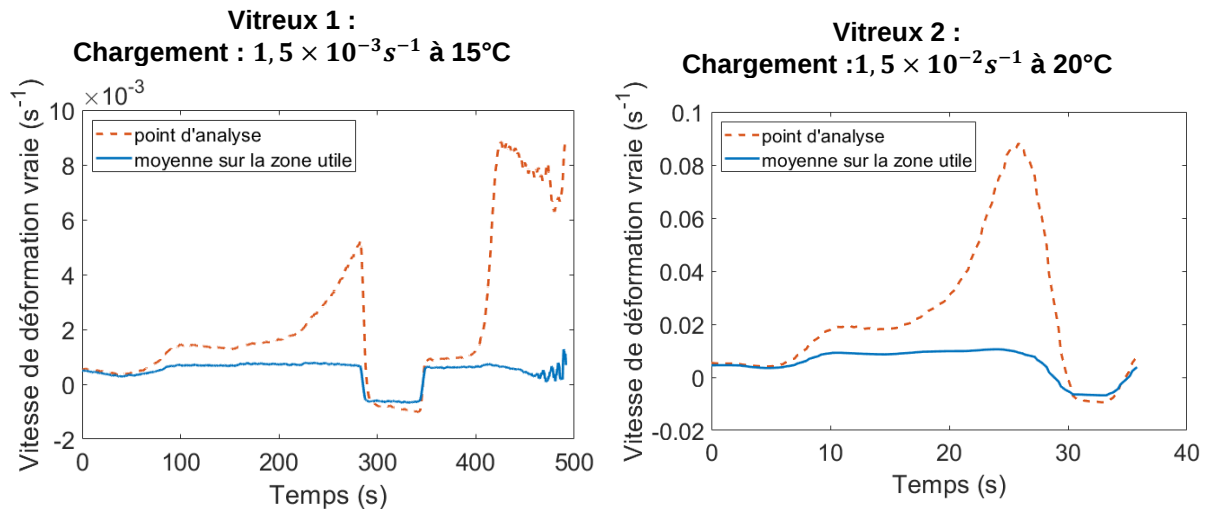


Figure 86 : Evolution des vitesses de déformation vraie mesurées sur toute la zone d'analyse, ainsi qu'au niveau d'un point d'analyse positionné au maximum de déformation.

A partir d'une déformation d'environ 0,2, les comportements mécaniques associés aux états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux, sont également différents en termes de variation de volume (Figure 87). Cette dernière peut être attribuée à l'effet Poisson et/ou à de l'endommagement. Les variations de volume les plus importantes sont atteintes pour les essais vitreux 1 et 2. C'est dans l'état caoutchoutique que la variation de volume est la plus faible, avec une décade d'écart par rapport aux autres états. De plus, pour chacun des trois états, la variation de volume la plus importante est mesurée pour les essais les plus rapides (caoutchoutique 2, viscoélastique 2, et vitreux 2). A l'état vitreux, la rupture est d'ailleurs plus précoce pour l'essai le plus rapide (vitreux 2). Cela conforte le fait d'associer variation de volume et endommagement.

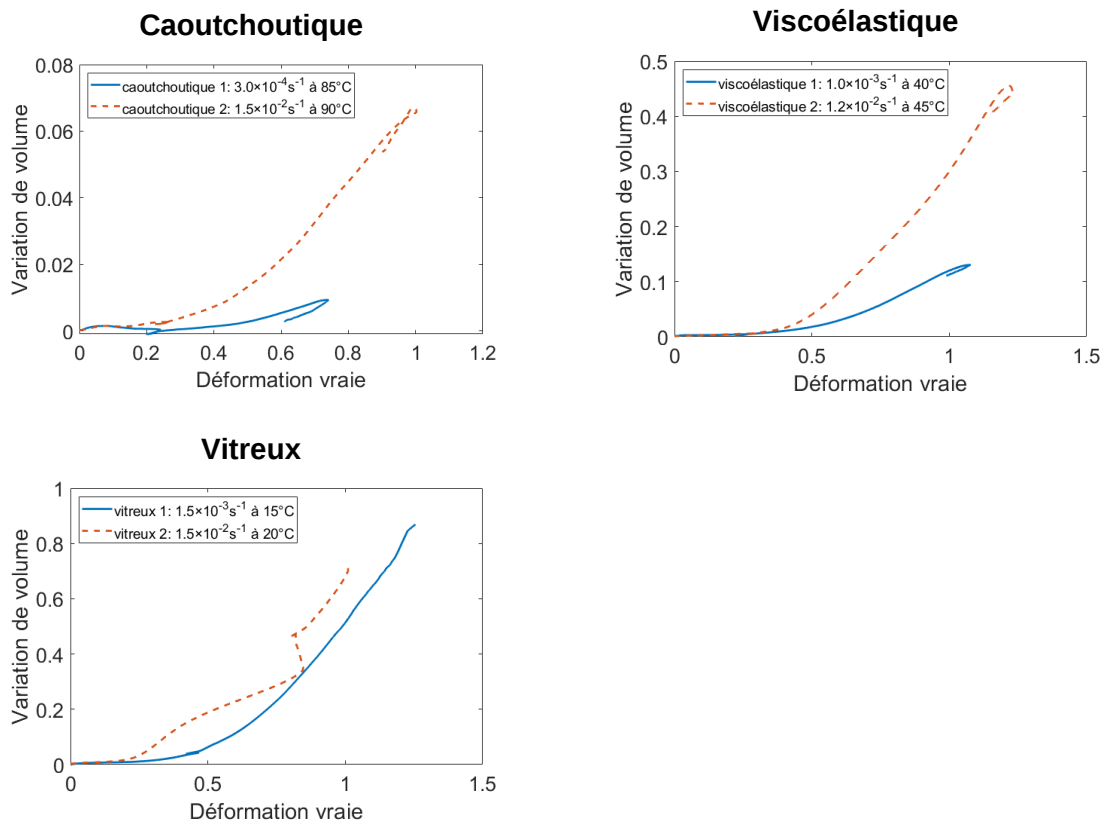


Figure 87 : Evolution des variations de volume. Mesures sur un PA66 sec non vieilli, sollicité dans les états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux.

Pour résumer, six essais mécaniques ont été mis en place. Leurs conditions de chargement ont été choisies en se basant sur le principe de l'équivalence temps-température. Trois comportements mécaniques bien distincts ont pu être identifiés et associés aux états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux (selon la position des vitesses équivalentes sur la courbe maîtresse). Ainsi, ce travail a permis la validation des hypothèses et des démarches suivantes :

- La validité du principe d'équivalence temps-température en grandes déformations.
- La validité de l'utilisation de ce principe pour anticiper l'état et le comportement du matériau à partir des conditions de chargement.

1.3. Mesure de l'auto-échauffement

L'utilisation d'un pyromètre laser a permis de confirmer le phénomène d'auto-échauffement évoqué précédemment. Un travail a été réalisé afin de déterminer l'amplitude de l'auto-échauffement en fonction des vitesses de déformation. Pour cela, cinq essais mécaniques ont été réalisés. Par souci de clarté, ils ont été intitulés pyro 1 à pyro 5. Les caractéristiques relatives à ces essais sont résumées dans le Tableau 12. Un écart de presque deux décades sépare les essais les plus lents des essais les plus rapides. Les déformations ont été mesurées à l'aide d'un point d'analyse positionné au niveau du maximum de déformations (Figure 88).

Désignation de l'essai	Géométrie d'éprouvette	Zone de prélèvement dans l'épaisseur des plaques	Vitesse de déformation vraie consigne	Température de l'enceinte thermique
pyro 1	type 3	cœur	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	10
pyro 2	type 3	cœur	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	80
pyro 3	type 1	toute l'épaisseur	$1,0 \times 10^{-3} s^{-1}$	40
pyro 4	type 1	toute l'épaisseur	$1,5 \times 10^{-3} s^{-1}$	90
pyro 5	type 1	toute l'épaisseur	$1,5 \times 10^{-2} s^{-1}$	45

Tableau 12 : Synthèse des essais réalisés sur PA66 sec non vieilli pour l'étude de l'auto-échauffement.

Comme précisé au Chapitre 2, le pyromètre laser était fixé au mors mobile. Il parcourait donc la zone utile à la même vitesse que ce dernier. En début d'essai, le pyromètre a été positionné au bas des éprouvettes, de manière à croiser le point d'analyse au cours de l'essai (Figure 88). La faiblesse d'un tel montage est évidente : la température mesurée n'est pas celle du point d'analyse (et donc du maximum de déformation). Pour les cinq essais présentés ici, la hauteur du pyromètre par rapport à l'éprouvette a été recalculée à chaque instant. Elle a été comparée à la hauteur du point d'analyse. L'origine du repère (hauteur de 0 mm) a été fixée à la position initiale du pyromètre.

Précisons également que les éprouvettes utilisées pour ces cinq essais n'avaient pas toutes la même épaisseur. Certaines ont été prélevées dans toute l'épaisseur des plaques et d'autres uniquement dans la zone de cœur. Les éprouvettes n'avaient donc pas toutes le même rapport volume/surface, ce qui a certainement eu une influence sur l'auto-échauffement : la chaleur des éprouvettes les plus fines se dissipe plus rapidement. A cause de ce phénomène et du biais lié à la position du pyromètre, il n'est pas pertinent de s'attarder sur des valeurs précises d'auto-échauffement. On s'intéresse ici uniquement aux tendances et aux ordres de grandeur.

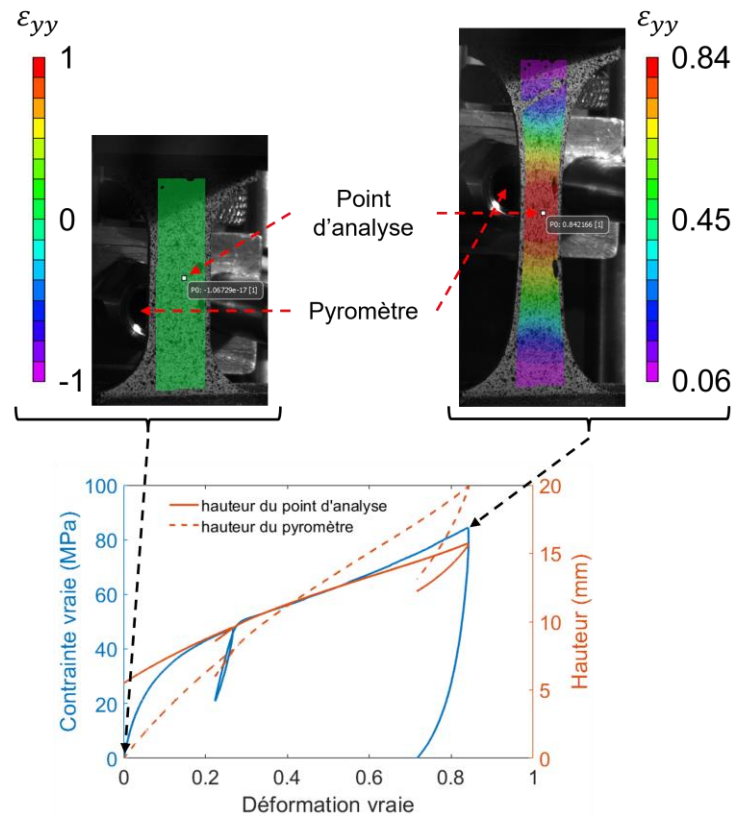


Figure 88 : Evolution de la hauteur du pyromètre et du point d'analyse au cours de l'essai pyro 4.

Les Figure 89, Figure 90, Figure 91, Figure 92 et Figure 93 représentent les auto-échauffements mesurés respectivement pour les essais pyro 1 à pyro 5. Elles représentent aussi les courbes contrainte-déformation, ainsi que la hauteur du pyromètre et des points d'analyse VIC. Des champs de déformation sont également représentés. Ils ont été mesurés au maximum de contrainte et de déformation, c'est-à-dire juste avant la décharge finale ou la rupture.

Les mesures confirment que l'auto-échauffement est lié à la vitesse de déformation. Pour les essais les plus lents, à savoir pyro 1 (Figure 89) et pyro 2 (Figure 90), l'auto-échauffement est inexistant ou inférieur à 1°C. La légère diminution des températures mesurée durant l'essai pyro 2 est certainement liée à la régulation de la température au sein de l'enceinte thermique. Pour les essais pyro 3 (Figure 91) et pyro 4 (Figure 92) qui correspondent à des vitesses intermédiaires, l'auto-échauffement maximum est de quelques degrés. Pour l'essai pyro 3, la localisation des déformations est beaucoup plus marquée. La position du pyromètre par rapport à celle du point d'analyse a donc plus d'influence sur la mesure de l'auto-échauffement. Cela explique qu'un auto-échauffement maximum soit mesuré non pas en fin d'essai, mais au moment où le pyromètre croise le point d'analyse. Finalement, un auto-échauffement d'environ 30°C est mesuré durant l'essai pyro 5 (Figure 93), qui est également le plus rapide. Un tel auto-échauffement a assurément une influence majeure sur le comportement mécanique.

La comparaison des essais pyro 1 et pyro 2, ainsi que des essais pyro 3 et pyro 4 met en évidence que dans une moindre mesure, l'auto-échauffement est également lié à la température de l'enceinte thermique. En effet, lorsque les vitesses sont identiques ou quasiment identiques, l'auto-échauffement est plus important lorsque la température de l'enceinte thermique est la plus faible, c'est-à-dire lorsque le matériau est le plus proche d'un état vitreux.

Essai pyro 1

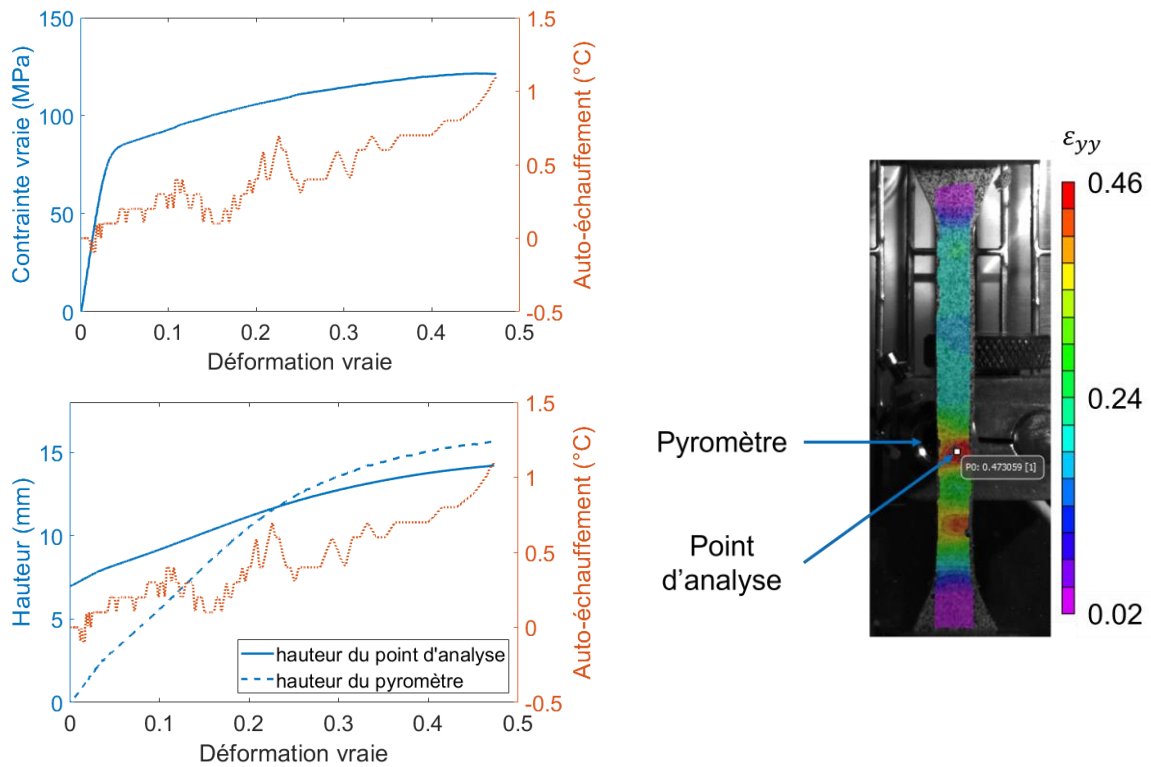


Figure 89 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 1. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champs de déformations locales mesuré au maximum de déformation, avant la rupture.

Essai pyro 2

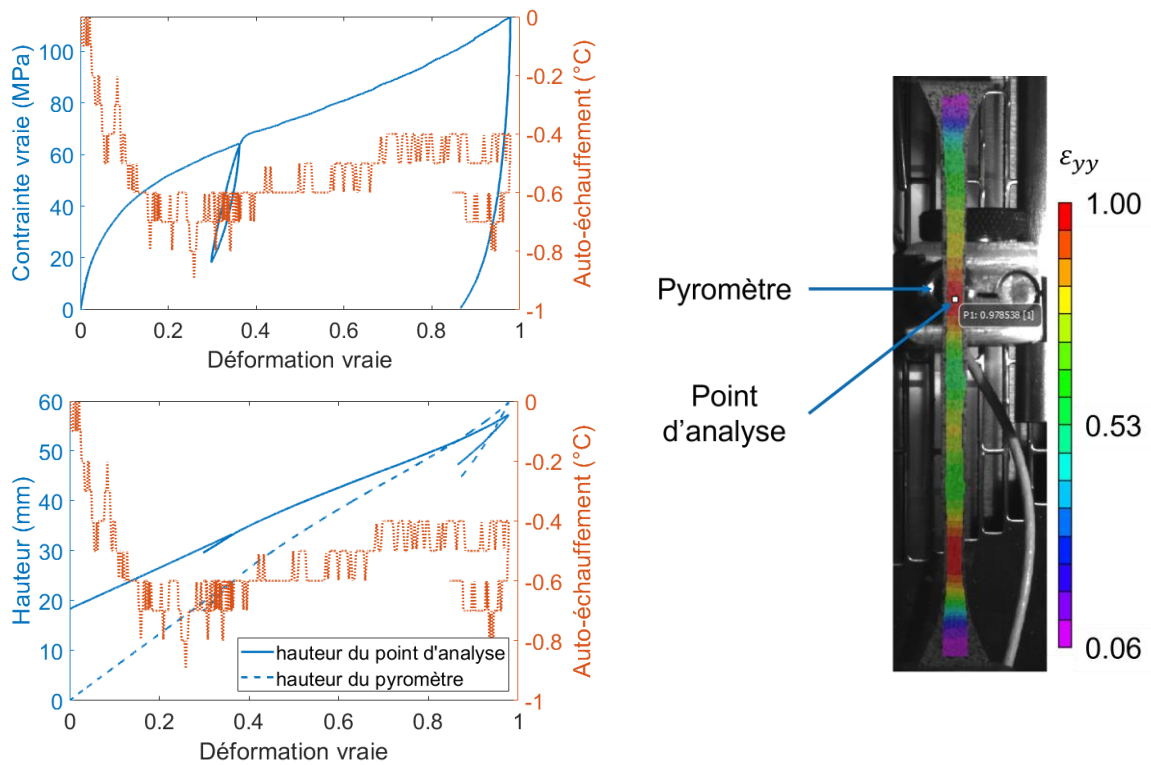


Figure 90 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 2. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.

Essai pyro 3

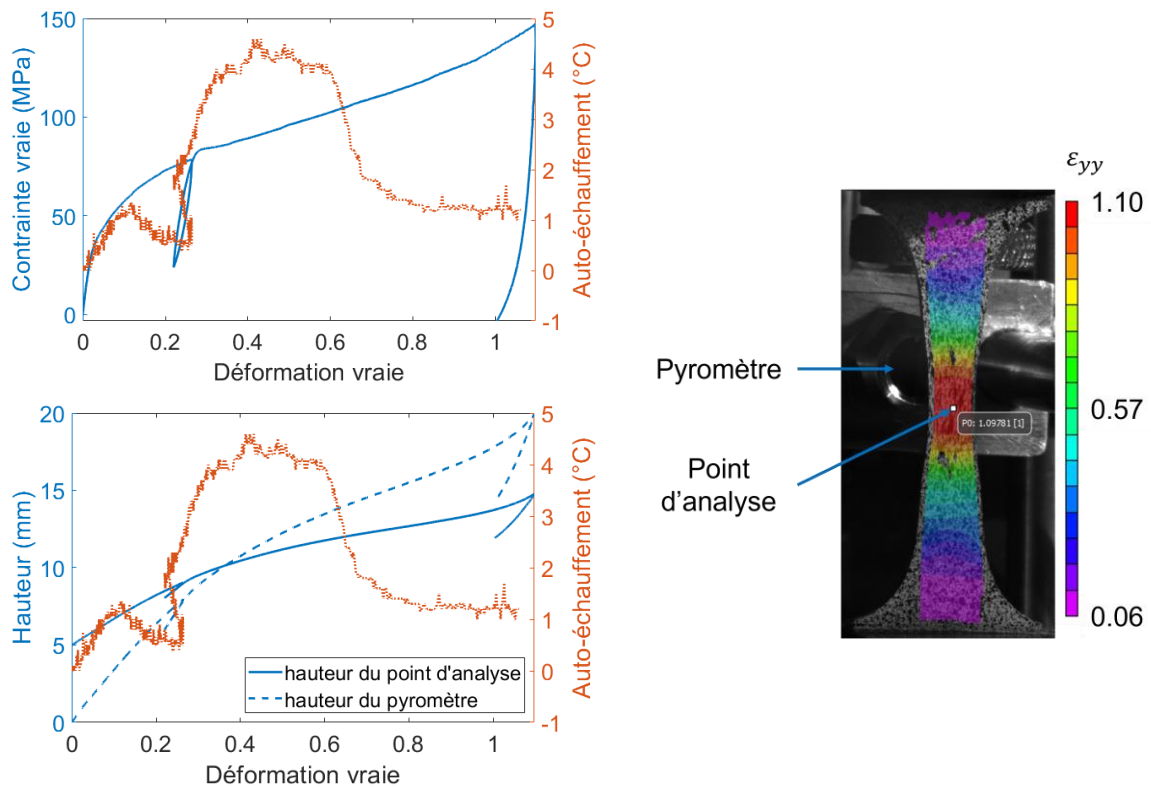


Figure 91 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 3. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.

Essai pyro 4

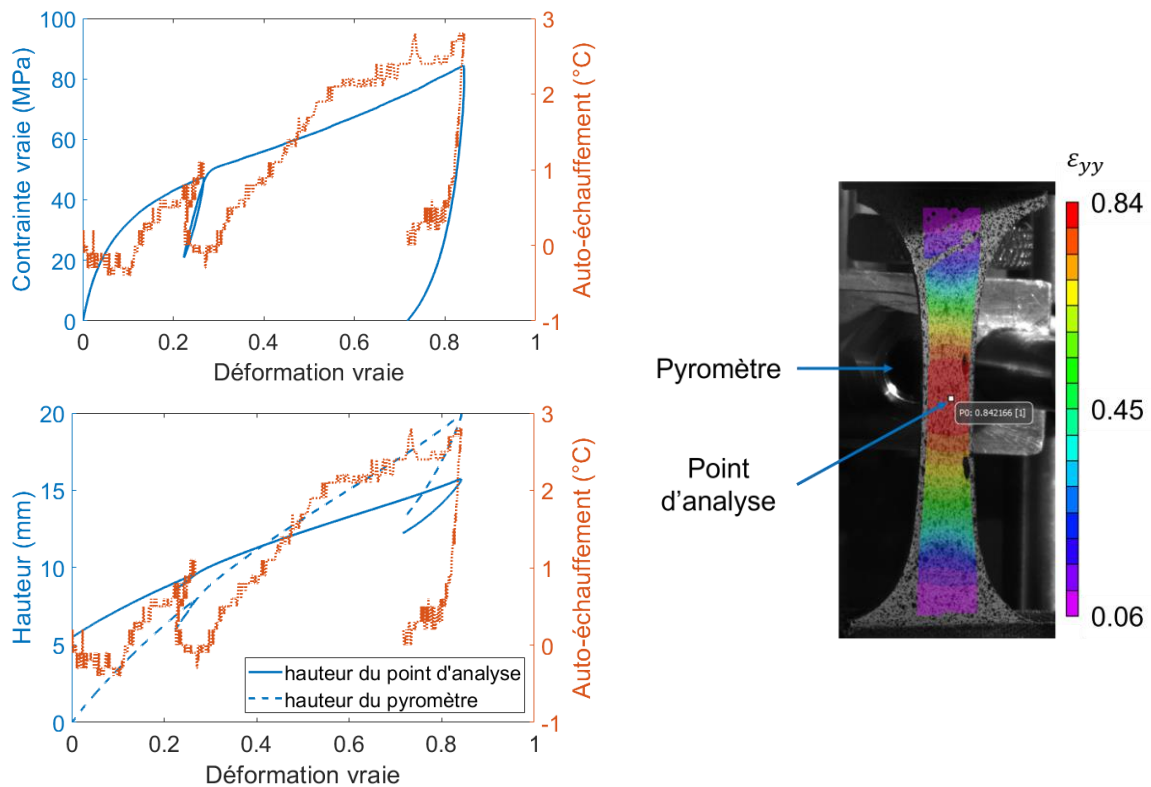


Figure 92 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 4. Courbe contrainte-déformation. Hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.

Essai pyro 5

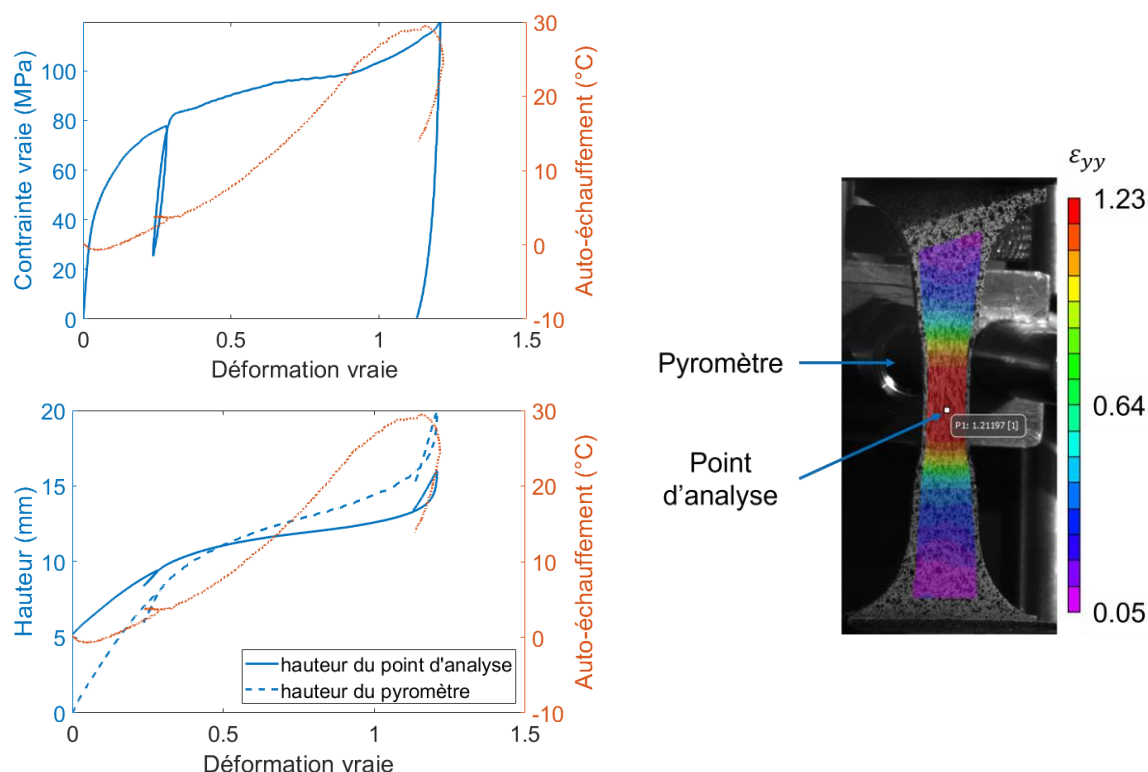


Figure 93 : Mesure de l'auto-échauffement au cours de l'essai pyro 5. Courbe contrainte-déformation, hauteur du point d'analyse et du pyromètre. Champ de déformation locale mesuré au maximum de déformation, avant la décharge totale.

Pour être rigoureux, le phénomène d'auto-échauffement ne doit pas être négligé. En effet, si celui-ci est significatif, le matériau pourrait passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique au cours d'un essai, ou du moins sa vitesse équivalente à T_{ref} pourrait évoluer de façon significative.

Pour illustrer ce risque, la vitesse équivalente à $T_{ref} = 70^{\circ}\text{C}$ a été calculée au cours des essais pyro 2 et pyro 5. La plage de vitesses équivalentes couvertes au cours des essais a été représentée sur les courbes maîtresses correspondantes (Figure 94). Pour l'essai pyro 2, la courbe maîtresse a été construite en traction, avec un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur de la plaque. Pour l'essai pyro 5, elle a été construite en flexion trois points avec un PA66 sec non vieilli prélevé dans toute l'épaisseur de la plaque. Dans les deux cas, la température de référence était 70°C . Pour le calcul des vitesses équivalentes, la vitesse de déformation vraie a été mesurée au niveau du point d'analyse. La température a été mesurée par le pyromètre en faisant l'hypothèse qu'elle correspondait également à la température du point d'analyse. Pour chaque point de mesure, la vitesse équivalente a été calculée en multipliant la vitesse de déformation par le facteur de glissement correspondant à la température mesurée par le pyromètre. Les facteurs de glissement ont été calculés à l'aide des coefficients C_1 et C_2 de la loi WLF. Ceux-ci ont été identifiés pour chacune des deux courbes maîtresses. Ils sont reportés Tableau 13.

Zone prélèvement dans l'épaisseur des plaques	Mode de sollicitation en DMA	Désignation de l'essai mécanique correspondant	C_1	C_2
cœur	traction	pyro 2	81,3	643
toute l'épaisseur	flexion 3 points	pyro 5	20,2	126

Tableau 13 : Coefficients WLF calculés pour un PA66 sec non vieilli.

Au cours de l'essai pyro 2, aucun auto-échauffement n'est mesuré. De plus, le phénomène de localisation des déformations n'est pas très marqué. La vitesse de déformation mesurée au point d'analyse n'augmente que très légèrement. Ainsi, on ne mesure qu'une faible augmentation de la vitesse de déformation équivalente à $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$. Elle ne couvre qu'une portion très restreinte de la courbe maîtresse. De plus, cette portion demeure sur le plateau caoutchoutique. A l'inverse, l'auto-échauffement mesuré au cours de l'essai pyro 5 est considérable. Il compense largement la faible augmentation de la vitesse de déformation vraie mesurée au niveau du point d'analyse. Cela se traduit par une diminution de la vitesse de déformation équivalente à $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ couvrant plusieurs décades. L'évolution de la vitesse de déformation équivalente couvre alors une large portion de la courbe maîtresse allant du point d'inflexion (état viscoélastique) jusqu'au début du plateau caoutchoutique. En fin d'essai, l'état du matériau n'a donc rien à voir avec son état initial. Il est viscoélastique en début d'essai et quasiment caoutchoutique à la fin de l'essai.

Afin de s'affranchir au maximum de tout biais de mesure lié à l'auto-échauffement, les essais réalisés dans la suite de l'étude ont été mis en œuvre en visant des vitesses de déformation faibles. En se référant aux courbes maîtresses, la plupart des matériaux ont également été sollicités au niveau de leur plateau caoutchoutique.

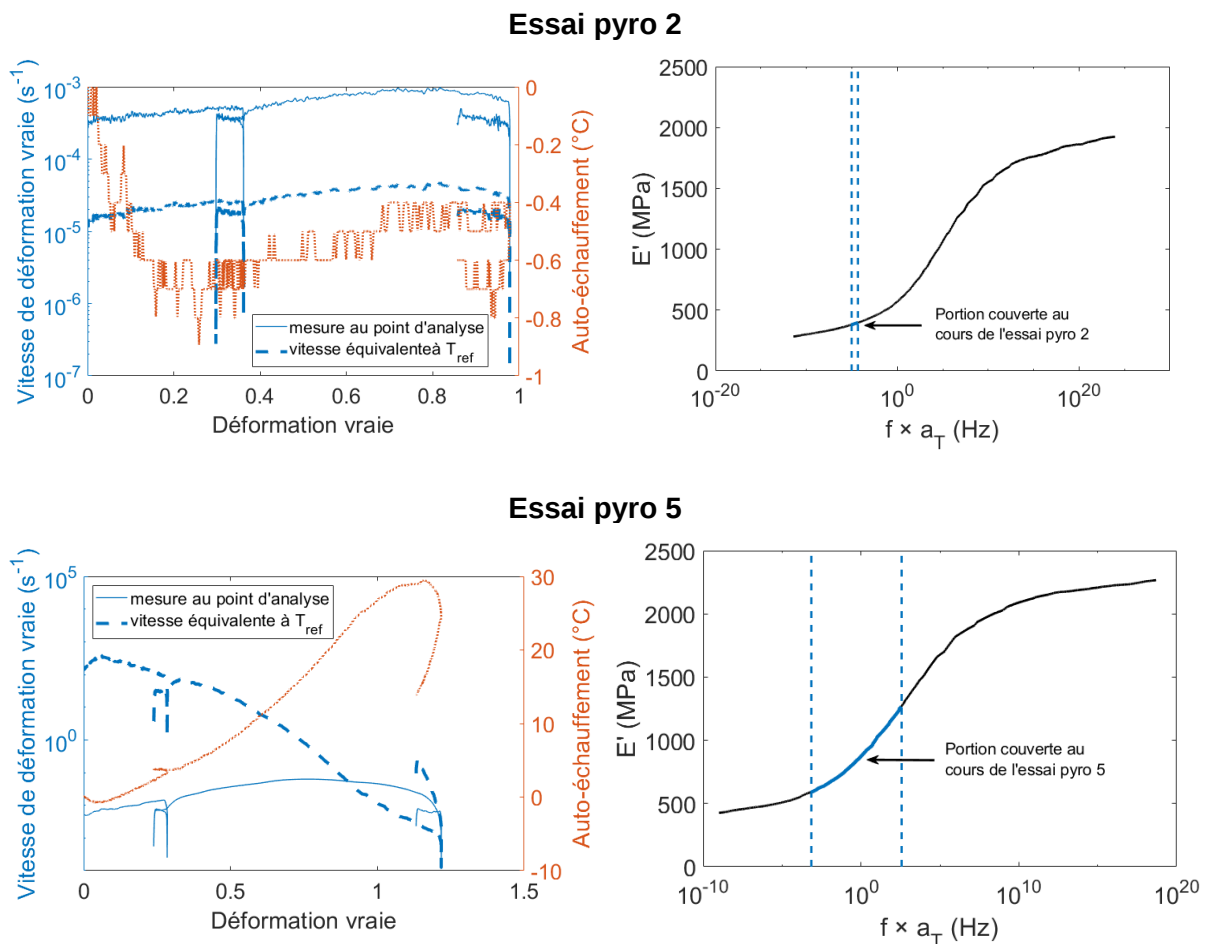


Figure 94 : Calcul des vitesses équivalentes à T_{ref} pour les essais pyro 2 et pyro 5. Illustration de la portion de courbe maîtresse couverte au cours des essais.

2. Caractérisation du PA66 sec non vieilli : influence du procédé d'injection

Au chapitre précédent, l'influence du procédé de moulage par injection sur la microstructure du PA66 a été mise en évidence. De la même manière, ses conséquences mécaniques ont été étudiées sur un PA66 sec non vieilli.

En DMA, des scans en température ont été mis en œuvre sur des échantillons prélevés dans les zones de cœur et de peau, ainsi que dans les zones 1, 2 et 3 définies le long de la direction d'écoulement. Une fréquence de 1 Hz a été appliquée. Les modules de conservation, modules de perte et facteurs d'amortissement sont représentés Figure 95. Un filtre de Savitzky-Golay a été appliqué sur les données brutes. Du bruit est cependant toujours observable en dessous de 0°C.

Suivant les zones de prélèvement, les différences mécaniques sont subtiles. Au cœur des plaques, les modules de conservation sont légèrement plus élevés que dans les zones de peau, notamment au niveau des plateaux vitreux et caoutchoutiques. Cette observation indique que le matériau est légèrement plus rigide au cœur des plaques. Les modules de perte étant tous très proches, cela se traduit également par un facteur d'amortissement plus élevé dans la zone de peau. Dans la zone 3 / peau, le pic du module de perte est légèrement moins élevé que dans les autres zones. Cela pourrait indiquer un matériau légèrement moins dissipatif au niveau de sa relaxation α . Hormis cette différence subtile, les essais DMA ne font état d'aucune évolution particulière du matériau le long des plaques injectées, ce qui est cohérent avec les caractérisations microstructurales présentées au chapitre précédent.

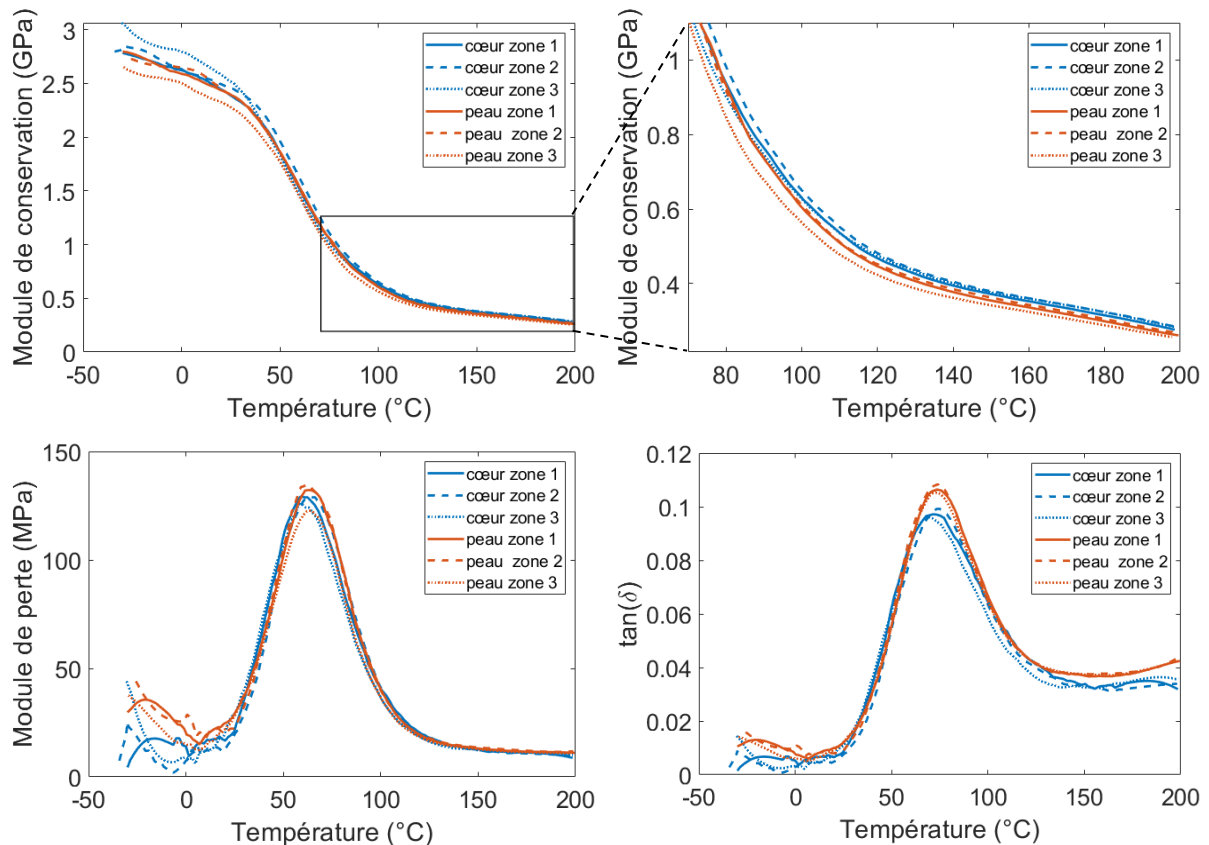


Figure 95 : Mesures DMA : scans en température réalisés sur un PA66 sec non vieilli prélevé dans les différentes zones d'une plaque injectée. Fréquence de sollicitation : 1 Hz.

Les températures de relaxation α ont été mesurées dans chacune des zones, au niveau du maximum de $\tan(\delta)$ après application du filtre. Les valeurs mesurées sont reportées dans le Tableau 14 : elles sont proches de 70°C. Les températures ne sont pas à considérer au degré près. En effet, à l'imprécision de la mesure s'ajoute l'approximation introduite par le filtre. Il a d'ailleurs été constaté sans surprise que les paramètres du filtre avaient une légère influence sur la position du pic. Néanmoins, on peut tout de même observer que T_α est légèrement plus élevée dans la zone de peau. Cela pourrait indiquer une phase amorphe un peu moins mobile dans cette zone.

Température de relaxation α T_α	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Cœur	72°C	73°C	69°C
Peau	74°C	74°C	73°C

Tableau 14 : Température de relaxation α du PA66 sec non vieilli. Mesures dans les différentes zones définies au sein d'une plaque injectée.

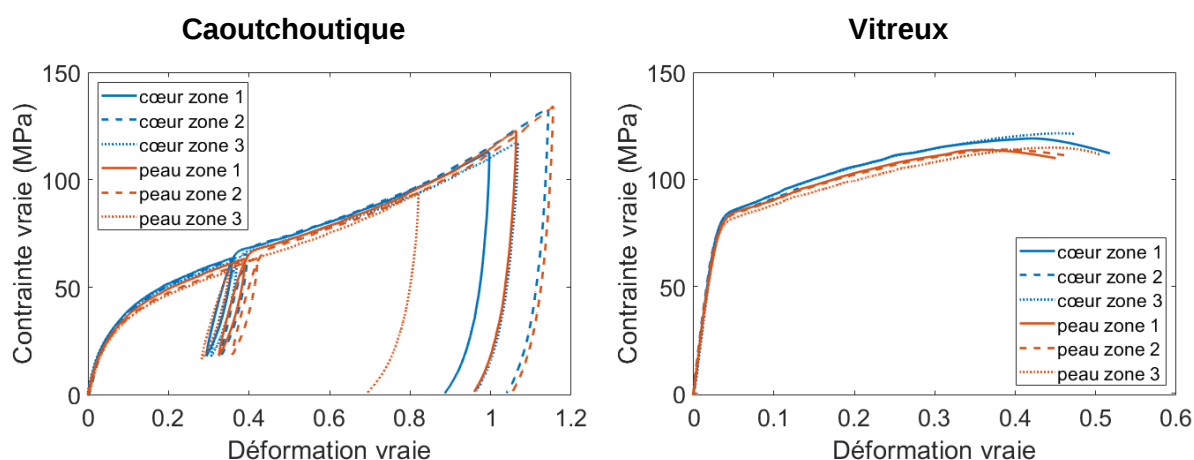
Le comportement mécanique en grandes déformations a été évalué à l'aide d'essais de traction uniaxiale. Des éprouvettes avec une géométrie de type C ont été prélevées dans les zones de cœur et de peau, et le long des plaques injectées. Les comportements mécaniques ont été étudiés au niveau des plateaux caoutchoutiques et vitreux en utilisant les conditions de chargement présentées Tableau 15.

Etat du polymère	Température de l'enceinte thermique	Vitesse de déformation consigne
Caoutchoutique	80°C	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$
Vitreux	10°C	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$

Tableau 15 : Conditions de chargement utilisées pour l'étude du PA66 sec non vieilli.

Les courbes contrainte-déformation ainsi que l'évolution des vitesses de déformation locale sont représentées Figure 96. A l'état caoutchoutique, on observe des paliers de vitesse correspondant aux accélérations du déplacement de traverse. A l'état vitreux, la forte augmentation de la vitesse à partir de 0,3 témoigne d'une localisation des déformations précédant la rupture. Globalement, l'allure des courbes contrainte-déformation est semblable à ce qui a été observé pour les états caoutchoutiques et vitreux lors de l'étude sur l'équivalence temps-température en grandes déformations.

En ce qui concerne, le comportement du matériau à proprement parler, il ressort clairement que le cœur est plus rigide que la peau. Cette tendance est cohérente avec les modules de conservation présentés Figure 95. On peut sans aucun doute l'attribuer au gradient de microstructure cœur-peau décrit au chapitre précédent. Le gradient de rigidité n'est pas visible si l'on regarde uniquement les modules d'élasticité rapportés dans le Tableau 16. Il s'observe bien à partir d'une déformation de 0,1 pour l'état caoutchoutique, et 0,05 pour l'état vitreux.



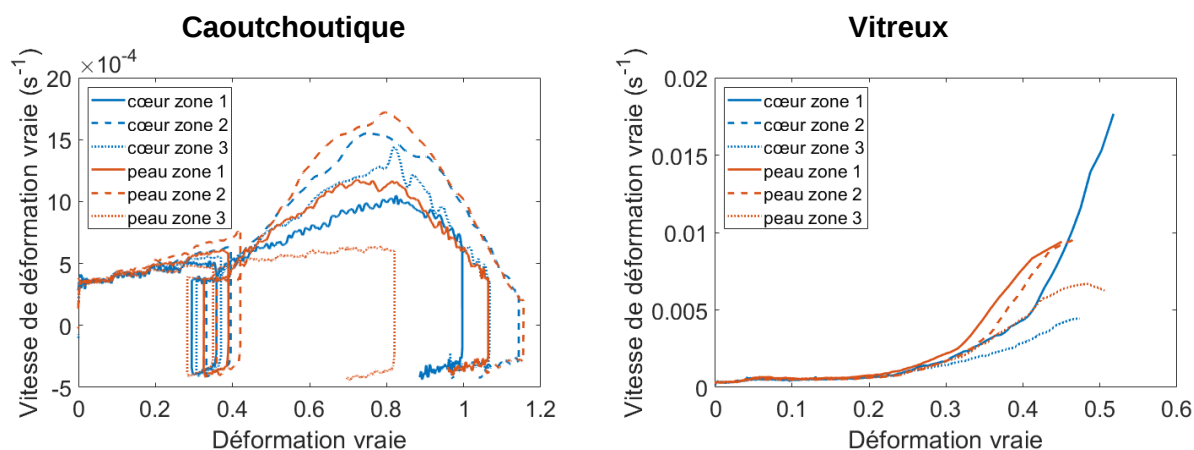


Figure 96 : Courbes contrainte-déformation et vitesses de déformation vraie locales du PA66 sec non vieilli, dans des états caoutchoutiques et vitreux.

Modules d'élasticité		Zone 1	Zone 2	Zone 3
Etat caoutchoutique	Cœur	890 MPa	700 MPa	840 MPa
	Peau	810 MPa	780 MPa	800 MPa
Etat vitreux	Cœur	3100 MPa	3100 MPa	2900 MPa
	Peau	3000 MPa	3100 MPa	3000 MPa

Tableau 16 : Modules d'élasticité mesurés sur un PA66 sec non vieilli, dans des états caoutchoutiques et vitreux.

Les variations de volume mesurées pour chacun de ces essais sont présentées Figure 97. Les différences de comportement entre les états vitreux et caoutchoutiques sont semblables à celles déjà présentées dans le cadre de l'étude sur l'équivalence temps-température en grandes déformations. A l'état vitreux, une forte augmentation de la variation de volume a lieu à partir de déformations entre 0,2 et 0,3, et jusqu'à la rupture. Cette augmentation coïncide à peu près avec celle de la vitesse de déformation locale (Figure 96). Ces comportements peuvent être attribués à l'endommagement du PA66, qui conduirait à une plus grande localisation des déformations. A l'état caoutchoutique, la variation de volume est plus importante dans la zone de cœur que dans la zone de peau. Cela peut traduire des régimes d'endommagement différents suivant la zone de prélèvement dans l'épaisseur. L'endommagement serait plus prononcé pour le matériau prélevé au cœur des plaques, ce qui est cohérent avec les observations microstructurales présentées au chapitre précédent.

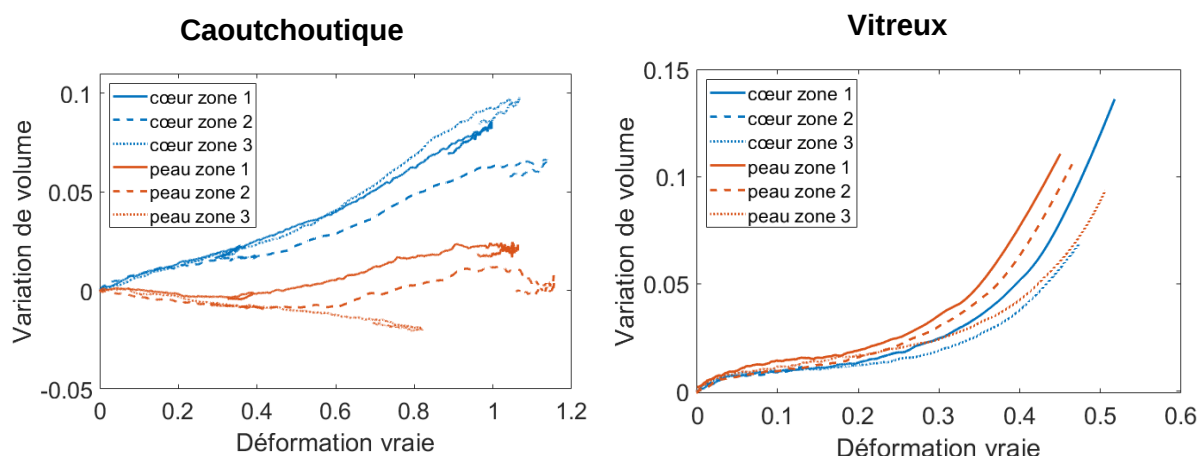


Figure 97 : Variations de volume locales d'un PA66 sec non vieilli sollicité dans des états caoutchoutiques et vitreux.

Pour synthétiser, que ce soit au niveau des courbes contrainte-déformation, de vitesses de déformation locales ou de variation de volume, aucune évolution du comportement mécanique du PA66 n'est observée le long des plaques. Les différences perçues entre les trois zones de prélèvement

considérées sont liées à la variabilité des essais, et non à des comportements mécaniques spécifiques. Ce constat est cohérent avec les mesures microstructurales présentées au chapitre précédent : aucun gradient de microstructure n'avait été observé dans la longueur des plaques injectées. Les petites différences observées à peau dans la zone 3 en termes de taille apparente des cristallites ou d'indice de perfection cristalline n'ont donc pas d'influence perceptible sur le comportement mécanique du PA66.

A l'inverse, un gradient de comportement mécanique est observé dans l'épaisseur des plaques injectées, notamment en termes de rigidité et de variation de volume. L'existence de ce gradient est cohérente avec les mesures microstructurales.

3. Conséquences mécaniques du vieillissement thermo-hydro-glycolé

L'évolution de la microstructure d'un PA66 moulé par injection au cours de vieillissements thermo-hydro-glycolés a été présentée au chapitre précédent. Quatorze conditions de vieillissement ont été considérées, et trois phénomènes majeurs ont pu être identifiés : la diffusion des molécules de plastifiants dans le PA66, une réaction d'hydrolyse conduisant à la réduction de la masse molaire moyenne du polymère, et une réorganisation du cristal. Le comportement mécanique du PA66 ayant subi les mêmes conditions de vieillissement a été évalué à l'aide de mesures DMA et d'essais de traction uniaxiale. L'objectif était d'évaluer les conséquences mécaniques des évolutions microstructurales issues des vieillissements thermo-hydro-glycolés. La matrice des essais de traction uniaxiale réalisés à cet effet est représentée par le Tableau 17.

Condition de vieillissement / zone de prélèvement	Nombre d'essais	Géométrie d'éprouvette
Sec non vieilli / cœur	3 essais	type C
Sec non vieilli / peau	3 essais	type C
120°C 168h / cœur	2 essais	type B
120°C 168h / peau	2 essais	type B
120°C 336h / cœur	2 essais	type B
120°C 336h / peau	4 essais	type B
120°C 504h / cœur	3 essais	type B
120°C 504h / peau	2 essais	type B
120°C 1000h / cœur	2 essais	type B
120°C 1000h / peau	2 essais	type B
130°C 168h / cœur	1 essai	type B
130°C 168h / peau	1 essai	type B
130°C 336h / cœur	2 essais	type B
130°C 336h / peau	2 essais	type B
130°C 504h / cœur	2 essais	type B
130°C 504h / peau	2 essais	type B
135°C 168h / cœur	2 essais	type B
135°C 168h / peau	2 essais	type B
135°C 336h / cœur	2 essais	type B
135°C 336h / peau	1 essai	type B
140°C 168h / cœur	3 essais	type B
140°C 168h / peau	4 essais	type B

Tableau 17 : Matrice des essais de traction uniaxiale réalisés pour évaluer l'influence du vieillissement thermo-hydro-glycolé sur le comportement mécanique du PA66. Géométrie des éprouvettes utilisées et nombre d'essais réalisés par condition de vieillissement et zone de prélèvement.

3.1. Diffusion de plastifiant

Les conséquences mécaniques de la présence d'eau et d'éthylène glycol au sein du PA66 peuvent déjà être évaluées à l'aide d'essais DMA. Un exemple est présenté Figure 98. Il permet de comparer les facteurs de perte et les modules de conservation d'un PA66 sec non vieilli et d'un PA66 vieilli 168h à 130°C, sur des échantillons prélevés au cœur des plaques. Après le vieillissement, le pic de $\tan(\delta)$ est décalé de quasiment 90°C vers des températures plus basses. C'est également le cas pour la courbe du module de conservation. Par exemple à 0°C, on se situe à la limite du plateau caoutchoutique pour le PA66 vieilli, tandis que pour le PA66 sec non vieilli, on se situe au niveau du plateau vitreux. Ces observations indiquent tout simplement une diminution de la température de relaxation α . Ce phénomène est caractéristique de la plastification du PA66 liée à l'absorption d'eau et d'éthylène glycol.

De plus, après le vieillissement, le plateau vitreux du PA66 a été décalé vers de plus basses températures et de plus hauts modules. Il s'agit du phénomène d'antiplastification [28,31]. En l'occurrence, dans cette étude, à l'instar de l'essai présenté Figure 98, les plateaux vitreux n'ont pas pu être observés pour les échantillons vieillis. En effet, la température minimale utilisée, à savoir -120°C était proche de la température limite d'utilisation de la DMA. Il n'aurait donc pas été raisonnable de descendre en-dessous.

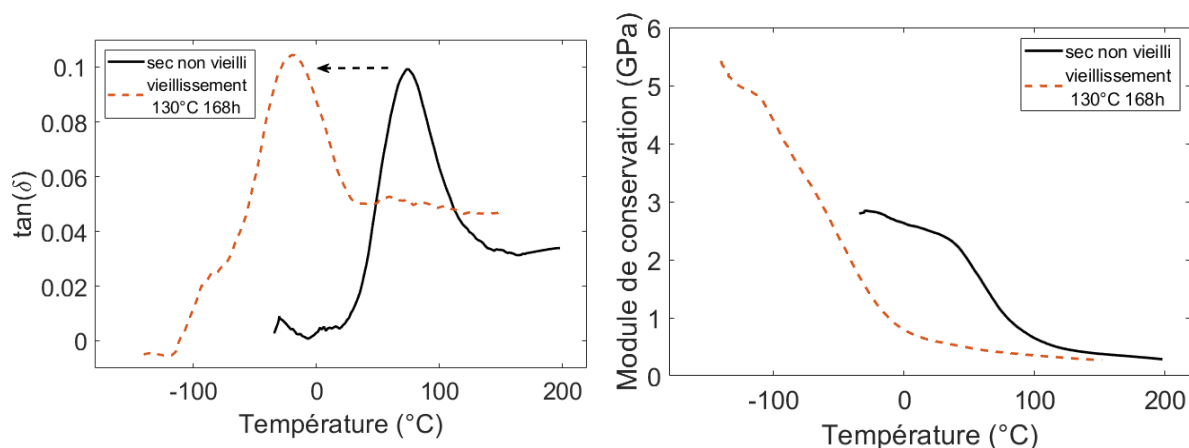


Figure 98 : Facteurs de perte et modules de conservation mesurés en DMA sur un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli 168h à 130°C. Échantillons prélevés au cœur des plaques.

Les températures de relaxation α mesurées au niveau du pic de $\tan(\delta)$ sont rapportées dans le Tableau 18. Pour le PA66 sec non vieilli, les valeurs reportées ici sont les moyennes des températures mesurées le long de la plaque et présentées Tableau 14. De manière générale, une diminution d'environ 90°C a été mesurée à la suite des vieillissements thermo-hydro-glycolés.

Entre les différentes conditions de vieillissement, la variation de T_α est parfois de l'ordre de quelques degrés. Elle pourrait être le signe d'une phase amorphe plus ou moins mobile. En particulier, l'eau et l'éthylène glycol n'ont pas les mêmes vitesses de diffusion dans le PA66. Suivant les températures et les durées de vieillissement, les échantillons ne contiennent donc pas forcément ces deux plastifiants dans les mêmes proportions. Des analyses de type Karl-Fischer auraient permis de connaître la teneur en eau dans les échantillons et donc de fermer cette discussion. Ne disposant pas de l'appareillage nécessaire, elles n'ont pas été mises en place.

L'étude des variations de T_α entre les différentes conditions de vieillissement n'a pas été approfondie. Notons cependant que dans la majorité des cas, ces variations sont relativement faibles. Plus précisément, pour l'ensemble des conditions de vieillissement, l'écart-type entre les différentes mesures de T_α est de seulement 1,9°C. Si les variations de T_α ont réellement une cause physique, dans

la majorité des cas, celle-ci a un impact plutôt limité. Enfin, suivant les conditions de vieillissement, le cœur présente une T_{α} plus basse que la peau, ou inversement. Cela permet également de relativiser la discussion évoquée précédemment sur la mobilité de la phase amorphe entre le cœur et la peau. Des variations de quelques degrés seulement pourraient être imputées à des biais de mesure comme par exemple :

- Des temps différents entre la fin du vieillissement et la mesure de T_{α} (même si les échantillons ont systématiquement été conservés dans des sachets thermoscellés).
- Des temps d'exposition à l'air libre différents, au moment de mettre en place les mesures par exemple.
- Le choix des paramètres de filtres appliqués aux signaux de $\tan(\delta)$.

Ainsi, les mesures de T_{α} mettent clairement en évidence la plastification du PA66, liée à sa saturation en eau et en éthylène glycol. Ce phénomène se caractérise par une diminution de T_{α} d'environ 90°C. L'effet plastifiant est tel qu'il rend indiscernable d'éventuels autres phénomènes qui pourraient avoir une influence sur T_{α} .

Température de vieillissement	Temps de vieillissement	Zone de prélèvement	T_{α}
(-) sec non vieilli	0h (sec non vieilli)	Cœur	71,3°C
(-) sec non vieilli	0h (sec non vieilli)	Peau	73,7°C
120°C	48h	Cœur	-15,5°C
120°C	48h	Peau	-15,6°C
120°C	168h	Cœur	-18,9°C
120°C	168h	Peau	-17,8°C
120°C	336h	Cœur	-19,1°C
120°C	336h	Peau	-19,1°C
120°C	504h	Cœur	-19,9°C
120°C	504h	Peau	-19,0°C
120°C	1000h	Peau	-17,0°C
130°C	48h	Cœur	-23,6°C
130°C	168h	Cœur	-19,3°C
130°C	168h	Peau	-20,4°C
130°C	336h	Cœur	-21,6°C
130°C	336h	Peau	-19,6°C
130°C	504h	Peau	-19,1°C
135°C	168h	Cœur	-22,3°C
135°C	168h	Peau	-20,0°C
135°C	336h	Cœur	-18,6°C
135°C	336h	Peau	-19,7°C
140°C	168h	Cœur	-20,0°C
140°C	168h	Peau	-18,3°C

Tableau 18 : Mesures de T_{α} dans les zones de cœur et de peau, avant et après vieillissement thermo-hydro-glycolé.

Pour les essais de traction uniaxiale en grandes déformations, la plastification (et en particulier le décalage de T_{α}) a été prise en compte dans le choix des conditions de chargement. En effet, des conditions de température et de vitesse identiques auraient conduit à solliciter les PA66 vieillis et secs non vieillis dans des états différents, et donc à comparer des comportements qui ne seraient pas

comparables. Afin de s'affranchir de la plastification, les conditions de chargement ont là aussi été choisies en se basant sur le principe de l'équivalence temps-température.

Pour chaque vieillissement, une courbe maîtresse a été construite à l'aide d'échantillons prélevés au cœur des plaques et dans la zone de peau. Ces courbes maîtresses ont été construites avec une température de référence $T_{ref} = -20^{\circ}\text{C}$, car proche de T_{α} .

Il a été choisi de comparer les PA66 vieillis et secs non vieillis dans des états caoutchoutiques. En effet, pour les PA66 vieillis, les plateaux vitreux n'ont pas été atteints en DMA, ni avec les scans en température, ni avec les courbes maîtresses. L'état viscoélastique pouvait être atteint, mais avec des conditions extrêmes et donc moins appropriées pour les essais en grandes déformations, à savoir des températures très basses et/ou des vitesses de déformation très élevées. Pour cette raison, seuls quelques essais ont été réalisés sur des échantillons vieillis, sollicités dans un état viscoélastique. L'un d'entre eux est présenté en ANNEXE 3.

Pour solliciter les PA66 vieillis dans un état caoutchoutique, la vitesse de déformation consigne était la même que celle des essais secs non vieillis : $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Cette vitesse faible a été conservée de manière à éviter les phénomènes d'auto-échauffement mentionnés précédemment. La température de sollicitation a été choisie à l'aide des courbes maîtresses. Elle a été choisie de sorte que pour les échantillons vieillis et les échantillons secs non vieillis, les vitesses de déformation équivalentes à T_{ref} soient quasiment identiques. Les conditions de chargement utilisées sont reportées dans le Tableau 19. Elles ne correspondent pas exactement aux mêmes vitesses équivalentes à T_{ref} suivant les courbes maîtresses considérées : condition de vieillissement, cœur ou peau, zone 1, 2 ou 3 pour le PA66 sec non vieilli. Elles se situent néanmoins toutes sur le plateau caoutchoutique et sont relativement proches l'une de l'autre (rappelons que les courbes maîtresses couvrent environ 20 décades en termes fréquences équivalentes à T_{ref}).

Ainsi, notre protocole vise à comparer les matériaux dans le même état par rapport à leur transition vitreuse, afin de mettre en exergue l'effet de microstructure plus que les effets de plastification.

Vieillissement	Température de l'enceinte thermique	Vitesse de déformation théorique	Température de référence des courbes maîtresses (T_{ref})	Vitesse de déformation consigne, équivalente à T_{ref}
Sec non vieilli	80°C	$5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$	70°C	de $1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ à $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ suivant les courbes maîtresses
Vieilli	-5°C	$5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$	-20°C	de $6 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ à $2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ suivant les courbes maîtresses

Tableau 19 : Conditions de chargement utilisées pour solliciter les PA66 vieillis et secs non vieillis dans un état caoutchoutique.

A titre d'exemple, des courbes maîtresses typiques sont représentées Figure 99. Elles ont été construites avec un PA66 sec non vieilli et un PA66 vieilli 168h à 130°C. Les échantillons ont été prélevés au cœur des plaques. Les lignes verticales représentent les vitesses de déformation équivalentes à T_{ref} calculées à l'aide de ces deux courbes maîtresses, à partir des conditions de chargement référencées Tableau 19. Graphiquement, on a la confirmation que les vitesses de déformation équivalentes à T_{ref} sont proches l'une de l'autre et qu'elles se situent sur le plateau caoutchoutique.

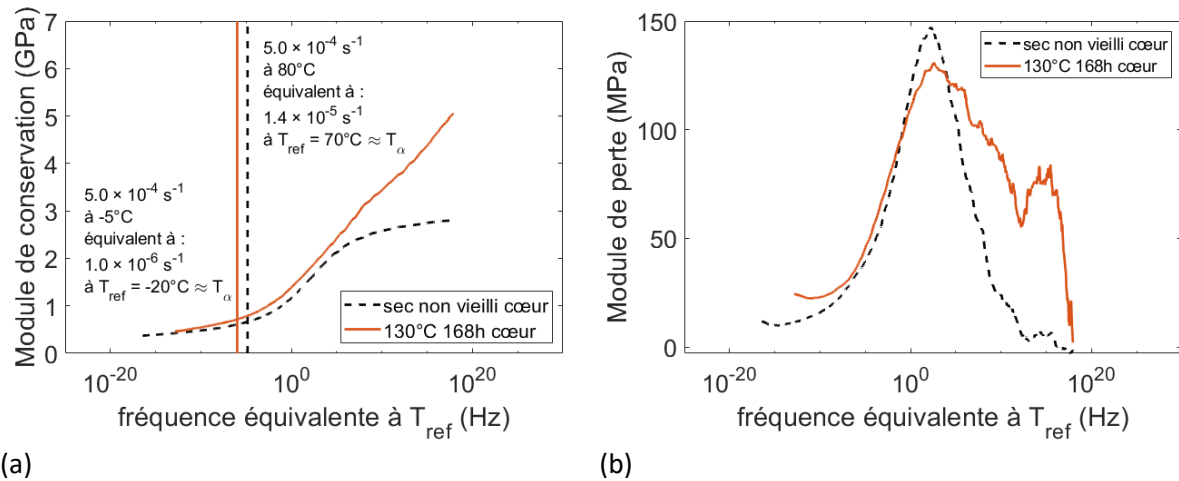


Figure 99 : Comparaisons de courbes maîtresses typiques : PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à 130°C . Matériaux prélevés au cœur des plaques. (a) Modules de conservation. (b) Modules de perte.

Au niveau des modules de conservation (Figure 99 a), mis à part l'effet d'antiplastification, on peut constater que les courbes ont des allures très similaires. Cela indique que pour un même écart à T_α , le PA66 vieilli aura une rigidité équivalente à celui d'origine. Au niveau des modules de perte (Figure 99 b), les courbes ont des allures différentes. Pour le PA66 vieilli, le pic est beaucoup plus large. Après la relaxation α , le module de perte du PA66 vieilli est plus élevé que celui du PA66 sec. Cela indique qu'après la relaxation α , le PA66 vieilli a un comportement plus dissipatif. Cet effet est certainement lié à la présence de plastifiant. En effet, une observation similaire a été constatée pour toutes les conditions de vieillissement, quelle que soit la zone de prélèvement (cœur ou peau).

Les courbes contrainte-déformation associées à ces PA66 et aux conditions de chargement citées plus haut sont présentées Figure 100. Mise à part la rupture, les comportements mécaniques entre les deux matériaux sont équivalents. Cela confirme que les deux matériaux ont été sollicités dans un état caoutchoutique, comme l'indiquait la position sur les courbes maîtresses des deux vitesses de déformations équivalentes à T_{ref} .

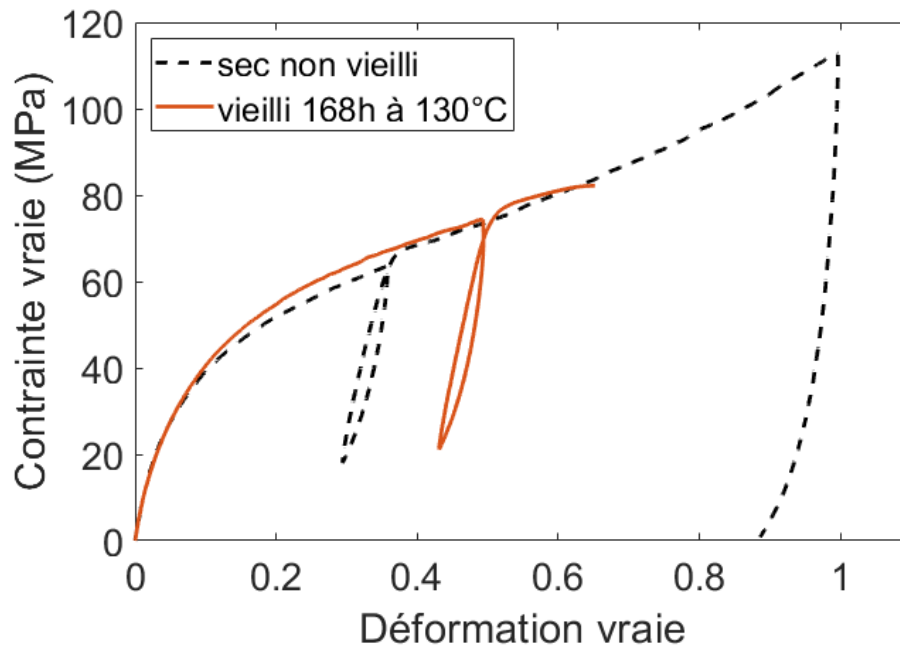


Figure 100 : Courbes contrainte-déformation de PA66 prélevés au cœur des plaques : PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à 130°C.

En résumé, l'approche basée sur l'équivalence temps-température permet d'anticiper l'état des PA66 vieillis et secs non vieillis en fonction de leurs conditions de chargement. On peut aussi s'affranchir de l'effet plastifiant de l'eau et de l'éthylène glycol, et comparer les différents matériaux dans un même état, en l'occurrence l'état caoutchoutique. Une autre solution aurait été de sécher à nouveau les PA66 vieillis pour en retirer les plastifiants Cette dernière solution n'a évidemment pas été retenue car elle possède deux inconvénients majeurs :

- Les PA66 vieillis auraient subi un traitement thermique supplémentaire susceptible notamment de modifier à nouveau le cristal. De plus, la température d'ébullition de l'éthylène glycol étant de 197,3°C, ces traitements thermiques auraient sans doute été sévères.
- On aurait été privé d'éventuelles évolutions du comportement mécanique liées à la présence d'eau et d'éthylène glycol, autres que la plastification.

3.2. Fragilisation

Comme évoqué dans la littérature, la rupture des chaînes de polymère causée par la réaction d'hydrolyse s'accompagne de la fragilisation du PA66. Des exemples de courbes contrainte-déformation sont représentés Figure 101. Un PA66 sec est comparé à des PA66 vieillis durant 168h à 120°C, 130°C, 135°C et 140°C. Les éprouvettes ont été prélevées dans la zone de cœur et elles ont été soumises aux conditions de chargement décrites plus haut. Cette figure illustre très bien la corrélation entre température de vieillissement, cinétique de l'hydrolyse et donc réduction de la masse molaire, et déformation à la rupture. M_{wN} représente la masse molaire en poids normalisée.

On peut noter également qu'à part la rupture, les courbes de la Figure 101 témoignent de comportements mécaniques similaires. Cela confirme à nouveau la pertinence de l'utilisation du principe d'équivalence temps-température. Par ailleurs, les courbes maîtresses associées à ces conditions de vieillissement sont représentées en ANNEXE 4.

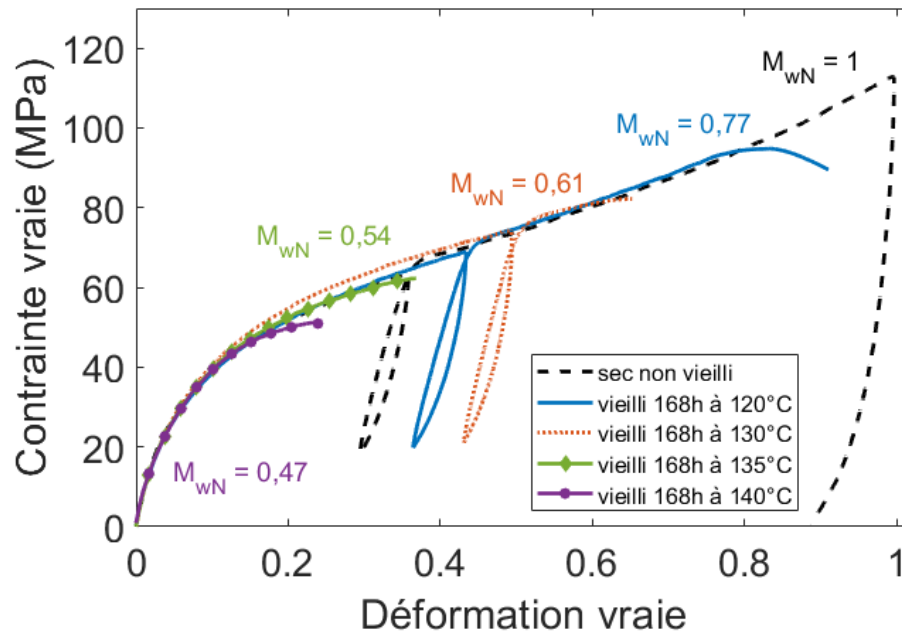


Figure 101 : Rupture du PA66 après des vieillissements de 168h. Echantillons prélevés au cœur des plaques.

Les déformations à la rupture ont été mesurées pour toutes les conditions de vieillissement. Elles sont reportées Figure 102 en fonction des masses molaires moyennes en poids correspondantes. De manière générale, on observe clairement que plus la masse molaire diminue, plus la déformation à la rupture décroît également. Des régressions linéaires ont été appliquées en traitant séparément les échantillons prélevés au cœur des plaques et ceux prélevés dans les zones de peau. Les droites de régression ont les mêmes coefficients directeurs, ce qui indiquerait que dans ces deux zones, la réduction des masses molaires a la même capacité de fragilisation du PA66. Globalement, on note également que le cœur des plaques semble plus fragile que la zone de peau. Cela pourrait être dû au gradient de microstructure cœur-peau mis en évidence au chapitre précédent.

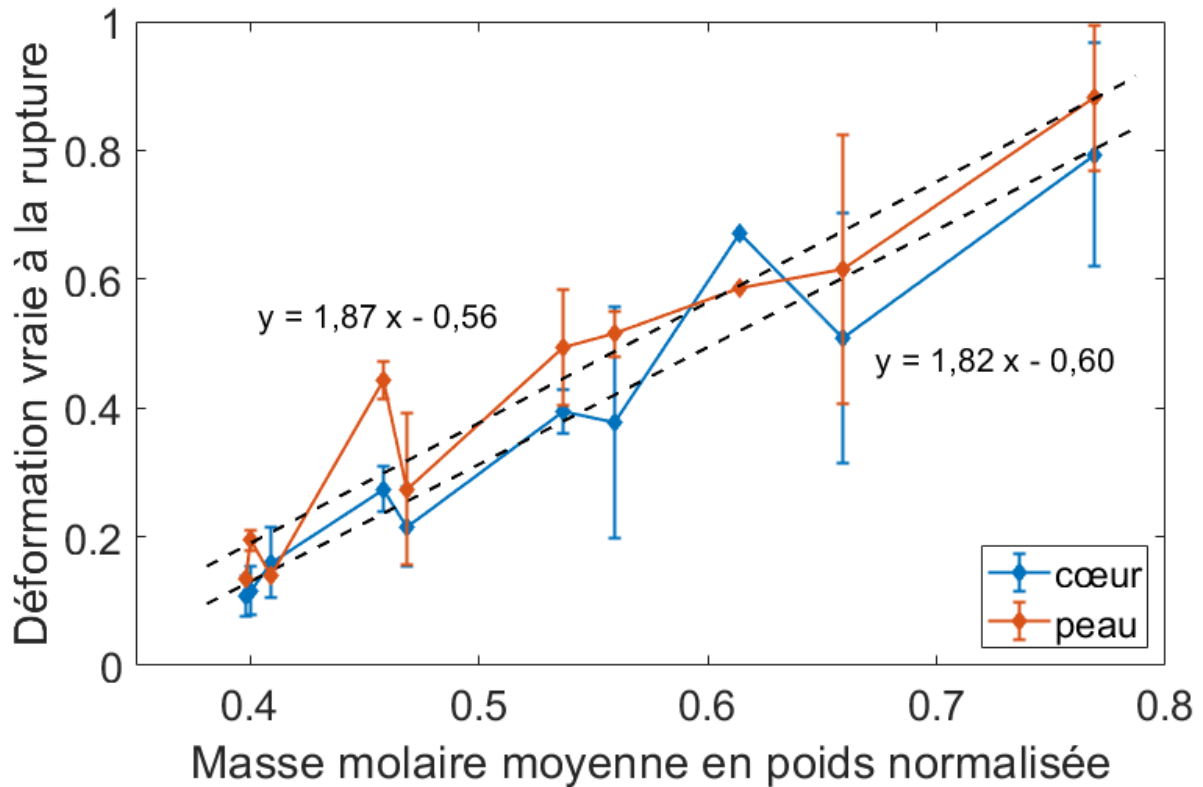


Figure 102 : Influence de la masse molaire moyenne du PA66 sur la déformation à la rupture.

3.3. Dissipation de l'énergie

Dans cette étude, une décharge partielle a été introduite au cours des essais mécaniques. Graphiquement, elle est identifiable par une boucle d'hystérésis. En particulier, cette boucle a été observée pour les essais sur le PA66 sec non vieilli, et sur les PA66 vieillis lorsque la rupture se produisait après la décharge partielle. Pour chacun de ces essais, l'aire et la position de la boucle d'hystérésis ont été mesurées. La position a été définie comme la déformation au niveau du croisement entre la décharge partielle et la deuxième charge, comme illustré Figure 103.

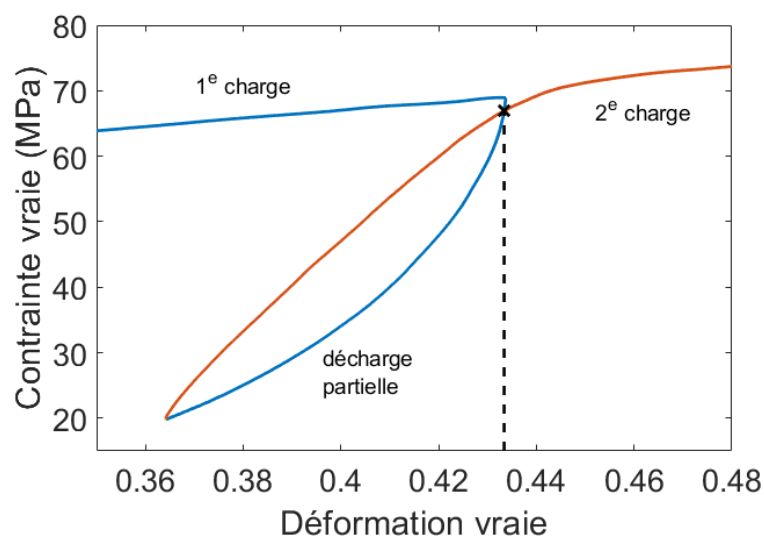


Figure 103 : Identification de la position de la boucle d'hystérésis créée par la décharge partielle. Mesure de la déformation au niveau du croisement entre la décharge partielle et la deuxième charge.

La position de la boucle est affichée Figure 104 en fonction de la masse molaire moyenne en poids du PA66. Chaque point correspond à une condition de vieillissement (ou à l'état sec non vieilli). Pour un déplacement de traverse systématiquement identique d'un essai à l'autre, on peut observer que la position du croisement diminue lorsque la masse molaire moyenne augmente. Cela traduit différents niveaux de localisation des déformations. En l'occurrence, il semble que plus les masses molaires sont faibles, plus les déformations sont localisées.

Cette tendance peut être interprétée d'un point de vue physique. En particulier, on peut supposer que le raccourcissement des chaînes macromoléculaires diminue leur capacité à s'enchevêtrer. Des chaînes plus courtes pourraient alors plus facilement glisser les unes par rapport aux autres et induire une part anélastique plus grande. D'un point de vue de l'essai mécanique, cela se traduirait par une plus grande localisation des déformations. Dans le cas du PA66 sec non vieilli, le même déplacement de traverse a été appliqué sur des éprouvettes avec une zone utile légèrement plus grande. L'effet de géométrie ne peut donc pas être exclu dans ce cas précis.

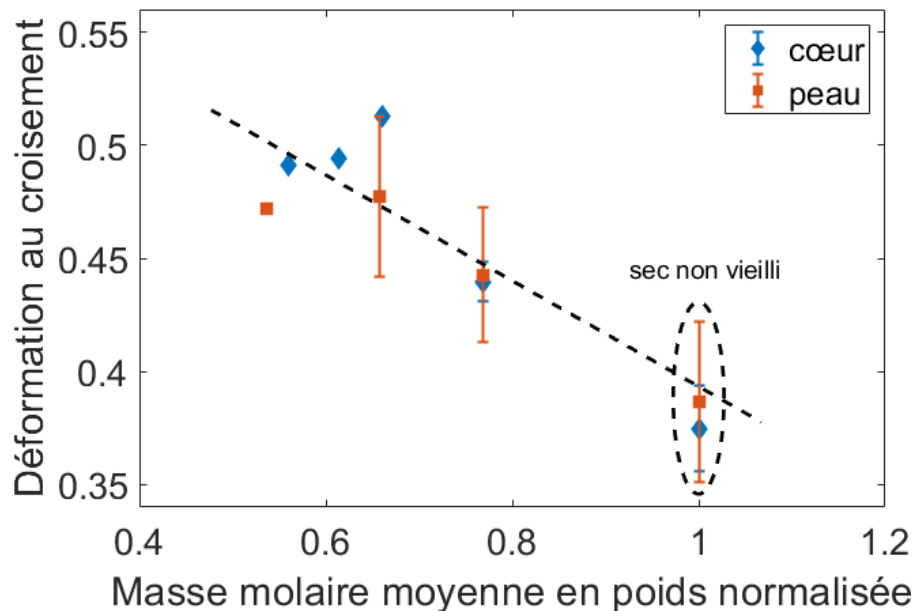


Figure 104 : Influence de la masse molaire moyenne sur l'aire de la boucle d'hystérésis pour des PA66 sollicités dans un état caoutchoutique.

L'évolution de l'aire des boucles a également été étudiée. Visuellement les boucles ont toutes une allure assez similaire (Figure 101 et Figure 106), ce qui n'est pas surprenant puisque tous les PA66 ont été sollicités dans un état caoutchoutique. Une tendance semble toutefois se dégager entre l'aire des boucles d'hystérésis et la masse molaire moyenne du PA66 (Figure 105). Les aires les plus importantes sont mesurées pour les masses molaires les plus faibles. Cette observation peut être interprétée comme l'évolution vers un comportement plus dissipatif lorsque la masse molaire moyenne diminue : des chaînes plus courtes favoriseraient les phénomènes de friction entre chaînes, et donc un comportement plus dissipatif.

On a cependant pu constater que la diminution de la masse molaire moyenne s'accompagnait d'une augmentation de la déformation au croisement de la boucle (Figure 104). Comme mentionné plus haut, cela résulte des différences de localisation. L'évolution de l'aire des boucles pourrait donc également être liée aux différents niveaux de déformation. Concernant le point singulier sec non vieilli, l'effet lié au changement de géométrie d'éprouvettes n'est pas à négliger.

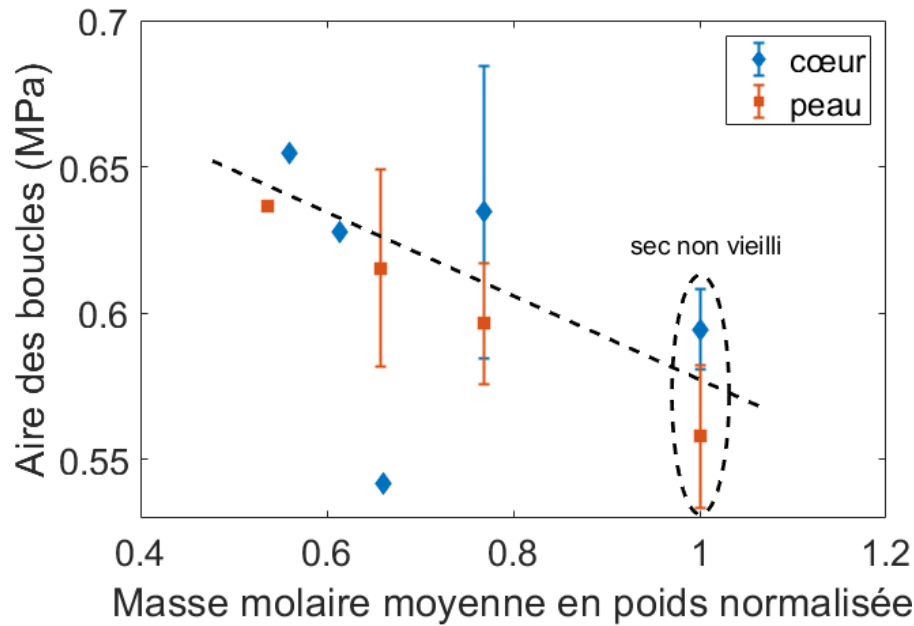


Figure 105 : Influence de la masse molaire moyenne sur l'aire de la boucle d'hystérésis pour des PA66 sollicités dans un état caoutchoutique.

3.4. Gradient de rigidité cœur-peau

Comme évoqué plus haut, un gradient de rigidité cœur-peau a été observé sur le PA66 sec non vieilli. Les essais de traction uniaxiale ont mis en évidence que ce gradient de propriété est conservé après vieillissement : pour une même condition de vieillissement, le matériau de cœur est systématiquement plus rigide que le matériau de peau. Pour les PA66 vieillis, le gradient de rigidité cœur-peau est illustré Figure 106 où pour chaque condition de vieillissement, une courbe du matériau de cœur et une courbe du matériau de peau sont représentées.

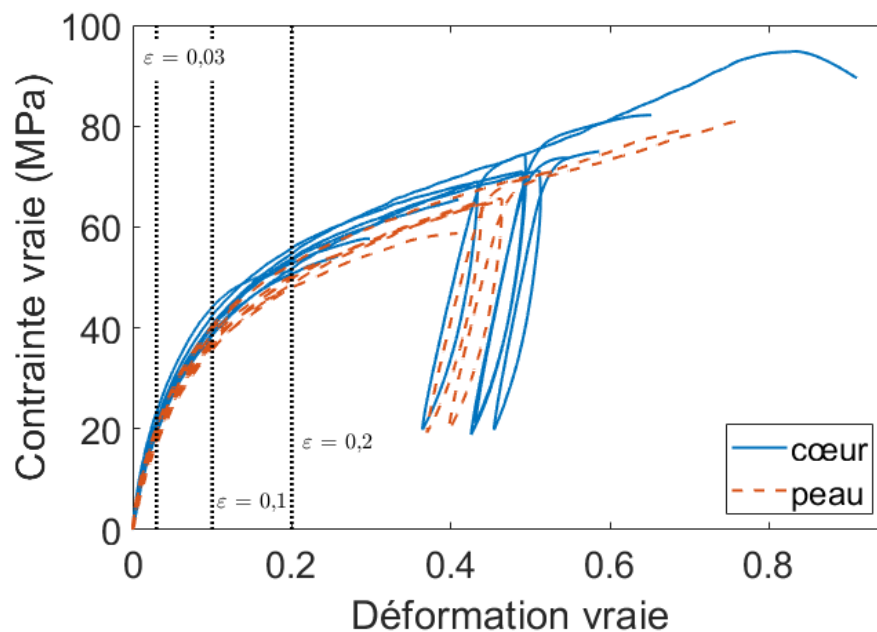


Figure 106 : Illustration du gradient de rigidité cœur-peau après vieillissement thermo-hydro-glycolé du PA66. Pour chaque condition de vieillissement, une courbe a été tracée pour le matériau de cœur et une courbe pour le matériau de peau.

En début d'essai, le gradient de rigidité cœur-peau est visible au niveau des modules d'élasticité apparents. Ils sont reportés dans le Tableau 20. On constate que les modules d'élasticité sont généralement plus élevés au cœur des plaques que dans la zone de peau. L'inverse n'est observé que pour les vieillissements à 120°C durant 168h, et à 135°C durant 336h. Dans ces deux cas, la différence cœur-peau ne dépasse pas 50 MPa, ce qui correspond aux limites de la mesure.

Pour chaque condition de vieillissement, les modules d'élasticité ont également été comparés aux modules de conservation correspondants. Ceux-ci sont également reportés dans le Tableau 20. On constate que les modules d'élasticité et les modules de conservation ont le même ordre de grandeur, à 100 MPa – 200 MPa près. Cette similitude confirme à nouveau que les PA66 ont été sollicités au niveau souhaité de leur plateau caoutchoutique. C'est une marque de la validité du principe d'équivalence temps-température en grandes déformations

Vieillissement	Cœur Module d'élasticité	Cœur Module de conservation	Peau Module d'élasticité	Peau Module de conservation
Sec non vieilli	810 MPa	810 MPa	800 MPa	560 MPa
120°C 168h	840 MPa	640 MPa	730 MPa	730 MPa
120°C 336h	900 MPa	730 MPa	860 MPa	730 MPa
120°C 504h	930 MPa	840 MPa	910 MPa	770 MPa
120°C 1000h	1030 MPa	860 MPa	980 MPa	890 MPa
130°C 168h	880 MPa	710 MPa	840 MPa	720 MPa
130°C 336h	820 MPa	770 MPa	870 MPa	700 MPa
130°C 504h	890 MPa	860 MPa	840 MPa	860 MPa
135°C 168h	890 MPa	790 MPa	870 MPa	730 MPa
135°C 336h	830 MPa	810 MPa	870 MPa	770 MPa
140°C 168h	840 MPa	810 MPa	780 MPa	770 MPa

Tableau 20 : Rigidité des PA66 vieillis et secs non vieillis : Modules d'élasticité mesurés lors des essais de traction uniaxiale et modules de conservation mesurés sur les courbes maîtresses.

Le gradient de rigidité observé avant et après vieillissement est sans aucun doute une conséquence du gradient de microstructure mis en évidence au chapitre précédent. Trois grandeurs en particulier semblent pertinentes pour expliquer le gradient de rigidité : l'indice de cristallinité, la taille apparente des cristallites et l'épaisseur des lamelles cristallines. En effet, pour les conditions de vieillissement étudiées, ces trois grandeurs sont généralement (Figure 107) voire systématiquement plus élevées au cœur des plaques que dans la zone de peau (Figure 108 et Figure 109).

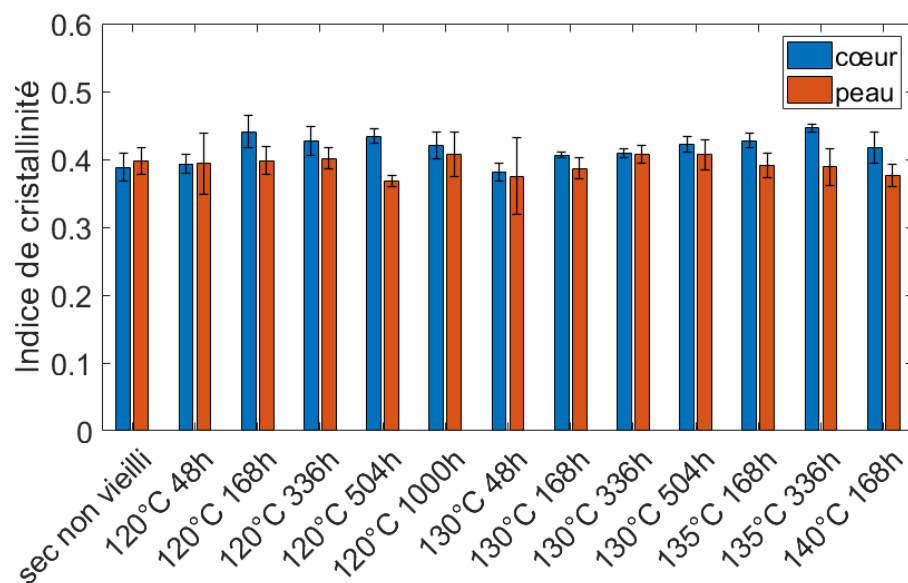


Figure 107 : Comparaison cœur-peau de l'indice de cristallinité pour chaque condition de vieillissement.

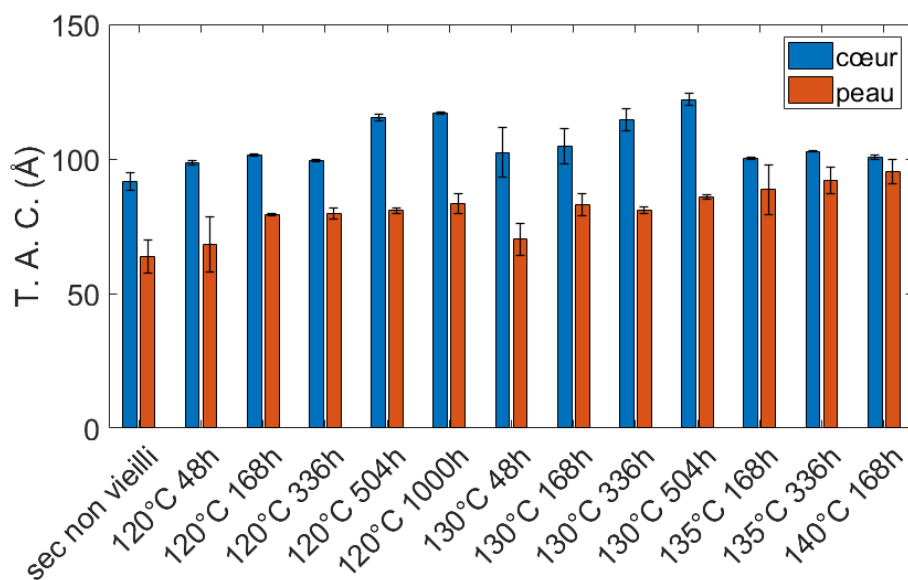


Figure 108 : Comparaison cœur-peau de la taille apparente des cristallites pour chaque condition de vieillissement.

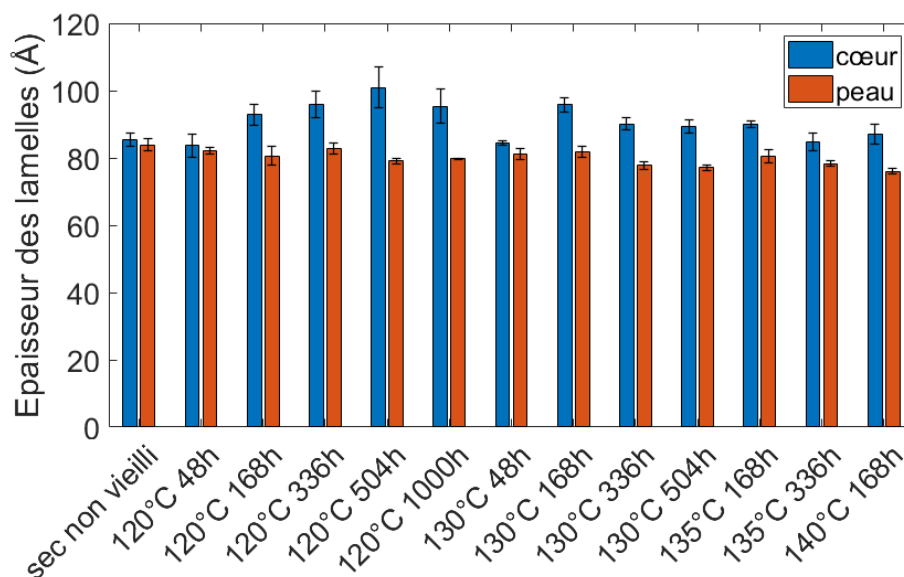


Figure 109 : Comparaison cœur-peau de l'épaisseur des lamelles cristallines pour chaque condition de vieillissement.

4. Relations évolution cristalline-évolution des propriétés

La relation entre indice de cristallinité, taille apparente des cristallites, épaisseur des lamelles cristallines et rigidité du PA66 a été étudiée plus en détail. Pour chaque essai de traction, la contrainte vraie a été mesurée à trois niveaux de déformation : 0,03, 0,1 et 0,2. Ces niveaux de déformation sont représentés schématiquement par les lignes verticales en pointillés sur les courbes contrainte-déformation de la Figure 106. Les Figure 110, Figure 111, et Figure 112 représentent l'évolution de la contrainte pour les trois niveaux de déformation considérés. Plus précisément, pour chaque condition de vieillissement chaque et zone de prélèvement (cœur ou peau), la contrainte est représentée en fonction des propriétés cristallines correspondantes. L'indice de cristallinité est considéré Figure 110, la taille apparente des cristallites Figure 111, et l'épaisseur des lamelles cristallines Figure 112. Etant donné que ces trois grandeurs évoluent en même temps, il est difficile de déterminer l'influence de chacune sur la rigidité du PA66. Pour chaque graphe, une droite de tendance est représentée en tirets. Elle a été calculée par une régression linéaire sur le nuage de points en tenant compte à la fois des matériaux prélevés au cœur des plaques et dans la zone de peau.

D'après les résultats présentés Figure 110, il semble y avoir une corrélation entre indice de cristallinité et rigidité du PA66. En effet, de manière générale pour un niveau de déformation donné, la contrainte semble augmenter avec l'indice de cristallinité. Cette tendance est cohérente avec la littérature [10,39,46,53]. Cependant, dans le cas du polyamide, une relation claire entre rigidité et cristallinité est généralement établie lorsque cette dernière varie de plusieurs dizaines de pourcents [10,39]. Or, dans cette étude, la gamme d'indice de cristallinité couverte par les différentes conditions de vieillissement et zones de prélèvements dans l'épaisseur, est inférieure à 0,1. De plus, si l'on considère la dimension des barres d'erreur horizontales, on se rend compte que la variabilité des mesures n'est pas négligeable devant l'évolution réelle de l'indice de cristallinité. Pour rappel, les barres d'erreurs représentent les écarts types entre les mesures. Ici, le rôle de la cristallinité dans l'évolution de la rigidité est donc à relativiser. Il pourrait être secondaire par rapport à celui de la structure des cristallites (Figure 111 et Figure 112).

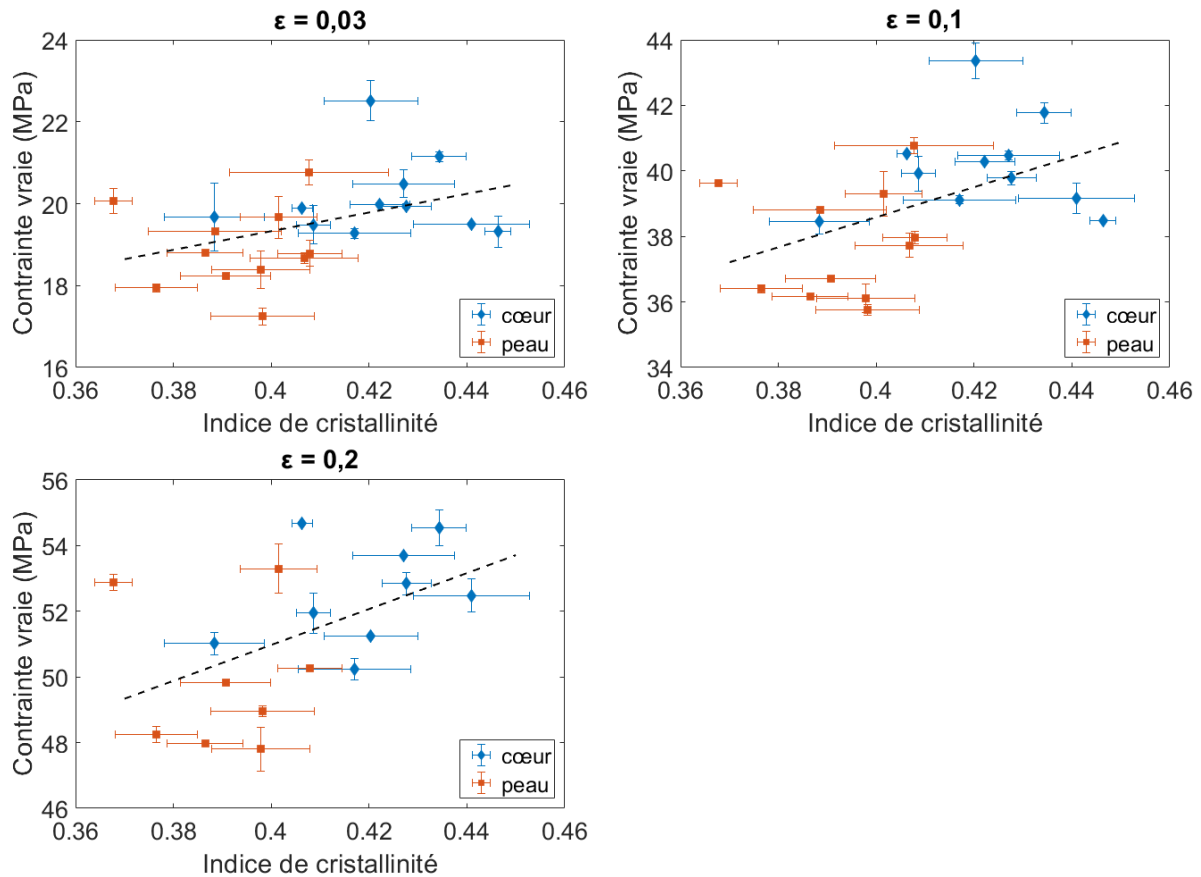


Figure 110 : Relation entre contrainte vraie et indice de cristallinité pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.

De la même manière, la Figure 111 et la Figure 112 mettent respectivement en évidence une corrélation entre rigidité et taille apparente des cristallites, et entre rigidité et épaisseur des lamelles cristallines. De manière générale, la relation rigidité-structure est plus facile à identifier que pour l'indice de cristallinité : les mesures microstructurales sont moins dispersées et les points sont plus alignés le long des droites de régression linéaire. Dans le cas des vieillissements thermo-hydro-glycolés considérés dans cette étude, il semble donc que l'évolution de la rigidité du PA66 soit plus liée à l'évolution de la structure du cristal qu'à celle de l'indice de cristallinité.

Dans le chapitre précédent, l'augmentation de la taille apparente de cristallites a été interprétée comme traduisant une diminution de la densité de défauts au sein des cristallites. D'un point de vue mécanique, un cristal contenant une plus petite densité de défauts pourrait être plus rigide. Ainsi, l'évolution de la taille apparente des cristallites aurait un impact sur la rigidité du PA66 car elle modifierait directement la rigidité du cristal.

En ce qui concerne l'épaisseur des lamelles cristallines, son augmentation s'accompagne également d'une augmentation de la rigidité du PA66. On pourrait interpréter cette tendance en supposant qu'un épaississement des lamelles soit associé à un amorphe interlamellaire plus confiné. L'amorphe plus confiné serait alors plus rigide, ce qui aurait directement un impact sur la rigidité du PA66. De plus, au cours d'un essai mécanique, on peut considérer que les parties les moins rigides du polymère se déforment en premier, en l'occurrence la phase amorphe. Si celle-ci devenait plus rigide car plus confinée, alors le cristal serait plus rapidement sollicité, ce qui ajouterait à la rigidité du polymère.

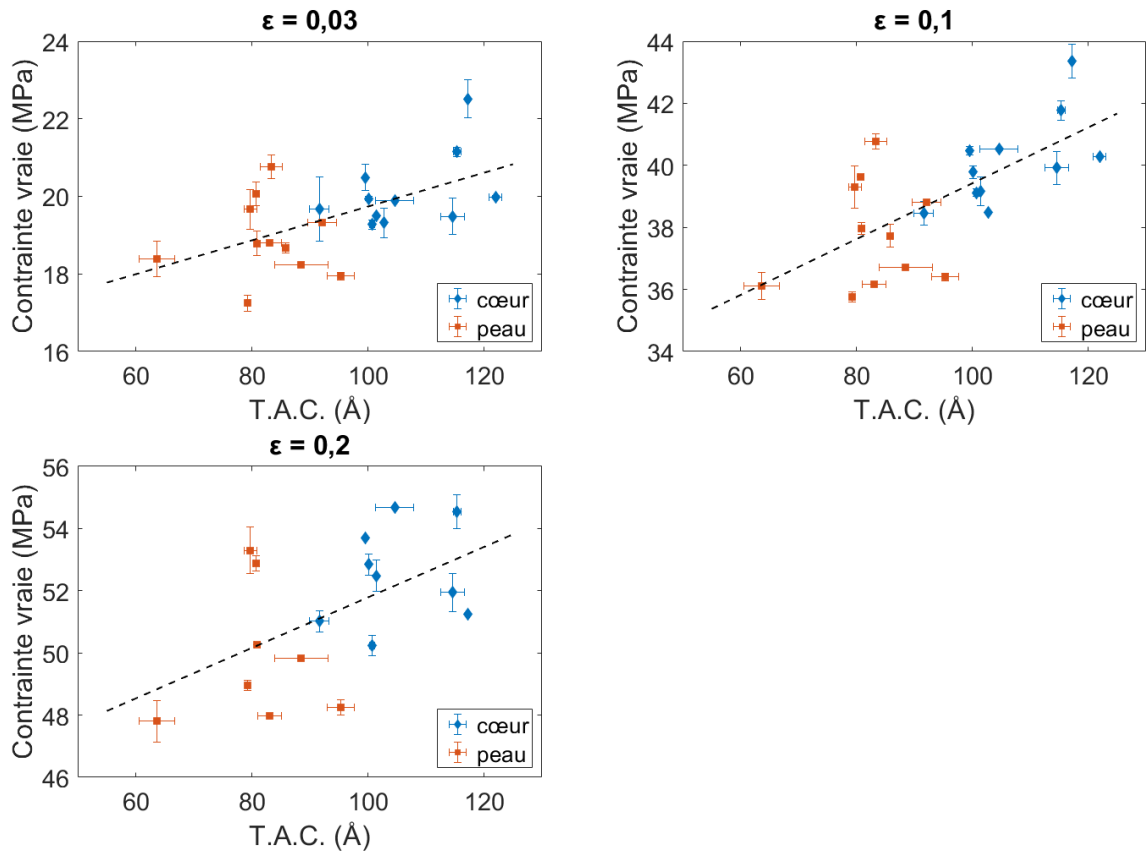


Figure 111 : Relation entre contrainte vraie et taille apparente des cristallites pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.

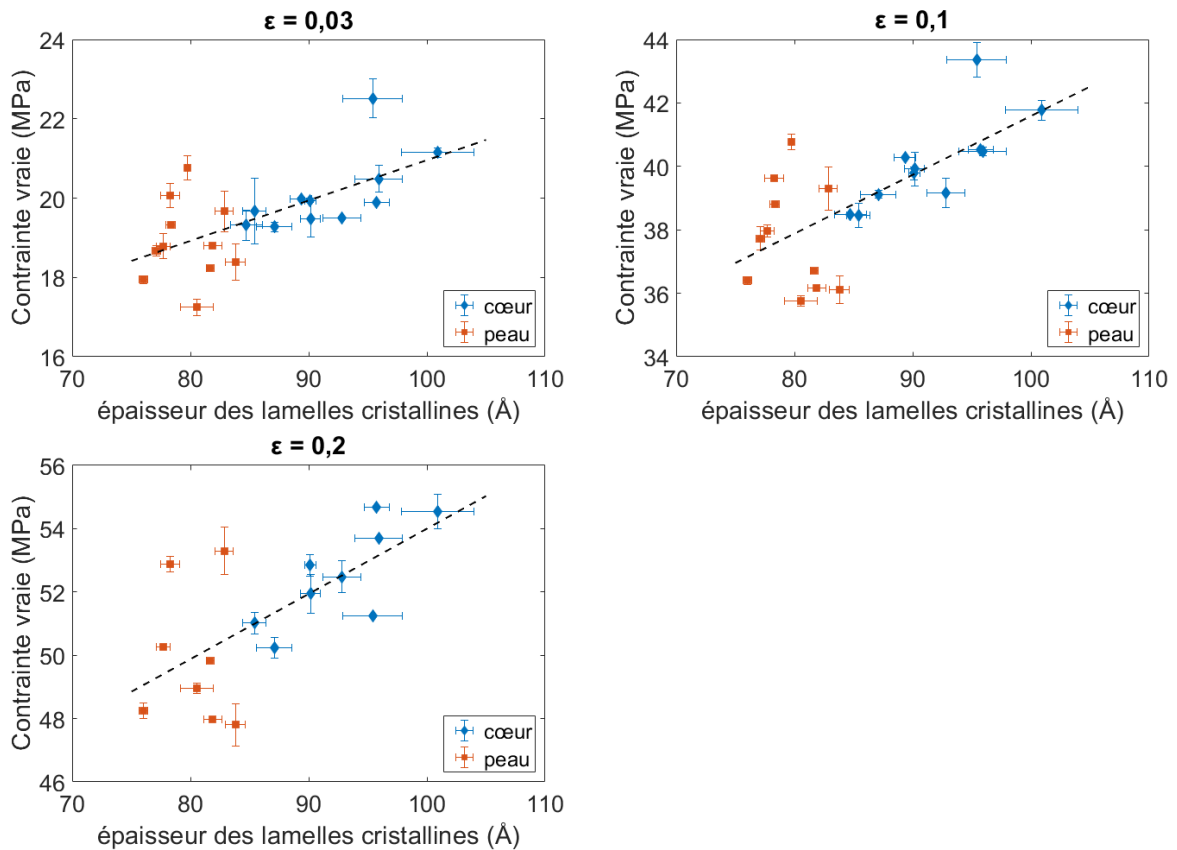


Figure 112 : Relation entre contrainte vraie et épaisseur des lamelles cristallines pour un niveau de déformation donné. Mesures sur PA66 vieilli et sec non vieilli. Déformations considérées : 0,03, 0,1 et 0,2.

5. Synthèse mécanique

Au cours de cette étude, la viscoélasticité du PA66 a été évaluée à l'aide de mesures DMA, et son comportement mécanique en grandes déformations a été évalué à l'aide d'essais de traction uniaxiale. Les déformations vraies locales ont été mesurées à l'aide d'un système d'analyse par stéréocorrélation d'images. Les contraintes vraies ont été calculées sous hypothèse d'isotropie transverse. Cette dernière a été validée grâce à une étude utilisant deux systèmes de stéréocorrélation d'images.

Un pyromètre laser a permis de mesurer l'auto-échauffement du matériau au cours des essais. De plus, une étude a mis en évidence que ce phénomène était lié à la vitesse de déformation du matériau. Pour évaluer le comportement mécanique du PA66, des vitesses de déformation lentes ont donc été privilégiées afin de s'affranchir de tout biais d'analyse lié de l'auto-échauffement.

Pour les essais mécaniques, les conditions de chargement ont été choisies en se basant sur le principe d'équivalence temps-température. À l'aide de courbes maîtresses, des vitesses de déformation équivalentes à une température de référence ont été calculées. Le principe d'équivalence temps-température a été validé pour les grandes déformations. Ainsi, il permet d'anticiper l'état du matériau en fonction des conditions de chargement. Pour les PA66 vieilliss et secs non vieilliss, la température de référence a été choisie proche de T_α . De cette manière, lorsque des vitesses de déformation équivalentes à T_{ref} sont proches, l'état des matériaux considérés est similaire, ainsi que les types de comportements mécaniques qui en résultent.

Ainsi, en variant les conditions de chargement, le PA66 sec non vieilli a été caractérisé dans des états caoutchoutiques, viscoélastiques et vitreux. Pour les états caoutchoutiques et vitreux, un gradient de rigidité a été observé dans l'épaisseur des plaques : le cœur est plus rigide que la peau. Ce gradient de rigidité peut être attribué au gradient de microstructure mis en évidence au chapitre précédent (conséquence du procédé d'injection). Il est d'ailleurs conservé après un vieillissement thermo-hydro-glycolé. De la même manière qu'aucune évolution notable de microstructure n'avait été observée le long des plaques injectées, aucune évolution du comportement mécanique n'a été mesurée.

Finalement, l'influence du vieillissement thermo-hydro-glycolé sur le comportement mécanique du PA66 a été étudiée. La saturation en eau et en éthylène glycol s'est avant tout manifestée par la plastification du PA66. Une diminution de T_α d'environ 90°C a ainsi été mesurée entre le polymère sec non vieilli et les polymères vieilliss. À la suite de la réaction d'hydrolyse, la réduction de la masse molaire moyenne s'est traduite par une nette fragilisation du PA66. Il n'est pas non plus exclu que la diminution de la masse molaire moyenne se traduise également par un comportement plus dissipatif. Enfin, les mesures à l'état caoutchoutique ont mis en évidence que la rigidité du PA66 dépend fortement des propriétés du cristal. Trois grandeurs semblent piloter la rigidité du PA66 :

- L'indice de cristallinité.
- La taille apparente des cristallites.
- L'épaisseur des lamelles cristallines.

En effet, au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolés, l'évolution de ces grandeurs est accompagnée d'une évolution de la rigidité. Les deux derniers paramètres pourraient être les plus importants.

Chapitre 5 : Modélisation

1.	Présentation du modèle VENU.....	118
1.1.	Notion de réseau équivalent.....	118
1.2.	Modèle à deux branches.....	118
1.3.	Calcul des contraintes.....	120
1.4.	Evolution du réseau équivalent.....	122
2.	Amélioration du modèle.....	123
2.1.	Nécessité d'amélioration.....	123
2.2.	Traitement différencié des phases de charge et de décharge.....	123
2.3.	Version finale du modèle.....	125
3.	Etude de sensibilité aux paramètres.....	127
4.	Relations microstructure-réseau équivalent.....	129
4.1.	Comportement mécanique associé aux banches.....	129
4.2.	Relations masse molaire-réseau équivalent.....	130
4.3.	Relations cristal-réseau équivalent.....	132
5.	Synthèse de la modélisation.....	132

Les deux chapitres précédents synthétisent les travaux expérimentaux réalisés pour déterminer l'influence du vieillissement thermo-hydro-glycolé sur la microstructure d'un PA66 moulé par injection, ainsi que sur son comportement mécanique. Celui-ci a été étudié à l'aide d'essais de traction uniaxiale en sollicitant le polymère dans un état caoutchoutique. En plus des méthodes expérimentales présentées précédemment, un travail a été réalisé afin d'intégrer le comportement mécanique du PA66 au sein d'un modèle. Ce travail fait l'objet du présent chapitre. Le modèle a été implémenté sous Matlab. Il permet de reproduire les essais mécaniques présentés au chapitre précédent. Les contraintes sont calculées à partir des déformations mesurées avec le système DIC au niveau d'un point d'analyse. Le modèle est vu comme un outil d'analyse du comportement mécanique.

1. Présentation du modèle VENU

1.1. Notion de réseau équivalent

Dans la littérature, il existe de nombreux modèles pour décrire le comportement mécanique des polymères. Certains sont uniquement phénoménologiques et d'autres sont basés sur la physique. Le modèle utilisé dans le cadre de cette étude est un modèle inspiré de la physique, développé par Billon [71]. Ce modèle s'intitule VENU pour viscoélastique network unit. Il a l'avantage d'être capable de reproduire des chargements complexes (charge-décharge) à de hauts niveaux de déformation, avec relativement peu de paramètres. Il a été utilisé pour reproduire le comportement mécanique du PMMA [71,72], du PET [73], ainsi que du PA66 [58].

Pour développer le modèle VENU, Billon [71] part du postulat que le comportement des polymères peut être reproduit par celui d'un réseau statistique équivalent qui porte la contrainte. Ce réseau peut évoluer au cours du temps, ce qui introduit de l'anélasticité.

La contrainte dérive du potentiel élastique associé au réseau. Le potentiel dépend lui-même de variables internes, de la température, et de l'état de déformation. Afin que la déformation du réseau soit admissible d'un point de vue thermodynamique, un phénomène compensatoire est introduit. Il s'agit d'une relaxation de la déformation élastique : une partie de l'énergie élastique stockée par le réseau est consommée pour autoriser l'évolution de ses variables internes.

Le choix du potentiel est arbitraire. Le modèle VENU s'appuie sur la formulation proposée par Edward et Vilgis [74]. Ces auteurs considèrent un réseau de chaînes extensibles. Leur extensibilité est portée par une variable α , avec $\alpha = 0$ correspondant à une chaîne infiniment extensible. Les interactions entre chaînes sont caractérisées par leur densité volumique et leur mobilité. La mobilité est portée par une variable η , qui est nulle dans le cas de liaisons permanentes, et positive dans le cas des enchevêtrements. Le désenchevêtrement du polymère est assimilé à l'augmentation de cette variable.

1.2. Modèle à deux branches

Dans le modèle VENU, trois interactions entre chaînes sont considérées :

- des nœuds de réticulation.
- des enchevêtrements.
- des liaisons faibles.

Les nœuds de réticulation ont une mobilité nulle et les enchevêtrements ont une mobilité positive, pouvant évoluer au cours d'un essai. Enfin, les liaisons faibles sont vues comme des interactions pouvant être détruites à partir d'un certain niveau d'énergie (typiquement liaison de van der Waals). Pour les bas niveaux d'énergie, elles agissent comme des nœuds de réticulation. Leur

mobilité est donc également fixée à 0. Suivant les niveaux d'énergie, leur densité peut augmenter ou diminuer, ce qui correspond respectivement à la création ou à la rupture de ces liaisons.

Dans le modèle, on considère que le comportement mécanique du polymère est équivalent à celui de deux réseaux parallèles. Ils peuvent être représentés par deux branches parallèles (Figure 113). Une première branche modélise les nœuds de réticulation et les enchevêtrements. La seconde branche modélise les liaisons faibles.

Dans chaque branche, les évolutions du réseau équivalent sont la source de l'anélasticité. Elles relient la vitesse de déformation anélastique à la déformation élastique. Ainsi, dans la représentation analogique classique, chaque branche peut être représentée par un élément de Maxwell, qui aurait la particularité de corrélérer la viscosité de l'amortisseur à l'énergie élastique du ressort.

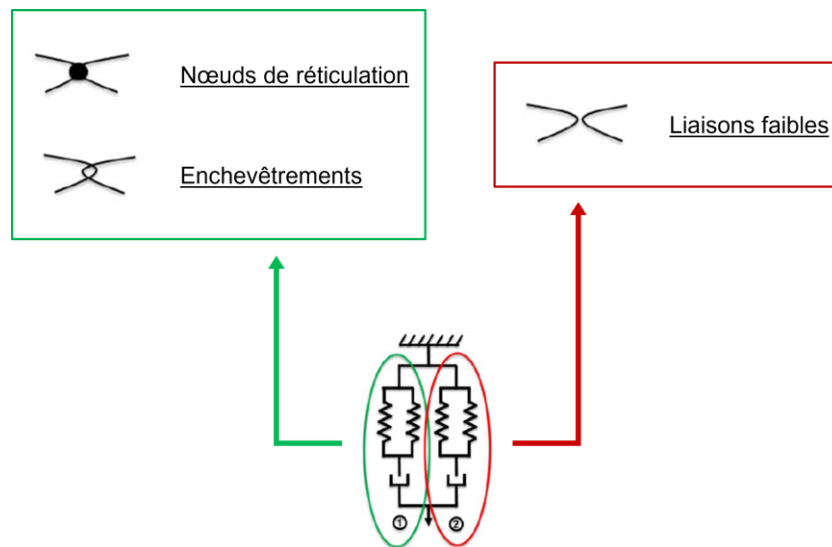


Figure 113 : Représentation schématique des branches du modèle VENU et des interactions qu'elles prennent en compte. (Schéma selon l'article de Gehring et al. [73]).

Pour chacune des branches, les variables d'état associées au réseau équivalent sont reportées dans le Tableau 21.

branche	Variable interne	Définition	Propriété
Branche 1	$\tilde{N}_c$	Densité volumique de nœuds de réticulation	Fixe durant l'essai
	$\tilde{N}_{s_1}$	Densité volumique d'enchevêtrements	Fixe durant l'essai
	α_1	Extensibilité des chaînes entre les nœuds de réticulation et les enchevêtrements	Fixe durant l'essai
	η_1	Mobilité des enchevêtrements	Peut augmenter durant un essai
Branche 2	$\tilde{N}_{s_2}$	Densité volumique de liaisons faibles	Peut évoluer durant un essai
	α_2	Extensibilité des chaînes entre les liaisons faibles	Peut évoluer durant un essai

Tableau 21 : Variables du modèle VENU.

1.3. Calcul des contraintes

Le calcul des contraintes est décrit par les équations 23 à 37. Les symboles en gras représentent des tenseurs d'ordre 2. Notons $\mathbf{F}$ le gradient des déformations. Soit J le déterminant de $\mathbf{F}$, on définit $\bar{\mathbf{F}}$ tel que :

$$\mathbf{F} = J^{1/3} \bar{\mathbf{F}} \quad (23)$$

Comme indiqué précédemment, on suppose que le gradient de déformation peut se décomposer en une partie élastique $\bar{\mathbf{F}}^e$ et en une partie anélastique $\bar{\mathbf{F}}^v$. Pour chaque branche d'indice k avec $k = \{1, 2\}$, on a alors :

$$\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{F}}_k^e \bar{\mathbf{F}}_k^v = \bar{\mathbf{F}}_1^e \bar{\mathbf{F}}_1^v = \bar{\mathbf{F}}_2^e \bar{\mathbf{F}}_2^v \quad (24)$$

Pour les déformations élastiques, on définit le tenseur de Cauchy-Green $\bar{\mathbf{C}}^e$ tel que :

$$\bar{\mathbf{C}}_k^e = \bar{\mathbf{F}}_k^{eT} \bar{\mathbf{F}}_k^e \quad (25)$$

Pour chaque branche d'indice k , l'énergie libre de Helmholtz $\bar{\psi}$ proposée par Edward et Vilgis [74] est définie par les équations 26, 27 et 28. Comme mentionné plus haut, elle est calculée à partir des déformations élastiques, de la température et des variables d'état du réseau équivalent.

$$\bar{\psi}_k = \frac{1}{2} k \theta [\tilde{N}_{c_k} \times W_{c_k} + \tilde{N}_{s_k} \times W_{s_k}] \quad (26)$$

$$W_{c_k} = \frac{(1 - \alpha_k^2) \bar{I}_{1_k}^e}{1 - \alpha_k^2 \bar{I}_{1_k}^e} + \ln(1 - \alpha_k^2 \bar{I}_{1_k}^e) \quad (27)$$

$$W_{s_k} = \frac{(1 + \eta_k)(1 - \alpha_k^2)(\bar{I}_{1_k}^e + 2\eta_k \bar{I}_{2_k}^e + 3\eta_k^2 \bar{I}_{3_k}^e)}{(1 - \alpha_k^2 \bar{I}_{1_k}^e)(1 + \eta_k \bar{I}_{1_k}^e + \eta_k^2 \bar{I}_{2_k}^e + \eta_k^3 \bar{I}_{3_k}^e)} + \ln((1 - \alpha_k^2 \bar{I}_{1_k}^e)(\eta_k \bar{I}_{1_k}^e + \eta_k^2 \bar{I}_{2_k}^e + \eta_k^3 \bar{I}_{3_k}^e)) \quad (28)$$

$\bar{I}_{1_k}^e$, $\bar{I}_{2_k}^e$ et $\bar{I}_{3_k}^e$ sont les invariants du tenseur de Cauchy-Green des déformations élastiques :

$$\begin{cases} \bar{I}_{1_k}^e = tr(\bar{\mathbf{C}}_k^e) \\ \bar{I}_{2_k}^e = \frac{1}{2} [tr(\bar{\mathbf{C}}_k^e)^2 - tr(\bar{\mathbf{C}}_k^e \bar{\mathbf{C}}_k^{eT})] \\ \bar{I}_{3_k}^e = det(\bar{\mathbf{C}}_k^e) \end{cases} \quad (29)$$

Dans le cas de l'incompressibilité, $\bar{I}_{3_k}^e = 1$. W_{c_k} et W_{s_k} sont les énergies par unité de nœuds de réticulation, d'enchevêtrements et de liaisons faibles. Précisons que pour la branche 2, le produit $\tilde{N}_{c_2} \times W_{c_2}$ est nul.

On définit N_{c_k} et N_{s_k} les densités apparentes de nœuds de réticulation, d'enchevêtrements et de liaisons faibles. Elles sont définies par les équations 30 et 31. Ce sont des paramètres du modèle.

$$N_{c_k} = k \times \theta \times \tilde{N}_{c_k} \quad (30)$$

$$N_{s_k} = k \times \theta \times \tilde{N}_{s_k} \quad (31)$$

Pour chaque branche, on peut calculer le tenseur des contraintes de Cauchy selon l'équation 32.

$$\boldsymbol{\sigma}_k = J^{-1}(\boldsymbol{\tau}_{dev_k} + \boldsymbol{\tau}_{vol_k}) = J^{-1}\boldsymbol{\tau}_{dev_k} \quad (32)$$

$\boldsymbol{\tau}_{dev_k}$ et $\boldsymbol{\tau}_{vol}$ sont respectivement les parties déviatoriques et volumétriques du tenseur des contraintes de Kirchhoff. Selon l'hypothèse d'incompressibilité, la partie volumétrique est nulle. On calcule la contrainte de Cauchy en associant les équations 32 et 33 [73] :

$$\boldsymbol{\tau}_{dev_k} = 2 \, dev \left[\left(\frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \bar{I}_{1_k}^e} + \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \bar{I}_{2_k}^e} \bar{I}_{1_k}^e \right) \bar{\mathbf{F}}_k^e \bar{\mathbf{F}}_k^{eT} - \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \bar{I}_{2_k}^e} (\bar{\mathbf{F}}_k^e \bar{\mathbf{F}}_k^{eT})^2 \right] \quad (33)$$

dev est l'opérateur permettant d'obtenir le déviatorique d'un tenseur. En notant $\mathbf{I}$ la matrice identité, on a :

$$dev(\cdot) = (\cdot) - \frac{1}{3} [(\cdot) : \mathbf{I}] \mathbf{I} \quad (34)$$

La vitesse de déformation anélastique $\bar{\mathbf{D}}_k^v$ peut être calculée en considérant que le travail interne est proportionnel à la dissipation inélastique [71,73].

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \eta_k} \dot{\eta}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial N_k} \dot{N}_k + \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \alpha_k} \dot{\alpha}_k \right)}_{\text{travail interne}} = (1 - \beta_k) \underbrace{\bar{\mathbf{M}}_k : \bar{\mathbf{D}}_k^v}_{\text{dissipation inélastique}} \quad (35)$$

β_k est le coefficient de Taylor-Quinney. $\bar{\mathbf{M}}_k$ est le tenseur des contraintes de Mandel. Le travail interne représente l'évolution temporelle de l'énergie libre liée à l'évolution du réseau équivalent.

Finalement, le tenseur total des contraintes est la somme des tenseurs des contraintes calculés pour chaque branche (équation 36). On calcule enfin une contrainte équivalente au sens de Von Mises (équation 37). Lors de l'identification des paramètres du modèle, c'est cette contrainte équivalente qui est associée à la contrainte mesurée expérimentalement dans la direction de chargement.

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2 \quad (36)$$

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\sigma}^T)} \quad (37)$$

Le cadre thermodynamique complet du modèle VENU est décrit en détail dans l'article de Gehring et al. [73]. La simplification en 1D des équations de la mécanique des milieux continus est présentée dans l'article de Federico et al. [72].

1.4. Evolution du réseau équivalent

Les équations 22 à 36 sont issues de la thermodynamique et du choix de la formulation proposée par Edward et Vilgis [74] pour décrire l'énergie libre du matériau. Il reste à définir la façon dont peut évoluer le réseau équivalent.

Pour chaque branche d'indice k avec $k = \{1, 2\}$, on définit ΔW_{s_k} selon l'équation 38. Il s'agit de la variation d'énergie par unité d'enchevêtrement (branche 1), ou de liaison faible (branche 2) entre un réseau déformé et ce même réseau non déformé.

$$\Delta W_{s_k} = W_{s_k}(\bar{I}_{1_k}^e, \bar{I}_{2_k}^e, \bar{I}_{3_k}^e, \eta_k, \alpha_k) - W_{s_k}(3, 3, 1, \eta_k, \alpha_k) \quad (38)$$

On suppose que les propriétés des enchevêtrements et des liaisons faibles évoluent en fonction de la variation d'énergie par unité d'interaction entre l'état déformé du réseau et l'état non déformé de ce même réseau. Autrement dit, η_1 évolue en fonction de ΔW_{s_1} , et α_2 et N_{s_2} évoluent en fonction de ΔW_{s_2} .

2. Amélioration du modèle

2.1. Nécessité d'amélioration

Pour cette étude, le travail de modélisation a été effectué à partir de la version utilisée par Gehring et al. [73]. Les phases de charge et de décharge ne sont pas différenciées. La modélisation d'un essai mécanique avec cette version du modèle est présentée Figure 114. Il s'agit d'un essai réalisé sur un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque injectée. L'essai a été réalisé à 80°C, avec une vitesse de déformation consigne de $5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$. Les paramètres du modèle ont été identifiés par analyse inverse, avec la méthode des moindres carrés. Compte tenu de la complexité du chargement (niveau de déformation élevé, introduction d'une décharge partielle avant la décharge totale), la modélisation est assez satisfaisante. Cela confirme la pertinence des concepts à la base du modèle VENU, à savoir :

- Assimiler la microstructure du polymère à un réseau équivalent pouvant évoluer au cours d'un essai.
- En déduire une énergie libre d'après la formulation proposée par Edward et Vilgis.
- Calculer une contrainte à partir de la variation d'énergie libre.

Néanmoins, avec la version du modèle proposée par Gehring et al., quelques imprécisions non négligeables demeurent :

- Apparition d'un coude aux alentours d'une déformation de 0,05.
- Imprécisions dans la modélisation de la décharge finale et de la boucle de décharge partielle.
- Imprécision dans le calcul des contraintes à partir d'une déformation de 0,35.

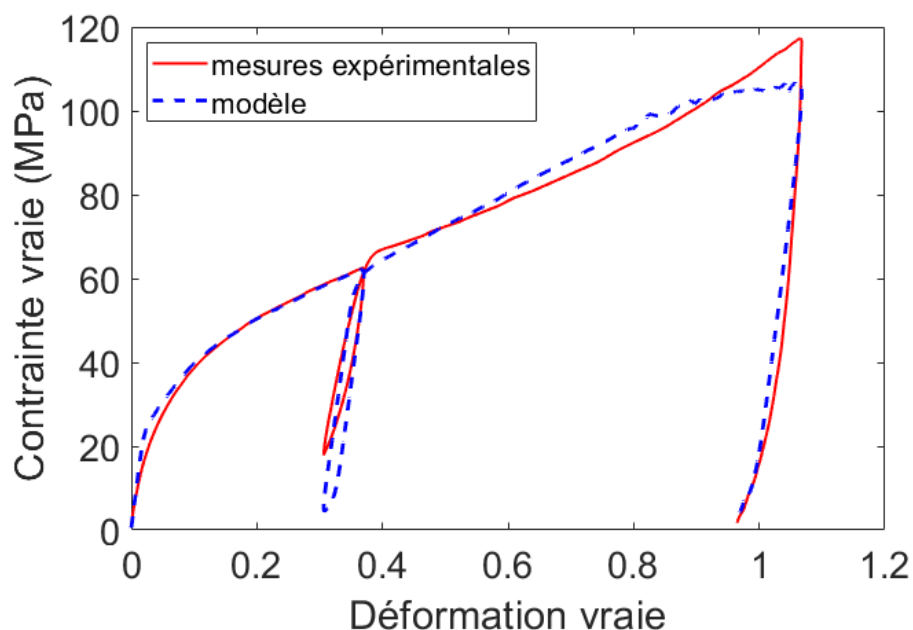


Figure 114 : Courbes contrainte-déformation d'un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée avec la version du modèle VENU décrite par Gehring et al. [73].

2.2. Traitement différencié des phases de charge et de décharge

Afin de corriger les imprécisions citées plus haut, des améliorations ont été apportées au modèle. Par rapport aux essais modélisés par ces auteurs, ceux présentés au chapitre précédent sont plus complexes : ils atteignent des niveaux de déformation plus élevés et ils présentent une décharge

partielle. Ainsi, il a été supposé que dans le cas de chargement complexes, la version de Gehring et al. [73] ne permettait pas de reproduire l'ensemble des effets de la microstructure.

Pour chaque branche, la démarche a donc consisté à ne plus décrire l'évolution du réseau équivalent avec un seul système d'équations, mais avec deux systèmes d'équations en distinguant les phases de charge et les phases de décharge. En effet, il n'y a pas de raison pour que la microstructure, et donc le réseau équivalent, évoluent de la même manière au cours d'une phase de charge ou de décharge. C'est l'hypothèse qui a été considérée pour améliorer le modèle. Bien entendu, les modifications n'ont pas affecté la continuité des propriétés physiques du réseau équivalent (densité volumique, mobilité et extensibilité des interactions entre chaînes)

2.2.1. Branche 1

Pour la branche 1, l'extensibilité des nœuds de réticulation et des enchevêtrements est fixée à $\alpha_1 = 0$. L'évolution de la mobilité des enchevêtrements est décrite dans les phases de charge par l'équation 39, et dans les phases de décharge par l'équation 40.

$$\dot{\eta}_1 = \frac{Z_c \times \Delta W_{s_1}^{p_1}}{1 + K_1 \times \Delta W_{s_1}^{-p_2}} \quad (39)$$

$$\dot{\eta}_1 = Z_d \times \Delta W_{s_1}^p \quad (40)$$

Z_c , Z_d , K_1 , p_1 et p_2 sont des paramètres matériau qui n'ont pas de sens physique. La valeur initiale (en début d'essai) de la mobilité des enchevêtrements est fixée à $\eta_1(0) = 0,2343$ [71–73,75].

2.2.2. Branche 2

Pour la branche 2, on définit une valeur limite de densité de liaisons faibles. Dans les phases de charge, elle est définie par l'équation 41, et dans les phases de décharge par l'équation 42.

$$N_{s \lim_2} = \frac{N_{s_2}(0)}{1 + (K_2 \times \Delta W_{s_2})^{\xi_c}} \quad (41)$$

$$N_{s \lim_2} = \frac{N_{s_2}(0)}{1 + (K_2 \times \Delta W_{s_2})^{\xi_d}} \quad (42)$$

$N_{s_2}(0)$ est la densité initiale de liaisons faibles. K_2 , ξ_c et ξ_d sont des paramètres matériau. Ils n'ont pas de sens physique particulier. La valeur limite $N_{s \lim_2}$ sert à calculer l'évolution de la densité volumique de liaisons faibles. A l'instant considéré, la densité de liaisons faibles ne varie pas si elle est inférieure à la valeur limite. Si au contraire elle est supérieure, alors elle diminue d'autant plus que l'écart à la valeur limite est important. Notons que l'on considère ici qu'il est inutile d'envisager que les liaisons faibles puissent être recréées au cours de l'essai. L'évolution de la densité volumique de liaisons faibles est décrite dans les phases de charge par l'équation 43 et dans les phases de décharge par l'équation 44.

$$\begin{cases} \text{si } N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2} > 0 \text{ alors } \dot{N}_{s_2} = 0 \\ \text{si } N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2} \leq 0 \text{ alors } \dot{N}_{s_2} = -v_c (N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2})^2 \end{cases} \quad (43)$$

$$\begin{cases} \text{si } N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2} > 0 \text{ alors } \dot{N}_{s_2} = 0 \\ \text{si } N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2} \leq 0 \text{ alors } \dot{N}_{s_2} = -v_d (N_{s \text{ lim}_2} - N_{s_2})^2 \end{cases} \quad (44)$$

v_c et v_d sont des paramètres matériau. Enfin, que l'on soit dans une phase de charge ou de décharge, l'extensibilité des chaînes entre les liaisons faibles (branche 2) évolue selon l'équation 45.

$$\dot{\alpha}_2 = \frac{\alpha_2}{N_{s_2}} \dot{N}_{s_2} \quad (45)$$

2.3. Version finale du modèle

En différenciant les phases de charge et les phases de décharge comme précisé plus haut, on aboutit à un modèle comportant 15 paramètres. Ils permettent de décrire le réseau équivalent et son évolution au cours d'un essai mécanique. Ces paramètres sont synthétisés Tableau 22. Pour modéliser un essai, ils sont identifiés par analyse inverse.

Paramètre	Charge / décharge	Définition
N_c	-	Densité volumique de nœuds de réticulation
N_{s_1}	-	Densité volumique d'enchevêtrements
Z_c	Charge	Paramètres définissant l'évolution de la mobilité des enchevêtrements
Z_d	Décharge	
K_1	Charge et décharge	
p_1	Charge	
p_2	Charge	
p	Décharge	
$N_{s_2}(0)$	-	Densité volumique initiale de liaisons faibles
$\alpha_2(0)$	-	Extensibilité initiale des chaînes dans le réseau de la branche 2
K_2	Charge et décharge	Paramètres définissant la densité limite de liaisons faibles
ξ_c	Charge	
ξ_d	Décharge	
v_c	Charge	Paramètres définissant l'évolution de la densité de liaisons faibles
v_d	Décharge	

Tableau 22 : Synthèse des paramètres du modèle.

L'algorithme du modèle est présenté Figure 115 sous la forme d'un schéma bloc. Pour modéliser un essai mécanique, les données d'entrée sont :

- Un vecteur temps.
- Les déformations vraies longitudinales mesurées pour chaque pas de temps par stéréocorrélation d'image.

- Les paramètres du modèle reportés Tableau 22.

A chaque étape, c'est-à-dire à chaque pas de temps, une contrainte est calculée ainsi que l'évolution du réseau équivalent. Ce calcul est effectué à l'aide des équations présentées plus haut. Dans cette étude, elles ont été résolues à l'aide de la fonction ode15 de Matlab. Les paramètres du modèle ont été identifiés par analyse inverse en recherchant le minimum au sens des moindres carrés entre contraintes expérimentales et contraintes calculées. La recherche de minimum a été réalisée par la fonction fminsearch de Matlab.

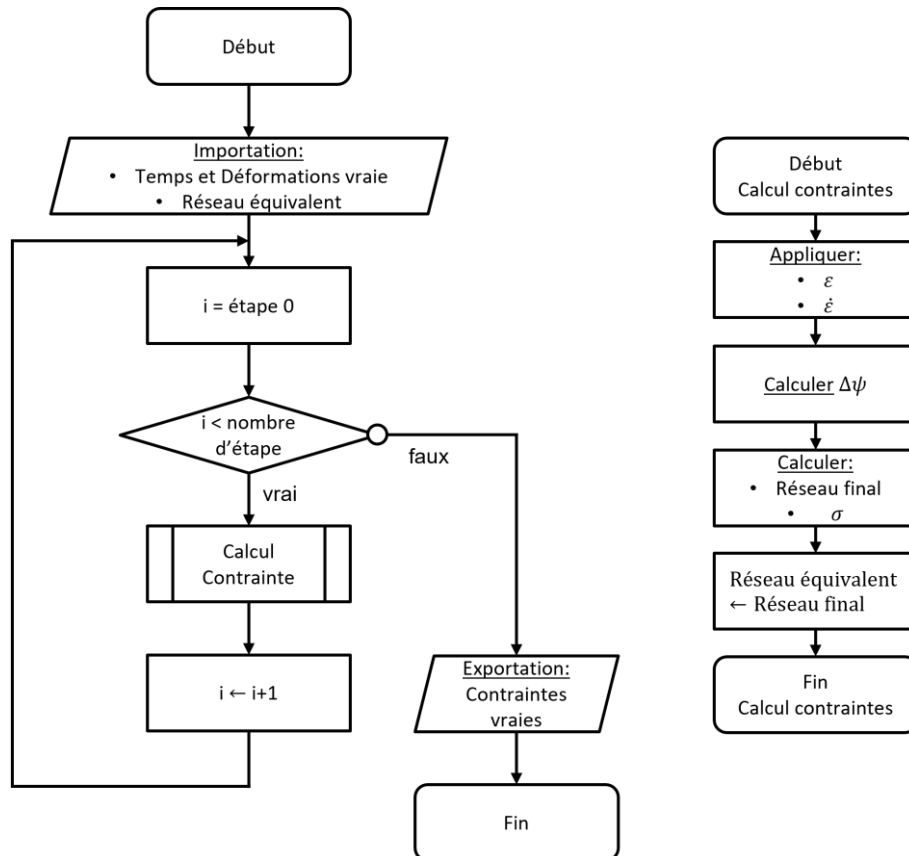


Figure 115 : Algorithme de modélisation d'un essai mécanique.

La Figure 116 représente la comparaison entre une courbe expérimentale et une courbe calculée avec la version modifiée du modèle VENU. Ici, la courbe expérimentale est la même que celle présentée Figure 114. Les similitudes entre données expérimentales et données calculées mettent en évidence que les modifications apportées au modèle le rendent beaucoup plus efficaces pour les chargements complexes. En effet, les imprécisions de modélisation ont été corrigées : les contraintes en grandes déformations sont bien reproduites, de même que la décharge finale et la boucle de décharge partielle.

Cette identification confirme à nouveau l'efficacité des hypothèses à la base du modèle VENU. De plus, l'hypothèse selon laquelle la microstructure évolue de façon différente lors des charges et des décharges semble également être validée.

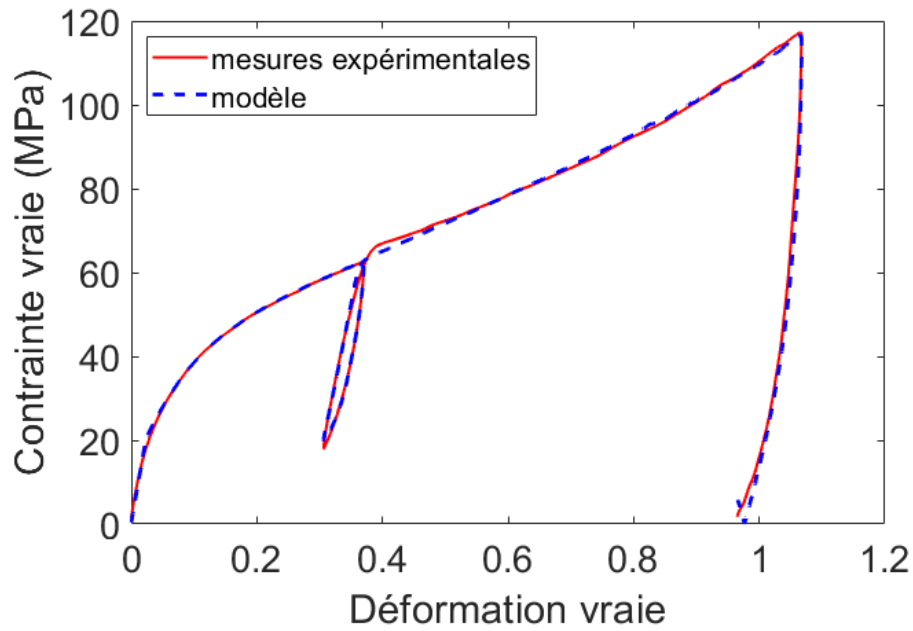
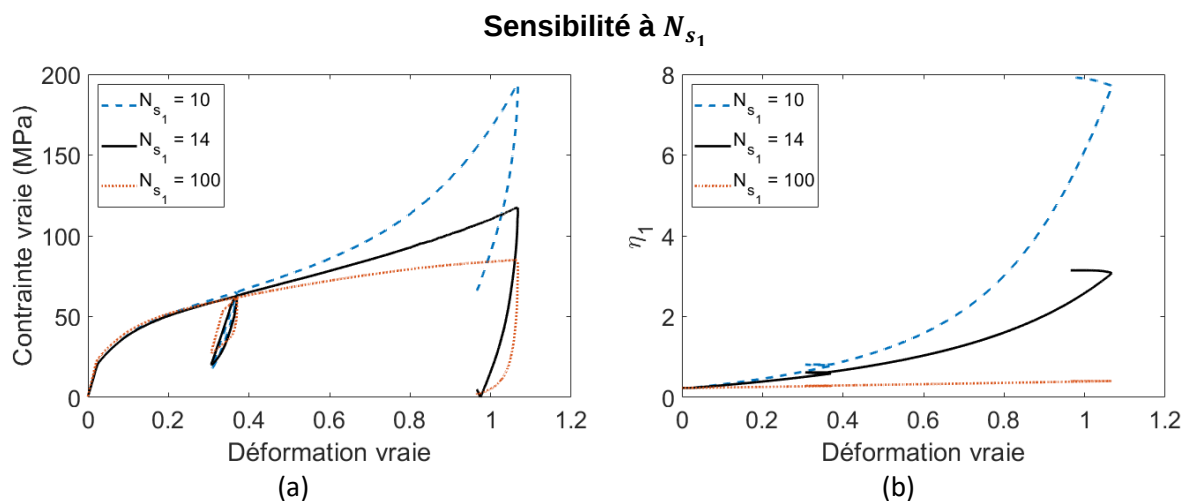


Figure 116 : Courbes contrainte-déformation d'un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée avec la version modifiée du modèle VENU.

3. Etude de sensibilité aux paramètres

Une étude de sensibilité a été mise en place afin de déterminer l'ordre de grandeur de certains paramètres avant identification. La sensibilité du modèle à N_{s_1} , N_c , $N_{s_2}(0)$ et $\alpha_2^2(0)$ est illustrée Figure 117. La courbe noire en trait continu a été obtenue après identification des paramètres sur l'essai présenté précédemment (PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque et sollicité à $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ et $80^\circ C$). Ces paramètres ont tous une influence sur la rigidité et sur la forme de la courbe. Pour la branche 2, l'augmentation de la densité initiale de liaisons faibles (Figure 117 d) ou de l'indice d'extensibilité initiale des chaînes $\alpha_2^2(0)$ (Figure 117 e) conduit à un comportement plus rigide. Pour la branche 1, on peut faire la même observation concernant la densité de nœuds de réticulation (Figure 117 c). Dans ce modèle, il existe un couplage entre l'évolution des différents paramètres. Il est donc difficile d'anticiper l'allure de la courbe calculée à partir des valeurs initiales des paramètres. C'est notamment le cas dans la branche 1 où la valeur de N_{s_1} a à la fois un impact sur la contrainte et sur l'évolution de η_1 (Figure 117 a et b).



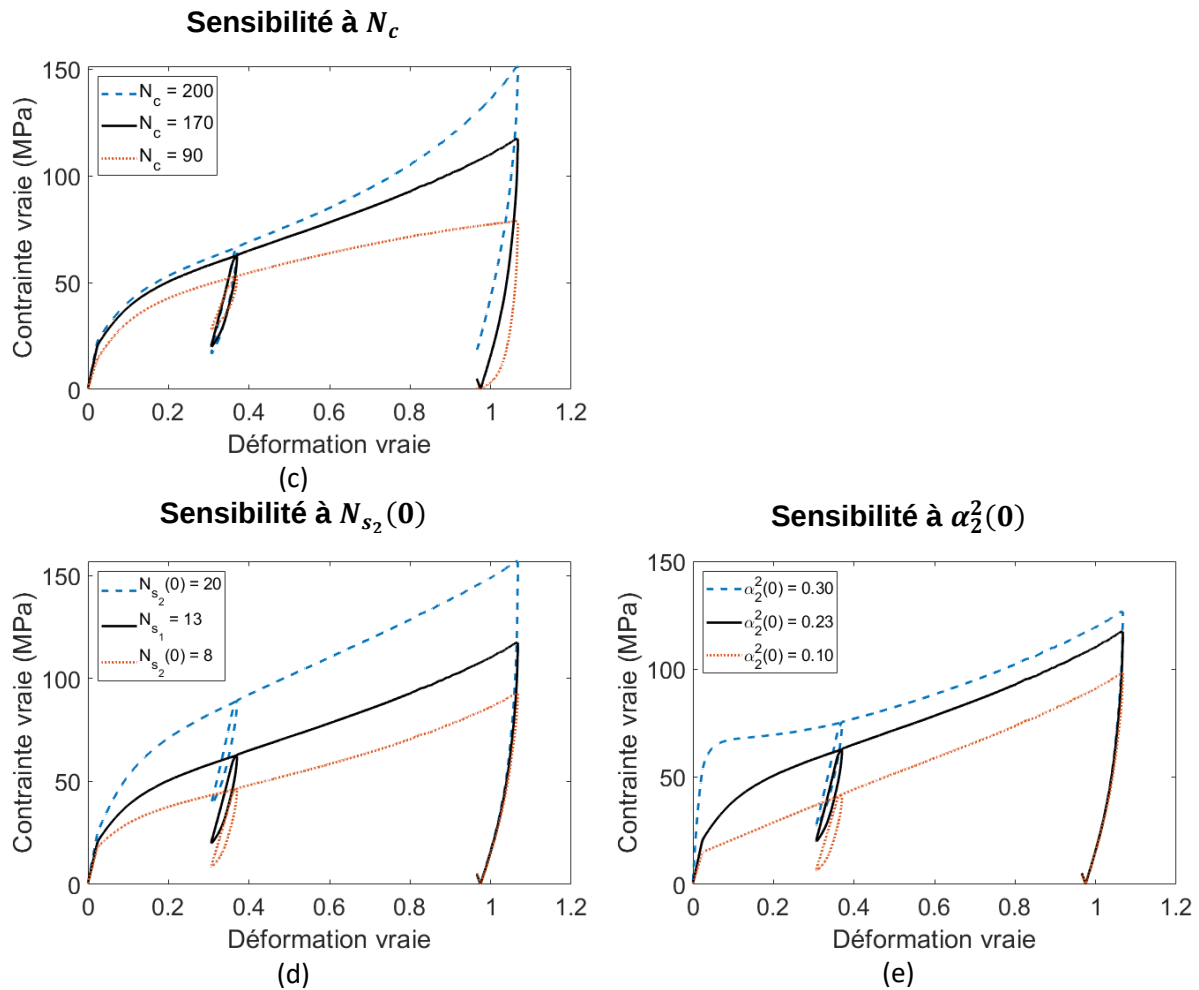


Figure 117 : Sensibilité du modèle à N_{s_1} , N_c , $N_{s_2}(0)$ et $\alpha_2^2(0)$.

Pour identifier les paramètres du modèle, un essai de référence a été considéré. Il s'agit de l'essai présenté Figure 114 et Figure 116, réalisé sur un PA66 sec non vieilli et prélevé au cœur d'une plaque injectée. Avant identification, les paramètres initiaux ont été choisis avec un ordre de grandeur cohérent, conduisant à une courbe calculée peu éloignée de la courbe expérimentale. Les paramètres identifiés pour cet essai de référence sont rapportés Tableau 23. Pour les autres essais, les paramètres ont été identifiés en prenant comme point de départ ceux de l'essai de référence. Avec ce protocole, les paramètres du modèle ont été identifiés sur tous les essais mentionnés au chapitre précédent dans la partie « Conséquences mécaniques du vieillissement thermo-hydro-glycolé »

Paramètre	Valeur identifiée
N_c	173 MPa
N_{s_1}	13,9 MPa
Z_c	$3,70 \times 10^4$
Z_d	24,5
K_1	$2,72 \times 10^2$
p_1	$6,97 \times 10^{-1}$
p_2	11,7
p	1,40
$N_{s_2}(0)$	12,6 MPa
$\alpha_2^2(0)$	0,24
K_2	0,32
ξ_c	0,98

ξ_d	16,6
ν_c	390
ν_d	$5,99 \times 10^{-3}$

Tableau 23 : Identification des paramètres du modèle pour l'essai de référence : PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque. Chargement : $5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 80°C .

4. Relations microstructure-réseau équivalent

4.1. Comportement mécanique associé aux branches

La Figure 118 représente la modélisation d'un essai mécanique sur un PA66 sec non vieilli, prélevé au cœur d'une plaque injectée. Les courbes contrainte-déformation expérimentales et calculées ont déjà été présentées Figure 116. La Figure 118 (a) présente également les contraintes de Von Mises calculées au niveau des branches 1 et 2. L'allure des courbes contrainte-déformation issues de chacune de ces branches met en évidence que des comportements mécaniques spécifiques peuvent être associés à ces interactions. Le comportement issu de l'association nœuds de réticulation-enchevêtrements (branche 1) fait penser à de la viscoplasticité. On a l'impression d'observer un seuil de plasticité pour une déformation d'environ 0,05. De plus ce sont ces interactions qui sont responsables de l'ouverture de la boucle d'hystérésis au niveau de la décharge partielle. Toujours visuellement, le comportement issu des liaisons faibles (branche 2) évoque plutôt de la viscoélasticité. Si l'on prolongeait la décharge partielle, on pourrait penser que jusqu'à un niveau de déformation de 0,4, la déformation du réseau composé des liaisons faibles est réversible. Précisons que l'utilisation des termes viscoplasticité et viscoélasticité est basée uniquement sur l'observation de l'allure des courbes. Aucun critère de plasticité n'a été introduit dans le modèle. Des courbes calculées après identification des paramètres sur des PA66 vieillis sont présentées en ANNEXE 5.

Il est bien connu que la microstructure des polymères thermoplastiques semi cristallins peut évoluer au cours d'un essai mécanique. Il est donc normal que le réseau équivalent puisse également évoluer au cours des essais. Dans le cas du PA66 modélisé par le modèle VENU, l'évolution de la microstructure est associée à une augmentation de la mobilité des enchevêtrements (Figure 118 b), ainsi qu'à une diminution de la densité volumique des liaisons faibles (Figure 118 c) et de l'extensibilité des chaînes de la branche 2. (Figure 118 d). Entre le début et la fin de l'essai présenté ici, ces grandeurs ont évolué d'environ un facteur 15. Lors des décharges, le réseau de la branche 1 n'évolue quasiment pas. Au contraire, dans la branche 2, la densité de liaisons faibles diminue au cours de la décharge finale, de même que l'extensibilité des chaînes. Ce n'est pas le cas lors de la décharge partielle. Cela signifie qu'à partir d'un certain niveau de déformation, la densité de liaisons faibles diminue même au cours d'une phase de décharge.

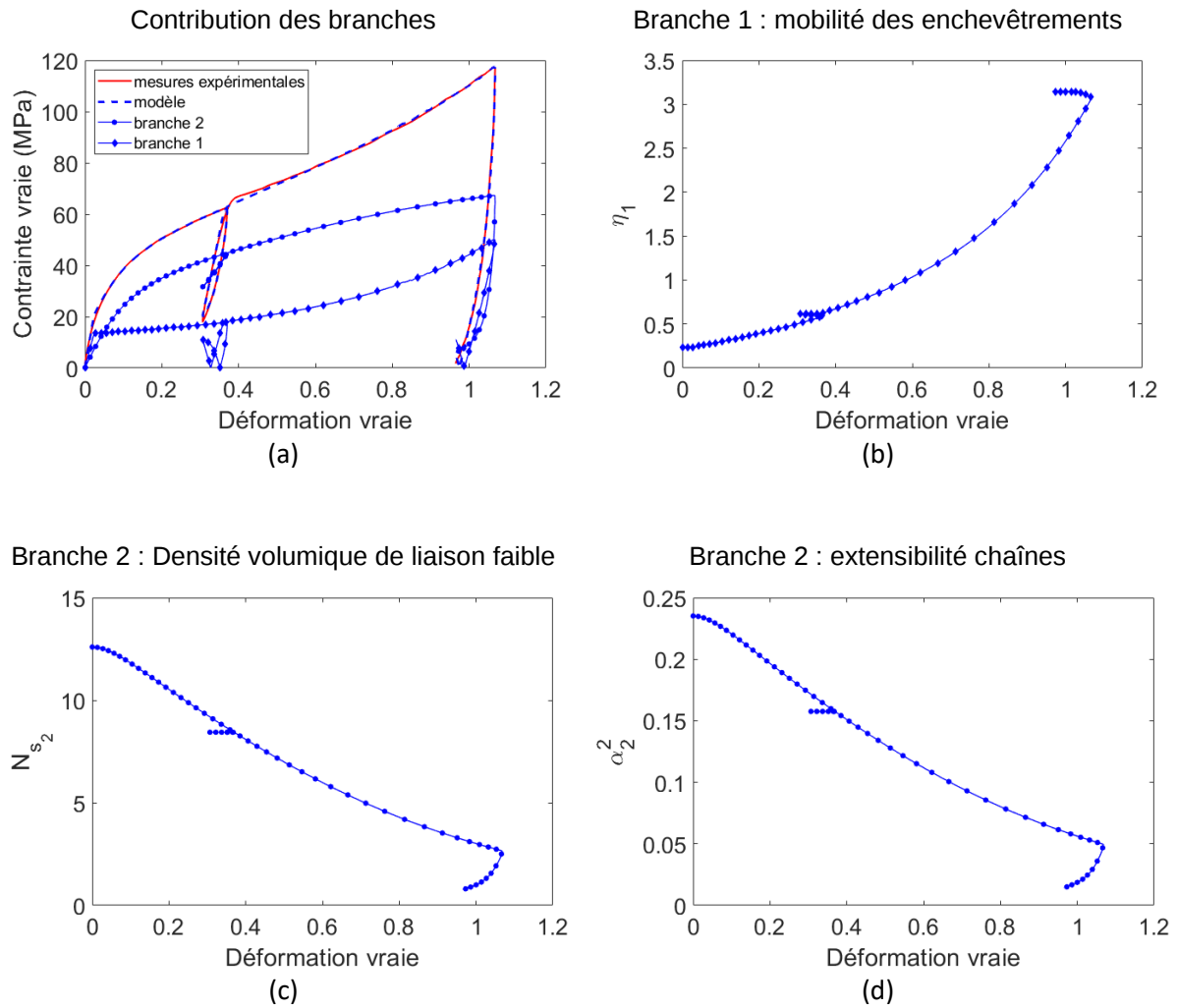


Figure 118 : Evolution du réseau équivalent au cours d'un essai de traction uniaxiale sur un PA66 sec non vieilli prélevé au cœur d'une plaque injectée. Vitesse de déformation consigne : $5 \times 10^{-4} s^{-1}$. Température : $80^\circ C$. (a) Courbes contrainte-déformation et contribution de chaque branche (branche 1 : nœuds de réticulation et enchevêtrements, branche 2 : liaisons faibles). (b) Mobilité des enchevêtrements. (c) Densité volumique de liaisons faibles. (d) Extensibilité chaînes du réseau de la branche 2.

4.2. Relations masse molaire-réseau équivalent

Sur chaque essai modélisé, les contraintes de von Mises issues des deux branches ont été mesurées pour trois niveaux de déformation : 0,03, 0,1 et 0,2. La part de la branche 1 dans la contrainte totale a été calculée pour ces trois niveaux de déformation selon l'équation 46 :

$$Part\ de\ la\ branche\ 1 = P_1 = \frac{\sigma_{VM1}}{\sigma_{VM}} \times 100 \quad (46)$$

σ_{VM1} et σ_{VM} sont respectivement la contrainte de von Mises issue de la branche 1 et la contrainte de von Mises totale. Pour les trois niveaux de déformation considérés, l'objectif était de déterminer s'il existait un lien entre la part de la branche 1 et la microstructure du polymère. Une tendance a effectivement été observée entre la part de la branche 1 et la masse molaire moyenne du PA66, mesurée après vieillissement thermo-hydro-glycolé. Elle est illustrée Figure 119. En particulier, lorsque la masse molaire du PA66 augmente, la part de la branche 1 augmente dans le calcul de la

contrainte. En d'autres termes, cela signifie qu'une part plus importante des efforts est reprise par les interactions de type nœuds de réticulation et enchevêtrements.

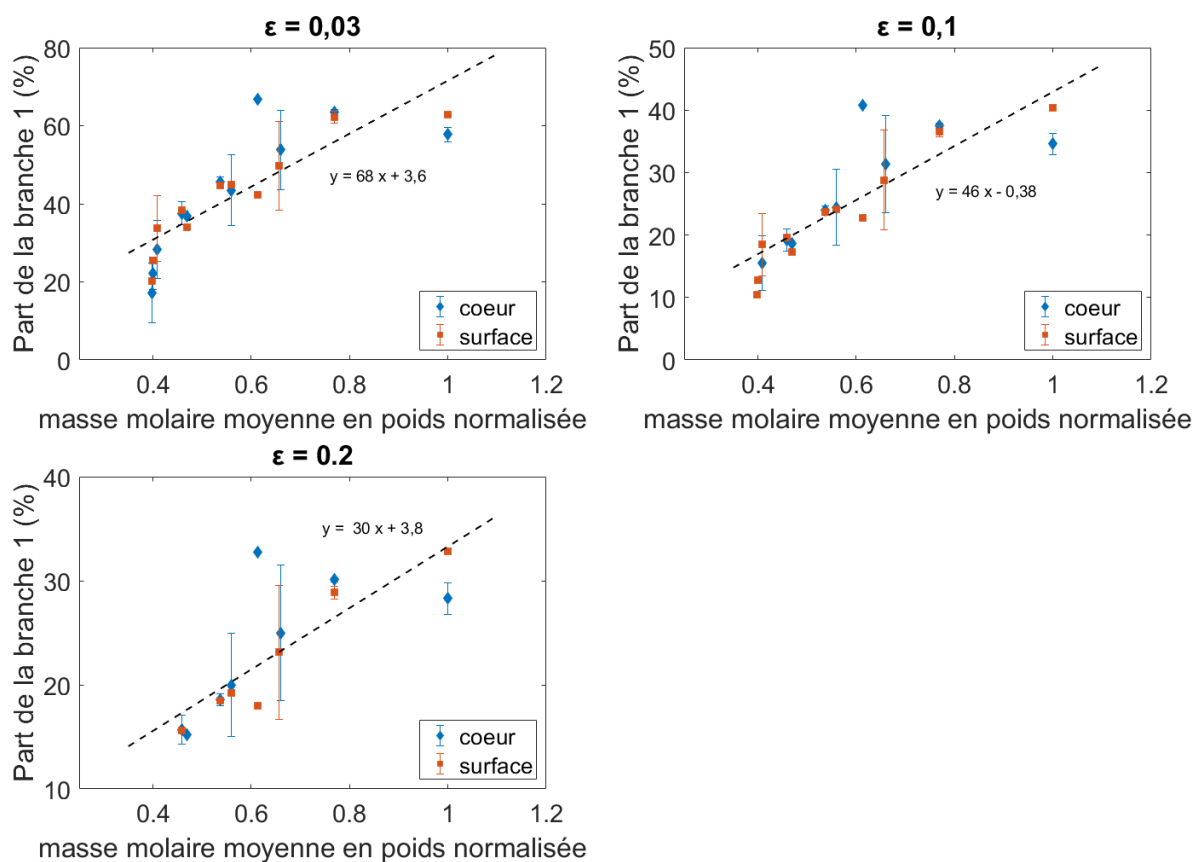


Figure 119 : Part de la branche 1 dans le calcul de la contrainte en fonction de la masse molaire moyenne normalisée du PA66. Mesures pour trois niveaux de déformation : 0,03, 0,1 et 0,2.

Ce résultat de modélisation pourrait être cohérent avec une interprétation physique des relations microstructure-propriétés réelles. On peut supposer que la rupture statistique des chaînes de polymère (liée à la réaction d'hydrolyse) n'affecte pas la densité volumique des interactions entre chaînes. Néanmoins, si un segment de chaînes situé entre deux enchevêtrements est rompu, l'effort ne leur sera pas transmis lorsque la chaîne sera sollicitée (Figure 120). La contrainte sera alors préférentiellement portée par d'autres types d'interactions.

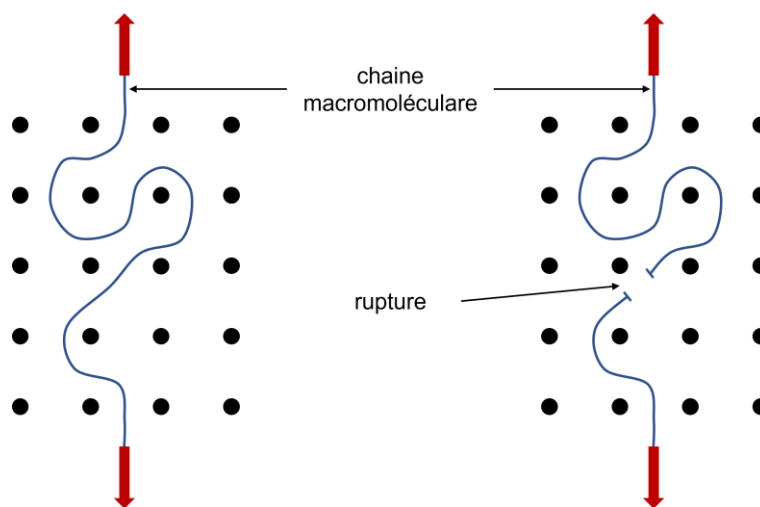


Figure 120 : Schéma de l'effet de la rupture des chaînes sur le réseau d'enchevêtrements.

4.3. Relations cristal-réseau équivalent

Au chapitre précédent, il a été mis en évidence que la rigidité du PA66 était liée aux propriétés de la phase cristalline. En particulier une augmentation de l'indice de cristallinité, de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la taille apparente des cristallites est associée à une augmentation de la rigidité.

La Figure 121 représente l'évolution de l'extensibilité initiale des chaînes du réseau de la branche 2, en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la taille apparente des cristallites des polymères modélisés. Une tendance peut être observée entre ces paramètres microstructuraux et l'extensibilité initiale des chaînes. D'après l'étude de sensibilité (Figure 117), α_2^2 a une nette influence sur la rigidité du matériau modélisé. Il semble donc que l'évolution de la rigidité liée aux propriétés du cristal ait été modélisée en ajustant l'extensibilité des chaînes dans la branche 2.

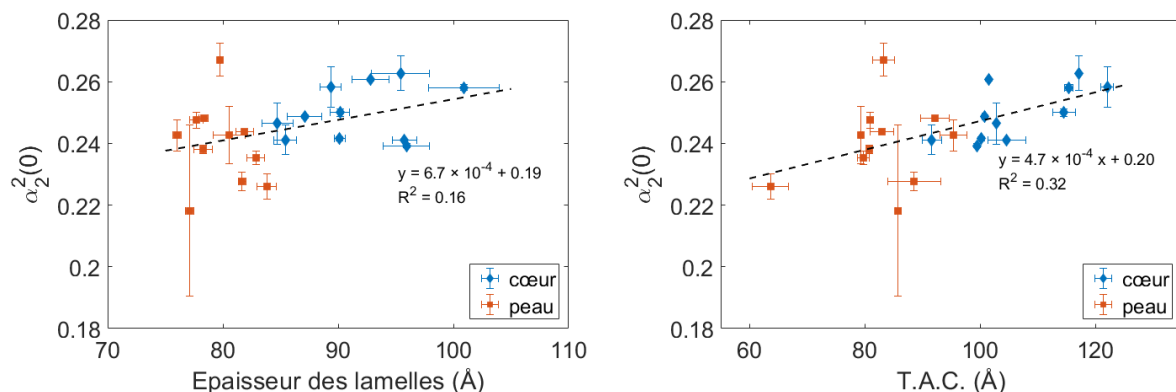


Figure 121 : Relations entre l'extensibilité initiale des chaînes du réseau de la branche 2 et la microstructure des PA66 modélisés : épaisseur des lamelles cristallines et taille apparente des cristallites.

5. Synthèse de la modélisation

En plus du travail expérimental présenté dans les chapitres précédents, un travail de modélisation a été réalisé. Le comportement mécanique des PA66 vieillis et secs non vieillis a été reproduit à l'aide d'un modèle. C'est un modèle inspiré de la physique. La microstructure réelle du polymère est assimilée à deux réseaux équivalents parallèles. Schématiquement, le modèle peut donc être représenté par deux branches parallèles. Les réseaux équivalents sont composés de chaînes macromoléculaires pouvant interagir entre elles grâce à trois types de liaisons : des nœuds de réticulation, des enchevêtrements et des liaisons faibles. Les réseaux équivalents sont caractérisés par la densité volumique des liaisons, leur mobilité et l'extensibilité des chaînes. Tout comme la microstructure réelle, les propriétés des réseaux équivalents sont amenées à évoluer au cours d'un essai mécanique. Enfin, les contraintes sont calculées à partir de la variation d'énergie libre de ce réseau équivalent. Celle-ci est calculée à partir de l'expression proposée par Edward et Vilgis [74].

Ce modèle a déjà été décrit dans la littérature [71–73]. Néanmoins, des améliorations y ont été apportées à partir de la version utilisée par Gehring et al. [73]. Ces améliorations ont permis aux réseaux équivalents d'évoluer différemment dans les phases de charge et de décharge. Le modèle ainsi obtenu permet maintenant de reproduire plus fidèlement des essais mécaniques aux chargements complexes, à l'aide de seulement 15 paramètres.

A partir des essais mécaniques présentés au chapitre 4, un travail comparatif a été mis en place entre la microstructure réelle du polymère et les réseaux équivalents. Quelques tendances ont été dégagées. En particulier, une relation a été mise en évidence entre masse molaire moyenne du polymère et contribution des enchevêtrements / liaisons faibles dans la modélisation du comportement

mécanique. Enfin, il semble que l'évolution de rigidité liée aux propriétés du cristal soit essentiellement reprise dans le modèle par une évolution de l'extensibilité des chaînes.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif général de cette étude était de mieux comprendre l'évolution d'un polyamide 6,6 moulé par injection, à la suite d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé. Pour cela, plusieurs conditions de vieillissement ont été étudiées. Des phénomènes microstructuraux ont été identifiés et quantifiés, ainsi que leurs conséquences sur le comportement mécanique du polymère. Pour mener à bien ce travail de recherche, une large gamme de techniques expérimentales a été mise en œuvre. Les échantillons de polyamide 6,6 ont été prélevés à partir de plaques moulées par injection. L'influence de la zone de prélèvement sur la microstructure et le comportement mécanique a également été étudiée. En particulier, une zone de cœur et une zone de peau ont été définies.

Evolutions microstructurales

Au niveau microstructural, une diminution de la masse molaire moyenne du polyamide 6,6 a été mesurée à la suite des vieillissements thermo-hydro-glycolés. Elle est la conséquence d'une réaction d'hydrolyse. Toutefois, l'essentiel des caractérisations concernait la phase cristalline du polyamide 6,6. Les grandeurs suivantes ont été mesurées : diamètre des sphérolites, indice de cristallinité, taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines, taille apparente des cristallites et indice de perfection cristalline.

Un gradient de microstructure cœur-peau a été mesuré. Le cœur des plaques est composé de plus grands sphérolites. L'indice de cristallinité, la taille apparente des cristallites et l'épaisseur des lamelles cristallines sont également plus élevés dans la zone de cœur que dans la zone de peau. Ce gradient cœur-peau est la conséquence du procédé de moulage par injection.

Après les vieillissements thermo-hydro-glycolés, une augmentation de l'indice de cristallinité est mesurée au cœur des plaques injectées. Elle s'accompagne d'un épaissement des lamelles cristallines. Dans la zone de peau, on mesure au contraire une diminution de l'épaisseur des lamelles. Dans les zones de cœur et de peau, une réorganisation du cristal est mesurée après vieillissement. Elle

Conclusion générale et perspectives

se traduit par une augmentation de la taille apparente des cristallites et de l'indice de perfection cristalline. L'augmentation de ces deux grandeurs correspond à une réduction de la densité de défauts dans le cristal, et une augmentation de sa compacité.

Relations microstructure-propriétés

Le comportement mécanique des PA66 vieillies et non vieillies a été évalué à l'aide d'essais de traction uniaxiale. La saturation des phases amorphes du polyamide 6,6 se traduit par une diminution d'environ 90°C de la température de relaxation α . Une approche basée sur le principe d'équivalence temps-température a permis de s'affranchir de ce phénomène et de comparer les PA66 vieillies et non vieillies dans un état caoutchoutique. Pour le polyamide 6,6 non vieilli, les comportements associés aux états viscoélastique et vitreux ont également été caractérisés.

La diminution de la masse molaire moyenne du PA66 se traduit par une fragilisation du polymère, révélée par une diminution de la déformation à la rupture. Que ce soit pour les PA66 vieillies ou non vieillies, le cœur des plaques est caractérisé par un matériau plus rigide que la zone de peau. Ce gradient de rigidité est une conséquence du gradient de microstructure généré par le procédé de moulage par injection. Plus précisément, la taille apparente des cristallites et l'épaisseur des lamelles cristallines ont une influence de premier ordre sur la rigidité du polyamide 6,6. Leur évolution au cours des vieillissements thermo-hydro-glycolés est identifiée comme la cause principale de l'évolution de la rigidité du matériau.

Modélisation

Le comportement mécanique du polyamide 6,6 a été intégré au sein d'un modèle basé sur la physique. Des améliorations à partir d'un modèle existant ont permis de modéliser le comportement mécanique mesuré avec des chargements complexes : niveau de déformation élevé, introduction d'une décharge totale et d'une décharge partielle.

Dans ce modèle, la microstructure est assimilée à un réseau équivalent composé de chaînes pouvant interagir au travers de nœuds de réticulation, d'enchevêtrements et de liaisons faibles. Quelques relations ont été mises en évidence entre la microstructure réelle et le réseau équivalent, en particulier entre la masse molaire moyenne du polymère, et la contribution des liaisons faibles et des enchevêtrements du réseau équivalent. Enfin, l'évolution de rigidité liée aux propriétés du cristal est essentiellement reproduite dans le modèle par une évolution de l'extensibilité des chaînes entre les liaisons faibles.

Perspectives

Les phénomènes décrits dans cette étude résultent de l'action conjointe de l'eau, de l'éthylène glycol et de la température. Il est difficile de déterminer les effets spécifiques liés à la présence d'éthylène glycol. Certains résultats ont permis de suggérer qu'il limiterait les interactions de type liaison hydrogène entre les chaînes macromoléculaires. Des vieillissements dans l'eau seule et dans l'éthylène glycol seul pourraient être envisagés afin de connaître plus précisément l'action spécifique de l'éthylène glycol.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a mis en évidence des relations claires entre le comportement mécanique du polyamide 6,6 et sa microstructure à l'état non déformé. Des mesures microstructurales post-mortem réalisées à différents niveaux de déformation pourraient confirmer et préciser les analyses proposées dans ce document. Des mesures par DSC ou diffraction des rayons X pourraient être envisagées.

L'étude pourrait également être enrichie par des mesures en micro-tomographie. Celles-ci permettraient de déterminer si le vieillissement thermo-hydro-glycolé a endommagé le matériau. L'étude des cinétiques d'endommagement, en lien avec la microstructure du polymère, pourrait compléter la compréhension des relations microstructure-propriétés mécaniques.

Enfin, le modèle pourrait être amélioré afin de prendre en compte l'équivalence temps-température. Les améliorations décrites dans cette étude pourraient également être intégrées dans un code de calcul de type éléments finis.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Mesure de déformation par stéréo-corrélation d'images : étude de sensibilité aux paramètres.....	140
ANNEXE 2 : Validation de la mesure de l'isotropie transverse	142
ANNEXE 3 : Etat viscoélastique des PA66 vieillis.....	145
ANNEXE 4 : Evolution des courbes maîtresses à la suite de vieillissements thermo-hydro-glycolés de 168h.....	147
ANNEXE 5 : Exemples de modélisation du comportement mécanique de PA66 pour chaque condition de vieillissement.....	149

ANNEXE 1 : Mesure de déformation par stéréo-corrélation d'images : étude de sensibilité aux paramètres

Le principe général de la mesure de déformation par stéréo-corrélation d'image a été décrit au Chapitre 2. Trois paramètres doivent être fixés pour calculer les déformations à partir de l'évolution du mouchetis : « step », « filter size » et « subset ». Suivant leur valeur, le champ de déformation est plus ou moins lissé. Le réglage de ces paramètres a donc une influence sur la valeur de la déformation mesurée au niveau d'un point d'analyse. Ainsi, une étude de sensibilité à ces paramètres a été mise en place.

Elle a été réalisée à partir d'un essai de traction sur un PA66 sec non vieilli. L'éprouvette a été prélevée dans toute l'épaisseur d'une plaque. A partir de cet essai, plusieurs analyses VIC ont été lancées en variant les paramètres « step » et « filter size ». Par défaut, le « subset » a été fixé à 29 pixels. L'étude de sensibilité n'a donc pas porté sur ce paramètre. En effet, d'un essai mécanique à l'autre, sa valeur a été ajustée afin de s'adapter au mieux au mouchetis.

Pour chaque analyse, une valeur de déformation longitudinale a été retenue. Cette valeur a toujours été issue du même doublet d'images, acquis peu avant la rupture, et laissant entrevoir une localisation du champ de déformation. La déformation longitudinale a été mesurée à l'aide d'un point d'analyse positionné à peu près au niveau du maximum de déformation. D'une analyse à l'autre, la position du point d'analyse n'a pas été modifiée.

L'évolution de la déformation en fonction du produit « step × filter size » est représentée Figure 122. Lorsque ce produit est faible, la déformation tend vers une valeur limite. Elle correspond à un produit « step × filter » size égal à 5 pixels. C'est la valeur minimale autorisée par le logiciel VIC 3D, et donnant lieu à la mesure la plus précise : écart (« step ») limité à 1 pixel entre les centres des « subsets », et 5 points d'interpolation (« filter size ») utilisés pour calculer les déformations. L'inconvénient de tels paramètres est le suivant : ils sont très onéreux en temps de calcul. La valeur limite de la déformation n'a pas été mesurée expérimentalement. Elle a été calculée par une régression appliquée aux mesures expérimentales à l'aide d'un polynôme de degré 2.

Pour l'ensemble des essais mécaniques, il a été choisi de fixer le produit « step × filter size » égal à 49 pixels lors du dépouillement des essais. Cette valeur de 49 pixels est obtenue en utilisant les paramètres suivants :

- « step » = 7 pixels.
- « filter size » = 7 pixels.

Graphiquement, avec un produit « step × filter size » égal à 49 pixels, la déformation mesurée est proche de la valeur limite (Figure 122). D'un point de vue plus quantitatif, l'écart entre ces deux déformations est de seulement 0,35%, ce qui est une erreur largement acceptable. En outre, les paramètres retenus permettent de réduire considérablement le temps nécessaire au calcul des champs de déformation vraie locale. Dans le cas de l'essai réalisé pour cette étude de sensibilité, le temps de calcul est d'environ 3 min avec un produit « step × filter » size égal à 49 pixels, contre environ 90 min avec un produit « step × filter » size égal à 5 pixels.

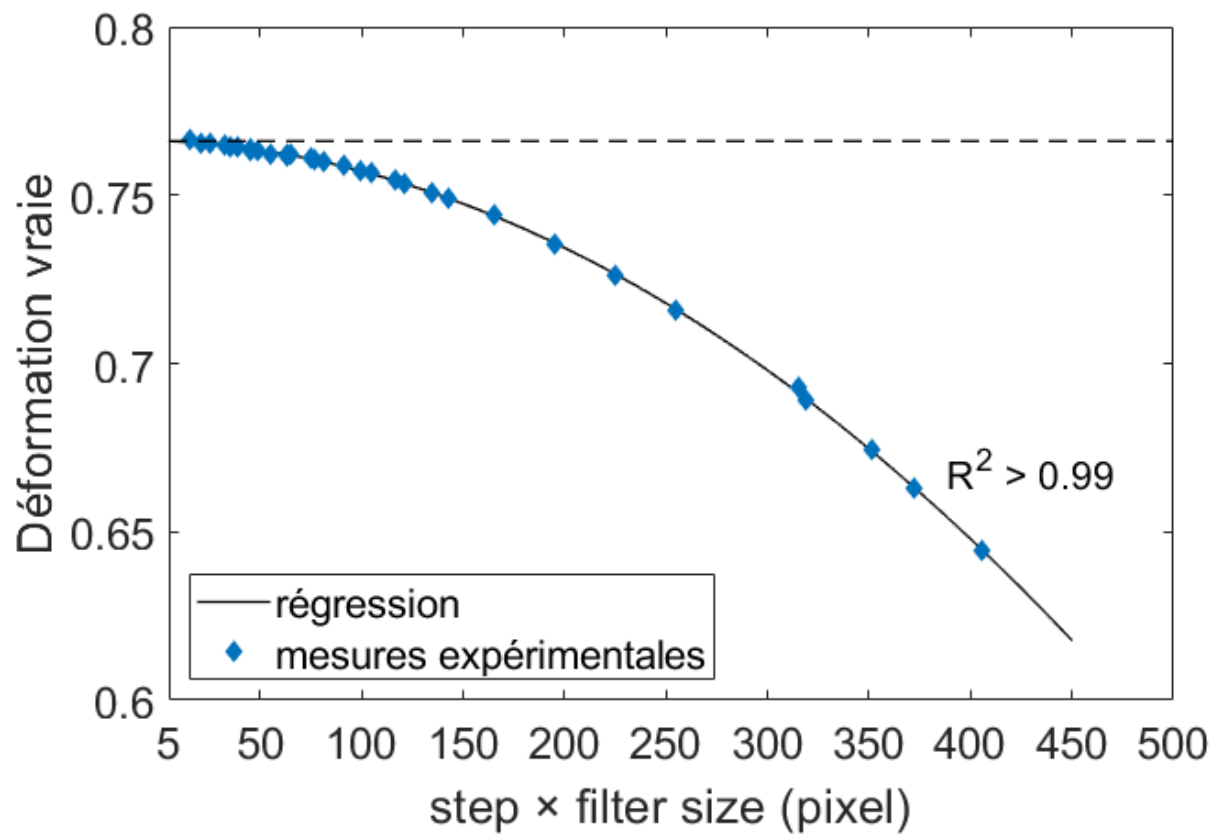


Figure 122 : Mesure de déformation vraie. Etude de sensibilité aux paramètres DIC.

ANNEXE 2 : Validation de la mesure de l'isotropie transverse

Comme précisé au Chapitre 4, un montage expérimental a été mis en place afin de valider l'hypothèse d'isotropie transverse. Le montage était équipé de deux systèmes de stéréo-corrélation d'images :

- Système 1 : mesure de la déformation dans la longueur et dans la largeur des éprouvettes.
- Système 2 : mesure de la déformation dans la longueur et dans l'épaisseur des éprouvettes.

Pour cette étude spécifique, les éprouvettes ont été prélevées uniquement dans la zone de peau. Elles mesuraient donc seulement 1 mm d'épaisseur. Compte tenu de la finesse des éprouvettes, mesurer un champ de déformation dans leur épaisseur n'était pas une tâche évidente. En effet, pour que la mesure du champ de déformation soit satisfaisante, plusieurs conditions doivent être réunies :

- L'épaisseur des éprouvettes doit contenir un nombre suffisant de points du mouchetis.
- L'épaisseur des éprouvettes doit être couverte par un nombre suffisant de pixels.

Une photographie du côté d'une éprouvette de traction est présentée Figure 123. Elle a été enregistrée par l'une des caméras du système 2. L'épaisseur des éprouvettes était finalement couverte par une cinquantaine de pixels. Le montage n'a pas permis d'observer la totalité de la zone utile des éprouvettes avec le système 2. Les points d'analyse mesurant la déformation sur la face et sur le côté des éprouvettes n'ont donc pas pu être positionnés systématiquement à la même hauteur.

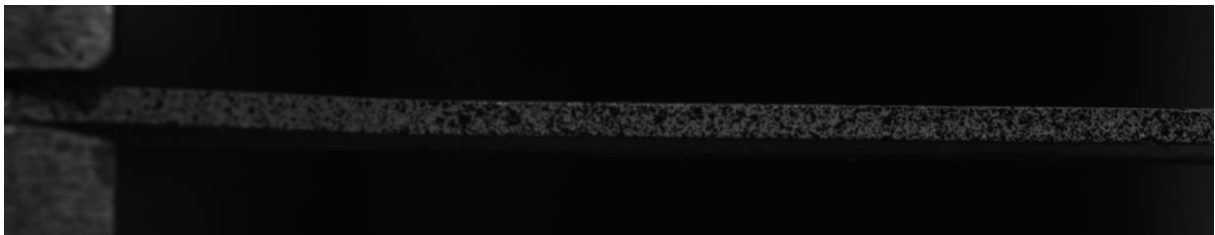
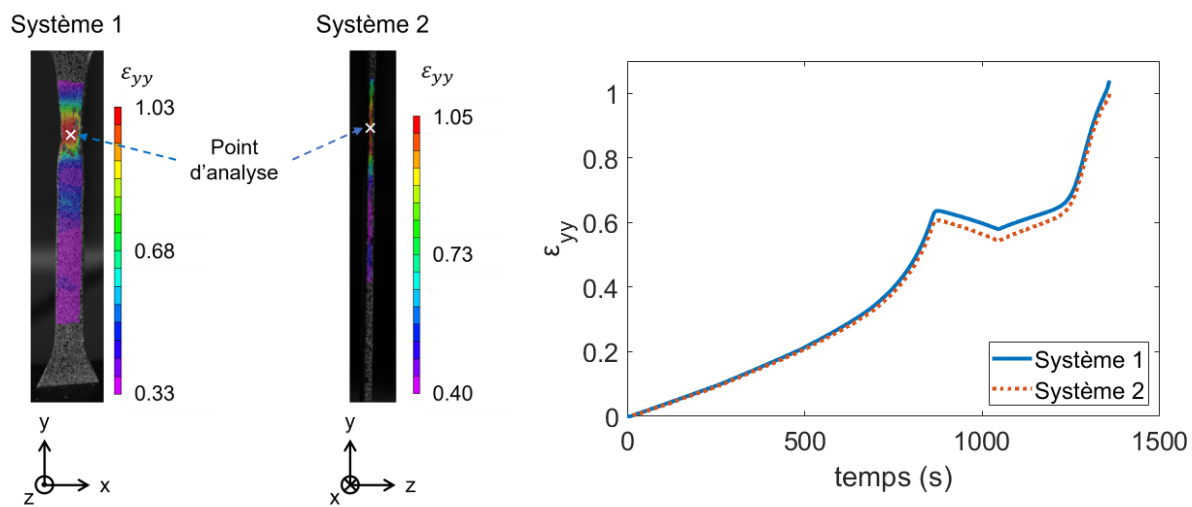
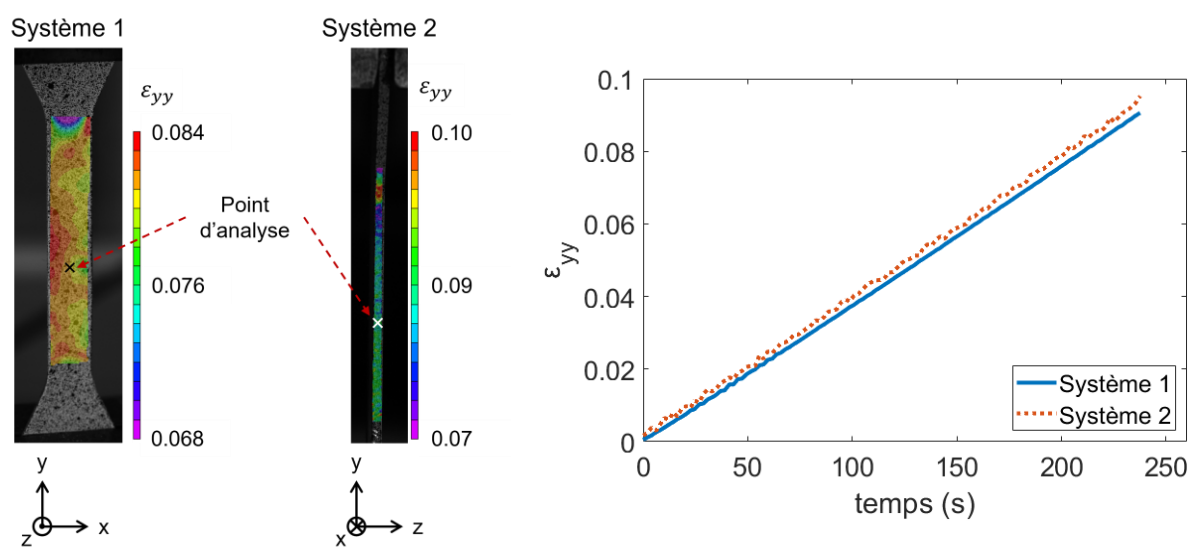
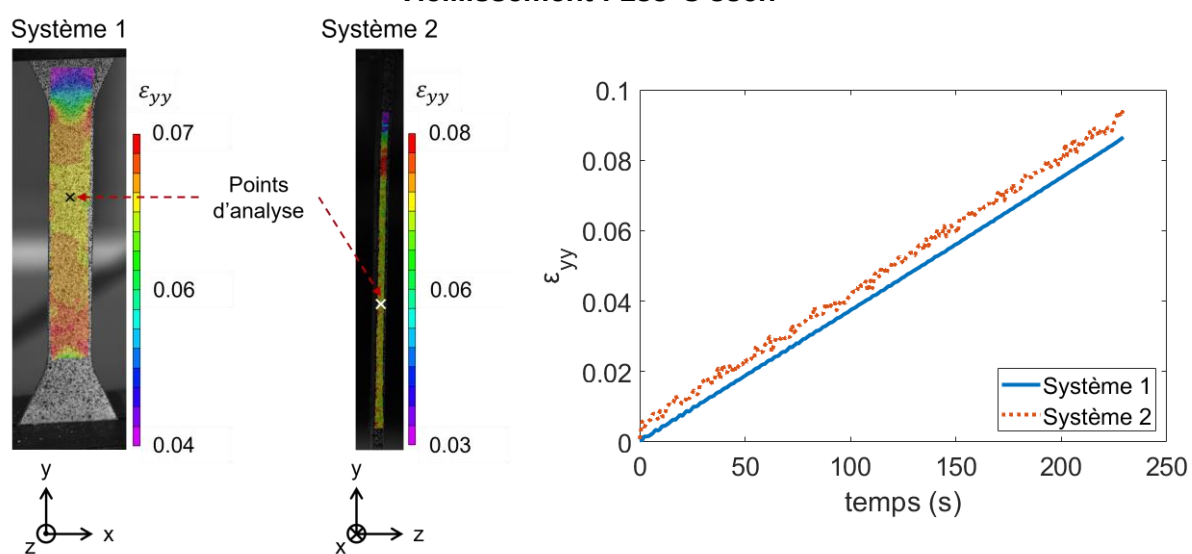


Figure 123 : Photo de l'épaisseur d'une éprouvette placée dans les mors de traction, acquise par l'une des caméras du système 2.

Une fois les champs de déformation mesurés avec le système 1, lorsqu'une localisation était observée, un point d'analyse était positionné au niveau du maximum de déformation. Pour les champs mesurés avec le système 2, le point d'analyse était positionné à la même hauteur que celui du système 1, lorsque cela était possible.

Afin de s'assurer de la validité de la mesure dans l'épaisseur des éprouvettes, les déformations longitudinales mesurées avec le système 2 ont été comparées à celles mesurées avec le système 1. Les mesures sont présentées Figure 124. On y voit également la position des points d'analyse par rapport aux champs de déformation. Les champs présentés ici ont été mesurés un peu avant la rupture, c'est-à-dire pour le niveau de déformation le plus élevé accessible à la mesure.

Vieillissement : 120°C 168h**Vieillissement : 130°C 504h****Vieillissement : 135°C 336h**

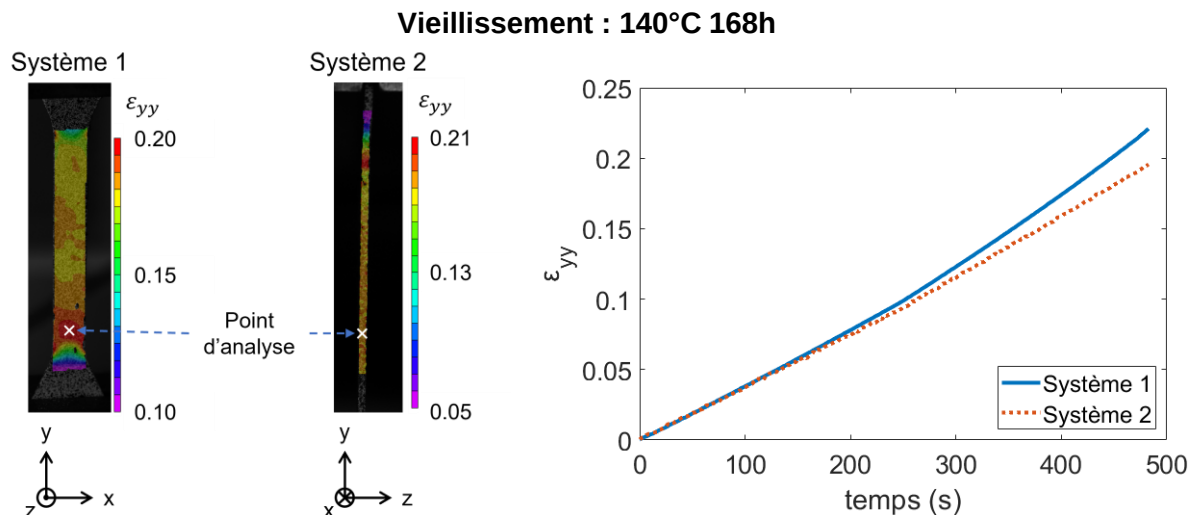


Figure 124: Essais mécaniques avec deux systèmes de caméras. Mesures des champs de déformation. Comparaison des déformations longitudinales mesurées avec les deux systèmes.

Pour les vieillissements de 504h à 130°C et 336h à 135°C, les points d'analyses du système 1 n'ont pas été positionnés exactement au niveau du maximum de déformation. Cependant pour ces deux vieillissements, les champs de déformation sont relativement homogènes, et la valeur mesurée est tout de même proche du maximum. Pour ces deux conditions de vieillissement, les déformations longitudinales mesurées par les deux systèmes sont quasiment identiques

Pour les vieillissements de 168h à 120°C et 140°C, une localisation des déformations est clairement observée par les systèmes 1 et 2. En fin d'essai, on peut observer un écart entre les déformations longitudinales mesurées par les deux systèmes. Cet écart demeure cependant relativement faible. A son maximum, il demeure inférieur à 5% de la mesure pour le vieillissement à 120°C, et inférieur à 10% pour le vieillissement à 140°C. Ces mesures permettent les affirmations suivantes :

- Malgré la complexité de la tâche, la mesure des déformations sur le côté d'une éprouvette fine d'1mm est satisfaisante. En effet, elle correspond, avec un écart faible, à une mesure réalisée sur la face de l'éprouvette.
- Même si les points d'analyses issus des deux systèmes ne sont pas exactement à la même hauteur, les mesures qu'ils fournissent sont comparables.

Le montage est donc pertinent pour évaluer l'hypothèse d'isotropie transverse : la déformation dans l'épaisseur (axe z) peut être utilisée pour déterminer la section des éprouvettes et calculer la contrainte vraie sans hypothèse de calcul.

ANNEXE 3 : Etat viscoélastique des PA66 vieillis

Quelques essais de traction uniaxiale ont été mis en place afin de caractériser le comportement associé à l'état viscoélastique des PA66 vieillis. L'un d'entre eux est présenté dans cette annexe. Il a été réalisé sur un PA66 vieilli 168h à 130°C. L'éprouvette a été prélevée dans la zone de cœur. Les conditions de sollicitations étaient les suivantes :

- Température de l'enceinte thermique : -45°C .
- Vitesse de déformation consigne : $5,0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$.

Pour ce matériau, ces conditions de chargement sont équivalentes à une vitesse de déformation de $2,2 \times 10^2\text{s}^{-1}$, à $T_{ref} = -20^{\circ}\text{C}$.

La courbe maîtresse associée à cette condition de vieillissement et à la zone de cœur est présentée Figure 125. La vitesse de déformation équivalente à $T_{ref} = -20^{\circ}\text{C}$ se situe bien dans la zone de transition viscoélastique.

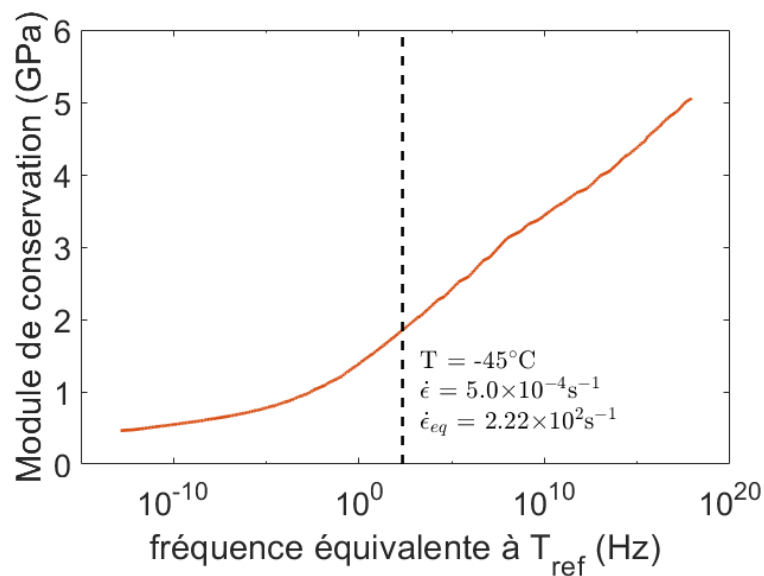


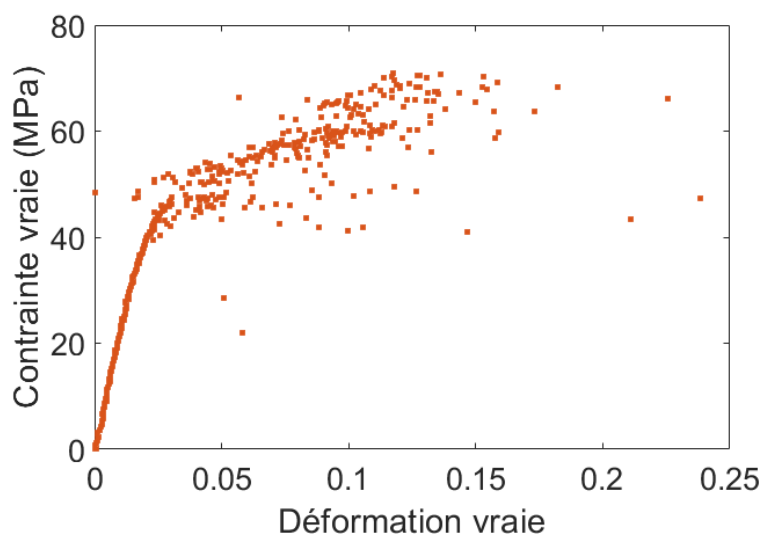
Figure 125 : Courbe maîtresse d'un PA66 vieilli 168h à 130°C. Echantillon prélevé dans une zone de cœur. Température de référence : -20°C .

Comme mentionné au Chapitre 3, la température de -45°C est extrême et peu adaptée pour ce genre d'essai. A cette température, la peinture des mouchetis s'effrite lorsque l'éprouvette est étirée (Figure 126 a), empêchant toute mesure de la déformation locale. La dispersion des mesures sur la courbe contrainte-déformation présentée Figure 126 b est causée par ce phénomène. A partir d'une déformation de 0,02, l'essai est inexploitable. La Figure 126 a est une photographie acquise par l'une des caméras du système de stéréo-corrélation d'image. Elle correspond au dernier point de mesure de la courbe contrainte-déformation.

Un module d'élasticité a été calculé par une régression linéaire entre le début de l'essai et une déformation de 0,01. Il est du même ordre de grandeur que le module de conservation mesuré sur la courbe maîtresse pour la vitesse de déformation équivalente à T_{ref} correspondant aux conditions de chargement de l'essai. Cette similitude confirme à nouveau la validité en grandes déformations du principe d'équivalence temps-température. Le module d'élasticité et le module de conservation sont rapportés dans le Tableau 24.



(a)



(b)

Figure 126 : (a) : Image capturée par une des caméras du système de stéréo-corrélation d'images. Elle correspond au dernier point de mesure de la courbe contrainte-déformation. (b) : Courbe contrainte déformation du PA66 vieilli 168h à 130°C, sollicité dans un état viscoélastique. Température de l'enceinte thermique : -45°C. Vitesse de déformation consigne : $5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Module d'élasticité	Module de conservation
2300 MPa	1900 MPa

Tableau 24 : Module d'élasticité du PA66 vieilli 168h à 130°C, sollicité à -45°C et $5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Module de conservation correspondant à ces conditions de chargement, et mesuré sur la courbe maîtresse.

ANNEXE 4 : Evolution des courbes maîtresses à la suite de vieillissements thermo-hydro-glycolés de 168h

Les conditions de chargement correspondant aux essais de la Figure 101 (Chapitre 4) sont rappelées dans le Tableau 25. Il s'agit d'éprouvettes prélevées au cœur des plaques injectées. Les vitesses de déformation équivalentes ont été calculées en multipliant les vitesses de déformation consignées par les facteurs de glissement. Ceux-ci ont été mesurés lors de la construction des courbes maîtresses correspondant à chaque condition de vieillissement, pour le matériau prélevé au cœur des plaques.

Condition de vieillissement	Vitesse de déformation consigne	Température de sollicitation	Facteur de glissement a_T	Vitesse de déformation équivalente à T_{ref}
Sec non vieilli	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	80°C	$2,85 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-5} s^{-1}$
120°C 168h	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	-5°C	$1,26 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-7} s^{-1}$
130°C 168h	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	-5°C	$2,06 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-6} s^{-1}$
135°C 168h	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	-5°C	$1,53 \times 10^{-3}$	$7,65 \times 10^{-7} s^{-1}$
140°C 168h	$5,0 \times 10^{-4} s^{-1}$	-5°C	$2,06 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-6} s^{-1}$

Tableau 25 : Conditions de chargement d'essais mécaniques réalisés sur un PA66 sec non vieilli, et sur quatre PA66 vieillis durant 168h à différentes températures. Les éprouvettes ont été prélevées au cœur des plaques injectées. Les facteurs de glissement ont été mesurés sur les courbes maîtresses correspondant aux conditions de vieillissement et au cœur des plaques.

Pour rappel, les températures de référence des courbes maîtresses étaient les suivantes :

- $T_{ref} = 70^\circ C$ pour le PA66 sec non vieilli.
- $T_{ref} = -20^\circ C$ pour les PA66 vieillis.

Les courbes maîtresses construites pour un PA66 prélevé au cœur des plaques et vieilli 168h sont représentées Figure 127 et Figure 128. Elles sont comparées à la courbe maîtresse d'un PA66 sec non vieilli, prélevé au cœur d'une plaque injectée. Les modules de conservation sont représentés Figure 127. Il n'y a pas d'évolution notable entre les courbes maîtresses au niveau des plateaux caoutchoutiques et le début des zones de transition viscoélastique. L'antiplastification est clairement visible pour les PA66 vieillis.

Les modules de perte des conditions sec non vieilli, et vieillis à 130°C et 135°C durant 168h sont représentés Figure 128. Après la relaxation α , le module de perte des PA66 vieillis est plus élevé que celui du PA66 sec non vieilli. Il est également légèrement plus élevé avant la relaxation α . Ces observations indiquent un comportement des PA66 vieillis plus dissipatif avant et après la relaxation α .

Suivant les conditions de vieillissement, les vitesses de déformation équivalentes à T_{ref} se situent entre $6,30 \times 10^{-7} s^{-1}$ et $1,43 \times 10^{-5} s^{-1}$. Sur les courbes maîtresses, cette gamme de vitesse correspond au plateau caoutchoutique. Elle est délimitée par les lignes en pointillés verticales sur la Figure 127.

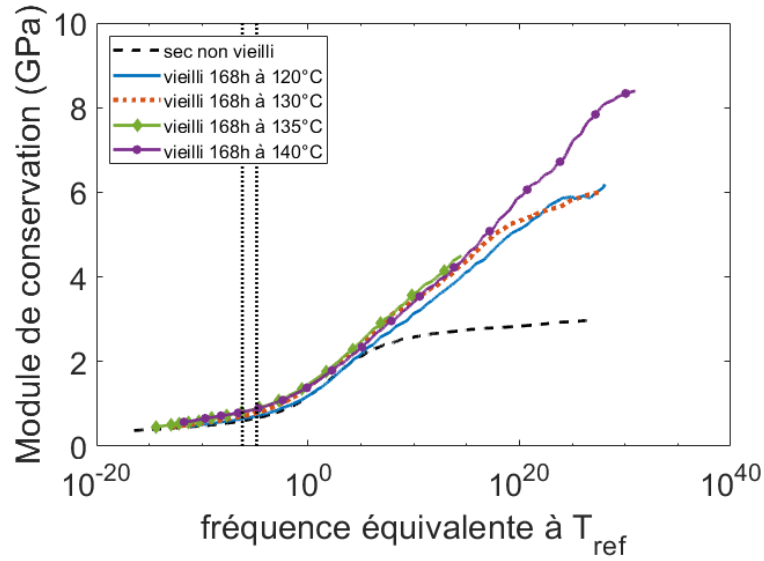


Figure 127 : Module de conservation des courbes maîtresses de PA66 prélevés au cœur des plaques injectées. PA66 sec non vieilli et PA66 vieilli 168h à 120°C, 130°C, 135°C et 140°C. $T_{ref} = 70^{\circ}\text{C}$ pour le PA66 sec non vieilli et $T_{ref} = -20^{\circ}\text{C}$ pour les PA66 vieillis.

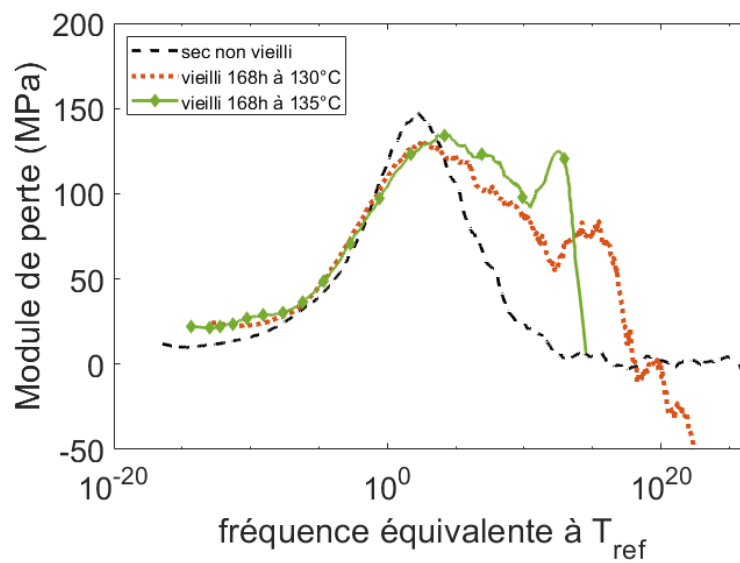


Figure 128 : Module de perte des courbes maîtresses de PA66 prélevés au cœur des plaques injectées. PA66 sec non vieilli et PA66 vieillis 168h à 130°C et 135°C. $T_{ref} = 70^{\circ}\text{C}$ pour le PA66 sec non vieilli et $T_{ref} = -20^{\circ}\text{C}$ pour les PA66 vieillis.

ANNEXE 5 : Exemples de modélisation du comportement mécanique de PA66 pour chaque condition de vieillissement

Des exemples de courbes contrainte-déformation sont présentées Figure 129 pour le PA66 sec non vieilli, et Figure 130 à Figure 136 pour les PA66 vieillis. Les courbes expérimentales sont affichées, ainsi que les courbes calculées avec le modèle VENU. Les contraintes de von Mises calculées dans les deux branches du modèle sont également représentées. Pour chaque essai, un jeu de paramètres a été identifié.

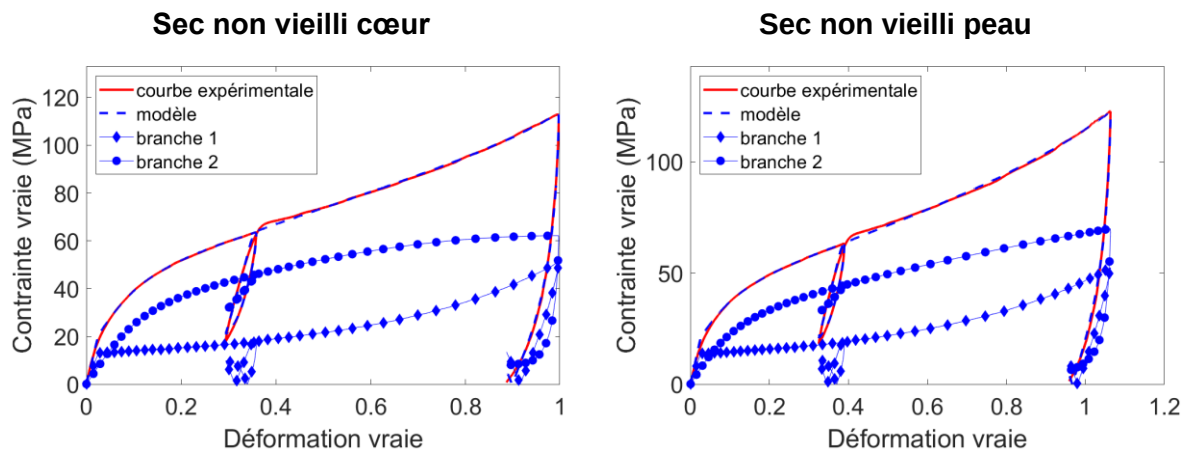


Figure 129 : Essais de traction uniaxiale sur un PA66 sec non vieilli. Prélèvement dans les zones de cœur et de peau.

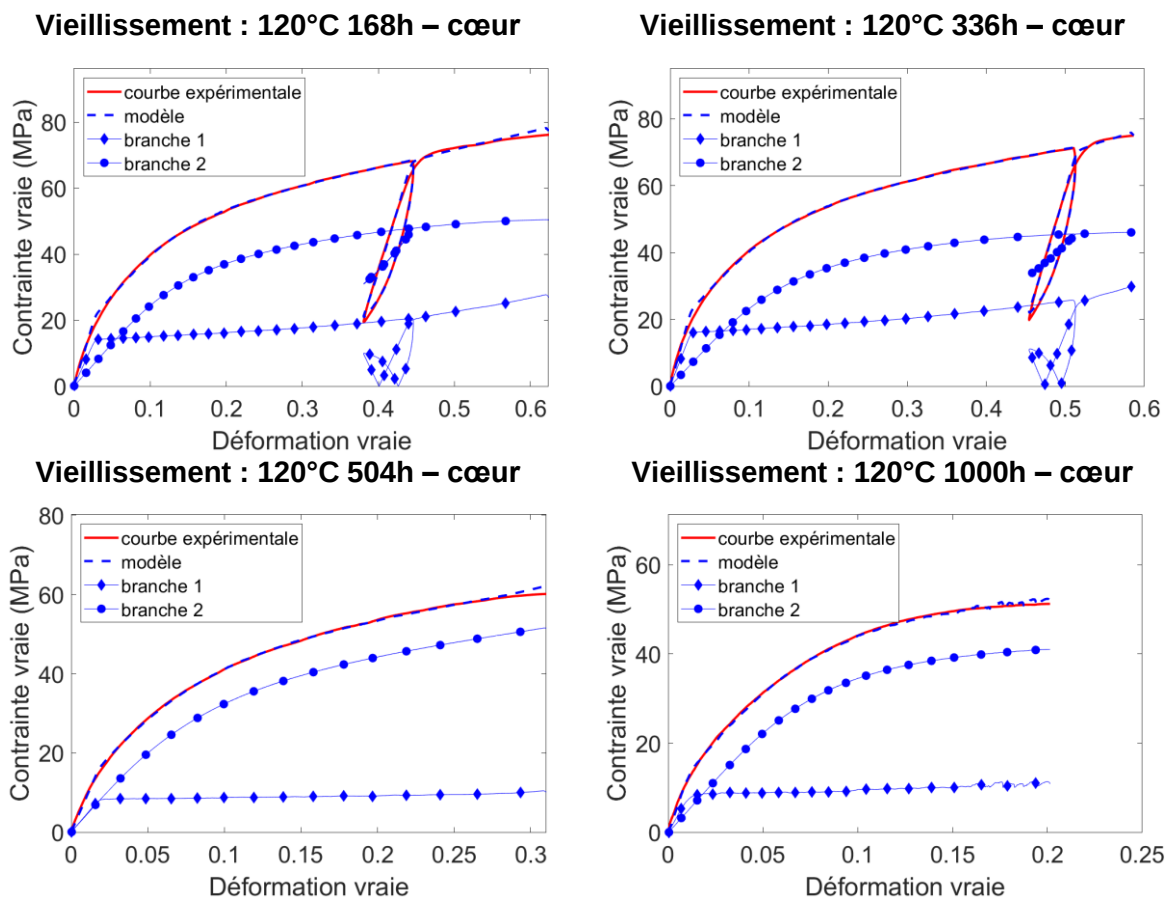


Figure 130 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 120°C. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.

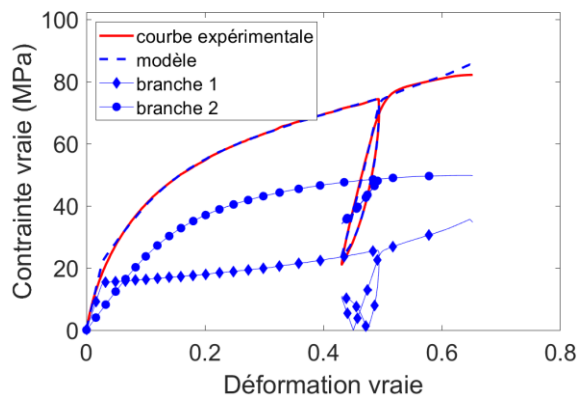
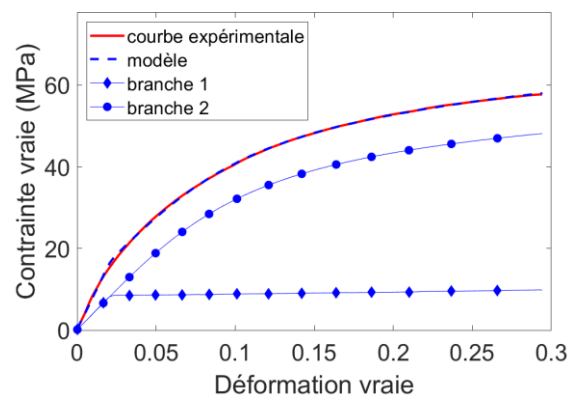
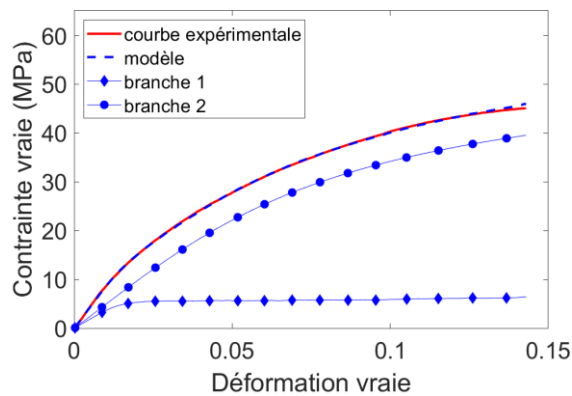
Vieillissement : 130°C 168h – cœur**Vieillissement : 130°C 336h – cœur****Vieillissement : 130°C 504h – cœur**

Figure 131 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 130°C. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.

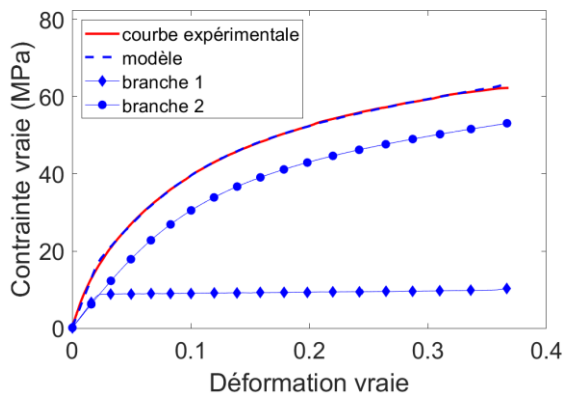
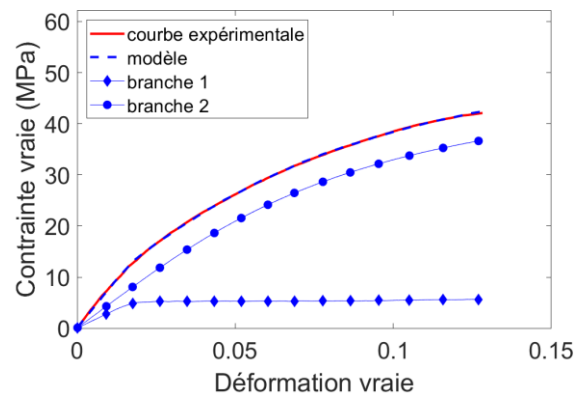
Vieillissement : 135°C 168h – cœur**Vieillissement : 135°C 336h – cœur**

Figure 132 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 140°C. Prélèvement des éprouvettes au cœur des plaques.

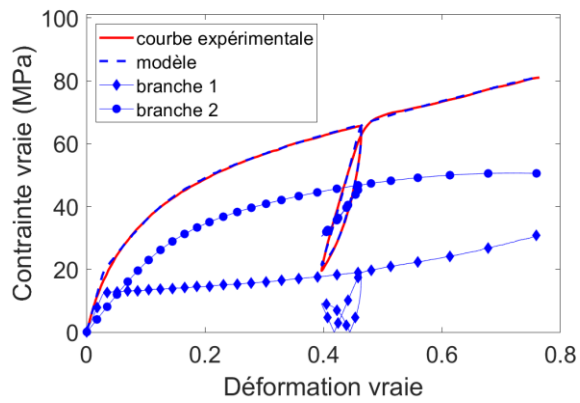
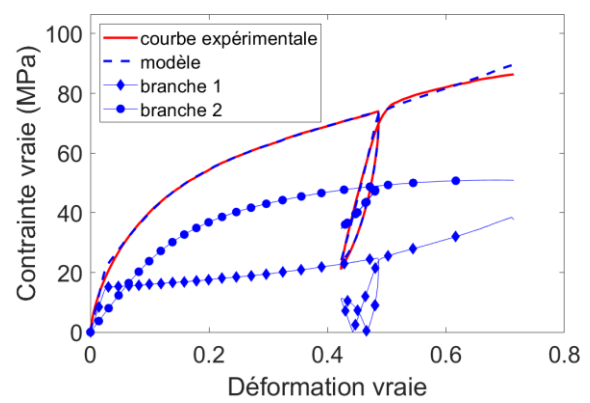
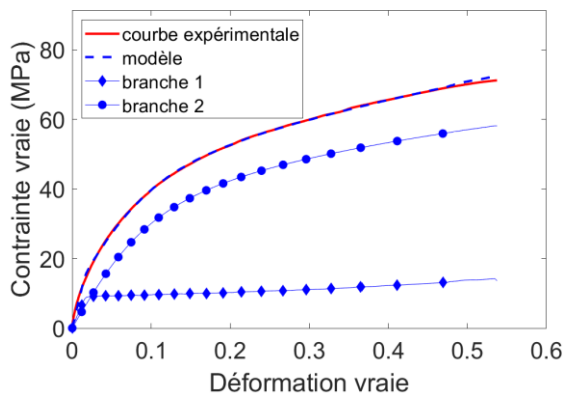
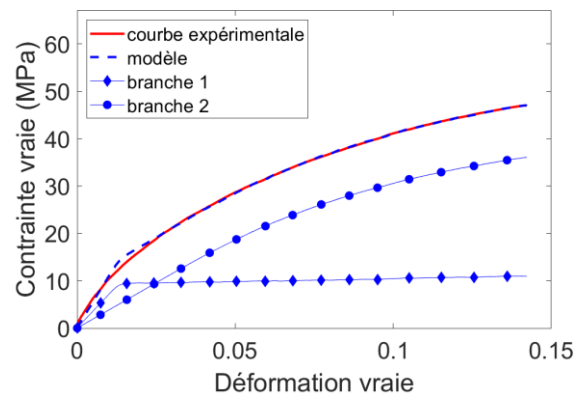
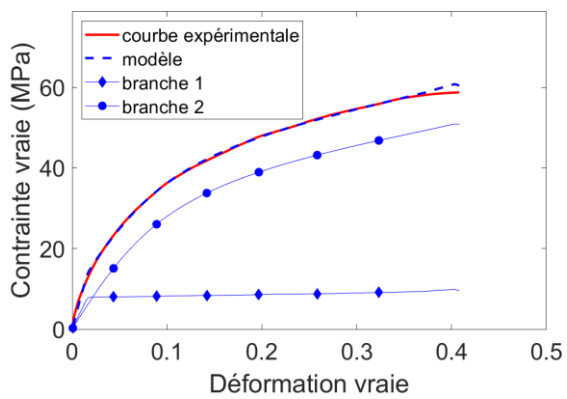
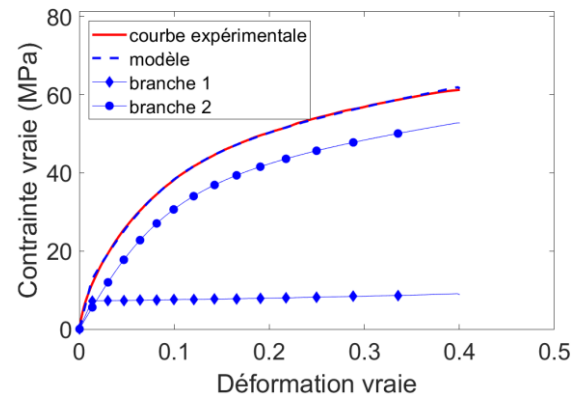
Vieillessement : 120°C 168h – peau**Vieillessement : 120°C 336h – peau****Vieillessement : 120°C 504h – peau****Vieillessement : 120°C 1000h – peau**

Figure 133 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 120°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.

Vieillessement : 130°C 168h – peau**Vieillessement : 130°C 336h – peau**

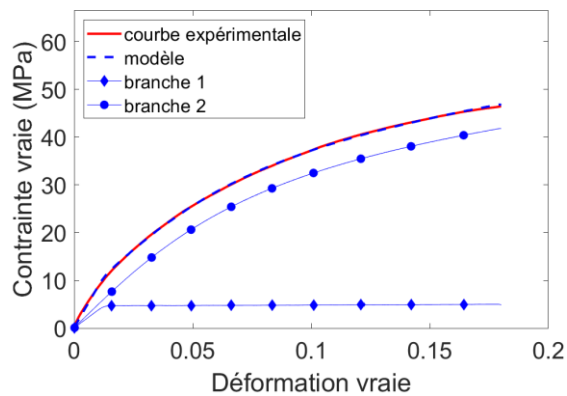
Vieillissement : 130°C 504h – peau

Figure 134 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 130°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.

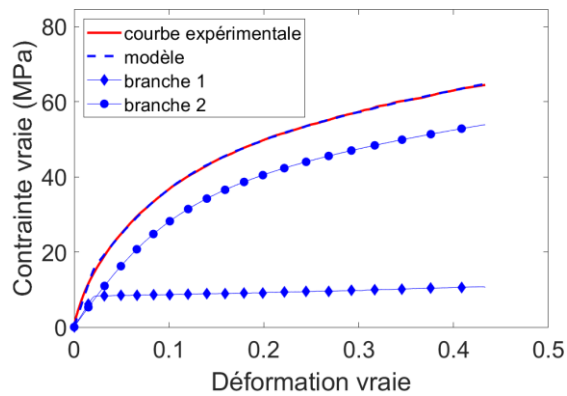
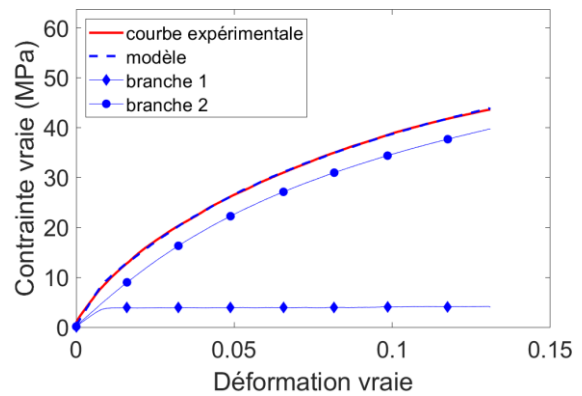
Vieillissement : 135°C 168h – peau**Vieillissement : 130°C 336h – peau**

Figure 135 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 135°C. Prélèvement des éprouvettes dans la zone de peau des plaques injectées.

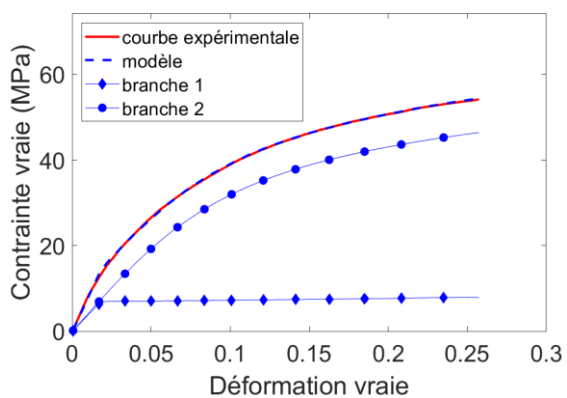
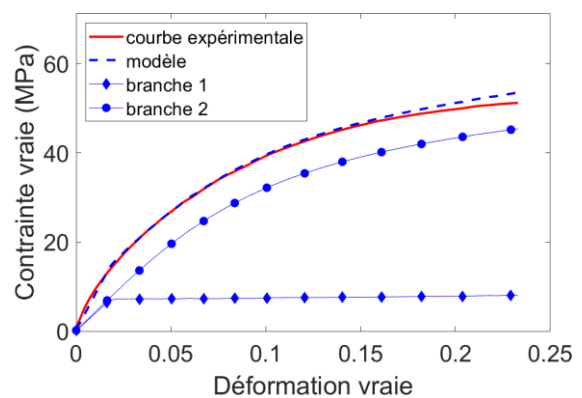
Vieillissement : 140°C 168h – cœur**Vieillissement : 140°C 168h – peau**

Figure 136 : Essais de traction uniaxiale sur des PA66 vieillis à 140°C. Prélèvement des éprouvettes dans les zones cœur et de peau des plaques injectées.

Bibliographie

- [1] J. Giraudeau, Relations entre la microstructure et le comportement mécanique de matrices polyamide 66 injectées, Paris Sciences et Lettres, 2016. <http://www.theses.fr/2016PSLEM080> (accessed October 30, 2018).
- [2] L. Jégou, Caractérisation rapide des propriétés en fatigue d'un polymère renforcé par des fibres courtes, pour une application automobile, These de doctorat, Brest, 2012. <http://theses.fr/2012BRES0052> (accessed April 6, 2022).
- [3] E.L. Freire, Effets de vitesse et de transcrystallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes, These de doctorat, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2016. <https://www.theses.fr/2016PSLEM042> (accessed April 6, 2022).
- [4] H. Haberkorn, K.H. Illers, P. Simak, Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide), Polym. Bull. 1 (1979) 485–490. <https://doi.org/10.1007/BF00255713>.
- [5] Bunn Charles William, Garner E. V., Bragg William Lawrence, The crystal structures of two polyamides ('nylons'), Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. 189 (1947) 39–68. <https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0028>.
- [6] L. Freire, C. Combeaud, G. Monge, N. Billon, J.-M. Haudin, Transcrystallinity versus spherulitic crystallization in polyamide 66: An experimental study, Polym. Cryst. 2 (2019) e10028. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10028>.
- [7] D.P. Russell, P.W.R. Beaumont, Structure and properties of injection-moulded nylon-6, J. Mater. Sci. 15 (1980) 197–207. <https://doi.org/10.1007/BF00552445>.
- [8] J.E.K. Schawe, Cooling rate dependence of the crystallinity at nonisothermal crystallization of polymers: A phenomenological model, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.42977>.
- [9] M. Yuan, L.-S. Turng, Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites, Polymer. 46 (2005) 7273–7292. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.054>.
- [10] 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, Polym. Eng. Sci. 42 (2002) 1897–1906. <https://doi.org/10.1002/pen.11082>.
- [11] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Volpe, G. Titomanlio, Shear-Induced Nucleation and Growth in Isotactic Polypropylene, Macromolecules. 43 (2010) 9030–9038. <https://doi.org/10.1021/ma101775h>.
- [12] F. De Santis, R. Pantani, G. Titomanlio, Effect of shear flow on spherulitic growth and nucleation rates of polypropylene, Polymer. 90 (2016) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.059>.
- [13] N. Billon, J. Giraudeau, J.L. Bouvard, G. Robert, Mechanical Behavior—Microstructure Relationships in Injection-Molded Polyamide 66, Polymers. 10 (2018) 1047. <https://doi.org/10.3390/polym10101047>.
- [14] Y. Spoerer, R. Androsch, D. Jehnichen, I. Kuehnert, Process Induced Skin-Core Morphology in Injection Molded Polyamide 66, Polymers. 12 (2020) 894. <https://doi.org/10.3390/polym12040894>.
- [15] A. Ferrero, E. Ferracini, X-ray study of microstructure of slightly plasticized poly-(vinylchloride) (PVC), Colloid Polym. Sci. 265 (1987) 498–505. <https://doi.org/10.1007/BF01412503>.
- [16] N.S. Murthy, M.K. Akkapeddi, W.J. Orts, Analysis of Lamellar Structure in Semicrystalline Polymers by Studying the Absorption of Water and Ethylene Glycol in Nylons Using Small-Angle Neutron Scattering, Macromolecules. 31 (1998) 142–152. <https://doi.org/10.1021/ma9707603>.

- [17] R. Puffr, J. Šebenda, On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 16 (1967) 79–93. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160109>.
- [18] L.-T. Lim, I.J. Britt, M.A. Tung, Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 197–206. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990110\)71:2<197::AID-APP2>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990110)71:2<197::AID-APP2>3.0.CO;2-J).
- [19] R. Iwamoto, H. Murase, Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 41 (2003) 1722–1729. <https://doi.org/10.1002/polb.10526>.
- [20] R.J. Hernandez, J.R. Giacin, E.A. Grulke, The sorption of water vapor by an amorphous polyamide, *J. Membr. Sci.* 65 (1992) 187–199. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87064-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87064-5).
- [21] W. Sawodny, K. Niedenzu, J.W. Dawson, The vibrational spectrum of ethylene glycol, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* 23 (1967) 799–806. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80007-2](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80007-2).
- [22] I. Pires, Vieillissement dans l'antigel de matériaux composites polyamide-6,6 renforcé par des fibres de verre courtes, thesis, Montpellier 2, 2000. <http://www.theses.fr/2000MON20124> (accessed January 30, 2019).
- [23] B. Ledieu, Aging in water/glycol medium of polyamide 66 reinforced in short glass fibers for water end tank of radiator application, Theses, Arts et Métiers ParisTech, 2010. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00547111> (accessed October 30, 2018).
- [24] C. Humeau, P. Davies, P.-Y. LeGac, F. Jacquemin, Influence of water on the short and long term mechanical behaviour of polyamide 6 (nylon) fibres and yarns, *Multiscale Multidiscip. Model. Exp. Des.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s41939-018-0036-6>.
- [25] D. Valentin, F. Paray, B. Guetta, The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced Pa66 composites: A study of the effect of water absorption on their mechanical properties, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 46–56. <https://doi.org/10.1007/BF01160550>.
- [26] M. Broudin, P.Y. Le Gac, V. Le Saux, C. Champy, G. Robert, P. Charrier, Y. Marco, Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.015>.
- [27] B.H. Zimm, J.L. Lundberg, Sorption of Vapors by High Polymers, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 425–428. <https://doi.org/10.1021/j150538a010>.
- [28] J.L. Thomason, G. Porteus, An investigation of glass–fiber reinforced polyamide 66 during conditioning in various automotive fluids, *Polym. Compos.* 32 (2011) 1369–1379. <https://doi.org/10.1002/pc.21160>.
- [29] M. Arhant, P.-Y. Le Gac, M. Le Gall, C. Burtin, C. Briançon, P. Davies, Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6, *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001>.
- [30] V. Fabre, G. Quandalle, N. Billon, S. Cantournet, Time-Temperature-Water content equivalence on dynamic mechanical response of polyamide 6,6, *Polymer.* 137 (2018) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.067>.
- [31] G. Serpe, N. Chaupart, Relaxation–structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 2351–2365. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199610\)34:14<2351::AID-POLB5>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199610)34:14<2351::AID-POLB5>3.0.CO;2-Z).
- [32] L.S.A. Smith, V. Schmitz, The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate), *Polymer.* 29 (1988) 1871–1878. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90405-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90405-3).
- [33] Z.A. Mohd Ishak, J.P. Berry, Effect of moisture absorption on the dynamic mechanical properties of short carbon fiber reinforced nylon 6, 6, *Polym. Compos.* 15 (1994) 223–230. <https://doi.org/10.1002/pc.750150308>.
- [34] L. Mascia, Y. Kouparitsas, D. Nocita, X. Bao, Antiplasticization of Polymer Materials: Structural Aspects and Effects on Mechanical and Diffusion-Controlled Properties, *Polymers.* 12 (2020) 769. <https://doi.org/10.3390/polym12040769>.

- [35] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominet, J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water, *Polymer*. 43 (2002) 6439–6447. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00583-9).
- [36] J.-Y. Lee, K.-J. Kim, MEG Effects on Hydrolysis of Polyamide 66/Glass Fiber Composites and Mechanical Property Changes, *Molecules*. 24 (2019) 755. <https://doi.org/10.3390/molecules24040755>.
- [37] C. El-Mazry, O. Correc, X. Colin, A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1049–1059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003>.
- [38] S. Maïza, X. Lefebvre, N. Brusselle-Dupend, M.-H. Klopffer, L. Cangémi, S. Castagnet, J.-C. Grandidier, Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019). <https://doi.org/10.1002/app.47628>.
- [39] Q. Deshouilles, M. Le Gall, C. Dreanno, M. Arhant, G. Stoclet, D. Priour, P.Y. Le Gac, Origin of embrittlement in Polyamide 6 induced by chemical degradations: mechanisms and governing factors, *Polym. Degrad. Stab.* 191 (2021) 109657. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109657>.
- [40] Q. Deshouilles, M. Le Gall, C. Dreanno, M. Arhant, D. Priour, P.-Y. Le Gac, Modelling pure polyamide 6 hydrolysis: Influence of water content in the amorphous phase, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021) 109435. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109435>.
- [41] G. Serpe, N. Chaupart, J. Verdu, Ageing of polyamide 11 in acid solutions, *Polymer*. 38 (1997) 1911–1917. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00705-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00705-7).
- [42] K.J. Kim, D.M. Dhevi, J.S. Lee, Y.D. Cho, E.K. Choe, Mechanism of glycolysis of nylon 6,6 and its model compound by ethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1545–1555. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.019>.
- [43] J. Datta, K. Błażek, M. Włoch, R. Bukowski, A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 4415–4429. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1314-4>.
- [44] P. Huczowski, J. Kapko, R. Olesiak, Degradation of nylon-6 in ethylene glycol, *Polymer*. 19 (1978) 77–80. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90177-5).
- [45] P. Huczowski, J. Kapko, Degradation of nylon-6 in ethylene glycol: 2. Mathematical illustration of degradation, *Polymer*. 21 (1980) 86–88. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90172-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90172-X).
- [46] X. Yan, Y. Imai, D. Shimamoto, Y. Hotta, Relationship study between crystal structure and thermal/mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view, *Polymer*. 55 (2014) 6186–6194. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.052>.
- [47] Q. Zhang, Z. Mo, S. Liu, H. Zhang, Influence of Annealing on Structure of Nylon 11, *Macromolecules*. 33 (2000) 5999–6005. <https://doi.org/10.1021/ma000298d>.
- [48] N. Vasanthan, D.R. Salem, Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: Band assignment and crystallinity measurement, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38 (2000) 516–524. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000215\)38:4<516::AID-POLB3>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000215)38:4<516::AID-POLB3>3.0.CO;2-Y).
- [49] N. Vasanthan, D.R. Salem, FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 536–547. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010301\)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010301)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8).
- [50] L. Penel-Pierron, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, V. Miri, C. Depecker, M. Jutigny, J. Pabiot, Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 1224–1236. <https://doi.org/10.1002/polb.1096>.
- [51] N.S. Murthy, Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, Interactions between Crystalline and Amorphous Domains in Semicrystalline Polymers: Small-Angle X-ray Scattering Studies of the Brill Transition in Nylon 6,6, *Macromolecules*. 32 (1999) 5594–5599. <https://doi.org/10.1021/ma990475e>.
- [52] Y. Wolanov, A. Feldman, H. Harel, G. Marom, Amorphous and crystalline phase interaction during the Brill transition in nylon 66, *Express Polym. Lett. - EXPRESS POLYM LETT.* 3 (2009) 452–457. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.55>.

- [53] T. Parenteau, G. Ausias, Y. Grohens, P. Pilvin, Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity, *Polymer*. 53 (2012) 5873–5884. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.053>.
- [54] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4 th, John Wiley & sons, 1999.
- [55] H.W. Starkweather, G.A. Jones, Crystalline transitions in powders of nylon 66 crystallized from solution, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 467–477. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190307>.
- [56] H.W. Starkweather, P. Zoller, G.A. Jones, The heat of fusion of 66 nylon, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22 (1984) 1615–1621. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220905>.
- [57] Structure et morphologie des polymères HAUDIN Jean-Marc, *Libr. Lavoisier*. (n.d.). <https://www.lavoisier.fr/livre/chimie/structure-et-morphologie-des-polymeres/descriptif-9782746249141> (accessed December 29, 2021).
- [58] A. Maurel-Pantel, E. Baquet, J. Bikard, J.L. Bouvard, N. Billon, A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: Application to a semi-crystalline polyamide 66, *Int. J. Plast.* 67 (2015) 102–126. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.004>.
- [59] C.E. Federico, J.L. Bouvard, C. Combeaud, N. Billon, Large strain/time dependent mechanical behaviour of PMMAs of different chain architectures. Application of time-temperature superposition principle, *Polymer*. 139 (2018) 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.021>.
- [60] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Monge, J.-M. Haudin, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis, *Polymer*. 187 (2020) 122126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122126>.
- [61] C.S. Moran, A. Barthelon, A. Pearsall, V. Mittal, J.R. Dorgan, Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.43626>.
- [62] L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 484–495. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010301\)39:5<484::AID-POLB1022>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010301)39:5<484::AID-POLB1022>3.0.CO;2-R).
- [63] L. GERVAT, Structure, propriétés mécaniques et renforcement au choc du poly (terephthalate de butylene glycol), *These de doctorat*, Paris 6, 2001. <http://www.theses.fr/2001PA066101> (accessed February 10, 2022).
- [64] Y. Furushima, M. Nakada, K. Ishikiriya, A. Toda, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, Two crystal populations with different melting/reorganization kinetics of isothermally crystallized polyamide 6, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 54 (2016) 2126–2138. <https://doi.org/10.1002/polb.24123>.
- [65] S. Xie, S. Zhang, H. Liu, G. Chen, M. Feng, H. Qin, F. Wang, M. Yang, Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*. 46 (2005) 5417–5427. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.094>.
- [66] L. Quintanilla, J.M. Pastor, Structural analysis of polyamide-6,6 reinforced with glass fibre by the use of Fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry, *Polymer*. 35 (1994) 5241–5246. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90475-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90475-8).
- [67] H. Xu, P. Cebe, Heat Capacity Study of Isotactic Polystyrene: Dual Reversible Crystal Melting and Relaxation of Rigid Amorphous Fraction, *Macromolecules*. 37 (2004) 2797–2806. <https://doi.org/10.1021/ma035961n>.
- [68] M.L. Di Lorenzo, The melting process and the rigid amorphous fraction of cis-1,4-polybutadiene, *Polymer*. 50 (2009) 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.025>.
- [69] E. Zuza, J.M. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi, J.-R. Sarasua, Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions, *Polymer*. 49 (2008) 4427–4432. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.012>.

- [70] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, Y. Cao, Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films, *J. Polym. Res.* 20 (2013) 126. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0126-4>.
- [71] N. Billon, New constitutive modeling for time-dependent mechanical behavior of polymers close to glass transition: Fundamentals and experimental validation, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 4390–4401. <https://doi.org/10.1002/app.36598>.
- [72] C.E. Federico, J.L. Bouvard, C. Combeaud, N. Billon, Modelling strain rate and temperature dependent mechanical response of PMMAs at large deformation from below to above T_g, *Polymer*. 202 (2020) 122710. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122710>.
- [73] F. Gehring, J.-L. Bouvard, N. Billon, Modeling of time dependent mechanical behavior of polymers: Comparison between amorphous and semicrystalline polyethylene terephthalate, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.43837>.
- [74] S.F. Edwards, Th. Vilgis, The effect of entanglements in rubber elasticity, *Polymer*. 27 (1986) 483–492. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90231-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90231-4).
- [75] R.C. Ball, M. Doi, S.F. Edwards, M. Warner, Elasticity of entangled networks, *Polymer*. 22 (1981) 1010–1018. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90284-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90284-6).

RÉSUMÉ

Comportement mécanique d'un polyamide 6,6 soumis à un vieillissement thermo-hydro-glycolé ; Relations microstructure-propriétés

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact d'un vieillissement thermo-hydro-glycolé sur la microstructure et le comportement mécanique d'un polyamide 6,6 moulé par injection. Au cours des vieillissements, les polyamides 6,6 sont immergés dans un mélange d'eau et d'éthylène glycol, à des températures allant de 120°C à 140°C.

Au niveau microstructural, une diminution de la masse molaire moyenne du polymère est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Cette diminution est la conséquence d'une réaction d'hydrolyse. Toutefois, l'essentiel des caractérisations concerne la phase cristalline du polymère. Plusieurs grandeurs sont mesurées, et en particulier un indice de cristallinité, l'épaisseur des lamelles cristallines, la taille apparente des cristallites, et un indice de perfection cristalline. Un gradient de microstructure cœur-peau est mis en évidence. Il est la conséquence du procédé de moulage par injection.

Le comportement mécanique du polyamide 6,6 est évalué à l'aide d'essais de traction uniaxiale. Les champs de déformation vraie sont mesurés par stéréo-corrélation d'images. Les conditions de chargement des essais mécaniques sont choisies en se basant sur le principe d'équivalence temps-température. Des relations microstructure-propriétés sont mises en évidence.

Enfin, le comportement mécanique est intégré au sein d'un modèle qui s'inspire de la physique. Le polymère est assimilé à un réseau équivalent. Ce modèle permet de prendre en compte des chargements complexes.

MOTS CLÉS

PA66, vieillissement thermo-hydro-glycolé, microstructure, comportement mécanique

ABSTRACT

Mechanical behavior of a polyamide 6,6 subjected to thermo-hydro-glycol ageing ; Microstructure-property relationships

The aim of this work is to assess the impact of a thermo-hydro-glycol ageing on the microstructure and the mechanical behavior of an injection molded polyamide 6,6. During ageing, polyamides 6,6 are immersed in a mixture of water and ethylene glycol, at temperatures ranging from 120°C to 140°C.

Concerning the microstructure, a decrease of the average molar mass of the polymer is measured by steric exclusion chromatography. This decrease results from the hydrolysis reaction. However, most of the measurements concern the crystalline phase of the polymer. Several quantities are measured, especially a crystallinity index, the lamellae thickness, the crystallites apparent size, and a crystal perfection index. A core-skin microstructural gradient is pointed out. It is the consequence of the injection molding process.

The mechanical behavior is assessed by tensile testing. The true strain fields are measured by a digital image correlation system. The loading conditions are chosen by referring to the time-temperature superposition principle. Microstructure-properties relationships are brought out.

Finally, the mechanical behavior is integrated in a model inspired from physics. The polymer is related to an equivalent network. This model allows the modelling of complex loading.

KEYWORDS

PA66, thermo-hydro-glycol ageing, microstructure, mechanical behavior