

~~M/2014-8-92~~

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master en Génie des Procédés

Option: Matériaux et traitements de surfaces



Présenté par :  
**HAMIDA Tahar**

---

---

**Etude du Polyamide 66 (PA66) chargé par la  
fibre de verre**

---

---

Encadreur :  
**Pr. Hamid SATHA**

**Mai 2014**



050

## DEDICACE

Ce travail, et bien au-delà, je le dois à mes très chers parents qui m'ont fourni au quotidien un soutien et une confiance sans faille et de ce fait, je ne saurais exprimer ma gratitude seulement par des mots. Que dieu vous protège et vous garde pour nous

A ma précieuse sœur, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à  
ton égard

A mon beau-frère

A mes adorables amies, Nasrou, Fateh, Khaled, Simou, pour leur fidélité

A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma  
reconnaissance.

## Remerciements

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Ce travail de mémoire de master a été réalisé au sein du laboratoire des silicates, polymères et des nanocomposites (LSPN) de l'université de Guelma sous la responsabilité du Professeur Hamid SATHA.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Pour mener à bien ce travail, un stage d'une semaine a été effectué au niveau de l'unité de recherche « Matériaux-procédés et environnement » Université de Boumerdès, dirigée par le Professeur Boujdjémâa BEZZAZI dont je le remercie vivement pour son accueil et son aide.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur le professeur Hamid SATHA et Monsieur Abdelheq LAYACHI, qui se sont toujours montrés à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer et sans eux ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je n'oublie pas mes parents, ma sœur et mon frère pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, N.douakha, A.Gasmi, K.douakha, F.Allel, Z.Adjoule, L.Hadjjeze, B.Kamel, M.Meddoure, B.Zerdazi, Z.boulemya, H.Aissaoui, A.bellili, L.Sahtouri, qui m'ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tout le monde.

# SOMMAIRE

## SOMMAIRE

Glossaire.....	IV
Listes des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I. Généralités sur les polymères.....	3
I.1. Définitions.....	3
I.2. Classifications selon les propriétés :.....	3
1. Les thermodurcissables.....	3
2. Les élastomères.....	4
3. Les thermoplastiques.....	4
3.1. Les amorphes.....	5
3.2. Les semi-cristallins.....	5
II. Généralités sur les Polyamides.....	8
II.1 Définition.....	8
II.2 Classification.....	9
II.3 Généralités sur les Polyamides aliphatiques.....	10
Définition.....	10
1. Préparation.....	11
2. Principaux homopolyamides commercialisés.....	11
3. Caractéristiques.....	13
III. Le polyamide 66.....	14
III.1. Présentation générale du PA 66.....	14
1. Développement industriel.....	14
2. Matières premières.....	14
3. Obtention de l'adipate d'hexaméthylène diamine.....	15
Hydrogénation.....	15
Opérations de purification.....	16
Dilution.....	16
Salification.....	16
4. Polymérisation du Sel Nylon 6-6.....	17
A. Procédé discontinu.....	18

B. Procédé continu .....	20
5. Spécification du produit obtenu .....	23
IV. Charges et renforts.....	25

## **Chapitre II : Matériaux et méthodes d'analyse**

I. Introduction.....	26
II. Les Matériaux composites .....	26
a) Fibres de verre.....	27
Verres E.....	28
b) Matrice .....	28
1. Matrices thermodurcissables .....	29
2. Matrices thermoplastiques.....	29
III. Le Matériau utilisé .....	30
IV. Techniques expérimentales .....	30
1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
2. Diffraction des rayons X .....	34
3. Caractérisation mécanique par Traction.....	35
Conditions d'essai.....	35
4. Calorimétrie différentielle (DSC).....	36
V. Introduction a la modulation .....	38
- Notion de modélisation mathématique.....	38
- Principales méthodes de modélisation statistique utilisé.....	38
a. Méthode l'analyse de la variance (ANOVA) .....	39

## **Chapitre .III : Traitement et analyse des résultats**

I. Introduction.....	41
II. Comportement mécanique .....	42
Traction :.....	42
a) Conditions d'essai .....	42
b) Résultats et discussions .....	42
- Influence du taux de charge par fibre de verre.....	42
- Calcul de Module de Young E .....	42
- Influence de la vitesse de déformation.....	46
III. Comportement microscopique .....	49
Étude Morphologique (MEB).....	49
IV. Comportement structurale.....	50

Largeur à mi-hauteur des pics cristallins et taille apparente de cristallites .....	50
V. Propriétés thermique .....	52
Analyse thermique différentielle DSC .....	52
1. Méthode de planification des expériences.....	52
2. Résultats et Discussions .....	53
2.1. Résultats expérimentaux.....	53
a) Cristallisation non isotherme du PA 66 avec ou sans agents nucléants .....	53
b) Cristallisation isotherme de polyamide 66 avec ou sans agents nucléants.....	56
3. Modélisation de la cristallisation non isotherme du PA66.....	57
a) Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation de polyamide 66 .....	59
b) Facteurs influents (Effets principaux) .....	59
C) Analyse de régression : $X_C$ en fonction de $V_R$ et $T_{Ch}$ .....	60
D) Comparaison entre les cristallinités calculé et les cristallinités expérimentales.....	61
Conclusion générale .....	65
Références bibliographique.....	67



## Glossaire

**PA66**: polyamide 66

**GF** : Glase fiber

**FV** : Fibres de verre

**HMD** : hexaméthylène diamine

**MEB** : La microscopie électronique à balayage

**DSC** : L'analyse enthalpique différentielle

**I(h)** : L'intensité d'un rayon monochromatique

**$\mu$** : le coefficient d'absorption linéaire (cm-1)

**h**. l'épaisseur (cm).

**d** : la distance entre les plans cristallins au sein du matériau.

**VR** : vitesse de refroidissement

**Tf** : température de fusion

**Tc** : température de cristallisation

**TCh** : taux de charge (% en mase)

**Xc** : taux de cristallinité (%).

**$\Delta H$**  : l'enthalpie de fusion (j/g).

**SR** : surface de réponse

**MSR** : La méthodologie de surface de réponse

**E** : module de Young.

**$\sigma_{\max}$**  : la contrainte max

**V** : vitesse d'essai

$\varepsilon$  : déformation longitudinale

$\varepsilon'$  : la vitesse de déformation

**WAXD** : Wide Angle X-ray Diffraction

**u.a** : unité arbitraire

$\lambda$  : longueur d'onde

$\Delta\Theta$  : Longueur à mi-hauteur du pic de diffraction

$\Theta$  : Angle du pic de diffraction

**L** : taille des cristaux

**N**: nombre d'essais

**p**: nombre de niveaux de variations des facteurs de base

**k** : nombre des facteurs de base.

**ddl** : degrés de liberté.

**SCE** : somme des carrés des écarts.

**CM** : les carrés moyens.

**Prob** : la probabilité.

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation(%)

## Listes des figures

<b>Figure I.1</b> : représentation des chaînes de polymère avant et après étirement .....	4
<b>Figure I.2</b> : Topologie moléculaire des polymères semi-cristallins.....	6
<b>Figure I.3</b> : Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite.....	7
<b>Figure I.4</b> : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi- cristalline.....	7
<b>Figure I.5</b> : Arbre de la chimie du Sel Nylon.....	15
<b>Figure I.6</b> : Fabrication de l'adipate d'hexaméthylène diamine (Sel Nylon 66).....	17
<b>Figure I.7</b> : Production de polyamide 66 par procédé discontinu.....	20
<b>Figure I.8</b> : Production de polyamide 66 par procédé continu.....	21
<b>Figure I.9</b> : Liaisons « hydrogène » (en tiretés bleus) dans le polyamide 6-6.....	24
<b>Figure II.1</b> : Fibres de verre types E hachées.....	28
<b>Figure II.2</b> : schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage.....	32
<b>Figure II.3</b> : Interactions électrons – matière en microscopie électronique à balayage (a) électrons secondaires ; (b) électrons rétrodiffusés.....	33
<b>Figure II.4</b> : Images correspondantes au machines d'essais Zwick/Roell 250 KN et 10 KN.....	35
<b>Figure II.5</b> : Appareil DSC7 Perkin Elmer.....	37
<b>Figure II.6</b> : L'échantillon de polyamide 66 prélevé au milieu de l'éprouvette.....	37
<b>Figure II.7</b> : Analyse enthalpique différentielle Perkin- Elmer. DSC 7 avec ses deux capsules (l'une vide et l'autre contenant le matériau à tester).....	38

<b>Figure III.1</b> : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation du PA66 pur et chargé à 30 et 50%.....	42
<b>Figure III.2</b> : courbe tangentielle correspondante au calcul de module de Young.....	43
<b>Figure III.3</b> : Evolution de la contrainte maximale $\sigma_{max}$ en fonction du taux des charges.....	44
<b>Figure III.4</b> : la tendance d'une éprouvette de PA66 pur lors de l'opération de traction.....	45
<b>Figure III.5</b> : éprouvette de PA 66 chargé.....	45
<b>Figure III.6</b> : courbes de traction pour PA 66 pur avec différentes vitesses d'essais.....	47
<b>Figure III.7</b> : courbes de traction pour PA 66 GF 30% avec différentes vitesses d'essais.....	47
<b>Figure III.8</b> : courbes de traction pour PA 66 GF 50% avec différentes vitesses d'essais.....	48
<b>Figure III.9</b> : MEB de PA66 <b>A</b> : PA66 pur ; <b>B</b> : PA66 30% GF; <b>C</b> : PA66 50% GF.....	49
<b>Figure III.10</b> : schématisation de la liaison à base silane entre la charge et la matrice ; <b>A</b> : image MEB représente la zone de cohésion matrice charge ; <b>B</b> : représentation atomique de la liaison base silane.....	50
<b>Figure III.11</b> : Rayons X de PA 66/FV.....	51
<b>Figure III.12</b> : Exemple d'un thermogramme DSC de PA 66 50% GF.....	55
<b>Figure III.13</b> : Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement ( <b>A</b> ) : PA66 pur ; ( <b>B</b> ) : PA66+30% FV ; ( <b>C</b> ) : PA66 + 50% FV.....	55
<b>Figure III.14</b> : protocole d'essais de la cristallisation isotherme de PA66 avec ou sans agents nucléants.....	56
<b>Figure III.15</b> : Cristallisation isotherme des différents échantillons, PA66 avec ou sans agents nucléants.....	56
<b>Figure III.16</b> : Graphe d'effets principaux des effets de paramètres d'essais sur la cristallisation polyamide 66 avec ou sans agents nucléant.....	60
<b>Figure III.17</b> : Comparaison entre les valeurs mesurées et prévues pour la cristallisation....	62
<b>Figure III.18</b> : graphe type Contour Plot représente la variation de cristallinité en fonction de taux de charge et la vitesse de refroidissement.....	62

**Figure III.19** : représentation 3D de la variation de la cristallinité en fonction de taux de charge et la vitesse de refroidissement.....63

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> Principaux homopolyamides commercialisés.....	11
<b>Tableau II.1</b> : Composition des échantillons.....	29
<b>Tableau II.2</b> : Quelques grandeurs caractéristiques du polyamide 66.....	30
<b>Tableau II.3</b> : les essais de traction.....	36
<b>Tableau III.1</b> : la variation de la contrainte max $\sigma_{max}$ et le module de Young E dans les différents échantillons de PA66.....	44
<b>Tableau III.2</b> : les différentes vitesses de traction utilisées pour les polymères selon la notion ISO 5893.....	43
<b>Tableau III.3</b> : Ensemble des valeurs des tailles des cristaux pour le PA66 pur et chargé....	52
<b>Tableau III.4</b> : Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais.....	53
<b>Tableau III.5</b> : Les résultats de température de fusion $T_f$ , Température de début de cristallisation Onset ( $^{\circ}C$ ), Pic de cristallisation $T_c$ et l'enthalpie de fusion $\Delta H(j/g)$ .....	54
<b>Tableau III.6</b> : Les résultats de la cristallisation isotherme, Température de fusion $T_f$ , et enthalpie $\Delta H$ de fusion, et le Taux de cristallinité $X_c$ .....	57
<b>Tableau III.7</b> : résultats des cristallisations non isotherme en fonction des vitesses de refroidissement et des taux de FV (plan complet (N=15)).....	58
<b>Tableau III.8</b> : Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation de polyamide 66...	59
<b>Tableau III.9</b> : résultats des cristallisations anisotherme en fonction des vitesses de refroidissement et des taux de FV (plan complet (N=15)).....	6

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

## I. Généralités sur les polymères

### I.1. Définitions

Un polymère est une macromolécule de masse molaire très élevée ( $> 25\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  jusqu'à  $10^6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); elle est engendrée par la répétition d'une unité structurale appelée motif unitaire.

La molécule simple de départ est appelée monomère (l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  conduit au polyéthylène  $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$ ).

Le nombre  $n$  de motifs est appelé degré de polymérisation. Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné. La masse molaire est alors  $M_n = n M_0$  où  $M_0$  est la masse molaire du monomère. [1]

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif (homopolymères) ou, plus fréquemment, de deux motifs  $M$  et  $M'$  différents (copolymères).

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). [8]

Les polymères sont souvent classés selon plusieurs facteurs :

- selon l'origine : polymères naturels, artificiel et synthétiques.
- selon l'architecture : polymères monodimensionnels, bidimensionnels et tridimensionnels).
- selon les propriétés : polymères thermodurcissables, élastomères et thermoplastiques. (dans cette étude nous sommes intéressés par ce dernier).

### I.2. Classifications selon les propriétés :

#### 1. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont formés de monomères ou de groupes de monomères liés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques formées à la chaleur ou en présence d'un catalyseur. Cette opération, la réticulation, est irréversible. Les thermodurcissables sont rigides à la température d'utilisation, et n'ont pas de point de

fusion. Les phénoplastes, les aminoplastes, les polyépoxydes, les polyuréthanes sont des thermodurcissables.

## 2. Les élastomères

Les élastomères peuvent être considérés comme des thermodurcissables faiblement pontés, c'est-à-dire comportant moins de liaisons. Leur principale propriété est leur faible rigidité.

Ce sont des polymères constitués de chaînes très flexibles, c'est-à-dire dont  $T_g$  est inférieure à la température d'utilisation et dont le taux de cristallinité initial est très faible. On a en outre provoqué la réticulation d'environ 1 % des motifs, c'est-à-dire que le long d'une chaîne, en moyenne, un motif sur 100 est chimiquement lié à une autre chaîne. Sous l'effet d'un étirement uniaxial, les macromolécules se déroulent aisément pour s'accommoder à la déformation macroscopique qui peut atteindre 1000 %.[2]

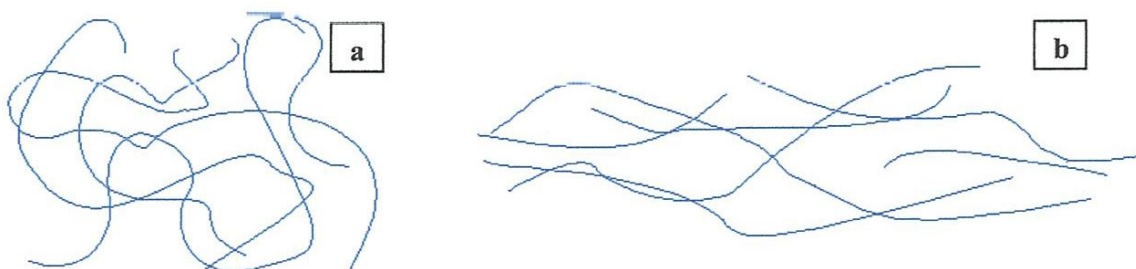


Figure I.1 : représentation des chaînes de polymère (a) : avant étirement, (b) : après étirement

## 3. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se composent de macromolécules linéaires non reliées entre elles. Ils se caractérisent surtout par leur aptitude au formage plastique lorsqu'ils sont chauffés au-delà de leur température de ramollissement. Ils redeviennent solides lorsqu'ils sont refroidis. Le cycle peut être répété de nombreuses fois sans dégradation majeure. Selon leurs structures.

L'état ramolli, il pourra être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule.

Les thermoplastiques sont de très loin les polymères les plus utilisés. Ils sont transformés sans réaction chimique à l'opposé des polymères thermodurcissables.



La cadence de transformation de ces polymères est presque exclusivement liée à leur vitesse de refroidissement et est donc beaucoup plus rapide que celle des thermodurcissables ou des élastomères.

Les variétés les plus couramment utilisées sont :

- les polyesters thermoplastiques ;
- le polyphénylène oxyde ;
- les polyamides ;
- les polyacétals (polyoxyméthylène) ;
- les polycarbonates ;
- les polyéthers éther cétone (PEEK) ;
- les polysulfures (PS). [9]

Les polymères thermoplastiques sont soit amorphes, soit semi-cristallins. Le taux de cristallinité variera de 20% à 80% en fonction des produits (exemple le PEEK est 30% cristallin et 70% amorphe).

A cause de ces deux paramètres les thermoplastiques sont répartis en deux grandes familles : les amorphes et les semi cristallins.

### **3.1. Les amorphes**

L'état amorphe se caractérise par la configuration de ses chaînes, enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques dans lesquelles on ne peut distinguer d'ordre à grande échelle. Cette structure confère au polymère un aspect de liquide figé. Les polymères amorphes se caractérisent par une transformation entre l'état vitreux « rigide » et l'état caoutchoutique élastique, par une transition vitreuse.

### **3.2. Les semi-cristallins**

L'état semi-cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande échelle. Les chaînes s'agencent en ordre régulier, définissant une maille cristalline qui se répète périodiquement dans l'espace. Sous forme des microstructures organisées (lamelles, sphérolites « Figure I.2 »).

L'état semi-cristallin possède les propriétés suivantes :

- existence d'une température de fusion  $T_f$ ;
- volume spécifique cristallin inférieur au volume spécifique amorphe (arrangement moléculaire plus compact) ;
- rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

La morphologie de base résultant de la cristallisation statique des polymères semi cristallins à l'état fondu est le sphérolite. Cette morphologie sera modifiée lorsque des déformations sont appliquées avant ou pendant la cristallisation. [10]

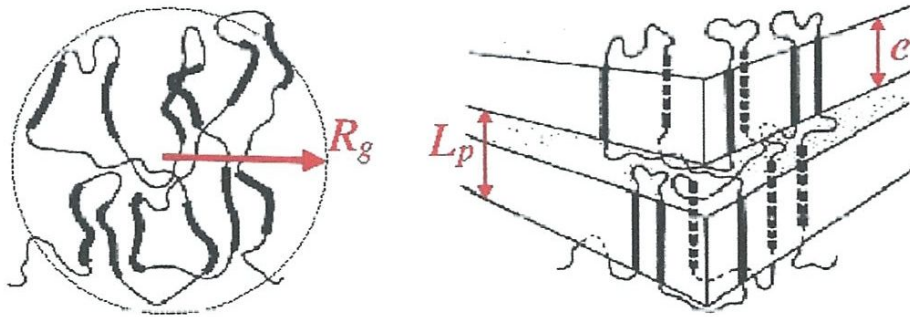
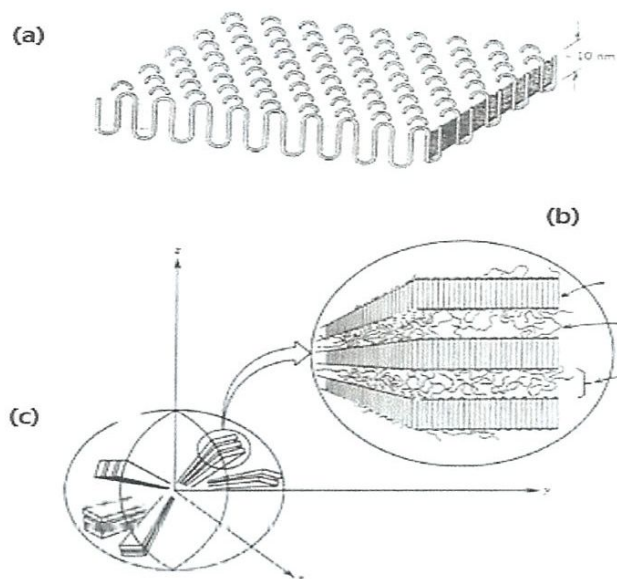
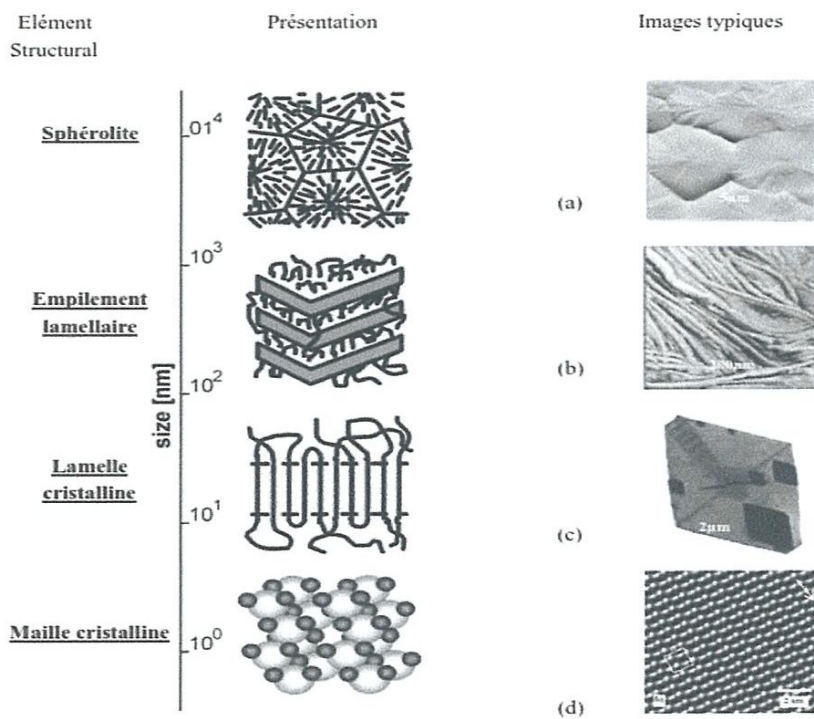


Figure I.2 : Topologie moléculaire des polymères semi-cristallins [4]



**Figure I.3 :** Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite.



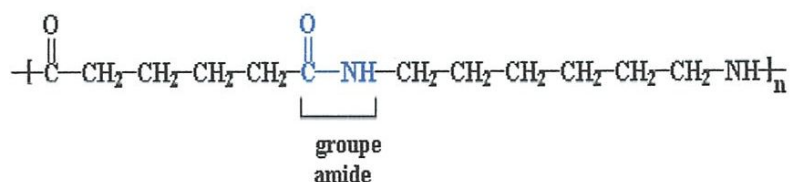
**Figure I.4 :** Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi- cristalline. [16]

Parmi les familles des thermoplastiques semi-cristallins, nous sommes intéressés dans cette étude par la famille des polyamides.

## II. Généralités sur les Polyamides

### II.1 Définition

Un polyamide est un polymère contenant des fonctions amides  $[-C(=O)-NH-]$  résultant d'une réaction de polycondensation entre les fonctions acide carboxylique et amine.



En 1927, la société américaine **DuPont** constitue un service de recherche pour l'étude de la synthèse des polymères à longues chaînes. La direction en est confiée à Wallace Hume Carothers. Le polyamide 6/6 est découvert en 1936, la production à l'échelle industrielle débutera en 1938. Parallèlement, Paul Schlack, un chimiste allemand, obtient par ouverture puis polycondensation d'un caprolactame (amine cyclique), une résine polyamide à six atomes de carbone baptisée Perlon. Le polyamide (PA) fut rapidement utilisé dans l'industrie textile en particulier pour la fabrication des toiles de parachute, et plus connu par la suite sous l'appellation de nylon.

Depuis la famille des polyamides s'est agrandie ainsi que les producteurs. La consommation a augmenté de façon significative ces dernières années face à la demande provenant de l'industrie automobile. Ils trouveront une large variété d'applications techniques grâce à leurs excellentes propriétés.[\[5\]](#)

## II.2 Classification

Selon la composition de leur chaîne squelettique, les polyamides sont classés en aliphatiques, semi-aromatiques et aromatiques (polyphthalamides quand la proportion des diacides aromatiques est au moins égale à 50 % des diacides totaux). Selon le type d'unités répétitives, les polyamides peuvent être des homopolymères ou des copolymères :

- Polyamides aliphatiques, exemple : nylon de DuPont :

### ✚ Homopolymères :

- PA6 : Polycaprolactame  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$  fabriqué par ouverture du cycle caprolactame
- PA12 : Polylauroamide fabriqué par ouverture du cycle lauryllactame
- PA 11 : Polyundécanamide fabriqué à partir de l'acide amino-undécanoïque, un acide aminé
- PA 46 : Polytétraméthylène adipamide fabriqué à partir de la tétraméthylènediamine et de l'acide adipique
- PA66 : Polyhexaméthylène adipamide :  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$  fabriqué à partir de L'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique
- PA 69 : Polyhexaméthylène nonanediamide fabriqué à partir de L'hexaméthylène diamine et l'acide 1,9-nonanedioïque
- PA 610 : Polyhexaméthylène sébaçamide fabriqué à partir de L'hexaméthylène diamine et l'acide sébacique
- PA 612 : Polyhexaméthylène dodécanediamide fabriqué à partir de L'hexaméthylène diamine et l'acide 1,12-dodécanedioïque
- PA 1010 : Polydécaméthylène sébaçamide fabriqué à partir du décanediamine et de l'acide sébacique
- PA 1012 : Polydécaméthylène sébaçamide fabriqué à partir du décanediamine et de l'acide 1,12-dodécanedioïque

### ✚ Copolymères :

- PA 66 6 :  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_m$  fabriqué à partir de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique
- PA 66-6 10 :  
 $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]_m$   
fabriqué à partir d'hexaméthylène diamine, d'acide adipique et d'acide sébacique

- ✚ Polyamides semi-aromatiques ou polyphthalamides, exemple : Trogamid d'Evonik Industries :
  - PA 6 I : Polyhexaméthylène isophthalamide fabriqué à partir de l'hexaméthylènediamine et l'acide isophthalique
  - PA 6T : fabriqué à partir de l'hexaméthylène diamine et de l'acide téréphtalique
  - PA mXD 6: Polymétaxylylène adipamide fabriqué à partir de la m-xylylènediamine et l'acide adipique
- ✚ Polyamides aromatiques ou aramides = aromatic polyamides, exemples : Kevlar et Nomex de DuPont, Teijinconex, Twaron et Technora de Teijin :
  - PA MPD I : Polymétaphénylène isophthalamide fabriqué à partir de la métaphénylènediamine et l'acide isophthalique
  - PA PPD T : Polyparaphénylène téréphtalamide fabriqué à partir de la paraphénylènediamine et l'acide téréphtalique
  - PA NDT-INDT : fabriqué à partir de la 2,2,4/2,4,4-triméthyl hexaméthylène diamine et l'acide téréphtalique.
- ✚ Selon leur cristallinité, les polyamides peuvent être :
  - semi-cristallins :
    - à grande cristallinité : PA 46 et PA 66 ;
    - à faible cristallinité : PA MXD-6 ;
  - amorphes : PA 6I.

Selon cette classification, le PA 66, par exemple, est un homopolyamide aliphatique semi-cristallin.

### II.3 Généralités sur les Polyamides aliphatiques

#### Définition

Les polyamides aliphatiques sont identifiés par des nombres indiquant le nombre respectif d'atomes de carbone présents dans leurs monomères. Deux nombres séparés par un tiret sont utilisés quand les polymères résultent de la condensation d'une diamine avec un diacide, le premier chiffre caractérisant le nombre d'atomes de carbone séparant les atomes d'azote de la diamine, le second correspondant au nombre total d'atomes de carbone présents dans le diacide.

Quand les monomères sont des aminoacides ou des lactames, le chiffre unique utilisé est le nombre total d'atomes de carbone présents dans la molécule de monomère.

Les monomères comprenant des cycles aromatiques et /ou cyclo-aliphatiques sont habituellement codés par une seule lettre ou par une courte combinaison de lettres correspondant au nom chimique de la structure cyclique.

Dans la nomenclature utilisée pour les copolymères, les chiffres relatifs aux différents comonomères sont séparés par des barres obliques, le principal composant étant cité le premier, suivi des composants mineurs dans l'ordre décroissant de leurs teneurs.

### **1. Préparation**

La réaction de polycondensation est une réaction équilibrée entre les groupes terminaux  $\text{—NH}_2$  (amine) et  $\text{—COOH}$  (acide) conduisant à la formation de groupes  $\text{—CONH—}$  (amide) et l'eau.

Le polymère obtenu en fin de réaction, éventuellement en présence d'un limitateur de chaîne, contient donc toujours une certaine quantité d'eau, de monomère(s) résiduaire(s) et d'oligomères.

Il est nécessaire de procéder à un séchage soigné avant mise en œuvre ultérieure, sinon il y aurait risque d'un déplacement d'équilibre avec diminution de la masse moléculaire

### **2. Principaux homopolyamides commercialisés**

Leur nom et leur formule chimique sont donnés dans le tableau I.1.

Ils sont classés selon leur structure chimique en différentes familles :

- PA aliphatiques cristallins ;
- PA aliphatiques cristallins blocs ;
- PA semi-aromatiques cristallins ;
- PA semi-aromatiques amorphes ;
- PA aromatiques cristallins. [6]

Tableau I.1 Principaux homopolyamides commercialisés. [6]

	Matières premières	Symbole	Formule chimique du polymère
Polyamides aliphatiques cristallins	caprolactame	PA 6	$H[NH-(CH_2)_5-CO]_n OH$
	Acide amino-11-undécanoïque	PA11	$H[NH-(CH_2)_{10}-CO]_n OH$
	laurolactame	PA 12	$H[NH-(CH_2)_{11}-CO]_n OH$
	Diamino-1,4-butane + acide adipique	PA 46	$H[NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_n OH$
	Hexaméthylène diamine + acide adiplique	PA 66	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_n OH$
	Hexaméthylène diamine + acide azélaïque (ou nonanedioïque 1,9)	PA 69	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_7-CO]_n OH$
	Hexaméthylènediamine + acide sébacique	PA 610	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO]_n OH$
	Hexaméthylène diamine + acide dodécanedioïque	PA 612	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_{10}-CO]_n OH$
Polyamides aliphatiques cristallins séquencés	Prépolymère polyétherglyco 1 : HO—PE—OH (ou prépolymère polyétherdiamine : H <sub>2</sub> N—PE—NH <sub>2</sub> ) + prépolymère HOOC—PA—COOH (ou lactame et diacide) (ou aminoacide et diacide) (ou diamine et diacide)	PEBA (polyéther- bloc-amide)	$H(O-PE-O-CO-PA-CO)_n OH$ ou $H(NH-PE-NH-CO-PA-CO)_n OH$ avec PE polyéther : $(R-O-R)_n$ et PA polyamide : $(R'-NH-CO-R')_m$



Polyamides semi-aromatiques	Métaxylylène diamine + acide adipique	PA MXD6 cristallin	$\text{H}[\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}]_n \text{OH}$
	Hexaméthylène diamine + acide isophtalique	PA 6I Amorphe	$\text{H}[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}]_n \text{OH}$
Polyamides aromatiques cristallins	Métaphénylène diamine + chlorure d'acide isophtalique	MPDI	$\text{H}[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}]_n \text{OH}$
	Paraphénylène diamine + chlorure d'acide téréphtalique	PPD-T	$\text{H}[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}]_n \text{OH}$

### 3. Caractéristiques

Il s'agit de polymères généralement à structures semi cristallines, qui présentent un bon compromis entre caractéristiques mécaniques et chimiques. La concentration en fonction amide et la régularité de leurs espacements conditionnent les propriétés du matériau. La température de fusion ( $T_f$ ) augmente avec la concentration en fonction amide, et de surcroît lorsque le nombre de carbone composant les deux segments de chaîne est pair dans le cas d'un système.  $-(\text{AA}-\text{BB})_n-$

Les polyamides sont en général des matériaux sensibles à l'humidité par la présence de groupements polaires. Les propriétés mécaniques et dimensionnelles peuvent donc être affectées selon les conditions de stockage et de mise en œuvre. Ils sont également assujettis à l'oxydation à haute température ainsi qu'une résistance limitée au feu. Pour pallier ce dernier, l'utilisation d'ignifugeant est possible à partir de composés halogénés (bromés ou chlorés) ou bien de composés inorganiques. [5]

### III. Le polyamide 66

#### III.1. Présentation générale du PA 66

##### 1. Développement industriel

Les polyamides ont leur origine avec le polyamide 66 préparé pour la première fois par W.H. Carothers en 1935 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine puis, lancé par Du Pont de Nemours en 1938 en tant que filament textile entièrement synthétique sous l'appellation Nylon. Dans le domaine textile, les polyamides connurent rapidement une grande diffusion.

Vers 1941, le Nylon commença à être commercialisé sous forme de poudre à mouler dans le domaine des plastiques. En effet, son caractère cristallin apportait :

— d'une part, un comportement différent lors de la transformation : transition très rapide de l'état solide à l'état fondu, contrairement à ce qui se passe pour un polystyrène ou un poly-méthacrylate de méthyle par exemple (polymères amorphes) ;

— d'autre part, des propriétés mécaniques plus élevées (rigidité, dureté, résistance au frottement) et une tenue en température supérieure à celle des autres polymères existant à l'époque.

L'ensemble de ces propriétés conduisit à qualifier le Nylon de « Thermoplastique technique » (PA 66).

Depuis cette période, un certain nombre d'autres polyamides ont vu le jour : PA 6-10, PA 6-11, PA 6-12, etc., ainsi que des copolymères, PA 6-6/6 par exemple.

##### 2. Matières premières

C'est à partir des produits d'origine pétrolière (butadiène, cyclohexane), ainsi que de gaz naturel, d'ammoniac, d'acide nitrique que se construit l'arbre de la chimie du Sel Nylon 66 (figure I.5).

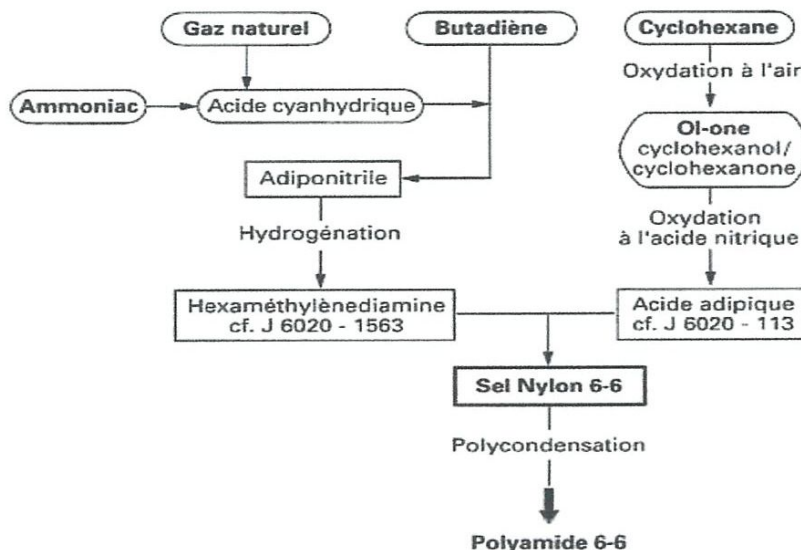


Figure I.5 : Arbre de la chimie du Sel Nylon

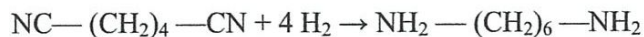
### 3. Obtention de l'adipate d'hexaméthylène diamine

Le procédé décrit ci-après est le même pour les applications

« Thermoplastique technique » et les applications « textile » (figure I.6)

#### • Hydrogénation

L'hexaméthylène diamine (HMD) est fabriquée à partir d'adiponitrile pur et d'hydrogène :



La réaction d'hydrogénation est réalisée en continu dans un réacteur constitué d'une capacité munie de deux boucles appelées « Épingles », le tout fonctionnant sous une pression de 2,5 MPa et à une température de l'ordre de 75°C.

L'adiponitrile pur, préalablement mélangé à de l'éthanol, de la soude et en présence d'un catalyseur, est introduit à la base des épingles où est également injecté l'hydrogène.

- En partie haute, l'hydrogénat brut est soutiré, mélange d'HMD, d'éthanol, d'eau, de soude et des traces de catalyseur. Ce mélange est filtré avant d'être envoyé en distillation.
- En partie basse, est soutirée une suspension riche en catalyseur. Après réactivation, le catalyseur est réutilisé.

● L'hydrogène excédentaire recueilli au sommet du réacteur est lavé à l'éthanol dans une colonne avant d'être récomprimé et réinjecté.

● **Opérations de purification**

L'hydrogénat brut filtré subit une série de traitements :

— désalcoolisation → HMD désalcoolisée ;

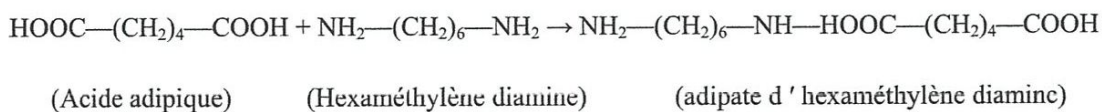
— déshydratation → HMD brute ;

— rectification → HMD pure.

● **Dilution**

L'hexaméthylène diamine pure est diluée avec l'eau déminéralisée afin d'obtenir, après salification, un scl à une concentration de 52 % en masse.

● **Salification**



Cette opération se fait en deux étapes :

1) l'acide adipique pur et pulvérulent est introduit dans le salificateur en même temps que la solution aqueuse d'HMD, de façon à obtenir un pH de la solution entre 7,2 et 7,5. Cette opération est exothermique ;

2) le pH de la solution est ajusté à 7,85 par introduction de diamine aqueuse.

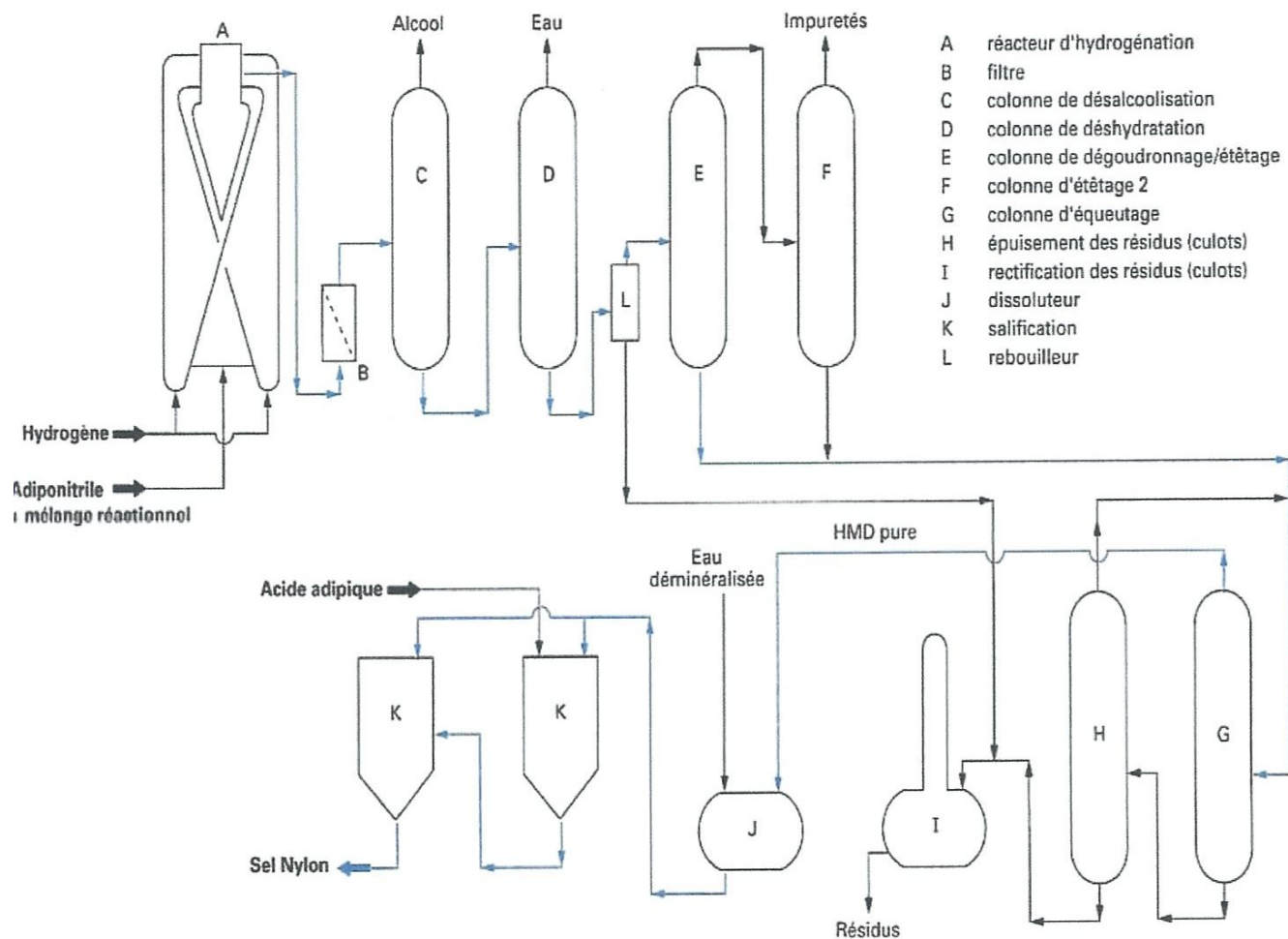
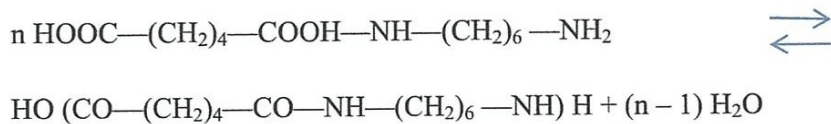


Figure I.6 : Fabrication de l'adipate d'hexaméthylène diamine (Sel Nylon 66)

#### 4. Polymérisation du Sel Nylon 6-6

Le polyamide 66 résulte de la polycondensation de l'adipate d'hexaméthylène diamine, qui libère deux molécules d'eau pour une molécule de Sel Nylon :



Ou PA 66

Dans le procédé discontinu, le produit est soumis à des conditions de température, pression, etc., qui varient dans le temps suivant les phases de la fabrication, mais pas dans l'espace : toutes les phases de polymérisation sont réalisées dans un seul appareil.

Dans le procédé continu, au contraire, les conditions varient dans l'espace : chaque phase nécessite un appareil différent, mais non dans le temps : chaque appareil fonctionne dans des conditions constantes.

En somme, à chaque phase du procédé discontinu correspond, en continu, un appareil différent. Une installation en continu comprend, en outre, pompes et appareils qui assurent la circulation du produit.

### **A. Procédé discontinu**

La polymérisation discontinue du Sel Nylon 66s'effectue par charges discontinues (batch), en deux stades à l'aide de deux appareils en série (figure I.7) :

— traitement de la solution aqueuse du Sel Nylon dans un évaporateur B ;

— polymérisation dans un autoclave C appelé « polymériseur »

Puis extrusion-granulation.

#### **1. Dosage du Sel Nylon et évaporation**

Le dosage du Sel Nylon est effectué volumétriquement dans un doseur (A).

#### **Exemple**

Pour une opération de 1 100 kg de polymère et avec un sel concentré à 52 %, la charge du doseur sera de 2 491 kg.

Cette charge est descendue dans l'évaporateur B par gravité. Pour l'utilisation « textile » du polymère, on introduit également dans l'évaporateur les charges d'adjuvants : stabilisant, agent protecteur, etc.

L'évaporateur est chauffé à l'aide d'un serpentín noyé, au moyen de vapeur à 1 MPa (10 bar), la solution de Sel Nylon est concentrée jusqu'à 77 % par évaporation sous une pression de 0,03 MPa, avec élimination, dans l'exemple précédent, de 808 litres d'eau.

Lorsque l'évaporation est terminée, la solution concentrée de Sel Nylon est envoyée, sous pression, dans le polymériseur.

## **2. Polymérisation**

Toujours selon l'exemple pris, les 1 683 kg de Sel Nylon, concentré à 77 % dans l'évaporateur, sont polymérisés dans l'autoclave C avec un cycle comportant les phases suivantes.

### **■ Phase de distillation sous pression**

Pendant cette phase, l'autoclave, soumis à un chauffage intense, monte progressivement en pression jusqu'à 1,8 MPa. À cette pression, l'eau contenue dans le sel est éliminée par distillation. Cette distillation, d'abord importante, cesse progressivement tandis que la température du polymère croît jusqu'à 250 °C. Pour les polymères à usage textile, c'est au cours de cette phase que l'on introduit les matifiants.

### **■ Phase de décompression**

Lorsque la température de la masse réactionnelle atteint 250 °C, l'autoclave est décomprimé lentement de 1,8 MPa jusqu'à pression atmosphérique en 1 h 20, la température de la masse réactionnelle continue à s'élever. On élimine l'eau sous forme de vapeur au cours de cette phase. Le temps de décompression écoulé, la température de la masse réactionnelle atteint 270 °C.

### **■ Phase de cuisson**

Dès que l'autoclave est à pression atmosphérique, la cuisson commence. Cette phase est régie par deux paramètres importants : le temps et la pression, qui vont fixer la viscosité du polymère.

### **■ Extrusion, granulation**

Le polymère est extrudé, en sortie de l'autoclave, à travers une filière, sous pression d'azote, à une température de 275 °C et il est ensuite granulé.

Suivant la qualité des matières premières mises en œuvre, le polymère en granulé peut alimenter soit un métier de filature (textile), soit une extrudeuse en discontinu (thermoplastique technique).

(Les températures, les temps et les pressions énoncés ne sont donnés qu'à titre indicatif (valeurs valables pour un type de polymère déterminé)).

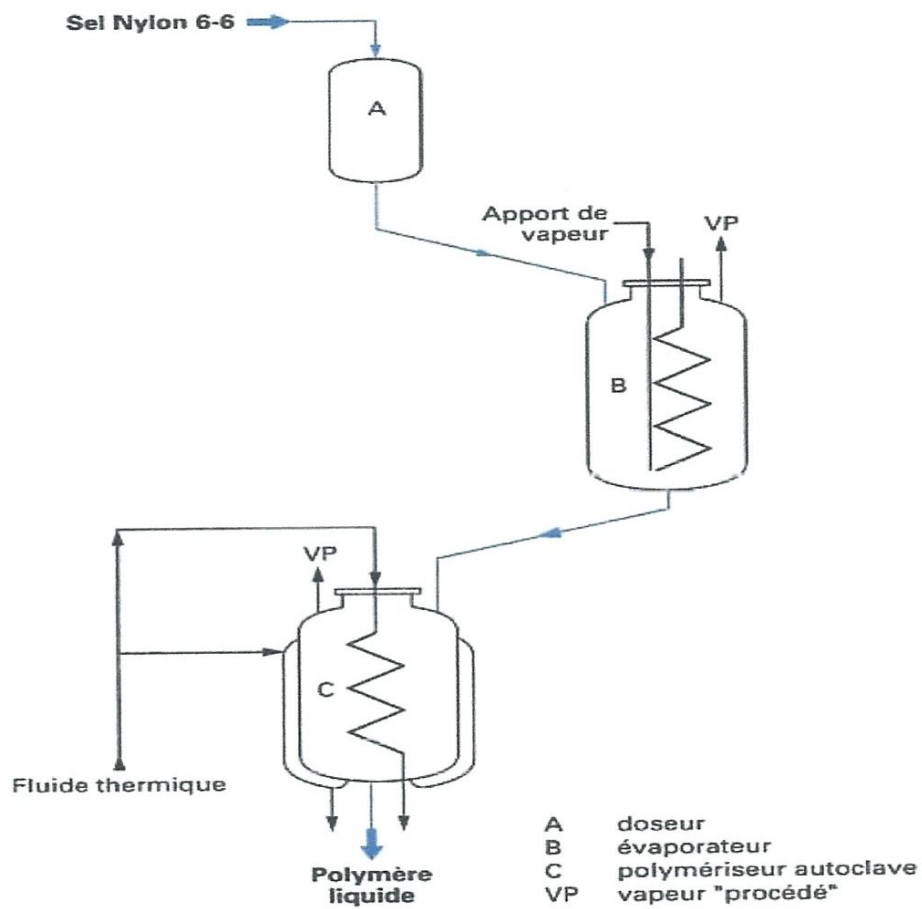


Figure I.7 : Production de polyamide 66 par procédé discontinu

### B. Procédé continu

La polymérisation en continu du Sel Nylon 66 s'effectue en étapes successives, dans des équipements montés en série (figure I.8).

Chaque équipement fonctionne à des conditions opératoires différentes.



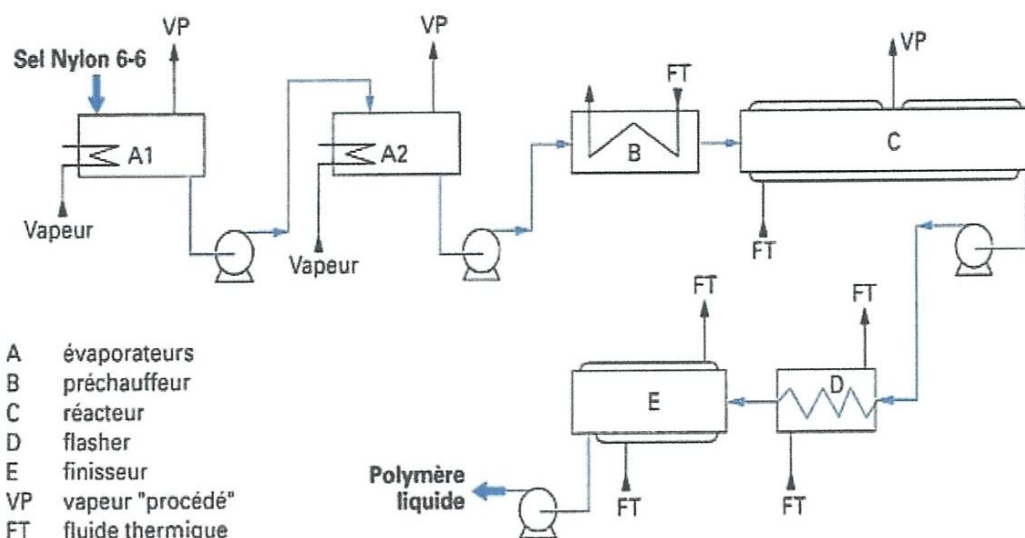


Figure I.8 : Production de polyamide 6-6 par procédé continu.

### 1. Concentration du Sel Nylon

Elle est réalisée en deux étapes.

#### ■ Dans l'évaporateur A1

Le Sel Nylon est concentré de 52 % à 65 %.

#### ■ Dans l'évaporateur A2

Le transfert de A1 vers A2 se fait par pompe. Le Sel Nylon issu de l'évaporateur A1 est concentré de 65 % à 76 %.

### 2. Prépolymérisation

Le Sel Nylon concentré est transféré de l'évaporateur A2 au réacteur C au moyen de pompes doseuses qui augmentent la pression de 0,2 à 1,85 MPa, par l'intermédiaire d'un préchauffeur B qui fait passer la température à l'entrée du réacteur de 149 à 210 °C.

### 3. Détente

Le prépolymère issu du réacteur est transféré au moyen de pompes, permettant de réguler le débit d'alimentation du flasher D. La vitesse de ces pompes est ajustée en fonction du niveau dans le réacteur.

Dans le procédé continu, pour l'application textile, c'est au cours de ce transfert que sont introduits, si nécessaire, les matifiants.

Le flasher a une double fonction :

— ramener la pression de la masse réactionnelle du pré polymère d'environ 2 MPa à une valeur voisine de la pression atmosphérique, en réalisant une perte de charge ;

— fournir simultanément l'énergie nécessaire :

- A la vaporisation d'une certaine quantité d'eau permettant ainsi de passer du prépolymère au polymère,

- A une élévation de la température de manière à être et à rester au-delà de la température de fusion du polyamide 6-6 : 265 °C.

Cette énergie est fournie par un circuit de fluide thermique.

#### **4. Polycondensation**

Cette opération est obtenue dans le finisseur E. Cet appareil permet à la réaction de polycondensation d'évoluer, donc d'obtenir un polymère de plus grande viscosité. Le malaxage de la masse réactionnelle par une vis de transfert facilite la séparation de la phase vapeur et du polymère liquide.

Dans cet appareil, on peut jouer sur les paramètres et les conditions qui définissent l'état de la réaction, à savoir :

— la température ;

— la concentration en eau dissoute ;

— le temps de séjour.

Le polymère issu du procédé est envoyé par pompes sur :

— des extrudeuses, dans le cas des thermoplastiques techniques ;

— des métiers de filature, dans le cas de produits textiles.

## 5. Spécification du produit obtenu

Le polymère composé par la répétition du motif de base « monomère » forme une macromolécule linéaire, caractérisée :

- par la longueur de sa chaîne, donc par sa masse moléculaire ;
- par son organisation moléculaire, c'est-à-dire son état cristallin.

### A. Masse moléculaire

Se situant entre 15 000 et 60 000 pour les polyamides standards, elle a une incidence sensible sur les propriétés mécaniques : son augmentation correspond à une amélioration de la résistance au choc, de la résistance en traction...

La masse moléculaire peut être modifiée et diminuée par dégradation au cours des transformations subies par le polyamide si l'on ne prend pas de précautions suffisantes. La masse moléculaire est le plus souvent contrôlée par des mesures de viscosité en solution diluée.

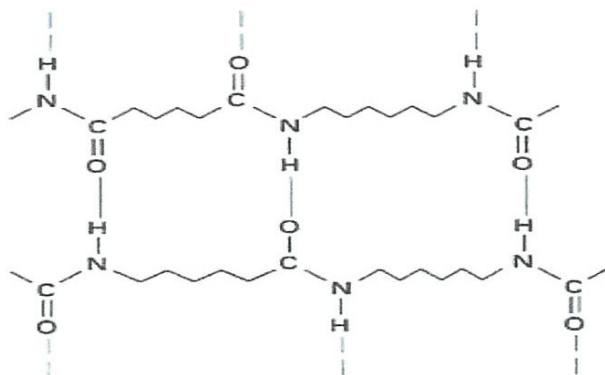
On peut également calculer la masse moléculaire par dosage du nombre de groupements fonctionnels en bout de chaîne, ou groupements terminaux,

—COOH et —NH<sub>2</sub>.

### B. Organisation moléculaire ou état cristallin

Lorsque les macromolécules linéaires se présentent de façon enchevêtrée, sans aucune liaison ou organisation (de façon imagée, cela peut ressembler à un plat de spaghettis), on est en présence d'un polymère amorphe. Les propriétés découlant de cet état sont, par exemple :

- une fusion (ou une solidification) non franche étalée sur une certaine plage de températures ;
- une « plasticité » importante, par glissement des molécules, sous l'influence d'efforts mécaniques suffisants ou suffisamment prolongés ;
- un gonflement important suivi d'une dissolution par immersion dans un solvant qui vient s'insérer entre les chaînes moléculaires et diminuer puis supprimer les forces d'attraction existant entre elles.



**Figure I.9 :** Liaisons « hydrogène » (en bleus) dans le polyamide 6-6

Avec cet état de désordre, coexiste toujours, mais à un degré plus ou moins avancé, un état d'ordre traduisant une organisation des cristallites. On constate que les chaînes se placent de façon ordonnée, par exemple parallèlement les unes par rapport aux autres et à des distances déterminées

On comprend que, dans une cristallite, la cohésion totale est plus grande que dans les parties amorphes et, par suite, les propriétés du matériau qui contient des cristallites sont différentes de celles du matériau amorphe et plus intéressantes, notamment : point de fusion plus net, résistance mécanique et densité plus élevées, solubilité plus faible. Cette organisation provient en grande partie de la présence de centres d'attraction répartis régulièrement le long des chaînes et créés par certains atomes ou groupes d'atomes de molécules voisines.

Dans le cas des polyamides, le groupement  $\text{—CO—NH—}$  est dit polaire : entre les groupes  $\text{—CO—}$  et  $\text{—NH—}$  de deux chaînes voisines existent des liaisons « hydrogène » très intenses (figure I.9). D'où, à l'état solide, une cristallinité importante : de l'ordre de 30 à 60 % suivant les polyamides.

La régularité du réseau cristallin détermine cette cristallinité et les propriétés du polyamide.

Par ailleurs, le réseau cristallin sera d'autant plus rigide que la longueur de la chaîne entre les centres d'attraction sera plus courte. C'est ainsi que pour les polyamides, lorsque le nombre des groupements  $\text{—CH}_2$  entre les groupes  $\text{—CO—NH—}$  diminue, le point de fusion augmente et l'on observe une augmentation des autres caractéristiques : densité, reprise d'humidité, rigidité...

#### **IV. Charges et renforts**

On peut encore améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des polyamides par addition de charges et renforts.

La plus couramment utilisée et la plus efficace est la fibre de verre courte, utilisée à des taux compris entre 15 et 50 % en volume. Ce matériau de renfort accroît très sensiblement les propriétés mécaniques des polyamides (résistances en traction et flexion, module d'Young), diminue notablement la reprise d'humidité, le retrait, le coefficient de dilatation thermique et, par conséquent, améliore sensiblement la stabilité dimensionnelle des pièces.

L'addition de charges minérales : talc, kaolin, silicates, carbonates... ou de microsphères de verre, présente également des avantages ; à des degrés divers, elle apporte une plus grande facilité de moulage permettant d'obtenir des pièces à parois minces ou de grandes dimensions avec une meilleure isotropie des propriétés, et cela sans tensions internes.

Citons de plus l'adjonction de poudre micronisée de graphite, de bisulfure de molybdène..., de fluides silicones... pour des applications de frottement et usure. [7]

**Chapitre II :**

**Matériaux et méthodes  
d'analyse**

## **I. Introduction**

L'utilisation du PA66 est de plus en plus répandue dans l'industrie automobile et aéronautique : éléments de tableau de bord, volant, pédales, roues dentées, paliers et ventilateurs, etc. Cela implique une connaissance plus approfondie des caractéristiques microscopique, structurale, mécanique et thermique de ce type de matériaux, qui sont rigides, légers, résistants et qui présentent des solutions technologiques en compétition avec les métaux.

D'une façon générale, les polyamides sont connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques, leur bonne résistance à la fatigue dynamique et à l'usure, leur résistance thermique et plusieurs autres caractéristiques qui lui dans un grand Domaine d'utilisation [11]. Les thermoplastiques chargés en fibres de verre peuvent être fabriqués par des méthodes conventionnelles comme le moulage par injection et présentent de meilleures propriétés mécaniques que ceux non chargés. Dans ce type de composites, les défauts (micro vides ou microfissures) peuvent apparaître dans l'une des trois régions suivantes : la matrice, la fibre ou l'interface fibre-matrice [12]. Les propriétés mécaniques des thermoplastiques chargés en fibres de verre ont fait l'objet d'un certain nombre d'études montrant que ces propriétés résultent de la combinaison de celles de la matrice et de la fibre et de la capacité de transfert de charge (ou de contraintes) à travers l'interface fibre-matrice. Des variables comme le taux de charge en fibres de verre, le diamètre, la longueur et l'orientation des fibres sont d'une importance capitale pour les propriétés du composite.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de caractériser les différents comportements d'un PA66 d'un point de vue expérimental dans le cas d'un PA66 non chargé et un PA66 chargé à 30%, 50% de fibres de verre type E, afin de vérifier l'influence du taux de charge en tant que paramètre intrinsèque. De même, nous avons vérifié l'influence de deux paramètres extrinsèques sur les caractéristiques mécaniques et thermique à savoir : la vitesse de déformation et la température de refroidissement.

## **II. Les Matériaux composites**

Les matériaux composites sont l'association d'au moins deux matériaux non-miscibles qui constituent deux phases distinctes dans la structure du matériau. Les composants sont la matrice et la charge ou les renforts. La matrice est une phase continue et son rôle est de maintenir la deuxième phase, le renfort qui joue le rôle de l'agent de renforcement. Dans les matériaux composites un paramètre très important est la distribution du renfort dans la

matrice. Par exemple, à cause d'une distribution hétérogène et la formation de zones, les propriétés du composite peuvent varier. Les matériaux composites peuvent se classer dans trois groupes ; les composites à matrice organique, les composites à matrice métallique et les composites à matrice minérale (céramique). Le choix d'un matériau composite dépend beaucoup de l'environnement et surtout de la température. Quand la température de service est très haute (plus de 300°C), on ne peut pas utiliser un matériau composite à matrice organique.

D'une façon générale, un matériau composite contient :

- a) la fibre
- b) la matrice
- c) l'interface fibre/matrice

Le procédé de fabrication influence également l'endroit où s'amorce l'endommagement.

Après fabrication de la pièce, l'interface fibre/matrice joue un rôle essentiel sur le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique et c'est pourquoi il est obligatoire de comprendre sa nature.

#### **a) Fibres de verre**

Le verre est un matériau vitreux et isotrope, et il reste identique même après étirage. Il est composé essentiellement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'un oxyde alcalin (oxyde de sodium) et d'un oxyde alcalino-terreux (oxyde de calcium). C'est un matériau élastique et fragile et sa résistance à la rupture dépend de micro défauts superficiels. La température de fusion du verre est environ 1750 °C donc il conserve ses caractéristiques jusqu'à des températures très élevées.

Pour obtenir une résistance à la rupture ainsi qu'un module d'élasticité beaucoup plus élevé, les fibres jouent un rôle essentiel dans le matériau. Pour fabriquer les fibres de verre, le diamètre des fibres est environ 10  $\mu\text{m}$ . Comme il y a un mouvement massif de la matière de l'intérieur de la fibre à la surface, tous les défauts qui auraient affaibli le verre dans la forme initiale vont disparaître et sa résistance mécanique va augmenter.

Le verre qui est le plus utilisé pour les renforts est le verre de type E, la raison principale est qu'il est moins cher que les autres verres. Il est connu pour ses propriétés diélectriques [13].



- **Verres E**

Ce sont des borosilicates d'alumine à très faible teneur en oxydes de métaux alcalins (moins de 1 % en  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ).

Développés initialement pour leurs bonnes propriétés électriques d'isolation, ils ont vu leur production et leur emploi ensuite généralisés en raison de leur relative facilité de fibrage, de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût modéré. Ils constituent le renfort par excellence de tous les matériaux composites à matrices organiques.

À ce jour, ils représentent plus de 96 % du marché mondial des fibres de verre de renforcement, estimé en 1994 à environ 1 350 KT/an.

Les autres types de verre n'en restent pas moins très importants par les propriétés spécifiques qu'ils apportent et les développements techniques dans l'industrie.



**Figure II.1** : Fibres de verre types E hachées.

### b) Matrice

Une autre composante très importante d'un matériau composite est la matrice qui est un matériau organique léger et déformable. Les rôles principaux d'une matrice sont la protection des charges, la distribution de la charge mécanique sur les renforts et la cohésion des charges qui a un rôle très important pour l'homogénéisation du composite.

Le type de matrice peut modifier les propriétés du composite mais le renfort joue un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques globales du composite;

- Module d'élasticité et résistance mécanique
- Ténacité.

En général, les matrices organiques sont classées en deux groupes ; les matrices thermodurcissables et les matrices thermoplastiques ;

### **1. Matrices thermodurcissables**

Les polymères thermodurcissables sont des polymères qui peuvent être mis en forme qu'une seule fois et après traitement thermique (synthèse), ils sont infusibles et insolubles.

A l'heure actuelle, ils sont très employés en raison de leurs caractéristiques thermomécaniques élevées. Les principaux sont les polyesters insaturés, les résines formo-phénoliques et les résines époxydes.

Pour les usages techniques les polyesters insaturés sont très employés grâce à leur excellent compromis coût/performance. Pour les applications structurales aéronautiques, ce sont les résines époxydes.

### **2. Matrices thermoplastiques**

L'emploi des matrices thermoplastiques présente beaucoup d'avantages par rapport aux matrices thermodurcissables ;

Facilité de stockage sous forme de semi produits à température ambiante (durée de vie infinie) ; Possibilité de recyclage ;

Des cycles de transformation plus courts ; Possibilité de réparation

Une meilleure tenue à la fatigue

On pourra les diviser dans trois groupes :

- les polymères de grande diffusion comme le polypropylène
- les polymères techniques comme les polyamides, les polyesters thermoplastique, les polyéthylméthacrylates, les polyacétates.
- les polymères haute performance (applications aéronautiques) comme le PEEK, le PPS, le PEI et le PES.

Certains polymères thermoplastiques peuvent résister à des températures élevées (265 °C dans le cas du Polyamide 66). Cependant, l'application des matrices thermoplastiques est spécifique ce qui limite leur utilisation dans les matériaux composites. Ils se moulent facilement et le procédé de mise en œuvre est réalisé en général par injection à haute pression. Ils sont utilisés fréquemment sans renfort.

### III. Le Matériau utilisé

Le matériau de base étudié dans ce travail est le polyamide 66 renforcé par des fibres de verre type E. Un ensemble de trois échantillons (compositions différentes) ont été fourni par Solvay (Centre de recherche de Saint-Fons). Ces échantillons sont constitués de composites à matrice PA66 et un renfort des fibres de verre, comprennent une série de composites avec des taux de fibres de 30%, 50% en masse [3].

**Tableau II.1 : Compositions des échantillons.**

	Polyamide 66 (%) poids	Fibre de verre(%) poids
PA66	100	0
PA66- 30% FV	70	30
PA66- 50% FV	50	50

**Tableau II.2: Quelques grandeurs caractéristiques du polyamide 66 [14,55].**

Structure et paramètres de maille cristalline triclinique	$a=0.49\text{nm}$ , $b=0.54\text{nm}$ , $c=1.72\text{nm}$ , $\alpha=48.5^\circ$ , $\beta=77^\circ$ , $\gamma=63.5^\circ$
La densité	$1.14 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	$T_f = 265 \text{ }^\circ\text{C}$
Température de transition vitreuse	$T_g = 57 \text{ }^\circ\text{C}$

### IV. Techniques expérimentales

Dans notre étude, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales qui seront présentées dans ce chapitre. L'observation des changements de capacité calorifique des matériaux (transition vitreuse par exemple) ainsi que les transformations endothermique (fusion) et exothermique (cristallisation) sont étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), cette analyse a été utilisée, principalement, pour caractériser les capacités de cristallisation de la phase cristalline de la matrice de polyamide 66, et de mettre en évidence l'influence des charges incorporées dans les matériaux (fibres de verre).

Ces résultats sont complétés par une étude de la morphologie semi-cristalline et cela à travers des techniques d'analyse dans l'espace directe, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), et dans l'espace réciproque par la technique de diffusion des rayons-X aux grands angles (WAXS). Dans le côté mécanique, on va prendre en considération la technique de traction pour bien étudier la résistivité des différents échantillon (module de YOUNG  $E$  (Mpa), la contrainte max ( $\sigma$  max) ) et l'impact des charges introduite sur la comportement mécanique de matériau, d'un autre côté, la méthode de traction a pour but de valider les résultats obtenus par la DSC. (L'effet des cristallinités sur les contraintes max et module de Young)

Il est utile de noter qu'aucune des techniques expérimentales citées ci-dessus ne suffit à elle seule pour caractériser de façon complète les processus de cristallisation et de fusion apparaissant dans les polymères étudiés. Par exemple, les températures caractéristiques et la cinétique des transitions de phases peuvent être étudiés par DSC. Cependant, il est évident que les détails de la morphologie semi-cristalline à l'échelle nanométrique ne sont pas accessibles ni par les techniques d'analyse thermique (DSC) ni par traction en raison de la résolution insuffisante. Pour y remédier et obtenir des informations quantitatives sur la structure semi-cristalline à l'échelle lamellaire, il est nécessaire d'utiliser la diffraction de rayons-X. Cette dernière est une technique non destructive et ne nécessite pas une préparation particulière des échantillons.

Dans la suite de cette section, on va faire une description plus détaillée de ces différentes techniques expérimentales et des appareils utilisés dans cette étude, ainsi que les méthodes d'analyse des données expérimentales.

### **1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence les reliefs d'une surface. L'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accélérés par une tension relativement faible (1 à 5kV pour le polyamide) et focalisé sur la surface de l'échantillon. Cette technologie présente une large gamme de grossissements et une grande profondeur de champ avec une résolution pouvant aller jusqu'à 10 nm environ (Figure II.2).

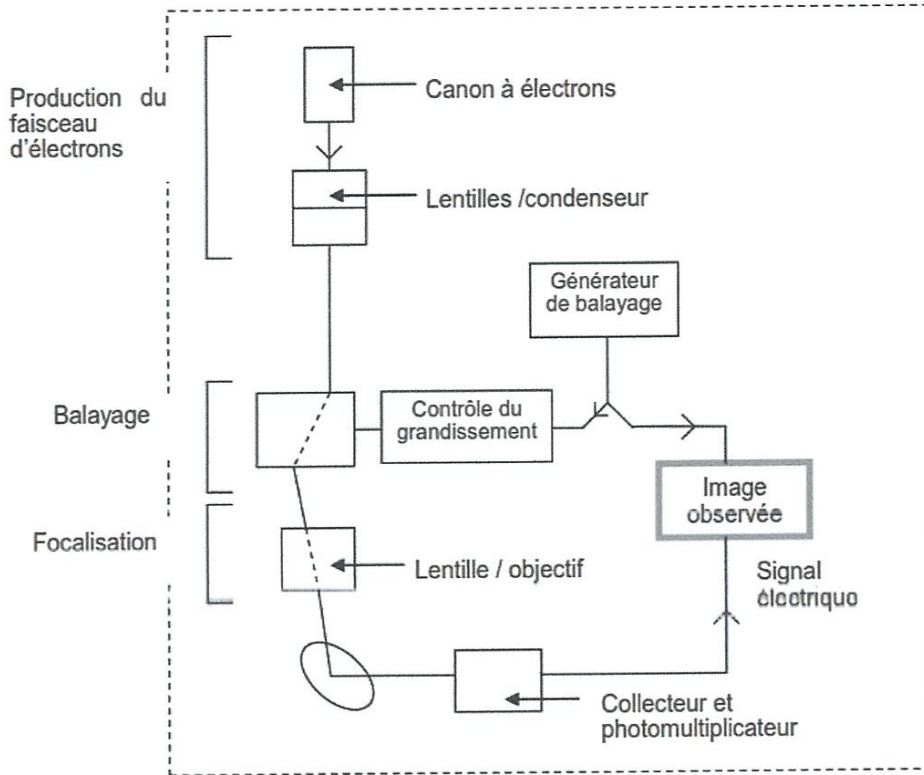
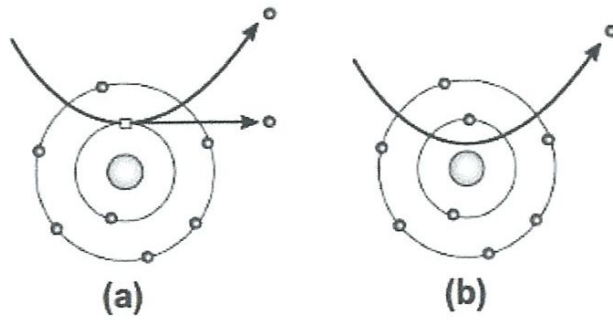


Figure II.2 : schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

La source du faisceau d'électrons est située au sommet de la colonne dans ce qu'on appelle le canon. Le canon est constitué d'une cathode (le filament), d'une électrode polarisée négativement (le wehnelt) et d'une anode qui va permettre d'accélérer les électrons. Le filament de tungstène a un diamètre de  $1/10^6$  de mm est courbé en V pour concentrer l'émission d'électrons à sa pointe. L'anode est une plaque de métal mise à la masse et percée d'un trou pour le passage des électrons. Plus un faisceau d'électrons est accéléré, plus son énergie est grande et plus il est ponctuel. Mais aussi, plus il est destructeur pour l'échantillon. La colonne électrique est composée généralement de lentilles électroniques et a pour fonction de condenser le faisceau d'électrons en un spot. Ce spot sera balayé par l'intermédiaire du déflecteur de balayage sur l'échantillon.

Différents types d'électrons entrent en jeu dans la microscopie électronique à balayage (Figure II.3).



**Figure II.3 :** Interactions électrons – matière en microscopie électronique à balayage (a) électrons secondaires ; (b) électrons rétrodiffusés.

Lorsqu'on envoie des électrons sur les atomes de l'échantillon, certains d'entre eux sont réfléchis, ce sont les électrons primaires. D'autres sont absorbés par les atomes de l'échantillon, ce qui provoque leur ionisation. Les atomes éjectent alors des électrons secondaires et le retour à l'état fondamental de l'atome se fait par émission de rayons X. Les électrons qui permettent l'observation de la topographie des surfaces sont les électrons secondaires. Le signal est proportionnel au nombre d'électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon et recueillis par le détecteur. Ce nombre d'électrons dépend également de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons par rapport à la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés provoquent un contraste topographique et/ou chimique car le taux d'électrons rétrodiffusés est une fonction croissante du numéro atomique Z de l'échantillon.

L'interaction électron – matière conduit à des accumulations de charges en surface de l'échantillon. Si l'échantillon est conducteur, ces charges sont évacuées vers la masse. Par contre, le polyamide étant isolant, l'accumulation de ces charges déformerait le faisceau d'électrons et modifierait son énergie. Il est donc nécessaire de déposer une couche conductrice à la surface des polymères.

Nous avons observé par MEB les surfaces de rupture des éprouvettes de polyamide. Pour observer l'endommagement dans les échantillons non rompus suite aux essais mécaniques nous avons cryofracturé les échantillons après une trempe d'une durée de 1 heure dans de l'azote liquide.

La géométrie de nos éprouvettes permet de localiser l'endommagement, nous avons donc observé les caractéristiques de la zone de plus faible section. Les échantillons sont enfin métallisés par une couche de 2nm de Platine.

## 2. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (appelée WAXD pour Wide Angle X-ray Diffraction) permet d'étudier la structure des cristaux. Ces rayons sont générés usuellement par impact d'un faisceau d'électrons de haute énergie sur une cible métallique. Les électrons incidents arrachent les électrons de cœur des atomes et la relaxation des électrons des couches externes vers les niveaux vacants est à l'origine de l'émission d'un rayonnement X de fluorescence caractéristique de la transition entre ces deux niveaux. Généralement on travaille avec les raies les plus intenses de la série  $K\alpha$ .

L'absorption des rayons X résulte principalement de l'effet photoélectrique. Le photon  $W$  est absorbé par un atome et l'excès d'énergie est transféré à un électron qui est éjecté de l'atome. Il s'ensuit une émission de fluorescence X ou l'émission d'un électron Auger.

L'intensité  $I(h)$  d'un rayon monochromatique après avoir traversé une épaisseur  $z$  est:

$$\frac{I(h)}{I(0)} = \exp(-\mu \cdot h) \quad (\text{II.1})$$

Où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $h$  l'épaisseur (en  $\text{cm}$ ).

Le spectre diffracté par le cristal est analysé selon la loi de Bragg qui permet d'obtenir les paramètres de la maille cristalline:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Avec  $n$  un entier positif,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement,  $d$  la distance entre les plans cristallins l'angle entre les rayons incidents et les rayons diffractés.

Cette loi est interprétée conventionnellement en considérant les plans  $(h \ k \ l)$  comme des miroirs semi-transparents. Il y a accord de phase uniquement lorsque la différence de marche entre deux plans successifs est un multiple  $n$  de  $\lambda$  où  $n$  représente l'ordre de la réflexion sur les plans  $(h \ k \ l)$ . On définit ensuite vecteur de diffusion  $q$  tel que :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $d$  la distance entre les plans cristallins au sein du matériau. Les intensités des spectres de diffraction sont présentées en fonction de ce vecteur de diffusion.

Dans les polymères, cette technique permet également de différencier la phase cristalline (qui forme des pics de diffraction) et la phase amorphe (qui forme un anneau diffus) de manière à calculer un taux de cristallinité.

Les mesures sont réalisées sur un diffractomètre à anode de cuivre sous 40 KV et 28 mA. [3]

### 3. Caractérisation mécanique par Traction

Dans cette manipulation, nous nous proposons de caractériser mécaniquement le comportement d'un PA66 d'un point de vue expérimental dans le cas d'un PA66 non chargé et un PA66 chargé à 30% et 50% de fibres de verre type E, afin de vérifier l'influence du taux de charge en tant que paramètre intrinsèque. De même, nous avons vérifié l'influence d'un paramètre extrinsèque sur les caractéristiques mécaniques à savoir la vitesse de déformation.

#### Conditions d'essai

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes de type «haltère» (norme ISO : ISO 527-2/1A) à l'aide de deux machines de traction Zwick/Roell de capacité 10 et 250 KN au niveau de l'unité de recherche « Matériaux-procédés et environnement » Université M'Hamed Bougara-Boumerdès



Figure II.4 : Images correspondantes aux machines d'essais Zwick/Roell 250 KN et 10 KN

A cause des deux paramètres qui ont influencés sur le comportement mécanique de polyamide 66, nous avons réalisés neuf essais, pour chaque type des échantillons on a réalisé trois essais de traction avec des vitesses de déformation différentes (2-10-20 mm.s<sup>-1</sup>)

Pour les deux types de polyamide 66 (pure et 30%FV) les essais sont réalisés sur une machine de capacité de 10N, pour le troisième type (PA 66 50%FV) on a travaillé sur une machine de capacité de 250 KN



Tableau II.3 : les essais de traction.

N° d'essai	Types des charges	Vitesses de déformation
	(%) FV	(mm.s <sup>-1</sup> )
1	PA66	2
2	PA66	10
3	PA66	20
4	PA66- 30%FV	2
5	PA66- 30%FV	10
6	PA66- 30%FV	20
7	PA66- 50%FV	2
8	PA66- 50%FV	10
9	PA66- 50%FV	20

#### 4. Calorimétrie différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'observer les changements de capacité calorifique des matériaux (transition vitreuse par exemple) ainsi que les transformations endothermique (fusion) et exothermique (cristallisation).

Nous avons utilisé cette analyse, principalement, pour caractériser les capacités de cristallisation cristalline de la matrice de polyamide 66, et l'influence des 2 types de charges (30%, 50%).

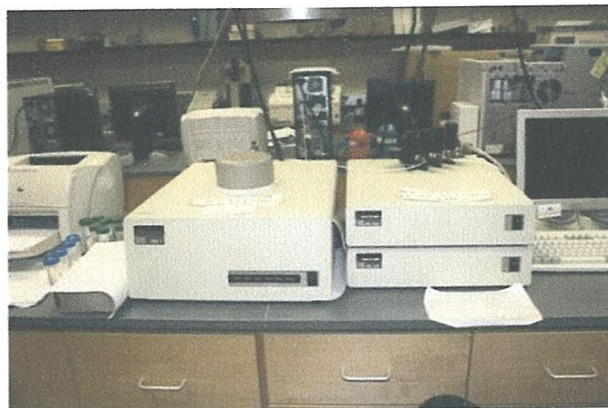


Figure II.5 : appareil DSC7 Perkin Elmer

Les analyses ont été réalisées sur un calorimètre DSC 7 le calorimètre de Perkin Elmer sur 7 à 10 mg de polyamide 66 prélevées au milieu de l'éprouvette dans toute l'épaisseur du matériau (surfaces et cœur). L'échantillon est ensuite placé dans une capsule en aluminium, fermée avec un couvercle serti. Une autre capsule vide, mais sertie également, sert de référence.

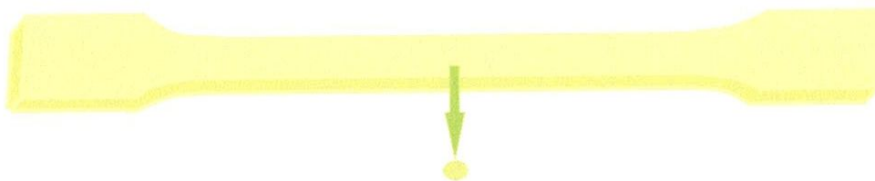
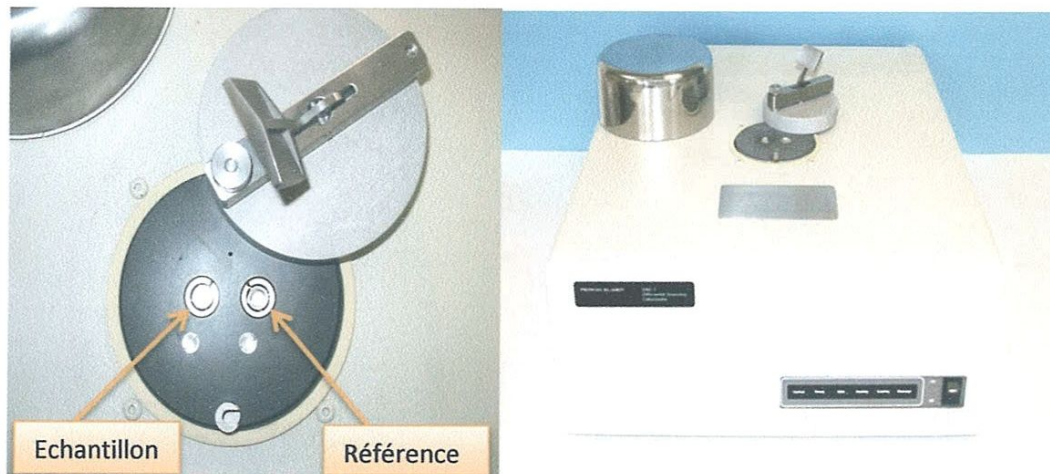


Figure II.6 : L'échantillon de polyamide 66 prélevé au milieu de l'éprouvette.

Le cycle thermique appliqué consistait à chauffer l'échantillon jusqu'à 290°C et le maintenir à l'état fondu pendant 5 min afin de déterminer toute les trace de cristallisation. Puis le refroidissement de 290°C à 25°C de vitesse 2; 5; 10; 25; et 50°C/min. Après chaque cristallisation, le polymère semi cristallin obtenu est maintenu dans la cellule de DSC et réchauffé à 290°C de vitesse 10°C/min afin de déterminer l'enthalpie de fusion.



**Figure II.7 :** Analyse enthalpique différentielle Perkin- Elmer. DSC 7 avec ses deux capsules (l'une vide et l'autre contenant le matériau à tester)

Le taux de cristallinité des échantillons a alors été déterminé en comparant leur enthalpie de fusion à elle d'un polyamide 66 entièrement cristallisé (197 J/g) [14].

$$Xc(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{II.4})$$

## V. Introduction a la modélisation

### Notion de modélisation mathématique

Une grande partie des mathématiques appliquées consiste, d'une certaine façon, à faire de la modélisation, c'est-à-dire à définir un (ou plusieurs) modèle(s), de nature mathématique, permettant de rendre compte, d'une manière suffisamment générale, d'un phénomène donné, qu'il soit physique, chimique, biologique, économique ou autre.

Il faut noter que le terme de modélisation statistique est très général et que, à la limite, toute démarche statistique en relève. Toutefois, ce qui est traité dans cette partie est relativement précis et constitue une partie spécifique de la modélisation statistique

### Principales méthodes de modélisation statistique utilisé

Les méthodes de modélisation statistique sont, en fait, très nombreuses. Nous citons ci-dessous la Méthode l'analyse de la variance (ANOVA), sachant que la croissance considérable des masses de données enregistrées dans différents secteurs (internet, biologie chimie à haut débit, marketing...), le besoin d'exploiter ces données sur le plan statistique, ainsi que les outils modernes de calcul ont donné naissance ces dernières années (disons depuis le début du XXIe siècle) à de nombreuses méthodes, de plus en plus sophistiquées et, dans le même temps, de plus en plus "gourmandes" en temps calcul.

Dans la méthode décrite ci-dessous, il y a presque toujours une variable privilégiée, en général appelée variable à expliquer, ou variable réponse, et notée Y (il s'agit d'une variable aléatoire). Le but est alors de construire un modèle permettant d'expliquer "au mieux" cette variable Y en fonction de variables explicatives observées sur le même échantillon [16].

#### a. Méthode l'analyse de la variance (ANOVA)

Pour faire une analyse de la variance (ANOVA) et pour déduire les constantes des différents modèles mathématiques ainsi que la présentation en 3D sous forme d'une surface de réponse (SR), nous avons utilisé un logiciel de statistique appelé minithab.

L'objectif de cette analyse est de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statistiquement significatif sur les paramètres étudiés.

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une procédure qui comprend six étapes:

- 1) Définir les variables d'entrée indépendantes et les réponses de sortie désirées,
- 2) Adopter un plan de conception expérimentale,
- 3) Effectuer une analyse de régression avec le modèle mathématique (quadratique) de MSR,
- 4) Analyser par ANOVA les variables d'entrée indépendantes, afin de trouver les paramètres qui affectent significativement la réponse,
- 5) Déterminer la situation du modèle quadratique de MSR et de décider si le modèle de MSR à besoin des variables de dépistage.
- 6) Enfin, optimiser la conduite d'expérimentation et la confirmation et de vérifier les caractéristiques de performance prédite.

L'utilisation de la méthodologie de la surface de réponse permet d'une part de modéliser une variable dépendante Y, dite variable de réponse (Taux de cristallinité cristallisation XC(%), température Onset de cristallisation (°C), Pic de cristallisation (°C)), en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs),  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , et d'autre part, d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. On peut ainsi écrire le modèle pour une réponse donnée (Y) sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k a_{ij} X_i X_j \quad (\text{II.5})$$

- $Y$  est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. C'est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée ;

- $X_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$ . C'est la valeur de la coordonnée du facteur  $i$  retenue par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On supposera même, par la suite, que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression) ;

- $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ij}$  représentent respectivement le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes représentant les interactions entre variables et des termes quadratiques. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

**Chapitre III :**  
**Traitement et analyse des**  
**résultats**

## **I. Introduction**

Ce chapitre est consacré aux les résultats des différents analyses :

Une première partie présentera les résultats expérimentaux visant à identifier un comportement mécanique (traction simple à différentes vitesses de sollicitation).

Deuxième partie présentera les micrographies MEB réalisées sur des faciès de rupture des matériaux composites à base de PA66.

Troisième partie l'estimation de la taille d'un cristal à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic cristallin DRX.

Et quatrième partie à présenter les résultats de la détermination du modèle mathématique de phénomène de cristallisation d'après les essais de DSC. Ce modèle permet d'exprimer la relation entre les éléments des essais la vitesse de refroidissement et taux de charge ( $V_R$ ,  $T_{Ch}$ ) et le paramètre technologique étudié (la cristallinité de polyamide 66 renforcé par fibres de verre ( $X_c(\%)$ )). Pour faire une analyse de la variance (ANOVA) et pour déduire la constante du modèle mathématique ainsi que la présentation en 3D sous forme d'une surface de réponse (SR), nous avons utilisé un logiciel de statistique appelé « Minitab ». L'objectif de cette analyse est de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statiquement significatif sur les paramètres étudiés.

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une procédure qui comprend six étapes

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une procédure qui comprend six étapes :

- 1- Définir les variables d'entrée indépendantes et les réponses de sortie désirées,
- 2- Adopter un plan de conception expérimentale,
- 3- Effectuer une analyse de régression avec le modèle mathématique (quadratique) de MSR,
- 4- Analyser par ANOVA les variables d'entrée indépendantes, afin de trouver les paramètres qui affectent significativement la réponse,
- 5- Déterminer la situation du modèle quadratique de MSR et de décider si le modèle de MSR a besoin des variables de dépistage.
- 6- Enfin, optimiser la conduite d'expérimentation et la confirmation et de vérifier les caractéristiques de performance prédite.

## II. Comportement mécanique

### Traction :

#### a) Conditions d'essai

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes de type «haltère »

(Norme ISO 527-2/1A) à l'aide de deux machines Zwick de capacité 10 KN et 250KN comme on a déjà cité dans le chapitre précédent.

Les essais de traction ont été effectués pour vérifier l'influence du taux de charge en fibres de verre et l'effet de la vitesse de déplacement. En effet, trois taux ont été testés variant entre 0% et 50% : PA pur, PA 30% FV et PA 50% FV.

#### b) Résultats et discussions

##### - Influence du taux de charge par fibre de verre

Les figures ci-dessous illustrent les courbes «contrainte – déformation » pour les différents taux de charge à une vitesse de déformation fixée à  $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$  et à température 20°C. Cette figure montre l'influence du taux de charge en fibres de verre sur le comportement du PA66.

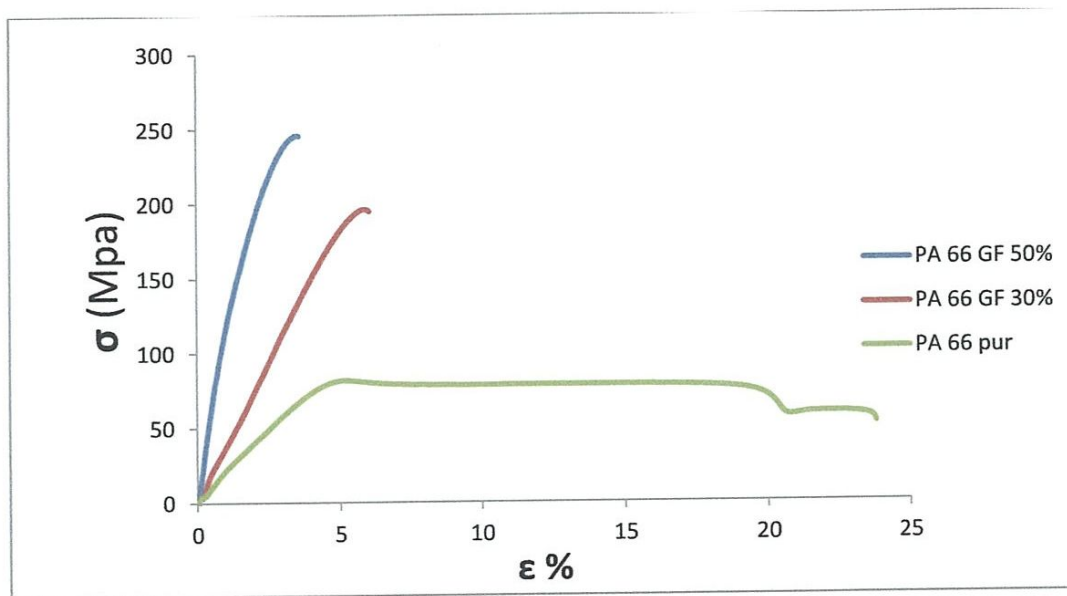


Figure III.1 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation du PA66 pur et chargé à 30 et 50%.

##### - Calcul de Module de Young E

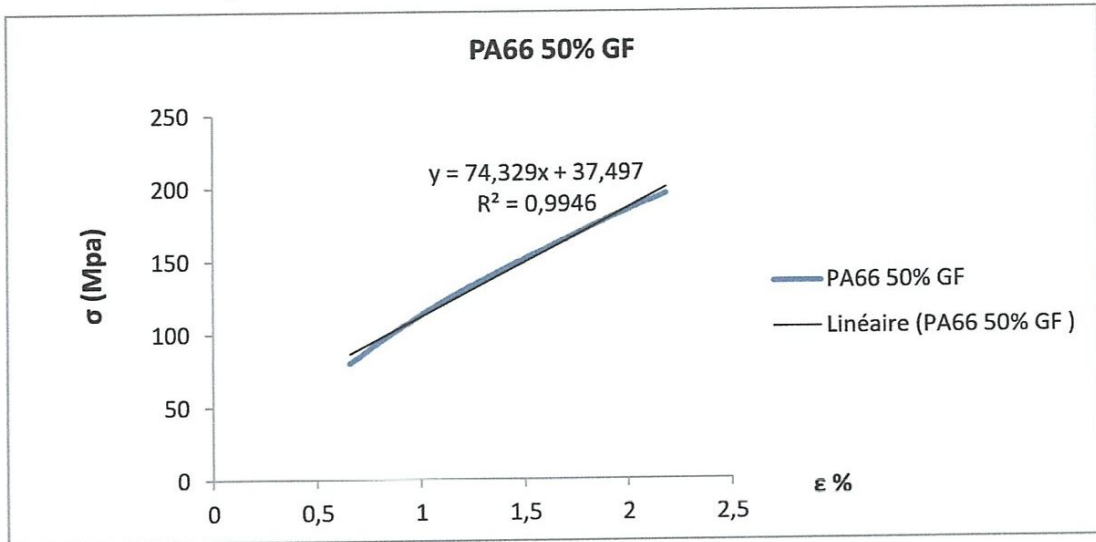
On a la relation suivante :

$$\ll \sigma = E * \epsilon \gg \quad (\text{III.1})$$



Dans le cas de PA66 50%GF par exemple on va suivre les étapes suivantes :

- On trace la partite droite de la courbe de traction ;



Après traitement des données on aura l'équation tangentielle suivante :

$$y = 74,329x + 37,497 \quad ; \quad R^2 = 0,9946$$

- Lors que  $R^2$  atteint une valeur proche de 1 on peut considérer que la valeur **6,0669** est nulle, alors l'équation devienne comme suite :

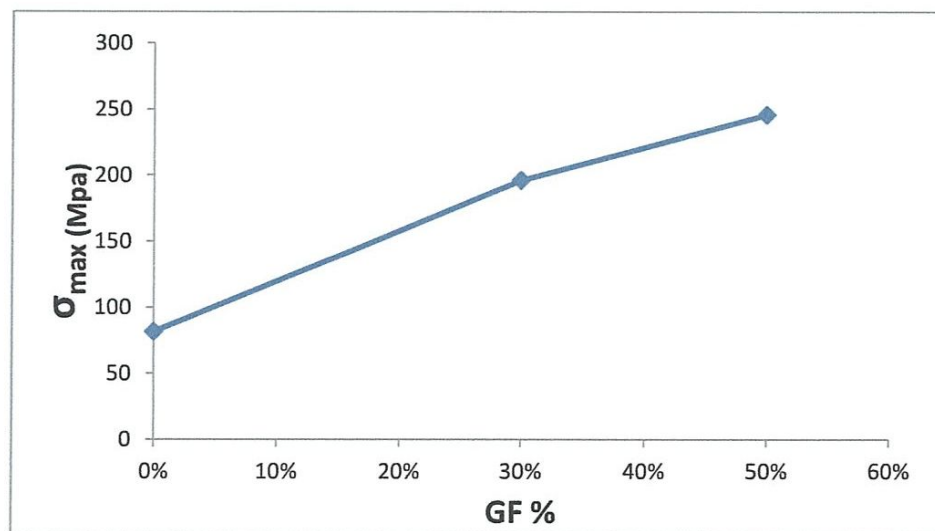
$$74,329x$$

- En coordination avec l'équation (III.1) on trouve que « y » représente la valeur de la contrainte «  $\sigma$  » et « x » représente «  $\epsilon$  »
- D'après ces équation on trouve que la valeur numérique **74,329 \* 100** représente le module de Young **E**.

**Tableau III.1 :** la variation de la contrainte max  $\sigma_{max}$  (Mpa) et le module de Young E (Mpa) dans les différents échantillons de PA66.

PA66 FV (%) en masse	$\sigma_{max}$ (Mpa)	E (Mpa)
PA66 pur	81,58	1793,3 ± 063
PA/30%FV	196,11	3811,6 ± 201
PA/50%FV	245,63	7432,9 ± 365

- Le PA66 non chargé (GF =0%) a un comportement élastique avec une déformation à la rupture allant jusqu'à 25% environ et avec un plateau de 5% à 25%. [18]
- Le PA66 chargé (GF =30% ou 50%) présente un comportement fragile. En effet, la déformation à la rupture chute jusqu'à atteindre une valeur voisine de 6 % pour le PA66 30% GF par contre, dans le cas de PA66 50% GF la déformation à la rupture chute jusqu'à 3.69 %. On remarque aussi que le taux de charge a une influence sur la déformation à la rupture.
- On remarque aussi dans le tableau III.1 que la contrainte à la rupture  $\sigma_{max}$  augmente avec le taux de charge comme le montre la figure III.3.

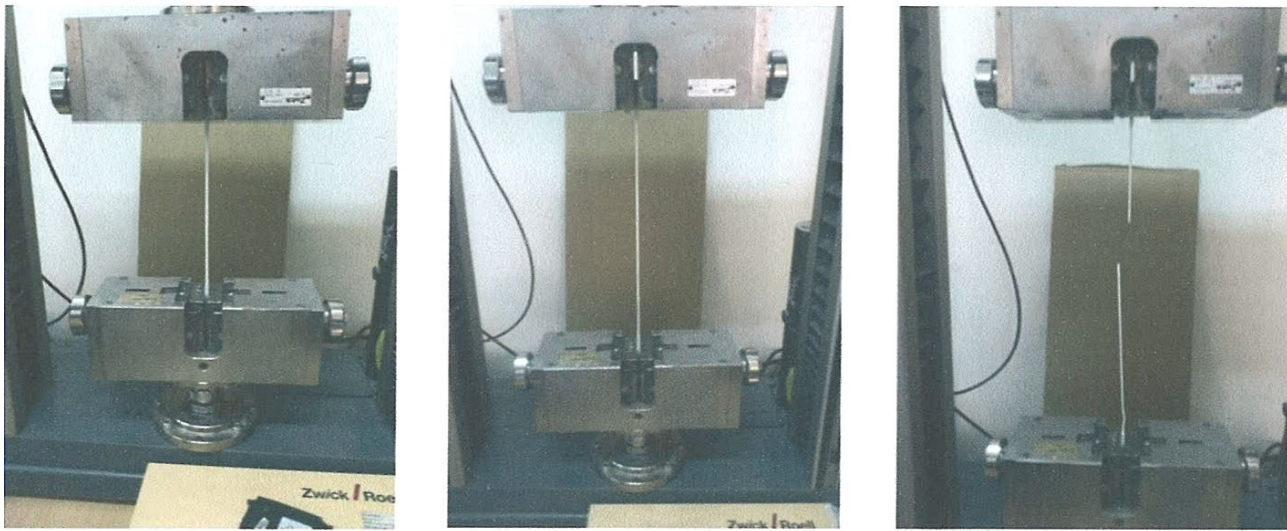


**Figure III.3 :** Evolution de la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  en fonction de taux des charges

- De même, le module de Young E augmente avec l'augmentation de taux des charges.

D'autres études effectuées par Akay [19] ont montré que la ténacité était plus importante dans le PA66 chargé en fibres de verre que dans le PA66 non chargé.

En résumé, le pourcentage de fibres de verre améliore la résistance mécanique du polyamide et diminue sa ductilité. Cette diminution de ductilité est confirmée par le profil des éprouvettes lors de la rupture. En effet, l'éprouvette de PA66 non chargé développe clairement une zone de tendances observées (comportement élastique), (Figure III.4), par contre, l'éprouvette de PA66 chargé est plus fragile. (Figure III.5).



**Figure III.4 :** La tendance d'une éprouvette de PA66 pur lors de l'opération de traction.



**Figure III.5 :** Eprouvette de PA66 chargé.

- Influence de la vitesse de déformation

Calcul de la vitesse de déformation lors des essais de traction uniaxiale

- Soit la vitesse de la traverse de la machine V (vitesse d'essai) :

$$V = \frac{\Delta l}{t} \text{ (mm/min)} \quad (\text{III.2})$$

- La déformation longitudinale:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{III.3})$$

- D'où la vitesse de déformation :

$$\dot{\varepsilon} = \left( \frac{\Delta l}{l_0 / t} \right) \text{ en } s^{-1} \quad (\text{III.4})$$

- Relation entre V et  $\dot{\varepsilon}$  :

$$\dot{\varepsilon} = \left( V / l_0 \right) * \left( \frac{1}{60} \right) \quad (\text{III.5})$$

**Tableau III.2 :** les différentes vitesses de traction utilisées pour les polymères selon la Norme ISO 5893.

Pour une longueur de référence L0 (mm)= 50			Vitesses	Unité
V <sub>1</sub> (mm/min)=	1	$\dot{\varepsilon} =$	0,00033	1/s
V <sub>2</sub> (mm/min)=	2	$\dot{\varepsilon} =$	0,00067	1/s
V <sub>3</sub> (mm/min)=	5	$\dot{\varepsilon} =$	0,00167	1/s
V <sub>4</sub> (mm/min)=	10	$\dot{\varepsilon} =$	0,00333	1/s
V <sub>5</sub> (mm/min)=	20	$\dot{\varepsilon} =$	0,00667	1/s
V <sub>6</sub> (mm/min)=	50	$\dot{\varepsilon} =$	0,01667	1/s
V <sub>7</sub> (mm/min)=	100	$\dot{\varepsilon} =$	0,03333	1/s

Les trois vitesses testées sont:  $\dot{\varepsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ , (2mm/min),  $\dot{\varepsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$  (10mm/min),  $\dot{\varepsilon} = 6.67 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$  (20mm/min) .les essais ont été réalisés à température ambiante de 20°C.

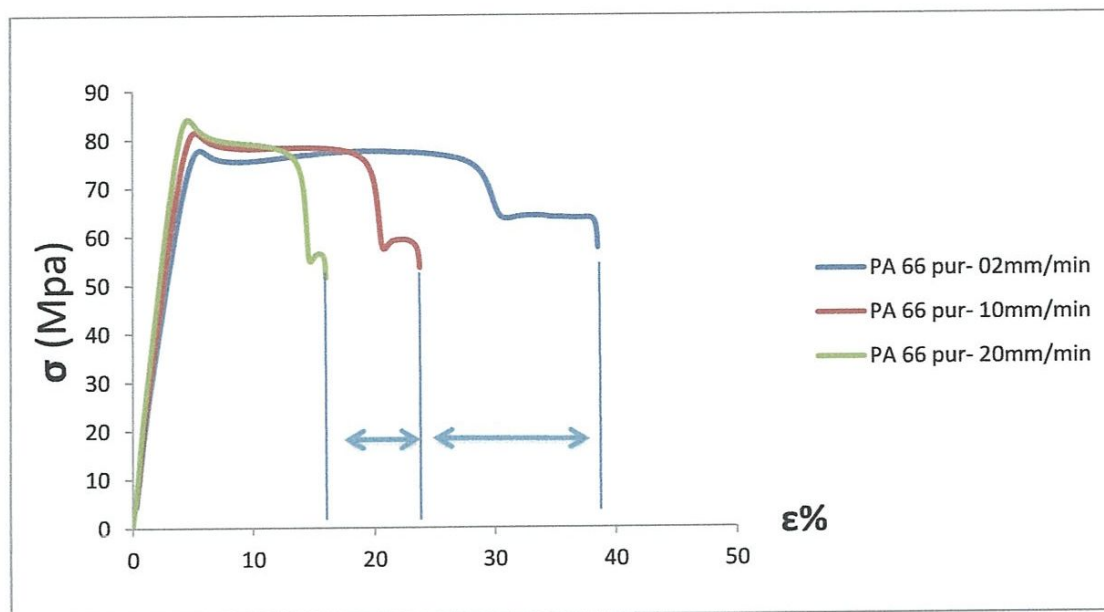


Figure III.6 : courbes de traction pour PA 66 pur avec différentes vitesses d'essais

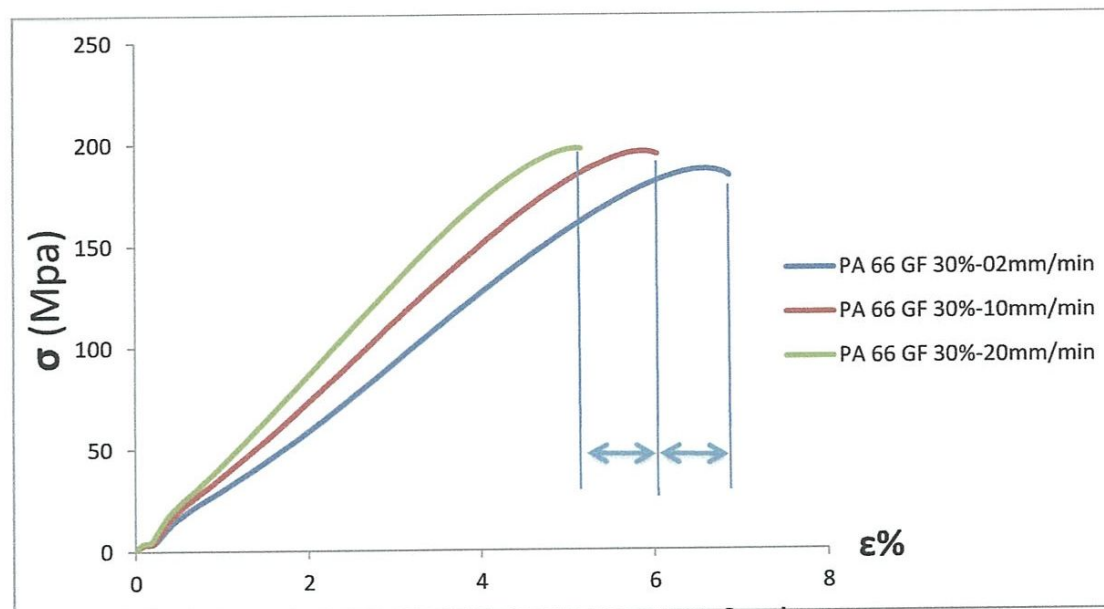


Figure III.7 : courbes de traction pour PA 66 GF 30% avec différentes vitesses d'essais.

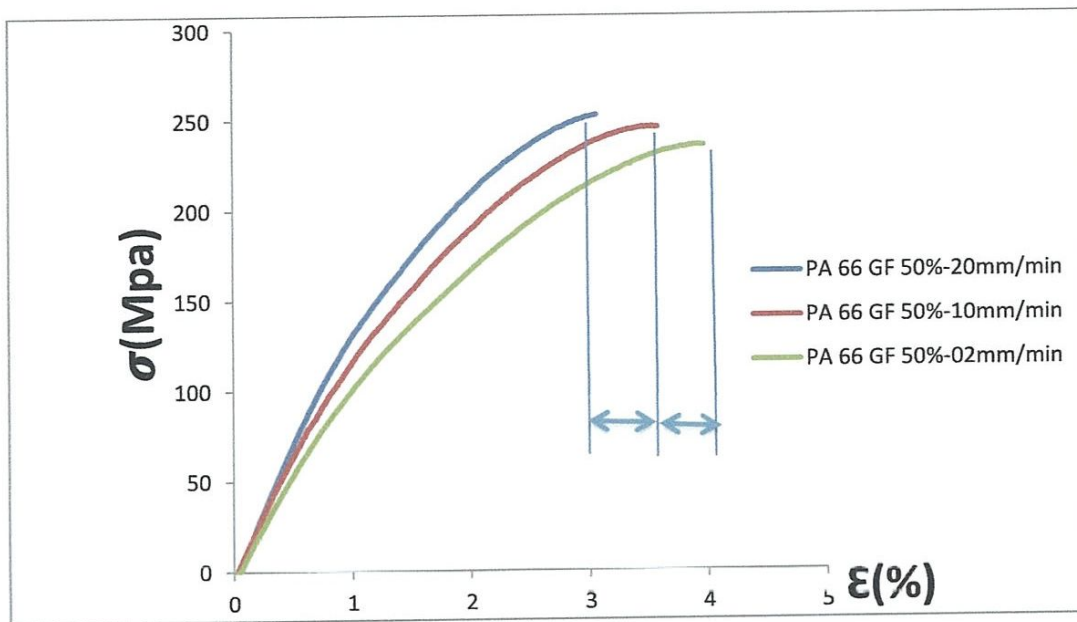


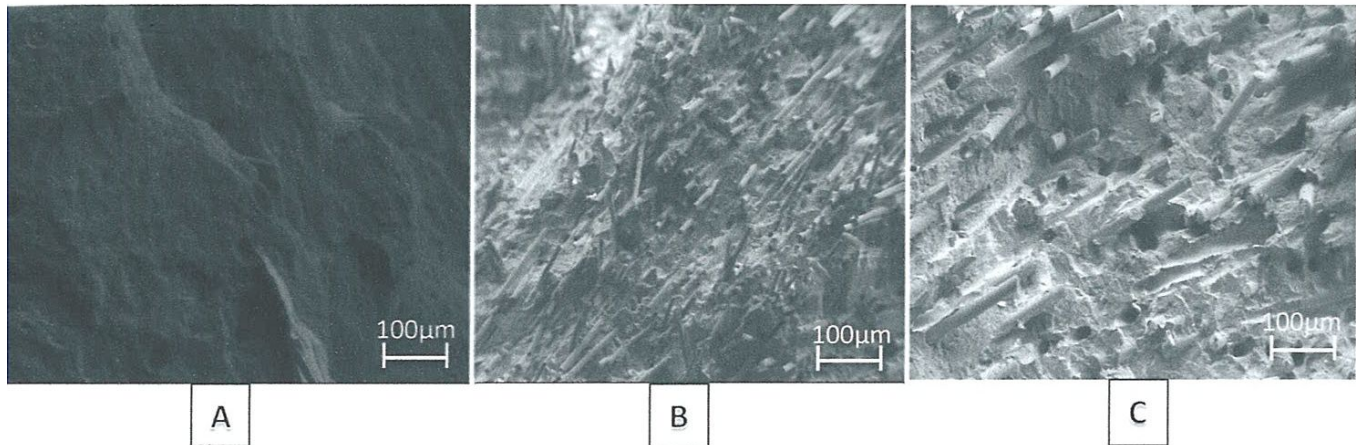
Figure III.8 : courbes de traction pour PA 66 GF 50% avec différentes vitesses d'essais

1. dans le cas du PA66 non chargé, l'augmentation de la vitesse de déformation entraîne une baisse de la déformation à la rupture et une augmentation de la contrainte à la rupture. Il semble que le module d'élasticité tangent est insensible au paramètre vitesse de déplacement. L'augmentation de la vitesse de déplacement semble réduire la ductilité du PA66 ce qui s'explique par le fait que plus la vitesse est élevée, moins les molécules ont le temps de se réarranger.

2. pour le PA66 chargé par les fibres de verre, il semble que l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation n'est pas sensible à la vitesse de déplacement et ce quel que soit le taux de charge (30 et 50%) dans l'intervalle des vitesses considérées. Les fibres de verre se présentent par conséquent comme un facteur limitant l'effet de la vitesse de déformation, ceci peut s'expliquer par le caractère très fragile prédominant des fibres à température ambiante. Cette même tendance a été observée sur un PA 66 (0%,15%,30 et 50% GF) dans une étude menée par M.Bouchaib, I.Abdellatif, A.Moussa Nait et S Benmedakhène [18].

### III. Comportement microscopique

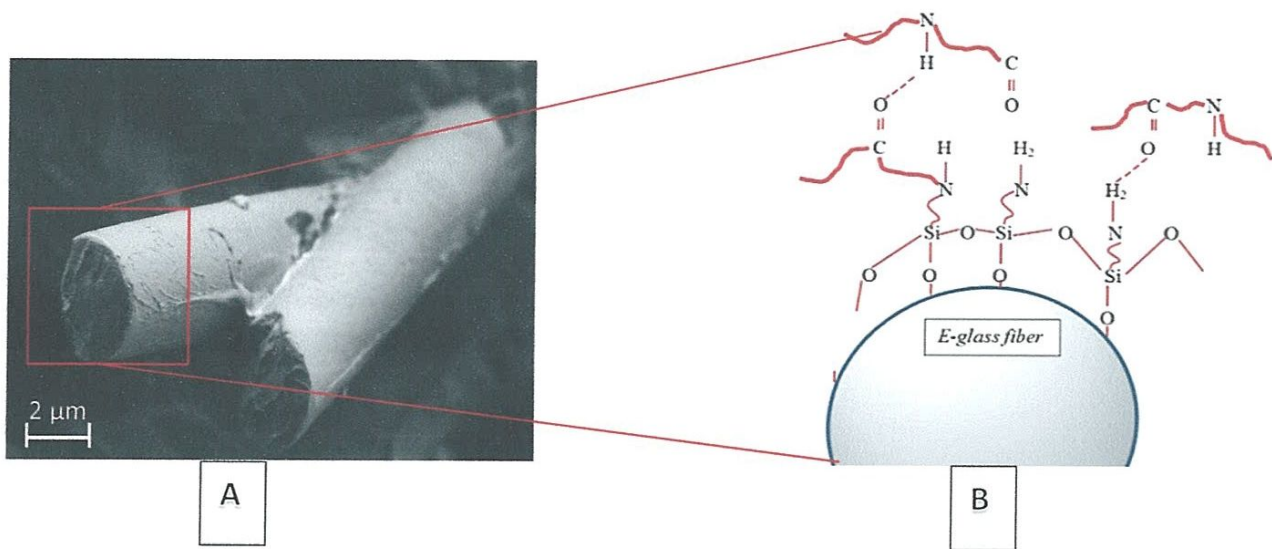
#### Étude Morphologique (MEB)



**Figure III.9** : MEB de PA66 A : PA66 pur ; B : PA66 30% GF; C : PA66 50% GF [3].

La figure III.9 présente les micrographies MEB réalisées sur des faciès de rupture des matériaux composites à base de PA66. Le matériau renforcé par des fibres de verre type E traité avec un agent de couplage à base de silane. Ces observations ont été réalisées dans le but de mettre en évidence l'effet d'un agent de couplage sur l'interface charge/matrice. Pour les matériaux purs (figure III.9-A), la surface de rupture est plutôt lisse traduisant une rupture fragile des polymères puisque cette rupture a été réalisée à la température de l'azote liquide. En comparant ces micrographies à celles des matériaux composites, présentées sur les (figures III.9 B-C), les fibres peuvent être clairement identifiées.

Les micrographies MEB pour les composites traités en surface à base de silane, montrent que ces agents améliorent l'adhésion entre la matrice PA66 et les fibres de verre (figure III.10 A-B). D'après ces observations, il est prévisible d'obtenir des meilleures propriétés mécaniques pour les composites dans lesquels l'agent de couplage est introduit.



**Figure III.10** : schématisation de la liaison à base silane entre la charge et la matrice ; **A** : image MEB représentant la zone de cohésion matrice charge ; **B** : représentation atomique de la liaison à base silane [3].

#### IV. Comportement structurale

##### Largeur à mi-hauteur des pics cristallins et taille apparente de cristallites

L'étude de la cratérisation structurale du polyamide 66 (PA66) pur et renforcé, respectivement, par 30% et 50%, en masse, de fibre de verre a fait l'objet d'une caractérisation structurale faite par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD).

Ainsi, les différents diffractogrammes obtenus (figures III.11) ont confirmé la présence des deux pics de diffractions, (100) et le doublet (010,110), correspondant à la phase cristalline  $\alpha$  triclinique du polyamide 66 [20]. Ces diffractogrammes ont été collecté pour  $2\theta = 15^\circ$  à  $35^\circ$ .

$$L = \frac{0.9\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta} \quad (\text{III.6})$$

Où :  $\lambda$  : La longueur d'onde (0.1541nm pour la raie  $K\alpha$  du cuivre)

$\Delta\theta$  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

$\theta$  : Angle du pic de diffraction



Ainsi l'application de la relation de Scherrer nous a permis de déterminer les différentes tailles des cristaux correspondants aux pics de diffractions L(100) et au doublet L(010,110) relatifs à la phase cristalline  $\alpha$  du polyamide 66 (PA66).

Le tableau 1 récapitule l'ensemble des valeurs des tailles des cristaux pour le PA66 pur ainsi que certains composites à savoir, le PA66 avec 30% et 50% de fibres de verres (FV).

Le but de cette caractérisation est de voir l'effet du taux du renfort sur la taille des cristallites.

Suite à ces résultats nous avons constaté que la présence de 30% de FV a conduit à une augmentation de la taille du cristal et cela pour les deux pics de diffraction.

Contrairement aux premiers composites, la présence d'un taux élevé de FV, 50% en masse, a fait que la taille du cristal a un petit peu diminuer et cela est due à la saturation du réseau cristallin.

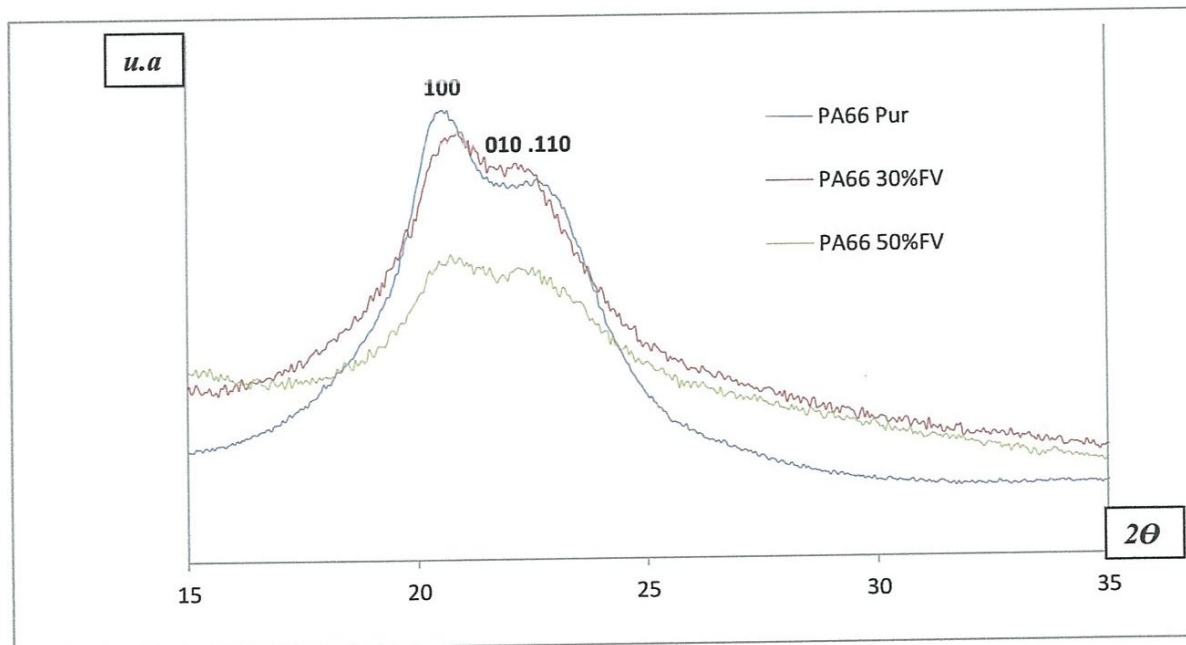


Figure III.11 : Diffraction des rayons X de PA 66/FV

Tableau III.3 : Ensemble des valeurs des tailles des cristaux pour le PA66 pur et chargé

PA66 FV (%)	L100 nm	L 010 - 110nm
PA66 pur	8,072417814	12,45917477
PA/30%FV	10,90936852	15,2677242
PA/50%FV	10,35240116	12,26826284

## V. Propriétés thermique

### Analyse thermique différentielle DSC

#### 1. Méthode de planification des expériences

Cette méthode permet d'organiser et d'exécuter les expériences d'une manière optimale afin d'obtenir des modèles mathématiques de simulation du procédé d'essai. La stratégie de recherche expérimentale consiste à déterminer tout d'abord le nombre d'essais nécessaires. Ce dernier est fonction des facteurs de base et du nombre de niveaux de variation de ces facteurs. Dans notre étude nous avons considéré l'influence de deux facteurs de base la vitesse de refroidissement et le taux de charge ( $V_R$ ,  $T_{Ch}$ ) sur la cristallisation. Pour déterminer le nombre d'essais nécessaires nous appliquons la formule suivante:

$$N = p^k \quad (III.7)$$

Où:

- N: nombre d'essais ;
- p: nombre de niveaux de variations des facteurs de base  $V_R$ ,  $T_{Ch}$
- k: nombre des facteurs de base  $T_{Ch}$ ,  $V_R$ .

Nous avons alors:  $N=5^1 \times 3^1=15$ . Les essais ont été numérotés de 1 à 15. Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau III.4:** Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais.

---

Niveaux	$V_R$ (°C/min)	$T_{ch}$ (%)
1	2	0
2	5	30
3	10	50
4	25	-
5	50	-

---

## 2. Résultats et Discussions

### 2.1. Résultats expérimentaux

#### a) Cristallisation non isotherme du PA 66 avec ou sans agents nucléants

L'évolution, en fonction de la température des thermogrammes de cristallisation est représentée sur les figures III.13. Le déplacement en température des diverses courbes, obtenues aux différentes vitesses de refroidissement, est attribué à la cinétique de la cristallisation et non à une manifestation de l'absence d'équilibre thermique du matériau dû à la faible conductivité du polymère.

**Tableau III.5:** tableau des résultats de température de fusion  $T_f$ , Température de début de cristallisation Onset ( $^{\circ}\text{C}$ ), Pic de cristallisation  $T_c$  et l'enthalpie de fusion  $\Delta H(\text{j/g})$ .

Polyamide	$V_R$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Onset ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H(\text{j/g})$	$X_c(\%)$
PA66 pur	2	255.2	235.7	238.8	75.9	38.5
	5	254.5	231.2	235.3	71.8	36.4
	10	253.1	226.6	231.7	68.9	35.0
	25	252.2	217.8	224.6	67.9	34.5
	50	251.9	208.1	217.2	57.6	29.2
PA66 pur +30% Fv	2	255.8	238.0	240.0	99.6	50.5
	5	261.3	232.4	235.7	99.3	50.4
	10	260.7	226.8	231.3	87.1	44.2
	25	262.0	221.5	227.0	82.0	41.6
	50	263.0	213.1	220.9	81.7	41.4
PA66 pur +50% Fv	2	264.8	241.5	243.4	69.0	35.0
	5	265.8	238.8	241.1	68.8	34.9
	10	263.2	233.3	236.1	67.4	34.2
	25	270.0	226.1	232.2	62.3	31.6
	50	269.5	213.1	224.2	57.6	29.2

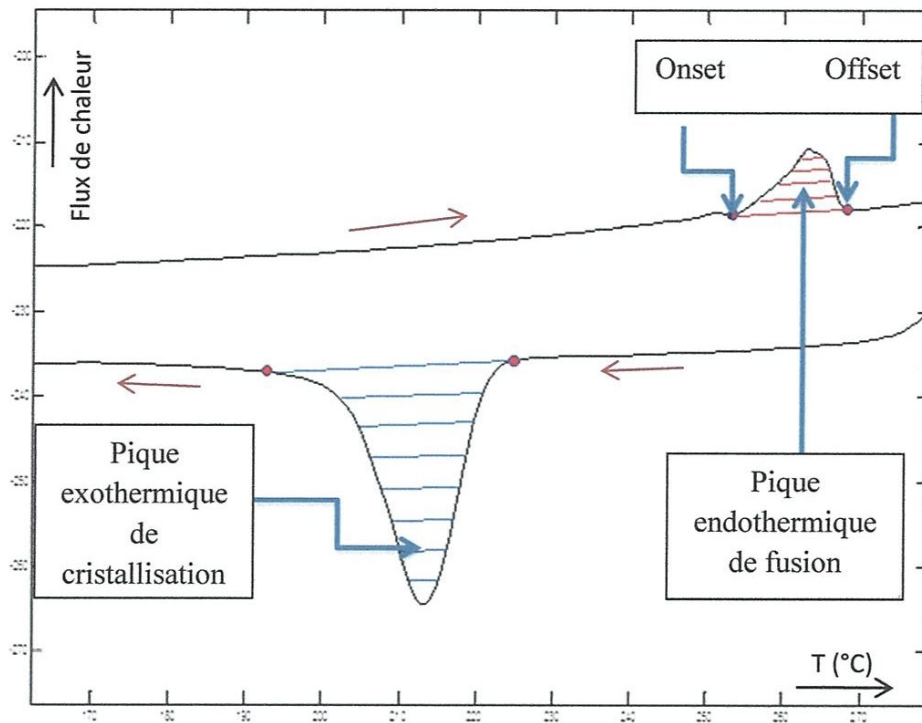


Figure III.12 : Exemple d'un thermogramme DSC de PA 66 50% GF

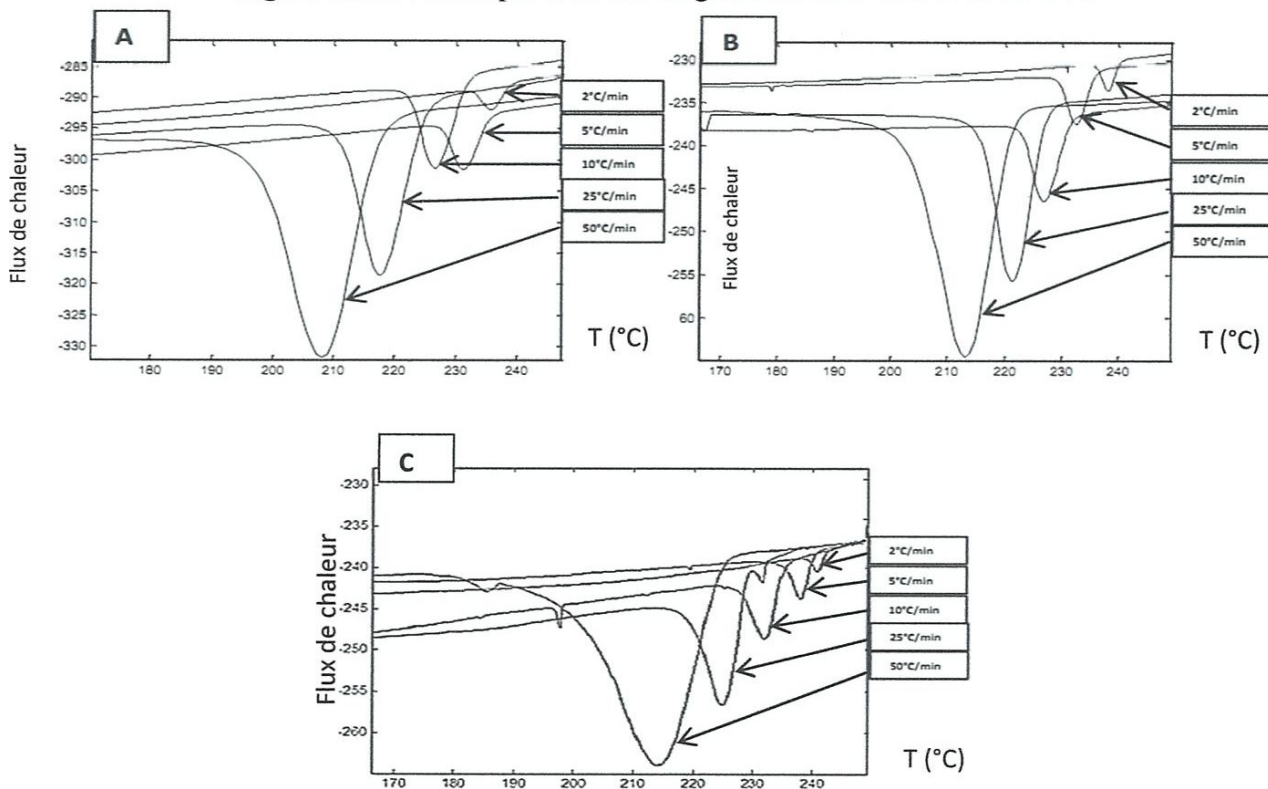
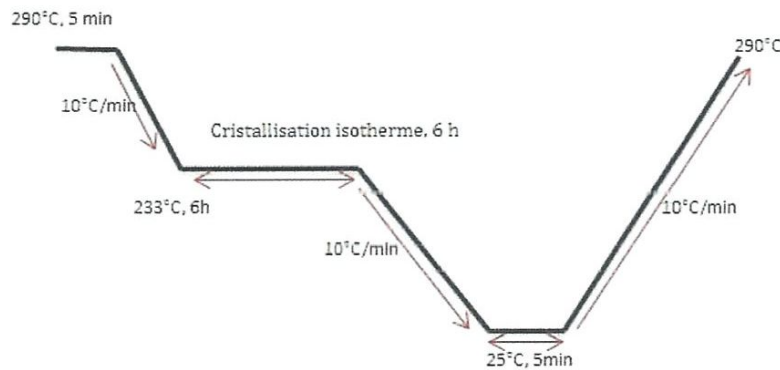


Figure III.13: Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement (A) : PA66 pur ; (B) : PA66+30% FV ; (C) : PA66 + 50% FV.

L'effet de nucléation est surtout visible pour une vitesse de refroidissement entre 2°C/min à 5°C/min lors du passage en température du PA66 avec 30% FV.

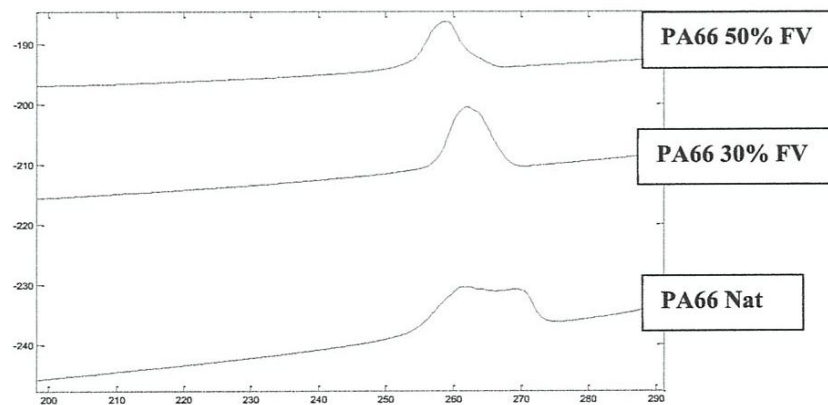
**b) Cristallisation isotherme de polyamide 66 avec ou sans agents nucléants.**

Le cycle thermique appliqué consiste en un premier refroidissement de 290°C à 233°C à une vitesse 10°C/min. Après la cristallisation de 6 heures dans la température 233°C, un deuxième refroidissement est réalisé de 233°C à 25°C, à une vitesse 10°C/min. Le polymère semi cristallin obtenu est maintenu dans la cellule de DSC et réchauffé jusqu'à 290°C à une vitesse 10°C/min afin de déterminer l'enthalpie de la fusion.



**Figure III.14 :** protocole d'essais de la cristallisation isotherme de PA66 avec ou sans agents nucléants.

Les endothermes de fusion enregistrées après cristallisation isotherme sont représentées sur la figure III.15



**Figure III.15 :** Cristallisation isotherme des différents échantillons, PA66 avec ou sans agents nucléants.

**Tableau III.6 :** Les résultats de la cristallisation isotherme, Température de fusion  $T_f$ , et enthalpie  $\Delta H$  de fusion, et Taux de cristallinité  $X_c$ .

Polyamide	Type de cristallisation	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (j /g)	$X_c$ (%)
PA66 pur	Isotherme	261.3	92.1	46.7
	Non isotherme	253.1	68.9	35.0
PA66 + 30% FV	Isotherme	261.8	97.2	49.3
	Non isotherme	260.7	87.1	44.2
PA66 + 50% FV	Isotherme	258.8	90.1	45.7
	Non isotherme	263.2	67.4	34.2

Les taux de cristallinité des échantillons (isotherme) ne sont pas cohérents avec les valeurs mesurées pour les cristallisations non isothermes.

### 3. Modélisation de la cristallisation non isotherme du PA66

Le tableau III.6 montre toutes les valeurs des facteurs de réponse du PA66, sur la cristallisation. Taux de cristallinité  $X_c$ (%) et qui ont été déterminés sur la plage de température (29,2 – 50,6 °C).

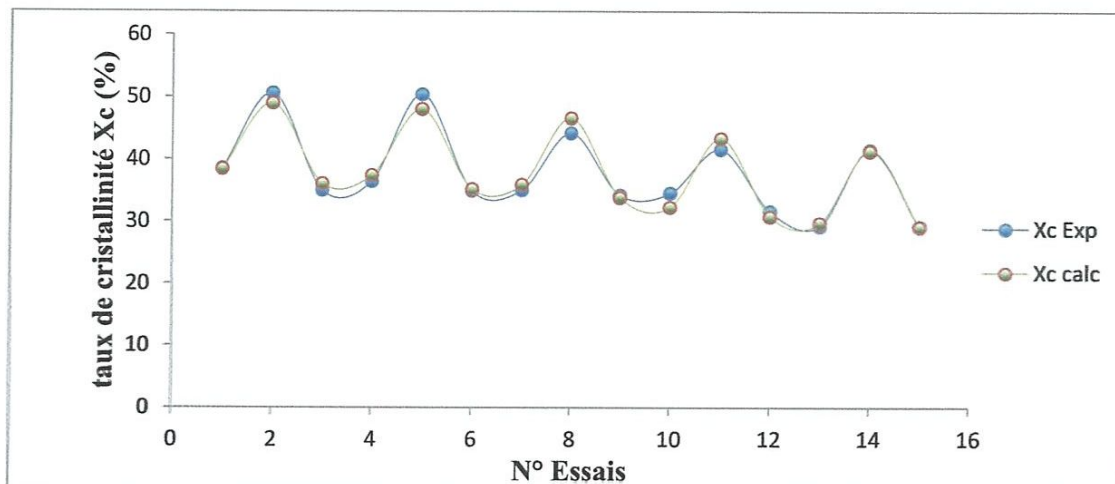


Figure III.17 : Comparaison entre les valeurs mesurées et prévues pour la cristallisation

$R^2$  est un coefficient de détermination multiples, qui mesure la proportion de variation dans l'ensemble des expériences. Dans la présente étude, les valeurs de  $R^2$  sont très proches de 1 suggérant une qualité raisonnable du modèle qui peut être employé pour la prévision dans les limites des facteurs étudiés.

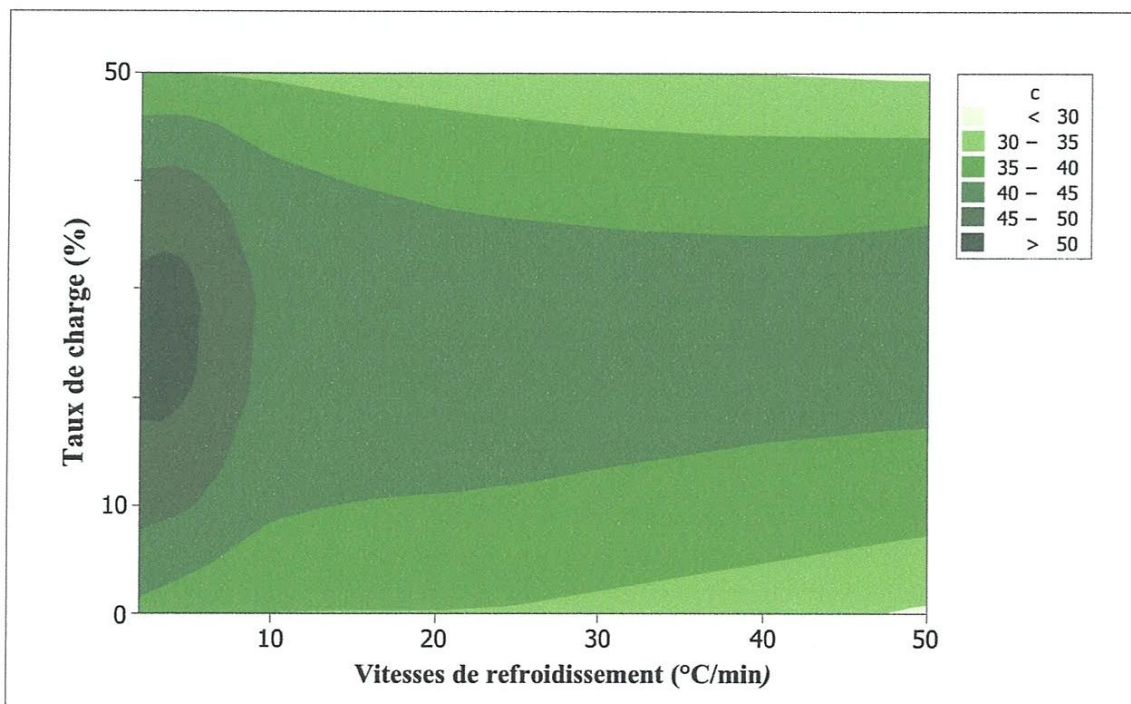
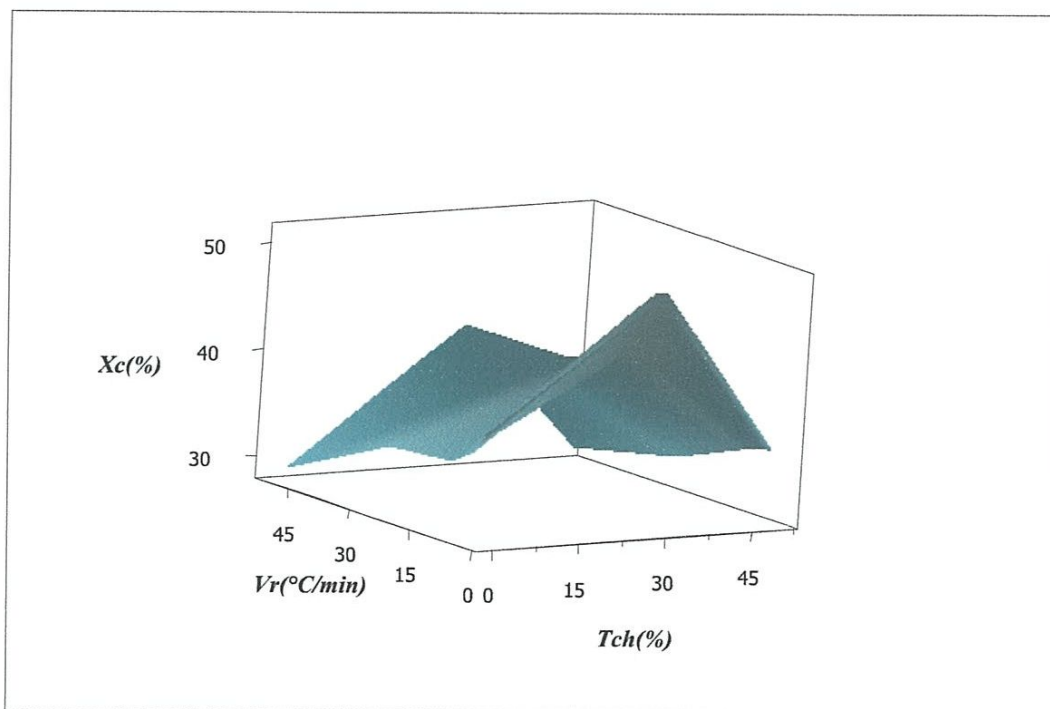
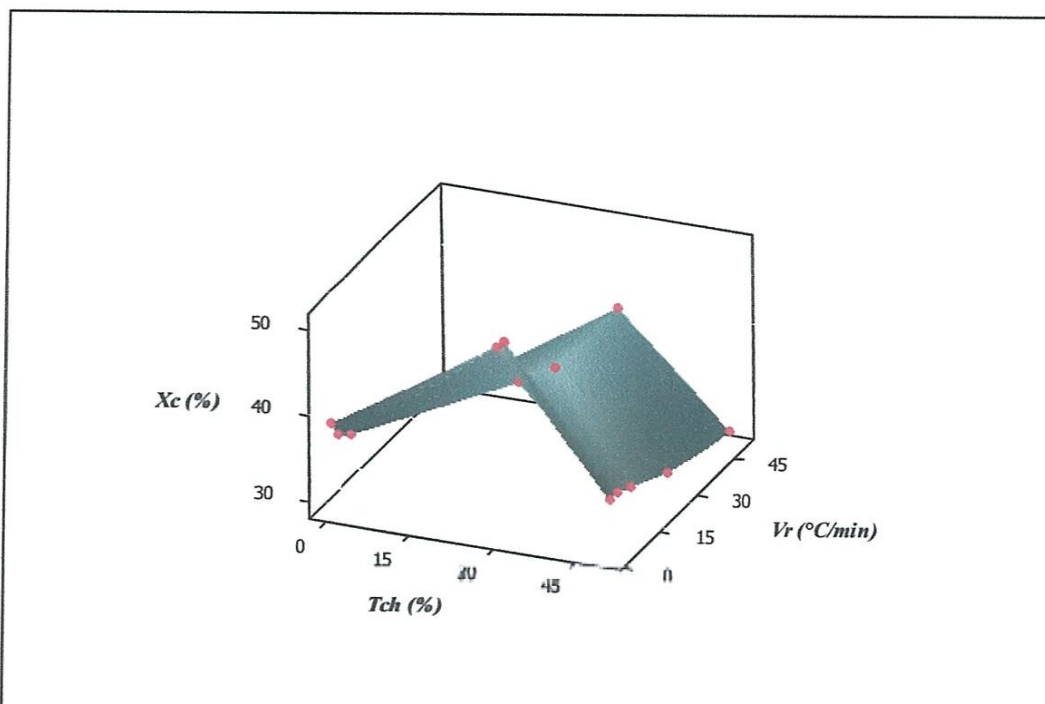


Figure III.18 : Graphe type Contour Plot représente la variation de cristallinité en fonction de taux de charge et la vitesse de refroidissement





Figures III.19 : représentations 3D de la variation de la cristallinité en fonction du taux de charge et la vitesse de refroidissement

La présentation en 3D et 2D de la surface de réponse et le contour est donnée par les figures III.18 et III.19, respectivement. La figure III.18 nous montrons la zone dans lesquelles le matériau attendre des performances adéquate, elles nous montrent aussi que l'effet de la variation de la vitesse de refroidissement et le taux de fibres de verre sur la cristallisation. Elle illustre d'une manière générale l'effet significatif des deux paramètres. La diminution de la vitesse de refroidissement et l'augmentation de taux de charge jusqu'à 30% de la fibre de verre entraînent une augmentation de la cristallinité.

## *Conclusion générale*

---

\* Les coefficients de détermination  $R^2$  des différents modèles mathématiques sont élevés, ce qui prouve la bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Cette étude nous a permis de trouver un modèle mathématique capable de proposer une meilleure optimisation de la cristallinité du PA66 renforcé par les fibres de verre.

### Références bibliographique

- [1] [http:// www.lycee-pothier.com](http://www.lycee-pothier.com). 05/02/2014
- [2] <http://www.urofrance.org/science-et-recherche/base-bibliographique> 05/02/2014
- [3] A. Layachi, Thèse doctorat en cours en collaboration avec MATEIS-INSA de Lyon-France. *année?*
- [4] E.W. Fischer. Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering. *Pure Appl. Chem.*, 50 :1319-41, 1978. 07/07/2014.
- [5] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyamide>
- [6] B.Guérin, Matériaux Plastiques et composites, Polyamides PA, Techniques de l'ingénieur, réf : a3360. pp 2-4.1994.
- [7] G. Mollard, Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie ; Polyamide 6-6. Techniques de l'ingénieur. Réf : j6515.pp2-6.1997.
- [8] <http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/2.html>. 05/02/2014.
- [9] <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-polymere-semi-cristallin-2892>. 05/02/2014
- [10] N. Brahmiya, Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement, Centre Thermique de Lyon (CETHIL UMR CNRS 5008), p 08, 2007.
- [11] M . Carrega, Matériaux industriels Matériaux polymères, Dunod, Paris, 2000
- [12] M Akay, D.F. O'regan, Fracture behaviour of glass fibre reinforced polyamide mouldings, *Polymer testing* 14 (1995) 149-162
- [13] ESMAEILLOU, Approche cinétique du comportement en fatigue du Polyamide 66 renforcé par 30% de fibres de verre, Laboratoire Procédé d'Ingénierie de Mécanique-Matériaux (PIMM)-paris, pp 17-19, 2011
- [14] Elzein T., Brogly M. and Schultz J, Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films, *Polymer*, Vol. 43, pp. 4811-4822, 2002.

## *Références bibliographique*

---

- [15] Kohan, M. I, Nylon Plastics Handbook». Hanser/Gardner Publications, Canada, 1995.
- [16] Z. Amalou, Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides. Laboratoire de Physique des Polymères Université Libre De Bruxelles, Bruxelles, B-1050, Belgique. pp19-20. 2006.
- [17] V.N. Gaitonde, S.R. Karnik, M. Faustino, J.P. Davim, Machinability analysis in turning tungsten-copper composite for application in EDM electrodes, Int. J. Refract. Metals Hard Mater, 754-763, 2009
- [18] M. Bouchaib et all, Mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide, Polytech'Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille, CNRS UMR 8107, Université de Lille1, pp2-3, 2005
- [19] M. Akay, D.F. O'regan, Fracture behaviour of glass fibre reinforced polyamide mouldings, Polymer testing, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Ulster at Jordanstown, Newtownabbey, Co. Antrim, UK, BT37 OQB, 14 (1995) 149-162
- [20] B. Chabert, J. Chauchard, J. Cinquin, Etude par DSC la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en présence de fibre de verre, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 9,99-111, 1987.
- [21] E.M. Seignobos, Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de fibres de verre, Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés (UMR CNRS/RHODIA), 2009.
- [22] L. Bastien, vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 Renforce fibres de verres courtes pour l'application boîte à eau de radiateur de refroidissement moteur, École doctorale n° 432 : Sciences de Métiers de l'Ingénieur, 2010.

## Résumé:

Dans ce travail expérimental nous avons étudié les comportements (microscopique, mécanique, structurale) et les propriétés thermiques du polyamide 66 (PA66) pur et renforcé par des fibres de verre (30% et 50% en masse).

En premier lieu, des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) et par Diffraction des rayons X (DRX) avoir lieu pour mieux comprendre la morphologie et la chronologie de l'endommagement du matériau au niveau de l'interface fibre-matrice. Pour étudier l'influence du taux de charges sur le comportement mécanique du matériau, une étude par traction simple a été réalisée sur les trois types de polyamide 66, on a trouvé que l'effet du taux de charges se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et le module de Young E. Une autre analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec plusieurs vitesses allant de 2°C/min jusqu'à 50°C/min. D'autre part, on a réalisé une étude statistique pour dégager un modèle mathématique capable de prédire le taux de cristallinité des composites pour n'importe quelle vitesse de refroidissement. Cette étude connue sous le nom d'ANOVA (analyse de la variance) a été faite également pour mettre en évidence l'effet de certains paramètres, tels que la vitesse de refroidissement sur la cristallisation non isotherme des différents composites PA66/FV. Suite à cette caractérisation, et en plus de l'effet de la vitesse de balayage, il a été confirmé que l'agent de renfort (Fibre de verre : FV) a un effet notable sur le développement de la structure des différents composites PA66/FV tout en augmentant le taux de charge massique.

Ainsi, il est possible d'utiliser le modèle mathématique issu de l'analyse de variance d'ANOVA pour trouver la vitesse optimale de refroidissement correspondant au taux de cristallinité le plus élevé.

## ملخص:

في هذا العمل التجريبي درسنا السلوك (المجهري، الميكانيكي، البنيوي) و الخصائص الحرارية من مادة البولي أميد 66 (PA66) بدون الياف و المعززة بالألياف الزجاجية (30 % و 50 % من الوزن).

أولاً، قمنا بعملية التحليل عن طريق المسح الضوئي بالمجهر الإلكتروني (SEM) و حيود الأشعة السينية (XRD) لفهم أفضل للمورفولوجيا و توقيت الأضرار المادية في الواجهة بين الألياف و المصفوفة. لدراسة تأثير معدل التحميل على السلوك الميكانيكي للمواد، و ذلك ببساطة عن طريق السحب، دراسته أجريت على ثلاثة أنواع من مادة البولي أميد 66 تبين تأثير نتائج معدل التحميل في زيادة القوة الميكانيكية و معامل يونج (E). قمنا أيضاً بالتحليل الحراري التفاضلي، عن طريق المسح الضوئي الكالوري (DSC) مع سرعات متعددة تتراوح بين 2 درجة مئوية / دقيقة إلى 50 درجة مئوية / دقيقة. من ناحية أخرى، أجرينا تحليلاً إحصائياً لتحديد نموذج رياضي قادر على التنبؤ بدرجة التبلور المركبة لأي معدل تبريد. و قد أجريت الدراسة المعروفة باسم ANOVA (تحليل التباين) أيضاً لتسليط الضوء على تأثير بعض المعلمات مثل تأثير معدل التبريد على البلورة في درجة حرارة غير ثابتة للبولى أميد 66 FV بعد هذا التوصيف، و بالإضافة إلى تأثير سرعة المسح، تم التأكيد على أن وكيل التسليح (الألياف الزجاجية FV) له تأثير كبير على تطوير هياكل المركبات المختلفة للبولى أميد 66 مع زيادة معدل التحميل الشامل.

وبالتالي، فمن الممكن استخدام النموذج الموجود عن طريق تحليل التباين ANOVA للتنبؤ على معدل التبريد الأمثل المقابل لأعلى درجة من التبلور.

## Abstract:

In this experimental work we studied the behaviors (microscopic, mechanical, structural) and thermal properties of polyamide 66 (PA66) pure and reinforced by glass fiber (30 % and 50 % by weight).

In the first, we have the processes of analysis by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) to better understand the morphology and timing of physical damage at the interface between the fiber and the matrix. To study the influence of the load rate on the mechanical behavior of the material, simply by pulling a study was conducted on three types of polyamide 66, showing the impact of the results of the loading rate to increase the mechanical strength and Young's modulus E. another thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) with multiple speeds ranging from 2° C / min to 50 ° C / min. On the other hand, we conducted a statistical analysis to identify a mathematical model able to predicting the degree of crystallinity of composites for any cooling rate. The study was conducted known as ANOVA (analysis of variance) also to shed light on the effect of some parameters such as the effect of cooling rate on the non-isothermal crystallization of polyamide 66 FV. After this characterization, and in addition to the effect of scanning speed, it was confirmed that the agent reinforcement (glass fiber: FV) has a significant impact on the development of structures of various compounds of polyamide 66 with increasing loading rate overall.

Thus, it is possible to use the model located by ANOVA analysis of variance to find the optimal cooling rate corresponding to the highest degree of crystallinity.

**Mots clés:** PA66, Fibre de verre, Cristallisation, taux de cristallinité, vitesse de refroidissement, traction, MEB, DRX, DSC, ANOVA, modélisation.