

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université du 8 Mai 1945 Guelma



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade
de DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Génie Mécanique

Par :

Abdelheq LAYACHI

ÉTUDE DES RELATIONS STRUCTURE PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE POLYAMIDE 66 RENFORCÉ PAR DES FIBRES DE VERRE.

JURY

Président :	Pr. BEZAZI Abderrezak	(Université de Guelma)
Rapporteur :	Pr. SATHA Hamid	(Université de Guelma)
Examineur :	Pr. YALLESE Med Athmane	(Université de Guelma)
Examineur :	Pr. BESSAIEH Rachid	(Université de Constantine)
Examineur :	Pr. REDJEL Bachir	(Université d'Annaba)
Examineur :	Pr. AGOUDJIL Boujemaa	(Université de Batna)
Invité :	Dr. FRIHI Djamel	(Université de Guelma)

Année : 2016

AVANT-PROPOS

*Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur **Hamid SATHA**, de m'avoir guidé et conseillé durant la réalisation et la rédaction de ce manuscrit.*

*Je remercie vivement le Professeur **Roland Séguela** de m'avoir accueilli au sein de son équipe PVMH (Polymères, Verres et Matériaux Hétérogènes) du laboratoire MATEIS. Qu'elle reçoive l'expression de ma plus grande reconnaissance.*

*Monsieur Dr **Djamel FRIHI**, vous avez tenu le rôle de « 2^{ème} directeur de thèse ». Outre le fait d'avoir suivi de très près cette étude. Je tiens à vous en remercier chaleureusement.*

*Je suis honorée de la participation au Jury de ma thèse des Professeurs **BEZZAZI Abdelrezak**, **YALLES Med Athmane**, **BESSAIEH Rachid**, **REDJEL Bachir** et **AGOUDJIL Boujemaa** qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.*

*Merci à tous les collègues que j'ai pu côtoyer pendant cette étape de ma vie, qui au fil du temps sont devenus pour certains des amis, et sans qui rien n'aurait été possible : **Aissaoui Abdelkader**, **BOUYADDA Mohamed**, **DAFRI Ahmed**, **BOURAGHDA Mohamed**, **BURAGHDA Toufik**, **Ramdane**, **Issam**, **Amara**, **Rabeh**, **Souriya**, **Azzedine Makhlouf**, **Dr : Belhadi**, **Dr : kaddeche**, ainsi que tous les groupes de laboratoire (LSPN & LMS).*

Merci également à ma famille pour son soutien, en plus d'un grand merci à mes parents, de m'avoir permis de réaliser toutes ces longues années d'étude, de leur confiance et de leur soutien immuable vers la voie de la sagesse et de la connaissance.

*A ma femme **Aïssaouí R.***

Résumé

La cristallisation anisotherme du polyamide 66 (PA66) renforcé par des fibres de verre GF : 7%,15%,30% et 50% avec ou sans noir de carbone 'CB' 0,4% en masse a fait l'objet, d'une part, d'une analyse thermique faite essentiellement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec plusieurs vitesses allant de 2°C/min jusqu'à 50°C/min. D'autre part, d'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 anisotherme des différents composites PA66/GF avec agents nucléants. Une étude complémentaire de caractérisation structurale a été faite également par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Suite à cette caractérisation, et en plus de l'effet de la vitesse de balayage, il a été confirmé que les GF et le CB ont un effet notable sur le développement de la structure des différents composites PA66/GF et PA66/GF/CB en fonction du taux de charge massique.

Ainsi, il est possible, en utilisant le modèle trouvé par ANOVA, d'optimiser la vitesse de refroidissement et le taux de charge massique donnant naissance à la cristallinité voulue.

La modélisation de la cinétique de cristallisation en régime anisotherme s'est basée, en particulier sur les modèles d'Avrami modifié, Ozawa, Mo, où nous avons procédé à la détermination des paramètres importants en particulier, les exposants d'Avrami. Les énergies d'activation de cristallisation anisotherme ont été calculées par la méthode Kissinger. Les résultats ont montré que la théorie de Mo a bien expliqué bien les cinétiques de cristallisation pour PA66 pur et différents composites de PA66.

Mots clés : Composite, PA66, GF, CB, Cristallisation, DSC, ANOVA.

Abstract

The anisothermal crystallization of the polyamide 66 (PA66) reinforced by glass fibres GF : 7%, 15%, 30% and 50% with or without carbon black 'CB' 0,4 wt% has been the object, from a part, of a thermal analysis essentially by differential scanning calorimetry (DSC) with many speeds ranging from 2°C/min to 50°C/min, and, from another part, statistical study to identify a mathematical model able to predict the degree of crystallinity of composites for any cooling rate. This study known as the ANOVA (analysis of variance) was also carried out to demonstrate the effect of certain parameters such as cooling rate, on the isothermal crystallization of different composites PA66 / GF. With or without nucleating agents.

A further study of structural characterization was also made by wide-angle X-ray diffraction (WAXS) and scanning electron microscopy (SEM).

Following this characterization, and in addition to the effect of the scanning speed, it was confirmed that the GF and the CB have a significant effect on the development of various composite structures PA66 / GF and PA66 / GF / CB based on the rate of mass load.

Thus, it is possible, using the model found by ANOVA, to optimize the cooling rate and the rate of load mass giving rise to the wanted crystallinity.

The modified Avrami's equation, Ozawa's theory and Mo's method were applied to study the non-isothermal crystallization kinetics of neat PA66 and the PA66 composites. The activation energies of non-isothermal crystallization were calculated by Kissinger method.

The results showed that the Mo's method can successfully account for the overall non-isothermal crystallization kinetics for neat PA66 and PA66 composites.

Keywords: Composite, PA66, GF, CB, crystallization, DSC, ANOVA

المخلص

التبلور الغير متساوي الحرارة من مادة البولي أميد 66 (PA66) المدعم بالألياف الزجاجية 7%، 15%، 30% و 50% مع أو بدون 0.4% من الكربون الاسود CB في الوزن ، في هذا العمل تمت دراسة التحليل الحراري أساسا عن طريق المسح الحراري التفاضلية الكالوري (DSC) مع العديد من سرعات تتراوح بين 2 إلى 50 درجة مئوية / دقيقة، هذا من جانب و من جانب آخر، دراسة إحصائية لتحديد نموذج رياضي قادرة على التنبؤ بدرجة تبلور لأي معدل التبريد في المجال المدروس. وقد أجريت هذه الدراسة المعروفة باسم تحليل التباين (ANOVA) أيضا لتدل على تأثير بعض المتغيرات مثل سرعة التبريد و النسبة المئوية للألياف الزجاجية، على التبلور الغير متساوي الحرارة من مادة البولي أميد 66 (PA66). وأجريت دراسة أخرى لتحديد خصائص الهيكلية أيضا بالأشعة السينية (WAXS) والمجهر الإلكتروني (SEM). بعد تحديد هذه الخصائص، وبالإضافة إلى تأثير سرعة التبريد، تم التأكيد على أن الالياف الزجاجية و الكربون الاسود يكون لها تأثير كبير على تطوير مختلف هياكل المركب PA66 / GF و PA66 / GF / CB بالنسبة لمعدل كتلة التدعيم.

وبالتالي، فمن الممكن، باستخدام نموذج الذي وجدت من قبل ANOVA، لتحسين معدل التبريد ومعدل كتلة التدعيم مما يؤدي إلى التبلور المطلوب.

في عمل اخر تم تطبيق معادلة Avrami المعدلة، ونظرية Ozawa وطريقة Mo لدراسة حركية تبلور الغير المتساوي من PA66. و كذلك تم حساب طاقات تفعيل التبلور الغير المتساوي بطريقة Kissinger. وأظهرت النتائج أن طريقة Mo يمكن أن تشرح لنا بنجاح لحركية التبلور الغير متساوي الحرارة لـ PA66.

كلمات البحث: المركبة: PA66، ألياف الزجاجية GF ، الكربون الاسود CB، التبلور، المسح الضوئي التفاضلية

الكالوري DSC، تحليل التباين ANOVA.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : Les différents paramètres de maille proposés dans la bibliographie.

CHAPITRE 2

Tableau 2.1. Compositions des échantillons.

Tableau 2.2: Quelques grandeurs caractéristiques du polyamide 66.

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 Taille des cristaux PA66/GF sans CB.

Tableau 3.2 Taille des cristaux PA66/GF avec CB.

Tableau 3.3 Les résultats de température de fusion T_f , Pic de cristallisation T_c température de début de cristallisation (*Onset*) et l'enthalpie de fusion ΔH (J/g).

Tableau 3.4 Variation de σ_{\max} (MPa) et E (MPa) pour $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$.

Tableau 3.5.a Les niveaux des cinq facteurs de paramètres d'essais sans noir de carbone.

Tableau 3.5.b Les niveaux des cinq facteurs de paramètres d'essais avec 0.4% noir de carbone.

Tableau 3.6 Les valeurs codées et réelles des facteurs : A : V_R , B : T_{FV} sans noir de carbone.

Tableau 3.7 Les valeurs codées et réelles des facteurs : A: V_R , B : T_{FV} , avec noir de carbone.

Tableau 3.8. Résultats des cristallinités anisothermes en fonction des V_R , T_{FV} , sans noir de carbone.

Tableau 3.9 Résultats des cristallinités anisothermes en fonction des V_R , T_{FV} avec noir de carbone

Tableau 3.10 Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation de PA66

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 Les résultats de température de pic de cristallisation T_c , l'enthalpie de fusion ΔH_c (J/g) et taux de cristallinité.

Tableau 4.2 T_c et $t_{1/2}$ pour PA66 pur et différent composite PA66

Table 4.3 Z_c , n , et r^2 Obtenu à partir de Figure 4.15

Table 4.4 $\lg K(T)$, m , et r^2 Obtenu à partir de Figure 4.16

Tableau 4.5 Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance

Tableau 4.6 F(T), α , et r^2 obtenu à partir de Figure 4.17

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1. Modèle de micelles frangées.

Figure 1.2. Illustration schématique de la morphologie sphérolitique, a) Sphérolite, b) Lamelle

Figure 1.3. Description d'une structure sphérolitique

Figure 1.4 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semicristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques et les différentes méthodes expérimentales permettant de les caractériser.

Figure 1.6. Arbre de la chimie du sel nylon 66, d'après Mollard

Figure 1.7: Représentation en perspective de la maille unitaire du PA66, forme α [26]. Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des flèches ($a=4,9\text{Å}$, $b=5,4\text{Å}$, $c=17,2\text{Å}$ et $\alpha=48,5^\circ$, $\beta=77,0^\circ$, $\gamma=63,5^\circ$).

Figure 1.8: Arrangement des feuillettes moléculaires pour les formes cristallines α et β .

- Atomes d'oxygène du premier plan ; ● atomes d'oxygène de l'arrière-plan.

Figure 1.9 : Traitement des fibres par l'agent d'ensimage (amino-silanes).

Figure 1.10: Les différentes échelles d'observation structurale des polymères semicristallins.

Figure 1.11 : Régimes de croissance des lamelles cristallines [44]: (a) Régime I, (b) Régime II, (c) Régime III.

CHAPITRE 2

Figure2.1. L'échantillon de PA66 prélevé au milieu de l'éprouvette.

Figure2.2. DSC 7 Perkin- Elmer.

Figure2.3 Localisation de la température de transition vitreuse T_g par DSC.

Figure 2.4 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

Figure 2.5 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

Figure 2.6 : Courbe de DSC type (schématique)

Figure 2.7 : Création d'un dipôle vibrant lors de l'arrivée de l'onde EM

Figure 2.8: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal

Figure 2.9: Les 2 rayons ont un chemin optique différent et sont donc déphasés

Figure 2.10: Visualisation des cônes de diffraction

Figure 2.11: Chaque raie sur le film correspond à un plan atomique

Figure 2.12 Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon

Figure 2.13 : schéma du microscope électronique à balayage.

Figure 2.14 : Schéma d'un essai de traction simple.

CHAPITRE 3

Figure.3.1. Micrographies électroniques à balayage de la surface fraîchement rompue de matériaux composites à matrice PA66 avec (a) Pur (b) 30 % GF, (c) 50 % GF.

Figure.3.2. L'adhésion entre la matrice PA66 et les fibres de verre.

Figure.3.3. DRX (WAXS) de PA 66/GF sans noir de carbone.

Figure.3.4. DRX (WAXS) de PA 66/GF/CB avec noir de carbone.

Figure.3.5. Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement : (A) : PA66 pur, (B) : PA66/7%GF, (C) : PA66/15% GF, (D) : PA66/30%GF, (E) : PA66/50% GF.

Figure.3.6 Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement (A) : PA66/CB, (B): PA66/7%GF/CB, (C): PA66/15% GF/CB, (D): PA66/30%GF/CB, (E): PA66/50% GF/CB.

Figure.3.7 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation du PA66 pur et chargé à 30 et 50% GF avec $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ A : Sans noir de carbone, B : Avec noir de carbone.

Figure.3.8 Evolution du Module de Young et de la contrainte maximale en fonction du GF.

figure.3.9 courbes de traction pour PA 66 pur avec différentes vitesses d'essais A : sans CB, B : avec CB.

figure.3.10 courbes de traction pour PA 66 GF 30% sans différentes vitesses d'essais A : sans CB, B : avec CB.

figure.3.11 courbes de traction pour PA 66 GF 50% sans différentes vitesses d'essais A : sans CB, B : avec CB.

Figure.3.12 L'effet principal de V_R , CB , et T_{FV} sur la cristallinité.

Figure.3.13 Le graphe de PARETO des effets de V_R , CB , et T_{FV} sur X_c (%) avec agents nucléants.

Figure.3.14 Probabilité normale des erreurs.

Figure 3.15 a. Evolution de X_c du PA66/GF sans noir de carbone en fonction de V_R et T_{FV} .

Figure 3.15 b. Graphique du contour X_c (%) du PA66/GF sans noir de carbone.

Figure 3.16 a. Evolution de X_c du PA66/GF avec noir de carbone en fonction de V_R et T_{FV} .

Figure 3.16 b. Graphique du contour X_c (%) du PA66/GF avec noir de carbone.

Figure 3.17 Comparaison entre évolution de X_c du PA66/GF avec et sans noir de carbone.

Figure 3.18 Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées pour la cristallinité (X_c) de PA66/GF sans noir de carbone

Figure 3.19 Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées pour la cristallinité (X_c) de PA66/GF avec noir de carbone.

CHAPITRE 4

Figure 4.1 Protocole expérimentale

Figure 4.2: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA66 pur.

Figure 4.3: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA66/7%GF.

Figure 4.4: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA66/15%GF.

Figure 4.5: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA66/30%GF.

Figure 4.6: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du PA66/50%GF.

Figure 4.7: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 0.4% CB/PA66.

Figure 4.8: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 7%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.9: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 15%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.10: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 30%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.11: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 50%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.12 : La cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température à différentes vitesses de refroidissement: A : PA66 pur, B : 7%GF/PA66, C : 15%GF/PA66, D : 30%GF/PA66, E : 50%GF/PA66.

Figure 4.13 : La cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température à différentes vitesses de refroidissement: A : 0.4% CB/PA66, B : 7%GF/0.4 CB/PA66, C : 15%GF/0.4 CB/PA66, D : 30%GF/0.4 CB/PA66, 50%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.14 : La cristallinité relative $X(t)$ en fonction du temps à différentes vitesses de refroidissement: A : PA66 pur, B : 7%GF/PA66, C : 15%GF/PA66, D : 30%GF/PA66, E : 50%GF/PA66.

Figure 4.15 : La cristallinité relative $X(t)$ en fonction du temps à différentes vitesses de refroidissement: A : 0.4% CB/PA66, B : 7%GF/0.4 CB/PA66, C : 15%GF/0.4 CB/PA66, D : 30%GF/0.4 CB/PA66, 50%GF/0.4 CB/PA66.

Figure 4.16: Domaines de variation du cristallinité relative en fonction de la température et le temps.

Figure 4.17 : $\lg[-\ln(1-X(t))]$ en fonction de $\lg t$: A: PA66 pur, B: 7%GF/PA66, C: 15%GF/PA66, D: 30%GF/PA66, D: 50%GF/PA66.

Figure 4.18 : $\lg[-\ln(1-X(t))]$ en fonction de $\lg t$: A: 0.4%CB/PA66, B: 7%GF/0.4%CB/PA66, C: 15%GF/0.4%CB/PA66, D: 30%GF/0.4%CB/PA66, D: 50%GF/0.4%CB/PA66.

Figure 4.19 : $\lg[-\ln(1-X(T))]$ en fonction de $\lg \Phi$: A: PA66 pur, B: 7%GF/PA66, C: 15%GF/PA66, D: 30%GF/PA66, D: 50%GF/PA66.

Figure 4.20: $\lg[-\ln(1-X(T))]$ en fonction de $\lg \Phi$: **A: 0.4%CB/PA66, B:7%GF/0.4%CB/PA66, C: 15%GF/0.4%CB/PA66, D: 30%GF/0.4%CB/PA66, D: 50%GF/0.4%CB/PA66.**

Figure 4.21 : $\lg \Phi$ en fonction du $\lg t$ à différentes cristallinité relative: **A : PA66 pur, B : 7%GF/PA66, C : 15%GF/PA66, D : 30%GF/PA66, E : 50%GF/PA66.**

Figure 4.22 : $\lg \Phi$ en fonction du $\lg t$ à différentes cristallinité relative: **A: 0.4%CB/PA66, B: 7%GF/0.4%CB/PA66, C: 15%GF/0.4%CB/PA66, D: 30%GF/0.4%CB/PA66, D: 50%GF/0.4%CB/PA66.**

Figure 4.23 $\ln(\Phi/Tp^2)$ en fonction du $1/Tp$ à différentes composites sans CB.

Figure 4.24 $\ln(\Phi/Tp^2)$ en fonction du $1/Tp$ à différentes composites avec CB.

Nomenclatures

PA66: polyamide 66

GF : Glase fiber

CB : Noir de carbone

MEB : La microscopie électronique à balayage

DSC : L'analyse enthalpique différentielle

h: l'épaisseur (cm).

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

V_R : vitesse de refroidissement

T_f : température de fusion

T_c : température de cristallisation

T_{Ch} : taux de charge (% en mase)

X_c : taux de cristallinité (%).

ΔH : l'enthalpie de fusion (j/g).

SR : surface de réponse

MSR : La méthodologie de surface de réponse

E : module de Young.

σ_{max} : la contrainte max

V : vitesse d'essai

ϵ : déformation longitudinale

ϵ' : la vitesse de déformation

WAXS : Wide Angle X-ray Scattering

u.a : unité arbitraire

λ : longueur d'onde

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

Θ : Angle du pic de diffraction

L : taille des cristaux

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^2 : coefficient de corrélation(%)

ΔH_C : l'enthalpie de cristallisation
 $X(T)$: taux de transformation en fonction de la température T
 $X(t)$: taux de transformation en fonction du temps t
 Φ : la vitesse de refroidissement
 $t_{1/2}$: Le temps de cristallisation de 50% de cristallinité relative
 n : l'exposant d'Avrami,
 Z_c : la constante de la vitesse de cristallisation
 $K(T)$: la constante d'Ozawa
 m : l'exposant d'Ozawa
 α : l'exposant de Mo
 $F(T)$: la constante de Mo
 R : la constante universelle des gaz
 T_p : la température de pic de cristallisation
 ΔE : l'énergie d'activation

Sommaire

Introduction générale	1
<u>CHAPITRE 1 : Etude Bibliographique</u>	
1.1 Structure et morphologie des polymères semi-cristallins.....	5
1.1.1 Lamelles cristallines.....	5
1.1.2 Structure sphérolitique.....	6
<i>a-</i> Phase amorphe intersphérolitique.....	6
<i>b-</i> Propriétés optiques des sphérolites.....	10
1.2 Caractéristiques des polymères semi-cristallins.....	10
<i>a-</i> Température de fusion.....	10
<i>b-</i> Température de transition vitreuse.....	11
<i>c-</i> Taux de cristallinité.....	11
1.3 Le Polyamide 66, un polymère technique.....	11
<i>a-</i> Historique.....	11
<i>b-</i> Synthèse du PA 66.....	12
<i>c-</i> Morphologie cristallographique.....	13
1.4 Les matériaux composites.....	15
<i>a-</i> Les matrices polymères.....	16
- Matrices thermodurcissables.....	16
- Matrices thermoplastiques.....	16
<i>b-</i> Fibres de verre.....	17
1.5 Comportement mécanique des composites.....	17
<i>a-</i> Nature du polymère.....	18
<i>b-</i> Renforts.....	18
- Nature des fibres.....	18
- Taux des fibres.....	19
- Longueur des fibres.....	19
- Interface fibre et matrice.....	19
- Ensimage.....	20
1.6 La Cristallisation des polymères.....	21
1.6.1. La germination.....	21
1.6.2. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman.....	22
1.6.3. Modèles de la cinétique globale de cristallisation.....	23
<i>a-</i> Cristallisation isotherme.....	24
<i>b-</i> Cristallisation anisotherme.....	24

1.7 Influence des taux de charge sur la cristallisation des polymères semi-cristallins...	24
Références bibliographiques.....	26

CHAPITRE 2 : Matériaux et Techniques Expérimentales

Introduction.....	32
2.1. Matériaux utilisés.....	34
2.2. Techniques expérimentales.....	35
2.2.1. Analyse thermique différentielle (DSC).....	35
<i>a-</i> Principe.....	35
<i>b-</i> Explication de la courbe de DSC obtenue.....	36
- La capacité de chaleur.....	36
- La température de transition vitreuse (Tg).....	37
- La cristallisation.....	38
- La fusion.....	39
<i>c-</i> Protocoles expérimentaux.....	41
2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	41
- Principe de la diffraction des rayons X.....	41
2.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
2.2.4. Caractérisations mécaniques.....	47
Références Bibliographiques.....	49

CHAPITRE 3 : Caractérisations et modélisations

3.1. Caractérisations.....	51
3.1.1. Étude morphologique.....	51
3.1.2. Caractérisation microstructurale.....	53
- Largeur à mi-hauteur des pics cristallins et taille apparente de cristallites.....	53
3.1.3. Comportement thermique.....	55
- Cristallisation non isotherme du PA66 avec ou sans fibres de verre.....	55
3.1.4. Comportement mécanique.....	59
- Influence du taux de charge GF.....	59
- Influence de la vitesse de déformation.....	60
3.2. Modélisations.....	62
3.2.1. Méthodologie de surface de réponse (MSR).....	62
3.2.1.1. Planification des expériences.....	63
- Le comportement thermique (DSC).....	63
3.2.1.2. Analyse de variance ANOVA.....	65

3.2.2. Résultats et discussions.....	66
- Modélisation de la cristallisation anisotherme du PA66	66
<i>a</i> - Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation du PA66.....	68
<i>b</i> - Effets principaux et graphique des effets principaux.....	70
<i>c</i> - Analyse de régression du <i>PA66/GF</i> avec ou sans noir de carbone : X_C en fonction de V_R et T_{FV}	71
<i>d</i> - Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées.....	75
3.3. Conclusions.....	76
Références Bibliographiques.....	78
<u>CHAPITRE 4: La cinétique de cristallisations anisothermes du polyamide 66</u>	
4.1. Procédure expérimentale.....	80
4.2. Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation des polymères.....	81
4.3. Résultats et discussion.....	81
4.3.1. Effet de la présence de fibres de verre et noir de carbone sur la cinétique de cristallisation du PA66.....	88
4.3.2. La cinétique de cristallisation anisotherme	96
<i>a</i> - Etude de la cristallisation par application de la théorie Avrami modifié par Jeziorny.....	96
<i>b</i> - Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa.....	99
<i>c</i> - Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo.....	104
<i>d</i> - L'énergie d'activation.....	107
4.3. Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	110
Conclusions générales.....	112
Liste des publications et communications.....	115

Introduction générale

Les polymères font désormais partie intégrante de notre quotidien. Leurs capacités à remplir des fonctions de "matériaux de structure", en garantissant d'excellentes propriétés de tenue mécanique pour des coûts et une masse faible, les destinent à une utilisation de plus en plus large, dans des applications ne se cantonnant plus seulement aux pièces d'usage.

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

Avec le développement des autres types des matériaux, ce domaine s'est élargi. On peut citer en particulier les matériaux composites à matrice polymère avec un succès industriel phénoménal. Les raisons principales sont le prix et la réduction du poids. Les propriétés mécaniques et particulièrement le module d'Young de certains matériaux composites est supérieur à ceux des matériaux métalliques classiques. La réduction de masse des matériaux composites est très avantageuse par rapport aux alliages ce qui explique que leur application est très développée dans les domaines de l'aéronautique, l'aérospatiale, l'énergie, les transports, l'automobiles, etc.

Au cours de ces dernières années, il y a eu un développement rapide dans les applications des matériaux composites, en particulier, les composites renforcés à matrice thermoplastique. Ce type de composite quand les renforts ne sont pas des fibres longues s'appelle polymère chargé. Les charges dans les polymères chargés peuvent être à l'échelle nanométrique (nanocomposites), à l'échelle de micrométrique mais également à l'échelle de millimètre (fibres courtes). Les charges selon leur nature, leur taille, leur géométrie et leur orientation, jouent un rôle essentiel au niveau des propriétés mécaniques, physiques, thermiques de ce type de matériau. L'adhésion entre les charges et la matrice est un autre paramètre important. Pour renforcer cette interface, en général, on utilise un agent de couplage (ensimage) qui est capable de créer des liaisons chimiques (covalentes) d'une part avec la matrice et d'autre part avec le renfort.

Ce couplage peut modifier les propriétés mécaniques et thermiques du composite de façon conséquente. Enfin il ne faut pas oublier le rôle majeur de la matrice.

Parmi les matériaux composites à matrice thermoplastique, le polyamide 66 renforcé par des fibres de verre courtes, est utilisé fréquemment dans l'industrie automobile (le pare-choc d'automobile, les pièces sous capot), du sport (fixation de snowboard), de l'électronique (connectivité) Les pièces peuvent être fabriquées par les différentes techniques de mise en œuvre comme le moulage par injection, l'extrusion,....etc.

L'objectif principal de ce travail est de comprendre le mécanisme de cristallisation et de fusion des composites à base de polyamide66 (PA66) et de fibre de verre (GF) et de noir de carbone (CB).

Dans le premier chapitre un bilan des connaissances sur la cristallisation des polymères : après un rappel des mécanismes de base de la cristallisation en conditions statiques (germination et croissance sphérolitique) et des modèles associés, nous ferons une synthèse des observations expérimentales relatives à la cristallisation des polymères, aussi bien sous ses aspects cinétiques que morphologiques.

Les aspects expérimentaux de ce travail, à savoir, la description des différentes techniques expérimentales et des principales caractéristiques des polymères investiguées sont présentés dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des différents composites par différentes techniques, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (WAXS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la caractérisation mécanique par traction simple unidirectionnelle. La base de données dégagée suite à ces caractérisations sera utilisée, dans un second temps, pour une modélisation statistique basée sur l'analyse de variance (ANOVA). La régression multiple afin de modéliser les phénomènes étudiés ainsi qu'une optimisation des paramètres des essais. Les plans d'expérience utilisés sont le plan d'expérience complet. Ainsi les valeurs des coefficients de corrélation et les constantes associées ont été calculées à l'aide du logiciel Design-Expert 8. Cette étude sera abordée au troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous allons nous intéresser à la cinétique de cristallisation anisotherme à partir de l'état fondu afin de proposer un modèle structural pour décrire le processus de cristallisation.

Dans cette étude, on a étudié l'influence du taux de charge en tant que paramètre intrinsèque (T_{FV} , CB), de même, nous avons vérifié l'influence du paramètre extrinsèque sur les propriétés thermiques à savoir : la vitesse de refroidissement (ϕ). Pour étudier ce comportement trois modèles mathématiques décrivant la relative de cristallinité ont été employés tout en utilisant la modification de l'équation d'Avrami, la théorie d'Ozawa et la méthode de MO, l'activation d'énergie de la cristallisation anisotherme a été calculée aussi dans ce chapitre.

Pour accomplir ce travail, nous avons choisi de travailler sur des composites à matrice polyamide66 et renfort fibres de verre, le noir de carbone a été utilisé aussi dans la synthèse de quelques composites pour des fins comparatives et pour effet de couleur. Ces composites présentent des propriétés thermiques qui offrent des conditions expérimentales idéales car facilement accessibles par les moyens disponibles en laboratoire (MATEIS Insa de Lyon-France).

Enfin, une conclusion générale sera donnée à la fin de ce manuscrit.

Chapitre

I

Etude bibliographique

1.1. Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins

La morphologie semi-cristalline des polymères est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à franges (« fringed micelles ») [1] dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (Figure 1.1). Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée à 5-50 nm. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientées au hasard et également traverser des zones moins ordonnées.

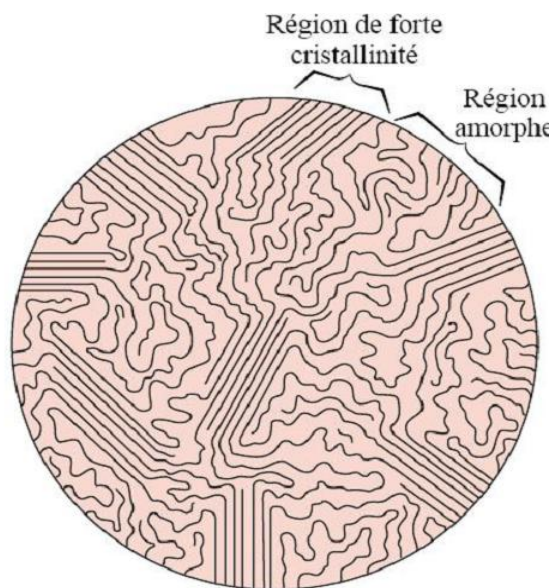


Figure 1.1. Modèle de micelles frangées.

Bien que longtemps accepté, le modèle des micelles frangées ne permettait pas de rendre compte des structures cristallines observées par microscopie optique sur des échantillons polymères cristallisés à partir du fondu. Ces structures, appelées « sphérolites », étaient déjà observées en minéralogie et dans des études de cristallisation de nombreuses substances simples. Les sphérolites représentent des entités symétriques essentiellement de forme sphérique ayant des propriétés de biréfringence. Les caractéristiques morphologiques de ces structures comme, par exemple, l'orientation tangentielle des chaînes, ne pouvaient pas être expliquées dans leur ensemble par le modèle des micelles frangées.

1.1.1. Lamelles cristallines

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières, qui peuvent mesurer quelques micromètres de longueur, s'organisent et se replient pour former des lamelles. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation

mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement [2]. Ces imperfections favorisent les connexions entre les lamelles : elles sont reliées par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Parfois, la chaîne macromoléculaire est mal repliée et forme des repliements. A la périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe appelée phase amorphe inter-lamellaire.

1.1.2. Structure sphérolitique

a. Phase amorphe intersphérolitique

Simultanément à leur formation et à leur croissance, les lamelles peuvent s'organiser pour donner naissance à des sphérolites. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique dont la taille, dépendant généralement des conditions de refroidissement, peut varier du micromètre au millimètre. Ces derniers sont constitués d'un ensemble de cristallites radiales encastrées dans une matrice amorphe [3], croissant à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert [4]. Un sphérolite croissant en trois dimensions présente donc une enveloppe sphérique. Cet aspect se maintient jusqu'à la rencontre avec d'autres sphérolites. A la fin de la cristallisation, ils présentent finalement un contour d'aspect polygonal [5]. Les observations expérimentales au microscope électronique [5] ou par le biais de la diffraction X aux petits angles (SAXS) [6] montrent que les sphérolites sont constitués de cristaux lamellaires dans lesquels les chaînes sont repliées sur elles-mêmes (Figure 1-2).

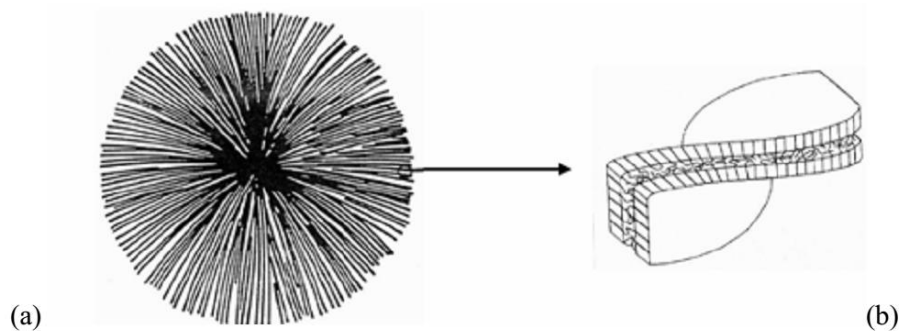


Figure 1.2 : Illustration schématique de la morphologie sphérolitique, a) Sphérolite, b) Lamelle

Comme pour l'espace inter-lamellaire, l'espace intersphérolitique contient tout ce qui n'a pas pu cristalliser : chaînes liens, bouts de chaînes, additifs, imperfections, impuretés (Figure 1-3).

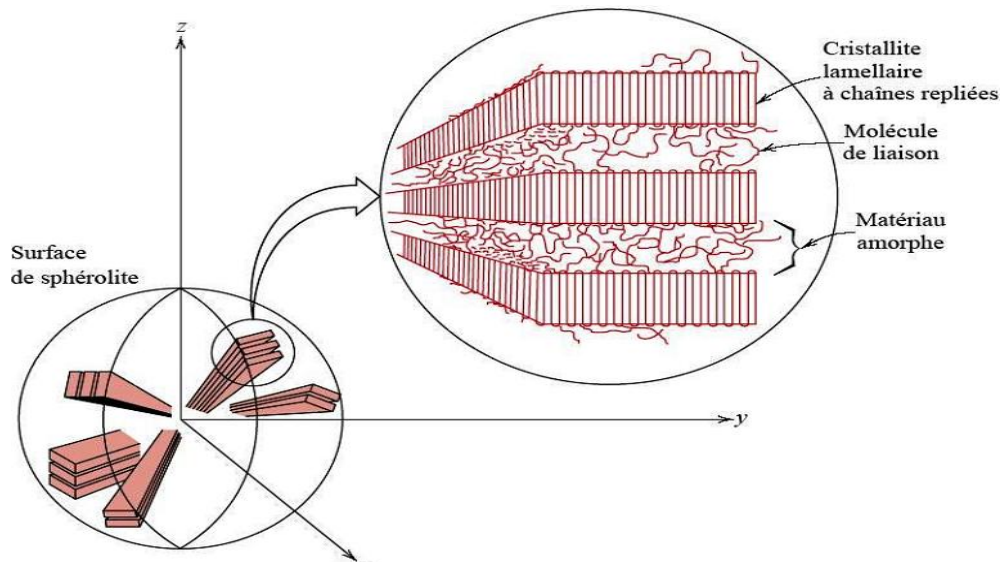


Figure 1.3 : Description d'une structure sphérolitique [7]

Il existe alors deux principaux domaines constitués de phase amorphe dans les polymères semi-cristallins : le domaine inter-lamellaire et le domaine intersphérolitique.

Outre cette organisation lamellaire et sphérolitique, il existe encore une organisation locale à l'échelle atomique qui est caractérisée par un ordre à longue portée (maille cristalline). Les paramètres structuraux de cette organisation (paramètres de la maille) sont encore plus petits que l'épaisseur de la lamelle cristalline. La figure 1.4 permet de rendre compte de ces différents niveaux d'organisation hiérarchique en partant de la structure sphérolitique jusqu'à la maille cristalline.

D'un point de vue expérimental, il existe une large gamme de méthodes qui permettent d'explorer la morphologie semi-cristalline à différents niveaux (Figure 1.4). Parmi les techniques expérimentales les plus utilisées à cette fin, on peut citer la microscopie optique en lumière polarisée (POM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie de force atomique (AFM), ainsi que les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

Bien que limitée par sa résolution, la POM permet d'apporter des informations importantes sur la structure cristalline au niveau sphérolitique et sur l'orientation locale des cristaux à travers leurs propriétés de biréfringence [8]. Cette technique est également un moyen usuel pour la mesure des vitesses de croissance cristalline [9].

Contrairement à la POM, la technique TEM permet quant à elle de caractériser la morphologie cristalline avec une résolution spatiale beaucoup plus importante. La découverte des cristaux polymères avec des chaînes repliées a été faite notamment au moyen de cette technique [10, 11]. Cependant, le TEM est une technique à caractère destructif et cela en raison de l'interaction forte entre le faisceau électronique et le matériau.

Le TEM nécessite la préparation particulière d'échantillon, comme par exemple la coloration (« staining »), afin d'obtenir un contraste suffisant entre les phases cristallines et amorphes [12, 13]. L'analyse par le TEM est donc néfaste pour la plupart des molécules organiques et constitue souvent une analyse de l'échantillon « post mortem ».

Les techniques de diffusion des rayons-X permettent d'apporter des informations sur la structure des phases à différentes échelles spatiales [14]. Les mesures WAXS offrent la possibilité d'étudier l'ordre cristallin à l'échelle de l'angström, tandis que les mesures SAXS permettent d'analyser la structure développée au-delà de quelques nanomètres et donc au niveau lamellaire et fibrillaire. Cependant, cette dernière technique présente le désavantage de fonctionner dans l'espace réciproque. L'analyse des données SAXS nécessite l'utilisation de modèles structuraux pour extraire les paramètres morphologiques. Les résultats ainsi obtenus sont parfois ambigus et dépendent fortement du choix du modèle structural. Par exemple, le modèle unidimensionnel de la structure semi-cristalline, constitué de couches cristalline et amorphe alternantes, conduit à une ambiguïté dans l'attribution des deux distances principales de la structure semi-cristalline, à savoir, l'épaisseur lamellaire (L_c) et l'épaisseur de la phase amorphe inter-lamellaire (L_a) [15].

De nos jours, la famille des microscopies à sonde locale, « scanning probe microscopies » (SPM), est devenue complémentaire aux traditionnelles microscopies TEM et POM. En particulier, l'utilisation de l'AFM s'avère bien appropriée pour l'étude de la morphologie polymère [16]. En effet, elle permet de visualiser les détails de la structure semi-cristalline et cela à tous les niveaux d'organisation [17] (voir exemples sur la Figure 1.4). L'AFM est une technique non-destructive permettant d'obtenir des informations sur la topographie superficielle de l'échantillon. Aujourd'hui cette technique est équipée d'accessoires permettant de faire des mesures en faisant varier la température [18]. Le développement de cette technique a contribué à la physique des polymères et plus particulièrement à l'étude de la cristallisation et de la fusion des polymères en surface [19].

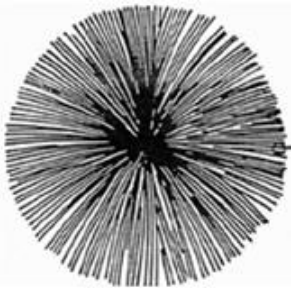
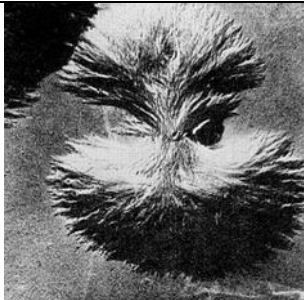
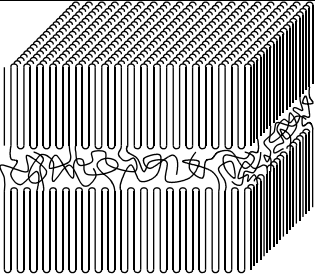
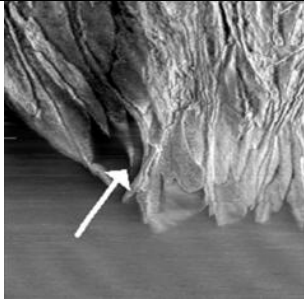

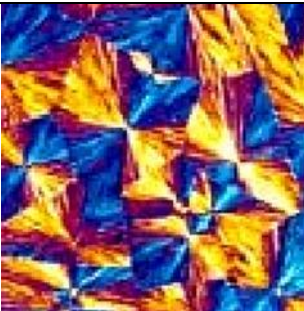
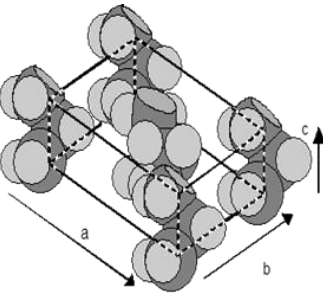
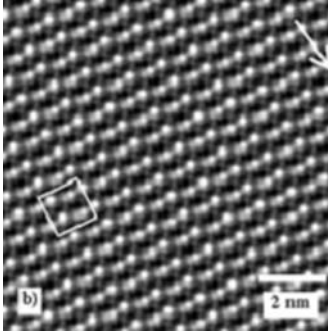
Elément structural		Présentation	Méthodes d'étude	Images AFM typiques
Sphérolite	↑		PMO, SEM, AFM	
Empilement lamellaire			TEM, SEM, SAXS, AFM	
Lamelle cristalline			TEM, SAXS, AFM	
Maille cristalline			WAXS, AFM	

Figure 1.4 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semicristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques et les différentes méthodes expérimentales permettant de les caractériser. [19]

b. Propriétés optiques des sphérolites

La direction de croissance des sphérolites est la direction radiale, elle correspond à une direction cristallographique bien particulière. Cette organisation, associée à un caractère fortement anisotrope des cristaux polymères leur confèrent des propriétés optiques intéressantes. Observées en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent généralement des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur (Figure 1.5).

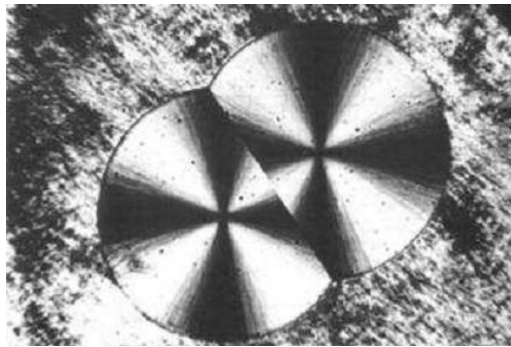


Figure 1.5 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. L'anisotropie optique des lamelles fait apparaître des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur [20].

1.2. Caractéristiques des polymères semi-cristallins

a. Température de fusion

La température de fusion d'un polymère (T_f) peut donner des informations sur sa morphologie et, en particulier, sur l'épaisseur des lamelles cristallines. L'équation (1-1) de Gibbs-Thomson donne la variation de T_f en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines [21].

$$T_f = T_{f_0} \left(1 - \frac{2\Delta H_s}{l\Delta H_{f_0}} \right) \quad (1.1)$$

Avec,

T_{f_0} : la température de fusion d'un cristal de taille infinie ;

ΔH_s : l'enthalpie liée à la surface de base des cristallites ;

l , l'épaisseur des lamelles cristallines ;

ΔH_{f_0} : l'enthalpie de fusion pour un cristal de polymère.

Il est également possible d'analyser les pics de fusion et d'en déduire une distribution en taille des cristallites [21].

b. Température de transition vitreuse

D'une manière générale, le caractère désordonné de la phase amorphe lui confère un certain degré de liberté. L'amplitude de ces mouvements va fortement dépendre de la température et connaît généralement deux régimes. Il est possible de définir une température, appelé température de transition vitreuse (T_g), qui délimite ces deux régimes. En dessous de T_g , l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement dans la phase amorphe, elle est à l'état vitreux. Au-dessus de T_g , l'agitation thermique est suffisante pour permettre un mouvement interne de la phase amorphe : elle est à l'état caoutchoutique. La notion de température de transition vitreuse est essentielle pour comprendre le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Au-dessus de T_g , les polymères semi-cristallins se déforment beaucoup car leur phase amorphe à l'état caoutchoutique permet d'accommoder des déformations de grande amplitude. Par contre, en dessous de T_g , la phase amorphe se déforme très peu et peut alors être plus fragile que la phase cristalline [2].

Il est important de noter que de nombreux paramètres structuraux influent sur la température de transition vitreuse des polymères, parmi lesquels la tacticité, la masse molaire ou la présence de groupes latéraux volumineux.

c. Taux de cristallinité

Dans un polymère, la quantité de matière cristallisée par rapport à l'ensemble de la matière représente le taux de cristallinité du polymère. Il peut varier pour un même polymère et dépend principalement de la méthode de cristallisation employée ainsi que de la cinétique de cristallisation.

1.3. Le Polyamide 66, un polymère technique

a. Historique

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA6,6) et le polyamide 6 (PA6) pour des raisons historiques [22].

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

Aux Etats-Unis, chez Dupont de Nemours Company, W.H. Carothers et ses associés entreprirent l'étude systématique de la synthèse des polyamides et leurs travaux de recherche fondamentale se traduisirent par le dépôt de plusieurs brevets sur les polyamides : les résultats obtenus montraient le grand intérêt de ces nouveaux matériaux sous forme de fibres textiles et avec en particulier en 1936 la mise au point du PA 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. De l'autre côté de l'Atlantique, en Allemagne chez IG-Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du PA 6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame en présence d'une petite quantité d'eau.

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

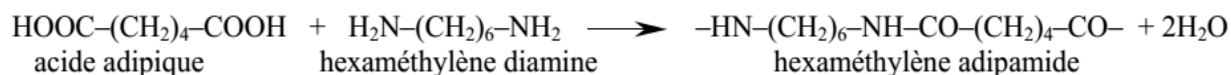
Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des PA 6 et PA 6,6 à des domaines autres que textiles s'est opérée. Aujourd'hui on les retrouve notamment dans les secteurs industriels suivant :

- automobile ;
- électricité, électronique ;
- industrie agro-alimentaire ;
- électroménager ;
- sports et loisirs ;
- emballage médical ;
- divers (roulettes de caddies et chariots...).

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

b. Synthèse du PA 66

La synthèse du Polyamide 66 ou poly (hexaméthylène adipamide) est souvent décrite en deux étapes : tout d'abord la synthèse des intermédiaires, les monomères, et, ensuite, la phase de polymérisation en elle-même. En schématisant, le polyamide 66 est le résultat de la polycondensation d'une diamine et d'un diacide :



Les deux chiffres "6-6" correspondent au nombre d'atomes de carbone que comportent respectivement les constituants de base : la diamine et le diacide.

Les voies de synthèse des intermédiaires, l'hexaméthylène diamine (HMD) et l'acide adipique, sont multiples. L'arborescence – la plus couramment utilisée – de la chimie du nylon 66 se construit à partir des produits d'origine pétrolière (butadiène, cyclohexane), de gaz naturel, d'ammoniac et d'acide nitrique [23] (Figure 1.6). L'acide adipique est synthétisé à partir d'un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone – obtenu par l'oxydation sous air du cyclohexane – et l'HMD via hydrogénation d'un adiponitrile – dérivé d'un acide adipique.

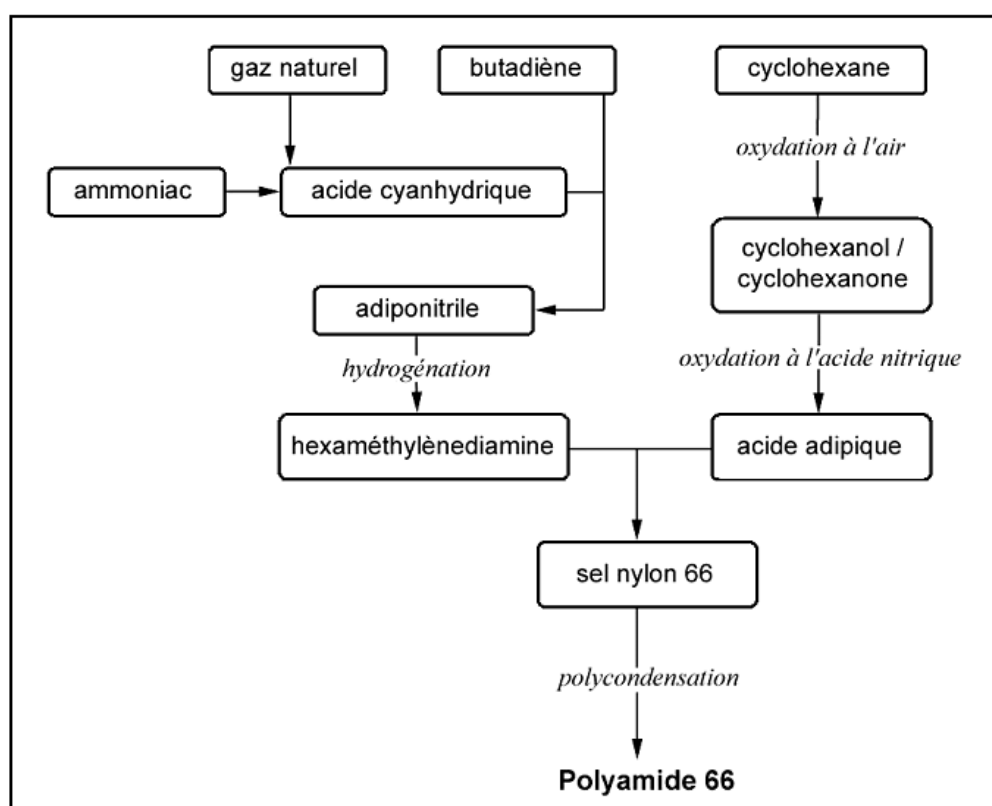


Figure 1-6. : Arbre de la chimie du sel nylon 66, d'après Mollard [23].

c. Morphologie cristallographique

Les premières études sur la structure cristalline de PA66 commencent avec Fuller, Baker et Paper [24]. Ils déterminent l'unité de répétition de l'axe de la chaîne macromoléculaire et montrent que les macromolécules adoptent une conformation en zigzag planaire.

Bunn et Garner [25]. sont les premiers à réaliser une étude détaillée de la structure cristalline du PA66. Depuis, différentes études ont permis d'identifier les principaux polymorphismes α ,

β et γ (Tableau. 1.1.). La phase majoritaire, notée α , consiste en un arrangement selon une maille triclinique pour laquelle l'axe de la chaîne carbonée est confondu avec l'axe cristallographique c (Figure 1-7). La conformation la plus favorable associe les chaînes (structure zigzag planaire) en plans ou feuillets contenant un nombre maximal de ponts hydrogène entre les groupements $-NH$ d'une chaîne et les groupements $-CO$ de sa voisine (plan contenant a et c). Ces plans successifs se déplacent toujours dans la même direction d'une distance fixe.

Une seconde maille monoclinique β , diffère peu de la première : c'est dans l'alternance des feuillets qu'elle se différencie. Les feuillets se déplacent alternativement de la même distance (Figure 1.8). A noter que la direction a , contenant les liaisons hydrogène est hors plan, perpendiculaire au plan de la figure.

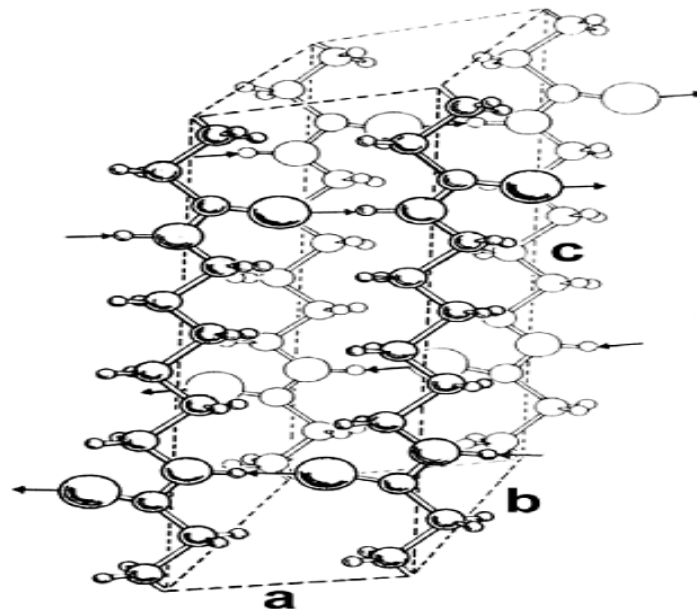


Figure 1.7: Représentation en perspective de la maille unitaire du PA66, forme α [26]. Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des flèches ($a=4,9\text{\AA}$, $b=5,4\text{\AA}$, $c=17,2\text{\AA}$ et $\alpha=48,5^\circ$, $\beta=77,0^\circ$, $\gamma=63,5^\circ$).

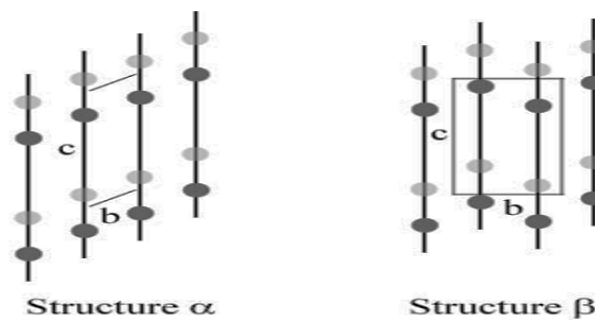


Figure 1.8: Arrangement des feuillets moléculaires pour les formes cristallines α et β .

- Atomes d'oxygène du premier plan ; ● atomes d'oxygène de l'arrière-plan.

D'autres formes sont décrites dans la littérature ; Brill [27], Slichter [28] et Starkweather [29] décrivent une forme pseudo-hexagonale, notée γ , qui apparaît à haute température. Lorsque le PA66 est chauffé, progressivement, la distance entre les pics (100) et (010,110) diminue, pour ne donner qu'un seul pic vers 175°C. Cette transition à haute température est appelée transition de Brill. Haberkorn et al. [30], en étudiant la phase α , mettent en évidence un arrangement cristallin plus complexe. L'évaluation de certaines propriétés physiques (taux de cristallinité, enthalpie de fusion) pour des échantillons non orientés d'origines variées (cristallisation à partir de l'état fondu ou de solution), les amènent à définir deux types de phases cristallines tricliniques désignées α_I et α_{II} . Elles se caractérisent par une organisation légèrement différente. La phase α_I est considérée comme l'organisation la plus proche de la maille de Bunn et Garner et la mieux ordonnée ($d_{\alpha I} = 1,24$ contre $d_{\alpha II} = 1,15$ [29]). La phase α_I semble s'obtenir soit par cristallisation isotherme à une température supérieure à 220°C, par recuit au-dessus de la transition de Brill après trempe ou bien encore par traitement sous air chaud à 180°C. Quant à la phase α_{II} , beaucoup moins ordonnée, elle s'obtient pour des températures de cristallisation inférieures à 100°C et des temps courts. Les autres conditions de cristallisation conduisent à une variation continue des phases α_I et α_{II} . Ces auteurs interprètent la perfection cristalline en termes de proportion de phase α_I ou α_{II} . Par ailleurs, la phase α_I seule n'est mise en évidence que pour des échantillons ayant un taux de cristallinité supérieur à 50% [30].

Tableau 1.1 : Les différents paramètres de maille proposés dans la bibliographie.

Paramètres de maille	α [25]	α_I / α_{II} [29]		β [25]	γ [31]
a	4,9 Å	4,97 Å	4,95 Å	4,9 Å	5,0 Å
b	5,4 Å	5,47 Å	5,45 Å	8,0 Å	5,9 Å
c	17,2 Å	17,29 Å	17,12 Å	17,2 Å	16,2 Å
α	48,5°	48,35°	51,80°	90,0°	57,0°
β	77,0°	76,60°	79,90°	77,0°	90,0°
γ	63,5°	62,50°	63,30°	67,0°	60,0°

1.4. Les matériaux composites

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique... C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites.

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite. La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux composites mais nous nous concentrerons sur ceux dont la matrice est constituée d'un polymère.

a. Les matrices polymères

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables.

- 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 formophénoliques 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 [32].

- 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 (260 °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 [32, 33].

b. Fibres de verre

Le verre est un matériau vitreux et isotrope, et il reste identique même après étirage. Il est composé essentiellement de silice (SiO₂), 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 trous de la filière est environ 1 mm et le diamètre des fibres est environ 10 µm. 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 [32, 34].

1.5. Comportement mécanique des composites

Les matériaux polymères ont des caractéristiques très différentes des métaux ou des céramiques.

D'un point de vue mécanique, il est possible de les différencier par l'estimation du rapport E/σ_y , où E est le module d'Young et σ_y la contrainte au seuil d'écoulement. A température ambiante, les valeurs du paramètre E/σ_y pour les polymères, comprises entre 10 et 25, sont très inférieures aux valeurs obtenues pour les métaux (50 à 500) (les valeurs sont intermédiaires pour les céramiques, comprises entre 25 et 50) [35]. Une des grandes différences entre les polymères semi-cristallins et les métaux ou céramiques, sollicités à $T_g < T < T_f$, est le fait que les polymères ont une capacité à se déformer avant rupture remarquable. D'autre part, les matériaux composites présentent un grand nombre de mécanismes de déformation avec une variation faible des conditions d'essais (la déformation, la vitesse de déformation ou la température) et les paramètres liés au matériau telle que la géométrie des fibres (fibres longues ou courtes) le type (carbone ou verre), l'orientation, la concentration, le taux de charges, le degré d'adhésion entre les fibres et la matrice ainsi que la structure de la matrice, sont des paramètres qui peuvent modifier les propriétés mécaniques [36].

a. Nature du polymère

Le comportement mécanique du composite dépend de la nature chimique, de la morphologie et de l'état physique de sa matrice.

- Le comportement d'un polymère avant tout dépend de la formulation chimique du monomère utilisé pour sa synthèse. La masse molaire des macromolécules et l'architecture des chaînes macromoléculaires sont également des paramètres importants.
- La phase amorphe et la phase cristalline ne présentent pas les mêmes comportements. De façon générale, la phase cristalline est beaucoup plus compacte et beaucoup plus rigide.
- Enfin le polymère ne présente pas les mêmes caractéristiques dans ses différents états physiques. Par exemple le polymère à l'état vitreux est beaucoup plus rigide qu'à l'état caoutchoutique.

Dans le cas de notre étude, le matériau est un polymère semi-cristallin. Avec une T_g égale à 50°C , à la température ambiante, le polymère est à l'état vitreux mais proche de la zone de transition vitreuse. Avec une grande capacité d'absorption d'eau, ce polymère est très sensible à l'humidité.

b. Renforts

- Nature des fibres

La nature des fibres est un paramètre déterminant, influant sur le comportement mécanique du matériau composite. On distingue plusieurs paramètres influents :

- *Taux des fibres*

L'introduction de charges dans une matrice augmente la résistance mécanique du matériau. Quand on sollicite les composites renforcés par des fibres de verre dans la direction des fibres, une augmentation de la fraction volumique des fibres augmente le module d'élasticité selon la loi des mélanges;

$$E = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1.2)$$

Où E est le module d'élasticité, V_f est la fraction volumique des fibres, E_f est le module d'élasticité des fibres de verre et E_m est le module d'élasticité de la matrice.

Par contre, si la sollicitation est perpendiculaire à l'axe des fibres (cas de flexion) le module d'élasticité est ;

$$E = \left[\frac{V_f}{E_f} + \frac{1 - V_f}{E_m} \right]^{-1} \quad (1.3)$$

Mouhmid et al. [37] ont étudié les propriétés mécaniques du polyamide 66 renforcé à 15, 30 et 50 wt % fibres de verre. Une augmentation du taux des fibres augmente le module d'Young.

Par contre, le diamètre des fibres [38] ne semble pas avoir une influence sur le module d'élasticité d'un polyamide 66 renforcés par des fibres de verre courtes. Cependant, la longueur et le type des fibres ont un effet très important sur ces propriétés mécaniques.

- *Longueur des fibres*

La longueur des fibres a une influence importante sur les propriétés mécaniques . Un polyamide 66 chargé par des fibres longues présente une meilleure tenue en fatigue par rapport au polyamide 66 chargé par des fibres courtes. La longueur des fibres de verre à une influence sur le taux de croissance des fissures et le taux de l'énergie dissipée en fatigue. La plupart des améliorations de résistance à la rupture en fatigue sont dues à l'augmentation de la longueur des fibres [39].

- *Interface fibre et matrice*

La performance des matériaux composites en service dépend le plus souvent de la qualité de l'interface matrice/renfort c'est-à-dire l'adhérence entre le renfort et la matrice. En général, lorsque la résistance de l'interface fibre/matrice est assez élevée, la durée de vie augmente pour un même niveau de contrainte, par rapport à la matrice seule. En revanche la durée de vie diminue pour un même niveau de déformation [40].

De manière générale, au cours de la fabrication d'une pièce en matériau composite, la matrice thermoplastique ou le mélange réactionnel thermodurcissable se présente à l'état liquide et c'est la raison pour laquelle l'adhésion entre la matrice et le renfort dépend de la mouillabilité. La condition de mouillabilité complète d'une goutte liquide sur un substrat est la suivante;

$$\lambda_{LS} + \lambda_{LV} = \lambda_{SV} \quad (1.4)$$

Où λ est la tension de la surface. LS est Liquide- Solide, LV est Liquide- Vapeur, SV est Solide- Vapeur.

Si θ est l'angle de la goutte avec la surface solide, on peut définir l'équilibre des forces par la relation suivante :

$$\lambda_{LS} + \lambda_{LV} \cos \theta = \lambda_{SV} \quad (1.5)$$

Un bon comportement de l'interface d'un composite nécessite :

1) D'éviter la formation de porosités afin d'obtenir une bonne continuité physique d'un composant à l'autre dans tout le matériau ;

2) Que la matrice disperse et transmette les efforts aux fibres par l'intermédiaire de l'interface ;

3) Qu'il n'y ait pas possibilité d'amorçage de l'endommagement à l'interphase matrice/fibre.

4) La bonne mouillabilité de la fibre qui est généralement obtenue par un traitement de surface comme l'ensimage [32].

- **Ensimage**

Les fibres de verre peuvent être endommagées par abrasion. Pour les protéger, un mélange de substances organiques est appliqué sur leur surface pendant l'opération de filage. L'application de ce revêtement qui assure la cohésion fibres/matrice s'appelle ensimage. Dans ce mélange organique, on distingue des silanes, des agents collants, des agents lubrifiants, des agents mouillants, des émulsifiants et

Les amino-silanes $(\text{CH}_3\text{-O})_3\text{-Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ sont connus pour être de bons agents de couplage fibre-matrice. L'amino-silane réagit avec les fonctions silanol du verre pour donner des liaisons Si- O - Si et du méthanol qui est éliminé.

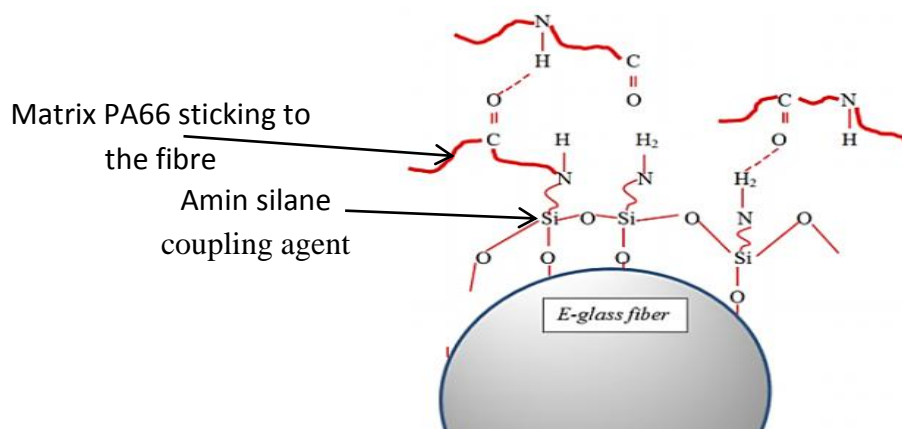


Figure 1.9 : Traitement des fibres par l'agent d'ensimage (amino-silanes).

Cette création chimique explique le mécanisme d'action des agents de couplage tel les silanes. Il faut noter que les couches de faible cohésion proviennent d'un mauvais mouillage [32].

1.6. La cristallisation des polymères

La cristallisation des polymères peut être subdivisée en plusieurs étapes: la germination pendant laquelle les germes de cristallisation sont formés, la croissance au cours de laquelle les cristaux se développent et éventuellement, une étape de cristallisation, dite secondaire, dans laquelle les entités cristallines déjà formées, se perfectionnent et où il peut même y avoir une cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées. [41]

1.6.1. La germination.

La formation d'un germe primaire dans le fondu métastable des polymères peut être obtenue par plusieurs mécanismes [42]. A des températures inférieures à T_f , la phase solide est la plus stable. Cependant, en raison de la contribution non négligeable des énergies de surface, la création d'un germe ne se produit pas systématiquement. En effet, l'enthalpie libre d'une entité cristalline se décompose en un terme volumique (favorable à la phase solide), et un terme surfacique (défavorable à la création d'interface solide/liquide). Pour qu'un germe cristallin perdure, il faut qu'en croissant son énergie libre diminue c'est-à-dire que le terme volumique soit dominant sur le terme surfacique. C'est le cas lorsque le germe est d'une taille supérieure à une taille critique. Dans le fondu, la germination est homogène si le germe cristallin est constitué du polymère lui-même, et elle est hétérogène si le cristal croît à la surface d'un corps étranger.

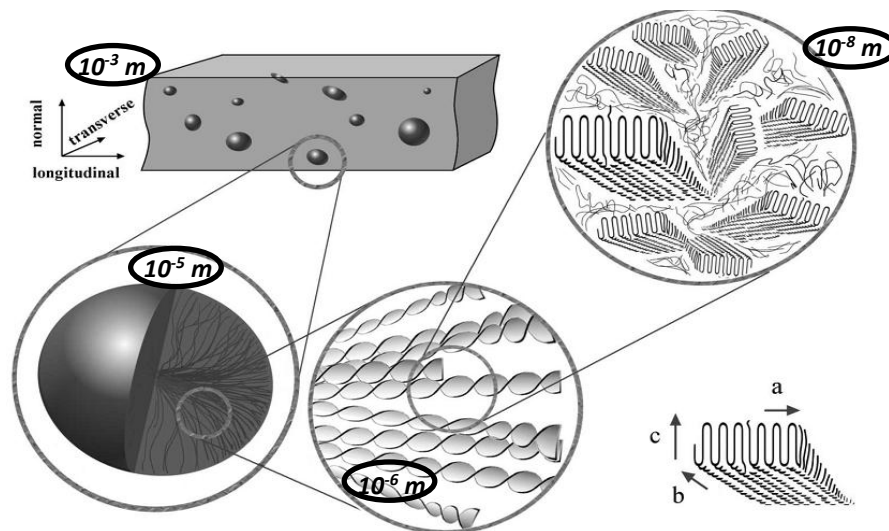


Figure 1.10: Les différentes échelles d'observation structurale des polymères semicristallins.

1.6.2. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman

La théorie de Lauritzen-Hoffman [43] décrit la croissance des cristaux à l'échelle microscopique. Celle-ci s'établit par les dépôts successifs de segments de chaînes sur le front de la croissance cristalline. Ce phénomène est régi par la vitesse i de dépôt des germes secondaires sur le front de croissance et par la vitesse g de complétion de la couche. En fonction de ces paramètres, il se dégage trois régimes de croissance :

- **Régime I** : La vitesse de complétion est beaucoup plus grande que la vitesse de dépôt des germes ($g \gg i$). Le dépôt des germes tertiaires est prédominant et la croissance se réalise de façon ordonnée, en complétant une couche du front de cristallisation. Dans ce cas (figure 1.11a), la vitesse de croissance des lamelles est proportionnelle à la vitesse de dépôt ; ce régime est présent aux températures élevées (faible surfusion).

- **Régime II** : La vitesse de complétion est alors comparable à la vitesse de dépôt des germes. Dans ce cas, il n'y a pas un type de germination prédominant ; ce régime est typique des températures de surfusion intermédiaires (figure 1.11b).

- **Régime III** : A des faibles températures de cristallisation, la surfusion est très élevée. Par conséquent, la vitesse de dépôt est également très élevée ($i \gg g$). La croissance se réalise par le dépôt de germes secondaires sur le front de croissance. La vitesse de croissance est à nouveau imposée par la vitesse de dépôt (figure 1.11c).

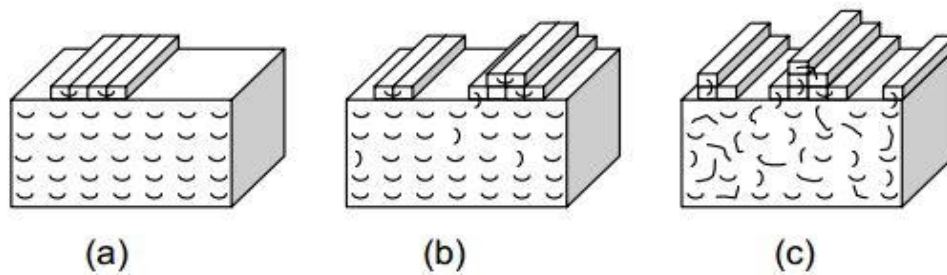


Figure 1.11 : Régimes de croissance des lamelles cristallines [44]: (a) Régime I, (b) Régime II, (c) Régime III.

1.6.3. Modèles de la cinétique globale de cristallisation

Les modèles globaux de la cinétique de cristallisation se basent sur le calcul de l'espérance mathématique pour qu'un point de l'échantillon soit atteint par une entité cristalline à un instant donnée dans le cas d'une cristallisation isotherme ($E(t)$), ou à une température donnée dans le cas d'une cristallisation anisotherme ($E(T)$).

Dans ces modèles les hypothèses suivantes sont faites:

- Les germes sont répartis de façon uniforme dans le volume du matériau,
- Le volume du matériau est constant pendant la cristallisation,
- Les germes ne peuvent disparaître que par activation, ou par l'absorption par une entité cristalline,
- La géométrie des entités ne peut pas être autre que celle de bâtonnets, de disques ou de sphères.

Avec ces théories, il est possible de calculer le taux de transformation, c'est-à-dire la fraction volumique du matériau transformé, à un instant donné $\alpha(t)$ ou à une température donnée $\alpha(T)$:

$$\alpha(t) = \frac{V_{\text{Transformé}}(t)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(t)) \quad (1.6)$$

$$\alpha(T) = \frac{V_{\text{Transformé}}(T)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(T)) \quad (1.7)$$

Où $V_{\text{Transformé}}$ est le volume transformé à un temps ou à une température données, et $V_{\text{échantillon}}$ est le volume de l'échantillon.

a. Cristallisation isotherme

Dans le cas d'une cristallisation isotherme, la théorie d'Avrami-Evans [45, 46, 47] permet de calculer $E(t)$. En plus des hypothèses déjà décrites, cette théorie fait l'hypothèse que la fréquence d'activation des germes q , et la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes pendant toute la cristallisation. Cette théorie permet de modéliser la cristallisation par l'expression suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.7)$$

Où X_c est le taux de cristallinité, t - le temps et k -une constante qui dépend de la géométrie de croissance, de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , décrit la dimensionnalité de croissance cristalline. Dans le cas des polymères, caractérisés par une germination hétérogène, la croissance est dite à trois dimensions si ($3 \leq n \leq 4$), à deux dimensions si ($2 \leq n \leq 3$) et à une dimension si ($1 \leq n \leq 2$). Cependant, ce modèle ne permet pas de donner des informations spécifiques sur les mécanismes ou les régimes de la cristallisation des polymères tels que décrits par la théorie de Lauritzen-Hoffman.

b. Cristallisation anisotherme

Dans le cas d'une vitesse de refroidissement constante, Ozawa [48] a proposé une théorie pour calculer $E(T)$ dans le cas d'une cristallisation à vitesse de refroidissement constante. Dans cette théorie, on fait l'hypothèse que le rapport entre la vitesse de croissance G et la fréquence d'activation des germes est constante tout le long de la cristallisation. Cette théorie permet d'arriver à l'expression générale suivante :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(\frac{K_{Ozawa}(T)}{\dot{T}}\right) \quad (1.8)$$

Où K_{Ozawa} est la constante d'Ozawa, \dot{T} est la vitesse de refroidissement et n est l'exposant d'Avrami. Ces coefficients dépendent aussi de la géométrie de la croissance de la cristallisation et du type de germination.

2. Influence des taux de charge sur la cristallisation des polymères semi-cristallins.

Les charges et renforts d'origine minérale sont les plus répandus dans les composites industriels [49, 50]. Elles sont utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques du polymère tout en réduisant les coûts [51]. Les composites gagnent de plus en plus de la place dans la conception des pièces mécaniques [37].

Les propriétés d'usage d'un matériau composite ne dépendent pas seulement des caractéristiques massiques des deux constituants de base (matrice et renfort) mais également de la nature morphologique cristalline de la matrice [52].

Des études récentes ont confirmé l'effet positif du renforcement des thermoplastiques sur la cristallisation. Ainsi, R. Satheesh Raja dans son travail [53] basé sur l'optimisation des paramètres de renforcement sur les propriétés mécaniques ; a trouvé que le seuil du renforcement du polyester par l'ajout de 30% en masse de GF a fait que la contrainte à la rupture par traction trouvée est maximale.

Z. Jia et al [54] ont étudié la cristallisation isotherme du polyamide 66 / nanotubes de carbone (PA66 / CNT), a trouvé que l'ajout de (CNT) comme un agent de nucléation pour PA66 à affecter sur le comportement de cristallisation. Et aussi responsable de la réduction de la taille des sphérulites et augmentation de taux de cristallinité.

Shangchang Qiu et al [55] ont étudié l'effet de multi-nanotubes de carbone (MWNTs - NCO) nanocomposites sur la cinétique de cristallisation non isothermes de polyamide 6. Les résultats de cette étude ont également indiqué que MWCNTs accélèrent le processus de cristallisation de PA6, en attribuant à l'effet de nucléation des nano-charges.

L'ajout des GF courtes avec une orientation contrôlée améliore la transcristallinité en fonction du taux de renfort en masse. Nous citons l'article de Chunlei Ruan [56] qui a travaillé sur la simulation du renforcement des matrices polymères par les GF courtes.

M. Arroyo [57] a étudié l'effet des fibres de verre courtes sur la cristallisation isotherme du polypropylène (PP). Il a rapporté que l'addition de fibres de verre (GF) pourrait accélérer le processus de la cristallisation de PP, qui conduit à une réduction de 25 à 50% du temps de cristallisation en raison de leur effet de nucléation solide (GF).

Références Bibliographiques

- [1] Newton, C. J., L. Mandelkern, and D. E. Roberts. "Preferred Orientation in Stark Rubber Studied with an Automatic Integrating Pole Figure Goniometer." *Journal of Applied Physics* 26.12 (1955): 1521-1522.
- [2] Lefebvre, Xavier. "Fissuration fragile lente du polyamide 11: mécanismes et durées de vie en fluage." Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris (2002).
- [3] Keith, H. D., and F. J. Padden. "The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation." *Journal of Polymer Science* 39.135 (1959): 101-122.
- [4] Ben Hadj Hamouda, Hédi. endommagement et fissuration en fluage de polyéthylènes extrudés: approche locale- approche globale, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [5] Magill, J. H. "Review Spherulites: A personal perspective." *Journal of materials science* 36.13 (2001): 3143-3164.
- [6] Geil, P. H. "Small angle x-ray scattering from bulk crystalline polymers." *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. Vol. 13. No. 1. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1966.
- [7] Callister w.d., JR. "Science et génie des matériaux", Modulo Editeur, Québec, 2001.
- [8] Keller, A. "Investigations on banded spherulites." *Journal of Polymer Science* 39.135 (1959): 151-173.
- [9] Phillips, Paul J. "Polymer crystals." *Reports on Progress in Physics* 53.5 (1990): 549.
- [10] Keller, A. "A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration." *Philosophical Magazine* 2.21 (1957): 1171-1175.
- [11] Keller, A. "Reminiscences on the discovery of chain folded single crystals." *Polymer* 41.25 (2000): 8751-8754.
- [12] Kanig, G. "Neue elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Morphologie von Polyäthylenen." *Strukturen von Polymer-Systemen*. Steinkopff, 1975. 176-191.
- [13] Ivanov, D. A., et al. "Direct observation of crystal-amorphous interphase in lamellar semicrystalline poly (ethylene terephthalate)." *Macromolecules* 35.26 (2002): 9813-9818.
- [14] Balta-Calleja, F. J., and C. G. Vonk. *X-ray scattering of synthetic polymers*. Vol. 8. Elsevier Science Ltd, 1989.

- [15] Wang, Z-G., et al. "Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly (ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering." *Polymer* 41.5 (2000): 1791-1797.
- [16] Reiter, Günter, and Jens-Uwe Sommer, eds. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*. Vol. 606. Springer Science & Business Media, 2003.
- [17] Ratner, Buddy D., and Vladimir Vasil'evich T̂Sukruk. "Scanning probe microscopy of polymers." (1998).
- [18] Ivanov, D. A., R. Daniels, and S. Magonov. "Exploring the High-Temperature AFM and Its Use for Studies of Polymers." Application Note published by Digital Instruments/Veeco Metrology Group (2001): 1-12.
- [19] Beekmans, Leonardus Gerardus Martinus. *Morphology development in semi-crystalline polymers by in situ scanning force microscopy*. na, 2002.
- [20] Haudin, J. M., and C. G'ssell. "Introduction à la mécanique des polymères." *Institut National polytechnique de Lorraine Nancy, France* (1995).
- [21] Wunderlich, Bernhard. *Crystal melting*. Academic Press, 1980.
- [22] Samyn, Fabienne. *Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6*. Diss. 2007.
- [23] Mollard, Georges. "Polyamide 6-6." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés 6* (1997): J6515-1.
- [24] Fuller, C. S. "The Investigation of Synthetic Linear Polymers by X-rays." *Chemical reviews* 26.2 (1940): 143-167.
- [25] Bunn, C. W., and E. V. Garner. "The crystal structures of two polyamides ('nylons')." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 189.1016 (1947): 39-68.
- [26] Kohan, Melvin Ira, ed. *Nylon plastics*. Wiley, 1973.
- [27] Brill, R. "Über Beziehungen zwischen der Struktur der Polyamide und der des Seidenfibroins." *Zeitschrift für physikalische chemie B* 53 (1943): 61-74.
- [28] Slichter, W. P. "Molecular motion in polyamides." *Journal of polymer science* 35.128 (1959): 77-92.
- [29] Starkweather, Howard W., Paul Zoller, and Glover A. Jones. "The heat of fusion of 66 nylon." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22.9 (1984): 1615-1621.
- [30] Haberkorn, H., K. H. Illers, and P. Simak. "Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly (hexamethylene adipamide)." *Polymer Bulletin* 1.7 (1979): 485-490.

- [31] Colclough, M. L., and R. Baker. "Polymorphism in nylon 66." *Journal of materials science* 13.12 (1978): 2531-2540.
- [32] C. Bathias, A. Bunsell et E. Morel, *Matériaux composites* 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 1-6, 7-16, 73-75 (2009)
- [33] Scarponi, C., and G. Briotti. "Ultrasonic technique for the evaluation of delaminations on CFRP, GFRP, KFRP composite materials." *Composites Part B: Engineering* 31.3 (2000): 237-243.
- [34] Nechad, Hanane. "Evaluation de l'endommagement et de la rupture de matériaux hétérogènes par ultrasons et émission acoustique: Estimation de la durée de vie restante." Thesea l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2004).
- [35] Zipper, Peter, et al. "Comparative X-ray scattering, microscopical, and mechanical studies on rectangular plates injection molded from different types of isotactic polypropylene." *Polymer Engineering & Science* 36.4 (1996): 467-482.
- [36] Weidinger, A., and P. H. Hermans. "On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction." *Die Makromolekulare Chemie* 50.1 (1961): 98-115.
- [37] Mouhmid, Bouchaib, et al. "A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6, 6: Experimental investigation." *Polymer Testing* 25.4 (2006): 544-552.
- [38] Thomason, J. L. "The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6." *Composites science and technology* 59.16 (1999): 2315-2328.
- [39] Pantani, R., et al. "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers." *Progress in polymer science* 30.12 (2005): 1185-1222.
- [40] Ullmann, W., and J. H. Wendorff. "Studies on the monoclinic and hexagonal modifications of isotactic polypropylene." *Anwendungsbezogene physikalische Charakterisierung von Polymeren, insbesondere im festen Zustand*. Steinkopff, 1979. 25-33.
- [41] Hafsaoui, Said Lotfi. *Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage*. Diss. Paris, ENSAM, 2013.
- [42] Lauritzen, J. I., and John D. Hoffman. "Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution." *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* 64 (1960): 73-102.

- [43] Carin, Aurélien. Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12. Diss. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [44] Mendoza, Rennan. Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection. Diss. Paris, ENSAM, 2005.
- [45] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. I General theory." *The Journal of Chemical Physics* 7.12 (1939): 1103-1112.
- [46] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei." *The Journal of Chemical Physics* 8.2 (1940): 212-224.
- [47] Avrami, Melvin. "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III." *The Journal of chemical physics* 9.2 (1941): 177-184.
- [48] Ozawa, T. "Kinetics of non-isothermal crystallization." *Polymer* 12.3 (1971): 150-158.
- [49] Thomason, J. L. "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.7 (2005): 995-1003.
- [50] Premalal, Hattotuwa GB, Hanafi Ismail, and A. Baharin. "Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites." *Polymer Testing* 21.7 (2002): 833-839.
- [51] Rudzinski, S., et al. "Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42.2 (2011): 157-164.
- [52] Chabert, Bernard, Jacques Chauchard, and Jacques Cinquin. "Etude rar DSC de la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en presence de fibres de verre." *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. Vol. 9. No. 1. Hüthig & Wepf Verlag, 1987.
- [53] Raja, R. Satheesh, K. Manisekar, and V. Manikandan. "Study on mechanical properties of fly ash impregnated glass fiber reinforced polymer composites using mixture design analysis." *Materials & Design* 55 (2014): 499-508.
- [54] Jia, Z., et al. "Carbon nanotube-induced structure and phase evolution in polymer-based nanocomposites crystallized at elevated pressures." *Materials Science and Engineering: B* 177.9 (2012): 666-672.

- [55] Qiu, Shangchang, et al. "Non-isothermal crystallization of monomer casting polyamide 6/functionalized MWNTs nanocomposites." *Polymer bulletin* 67 (2011): 1945-1959.
- [56] Ruan, Chunlei, et al. "Computer modeling of isothermal crystallization in short fiber reinforced composites." *Computers & Chemical Engineering* 35 (2011): 2306-2317.
- [57] Arroyo, M., M. A. Lopez-Manchado, and F. Avalos. "Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibres." *Polymer* 38 (1997): 5587-5593.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

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 mécaniques et thermique de ce type de matériaux, qui sont rigides, légers, résistants et qui présentent des solutions technologiques en compétition avec les métaux.

Le PA66 chargé avec fibres de verre, CaCO_3 ou le noir de carbone a fait l'objet de nombreuses recherches et publications, mais les travaux sur celui renforcé par la combinaison entre les fibres de verre et noir de carbone sont moins importantes alors que ceux sur les composites (PA66/GF/CB) sont très rares. Le rôle des charges, il peut s'agir de remplir à moindre frais un volume, si la charge est beaucoup moins chère que le polymère, mais aussi de modifier les propriétés macroscopiques. D'une façon générale, les polyamides sont connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques, leur bonne résistance à la fatigue dynamique et à l'usure [1-3]. Les propriétés mécaniques des thermoplastiques chargés par les fibres de verre (GF) ont fait l'objet d'un certain nombre d'études montrant que ces propriétés résultent de la combinaison de celles de la matrice, de la charge et de la capacité de transfert de contraintes à travers l'interface charge-matrice. Des variables comme le taux de charge en GF, les propriétés géométriques et l'orientation des fibres sont d'une importance capitale pour les propriétés du composite Thomasson [4]. Au sujet de l'orientation des fibres, les propriétés mécaniques du PA66 sont meilleures quand les fibres sont orientées dans la direction de l'axe de traction (sens de l'injection) que dans la direction perpendiculaire [5].

Les lois de comportement mécanique des polymères semi-cristallins sont particulièrement difficiles à déterminer. En effet, leur comportement est fortement lié à la morphologie microstructurale et aux propriétés des phases amorphes et cristallines et de l'état de confinement de la phase amorphe. La caractérisation du comportement mécanique des polymères se fait généralement à des dimensions supérieures aux dimensions caractéristiques de la microstructure et n'aboutit pas à des lois de comportement suffisamment fines pour prédire convenablement le comportement mécanique du polymère. Ce même constat est amplifié dans le cas des matériaux plastiques où l'apport de charges modifie le comportement mécanique du polymère. Faute de ces connaissances, les pièces mécaniques en polymères sont surdimensionnées ou exclues de choix lors de la conception.

Dans ce contexte, la combinaison des approches expérimentales macroscopiques de caractérisation morphologique (diffraction des rayons X par exemple) et mécanique (Essais statiques) présentent un grand intérêt pour pallier aux difficultés de caractérisation multi-échelles. Avec le développement des nouvelles techniques de caractérisation, l'hétérogénéité des matériaux est de mieux en mieux prise en considération d'un point de vue morphologique.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales abordées durant cette thèse qui vont nous permettre de répondre aux besoins suivants :

- Composition du matériau.
- Morphologie microstructurale.
- Propriétés mécaniques.

Parmi les techniques les plus utilisées à cette fin on peut citer les méthodes de caractérisation structurale qu'on va utiliser dans ce travail telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les techniques de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

2.1. Matériaux utilisés

Le matériau de base utilisé dans l'application des pièces mécaniques est le PA66 renforcé par des GF. Un lot de dix échantillons (compositions différentes) a été fourni par Solvay (Centre de recherche de Saint-Fons). Ces échantillons sont constitués de composites à matrice PA66 et un renfort GF ayant subi un traitement de surface à base de silane pour favoriser l'adhésion à la matrice PA66. La mise en évidence de l'effet des agents de couplage a fait l'objet de pas mal d'articles [6, 7] qui ont montré l'intérêt de ces agents pour une meilleure adhésion interfaciale. Ces échantillons comprennent une série de composites avec des taux en masse de GF allant 7%,15%,30%, 50% avec ou sans CB (0,4%) (Tableau 2.1).

Tableau 2.1. Compositions des échantillons.

Echantillon	PA 66 (%) masse	GF (%) masse	CB (%) masse
PA66	100	0	0
PA66/7%GF	93	7	0
PA66/15%GF	85	15	0
PA66/30%GF	70	30	0
PA66/50%GF	50	50	0
PA66/CB	99.6	0	0.4
PA66/CB/7%GF	92.6	7	0.4
PA66/CB/15%GF	84.6	15	0.4
PA66/CB/30%GF	69.6	30	0.4
PA66/CB/50%GF	49.6	50	0.4

Tableau 2.2: Quelques grandeurs caractéristiques du polyamide 66 [8,9].

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 g/cm ³
Température de fusion	T _f = 265 °C
Température de transition vitreuse	T _g = 57 °C

2.2. Techniques expérimentales

Dans notre étude, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales qui seront présentées dans ce chapitre. Le comportement thermique et les propriétés mécaniques sont étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par traction simple. Une étude complémentaire de caractérisation structurale a été faite également par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette caractérisation a été suivie par une modélisation des comportements thermiques et mécanique en utilisant l'analyse de variance (ANOVA). L'effet des différents paramètres des essais sur les réponses (propriétés thermiques : taux de cristallinité et les propriétés mécaniques : module de Young, Contrainte maximale, etc...). La quantification de ces paramètres de sortie a été faite en utilisant la méthode de surface de réponse (MSR). Ainsi, suite à cette modélisation nous nous sommes arrivés à proposer un modèle statistique capable de prédire les propriétés thermiques mécaniques recherchées dans les composites possédant un taux de renfort pouvant atteindre 50% de GF en masse.

Dans la suite de cette section, nous donnerons 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.

2.2.1. Analyse thermique différentielle (DSC)

a. Principe

L'analyse calorimétrique 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). Cette analyse a été utilisée, principalement, pour caractériser les capacités de cristallisation de la phase cristalline de la matrice de PA66, et de mettre en évidence l'influence des charges incorporées dans les matériaux (GF et CB). Les analyses ont été réalisées sur un calorimètre DSC7 de Perkin Elmer sur des échantillons de masse allant de 7 à 10 mg de PA66 prélevés au milieu de l'éprouvette (laboratoire MATEIS INSA-Lyon). L'échantillon est ensuite placé dans une capsule en aluminium, fermé avec un couvercle serti. Une autre capsule vide, mais sertie également, sert de référence.



Figure2.1. L'échantillon de PA66 prélevé au milieu de l'éprouvette.

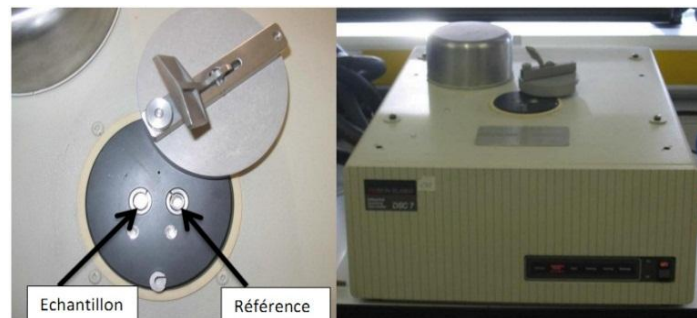
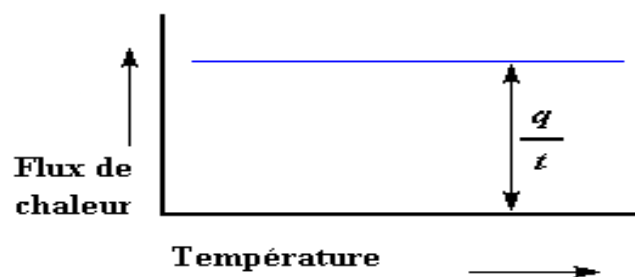


Figure2.2. DSC 7 Perkin- Elmer.

b- Explication de la courbe de DSC obtenue

- La capacité de chaleur

Nous pouvons apprendre beaucoup de cette courbe. Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe ressemblera à ceci [11]:



Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur (q) par unité de temps (t). La vitesse de chauffage est l'augmentation (T) de la température par unité de temps (t).

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux.de.chaleur} \quad (2.4)$$

$$\frac{\text{Augmentation..de..température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse.de.chauffe} \quad (2.5)$$

Divisons maintenant le flux de chaleur (q/t) par la cadence de chauffage (T/t). Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité...thermique} \quad (2.6)$$

Quand on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de thermique, ou le C_p .

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. Et c'est tout simplement ce que nous avons fait dans l'équation présentée plus haut. Nous avons trouvé la capacité de chaleur à partir de la courbe de DSC.

- La température de transition vitreuse (T_g)

Bien sûr, la DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus.... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme suivent :

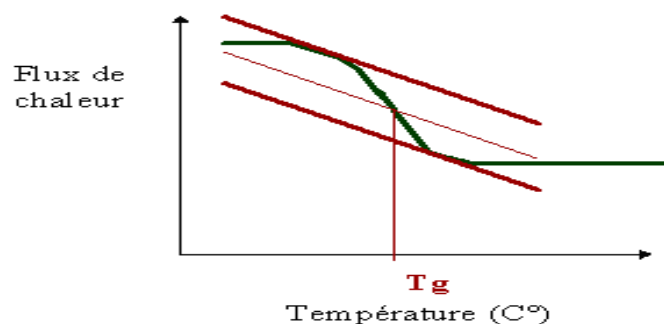


Figure2.3 Localisation de la température de transition vitreuse T_g par DSC [11]

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse.

Et comme nous le savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais il a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de (T_g) plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer (T_g), (figure 2.3).

- *La cristallisation*

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température (figure 2.4).

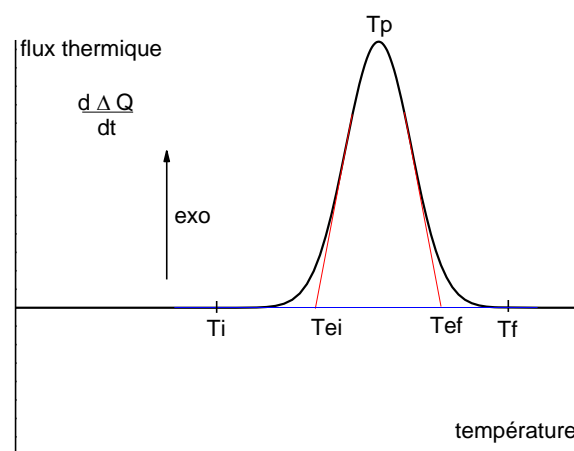


Figure 2.4 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC. [11]

La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère (T_c). Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère.

Mais n'oublions pas le plus important, cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, on n'obtient pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

- *La fusion*

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation (T_p), nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion. Quand nous atteignons la température de fusion du polymère (T_f), ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

Quand on atteint la température (T_f), il est grand temps de reprendre ce qui a été donné. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

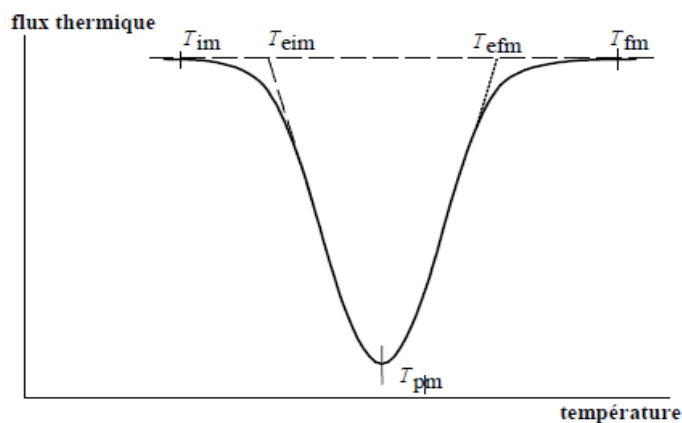
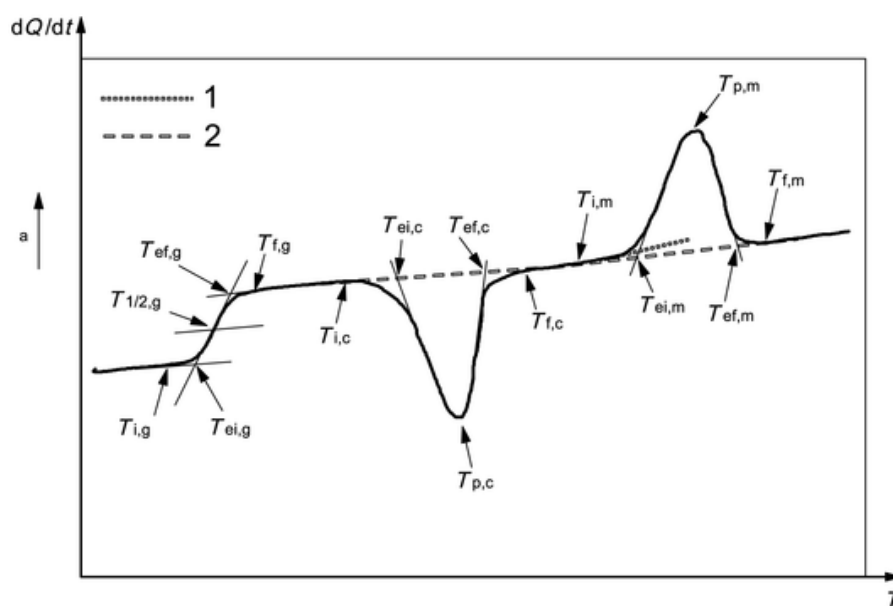


Figure 2.5 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, (T_f) ; puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.



dQ/dt : flux thermique
 T : température (ou t , temps)

1 ligne de base extrapolée
 2 ligne de base interpolée

Figure 2.6 : Courbe de DSC type (schématique). [11]

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

Si nous regardons la courbe de DSC, nous constatons une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

La fraction de la phase amorphe est calculée à partir de la différence de capacité thermique (ΔC_p) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin.

c. Protocoles expérimentaux

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 toutes les traces 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.

2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffusion de rayons-X est une méthode permettant d'étudier la structure des matériaux sur différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. Les différents niveaux d'organisation semi-cristalline sont étudiés en utilisant la diffusion aux petits (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

- Principe de la diffraction des rayons X

Quand une source de rayonnement de longueur d'onde proche de la distance inter atomique (ici rayons X) émet une onde qui arrive sur un matériau cristallisé, on observe alors un rayonnement diffracté quand certaines conditions sont respectées. L'onde électromagnétique incidente provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau atomique (*figure 2.7*).

Le déplacement oscillatoire du nuage à une certaine fréquence (dipôle vibrant) provoque la création d'une onde électromagnétique induite à la même fréquence et isotrope : c'est la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique).

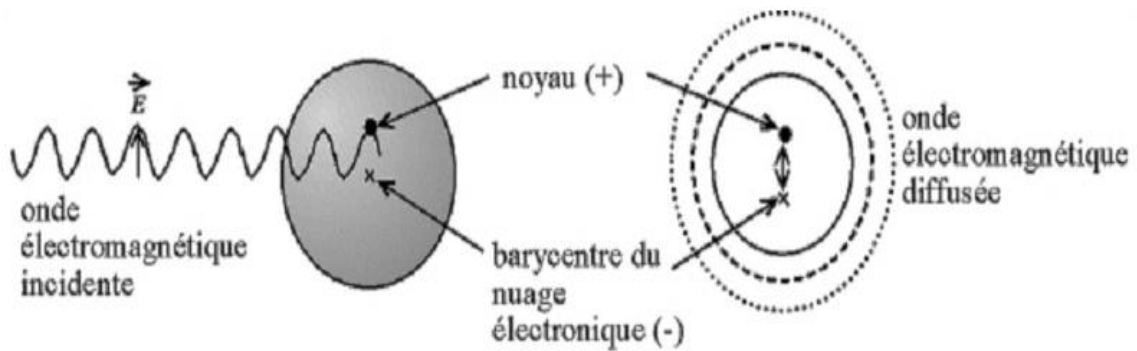


Figure 2.7 : Création d'un dipôle vibrant lors de l'arrivée de l'onde EM

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon de matière, ils sont diffusés par tous les atomes de la cible. En un point de l'espace il faut sommer les contributions des ondes diffusées par tous les atomes en tenant compte de la différence de phase qui découle du fait que les ondes ont suivi des chemins optiques différents. Il se crée alors un phénomène d'interférences (Figure 2.8). Dans un cristal, les atomes sont ordonnés : à cause de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les amplitudes des ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les amplitudes des ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive.

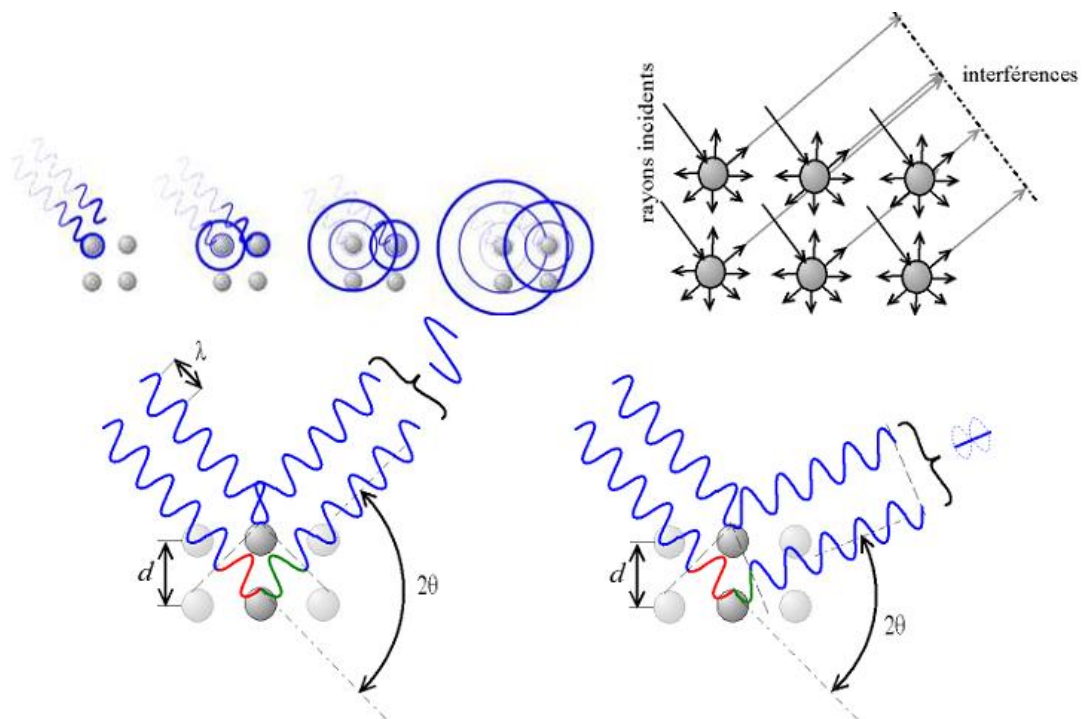


Figure 2.8: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructives si

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

où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X. C'est la loi de Bragg (figure 2.9). En effet, le chemin supplémentaire parcouru par le deuxième rayon est $2d \cdot \sin(\theta)$. Les interférences sont constructives si la différence de chemin introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ .

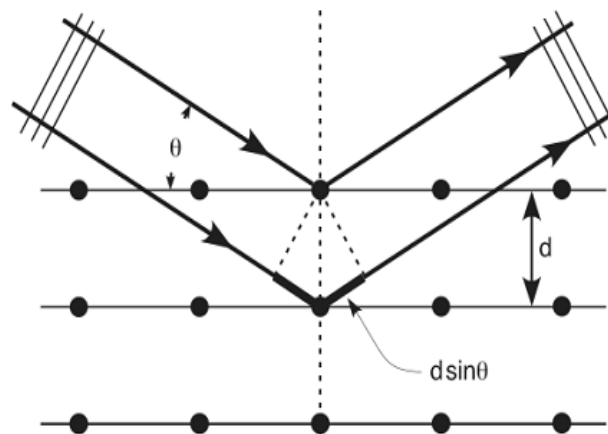


Figure 2.9: Les 2 rayons ont un chemin optique différent et sont donc déphasés

Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou en tout cas assez mince), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident (figure 2.10). Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.

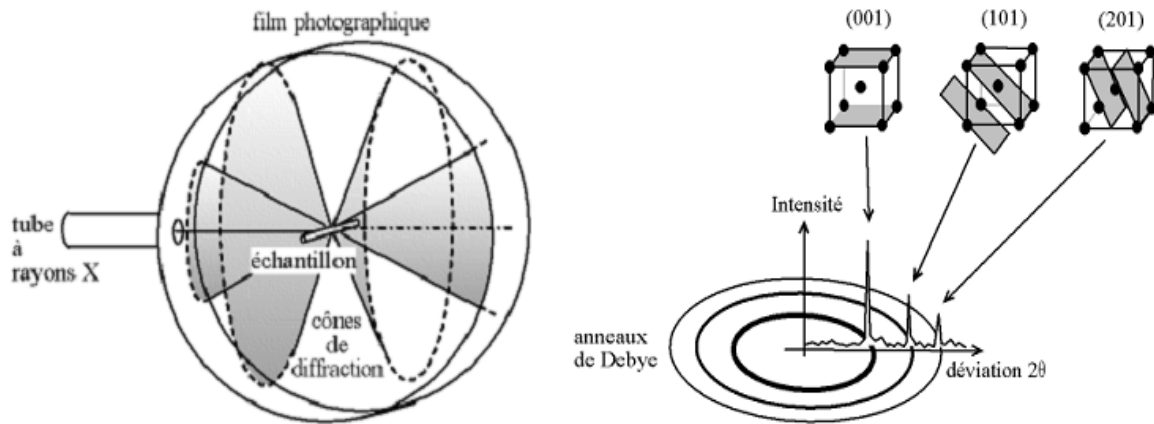


Figure 2.10 : Visualisation des cônes de diffraction Figure 2.11: Chaque raie sur le film correspond à un plan atomique

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction (figure 2.11).

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des pics dans le diffractogramme (interférences constructives) ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal. On doit disposer d'une poudre cristallisée très fine de manière à avoir statistiquement toutes les orientations possibles.

Un cristal parfait donne un diagramme de raies intenses et fines. Dans un cristal réel, le désordre modifie légèrement le diagramme de diffraction. Le désordre de position (lacunes ou sites interstitiels) provoque une atténuation et un élargissement des raies de Bragg ainsi que l'apparition d'un fond continu vers les pieds des raies. Le désordre de composition (atomes de différente nature) est révélé par une diffusion de Laue qui se superpose aux raies de la structure moyenne. On observe également en général des diffusions parasites comme la diffusion par l'air, la diffusion Compton ou encore des rayonnements de fluorescence. Les vibrations du réseau cristallin sous l'effet de l'agitation thermique sont quant à elles responsables d'une atténuation des raies et d'une diffusion au pied des raies mais la finesse est conservée. Enfin dans le cas d'un matériau amorphe, on observe un fond continu intense comportant des ondulations assez larges et aplaties avec un maximum vers l'angle correspondant à la distance minimale d'approche des atomes.

2.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions (Figure 2.12).

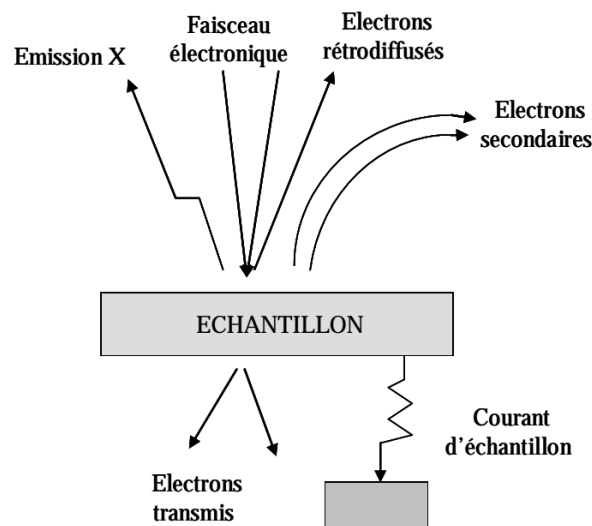


Figure 2.12 : Représentation schématique des interactions faisceau -surface d'échantillon

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Le microscope électronique à balayage se compose (Figure 2.13) :

1°) d'un système optique décomposé en :

-une source d'électrons composée d'un filament en tungstène,

-un faisceau électronique,

-un système de lentilles de focalisation et de condensation,

-un contrôle électronique pour déplacer le faisceau afin de faciliter l'alignement ou afin d'élaborer l'image,

-un système de balayage pour contrôler le grossissement

2°) d'un système de visualisation et d'enregistrement des images produites comportant :

-un détecteur des électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires qui repère le signal généré par l'interaction du faisceau d'électrons et l'échantillon, puis l'amplifie en le convertissant en signal électrique,

-un système informatique.

3°) d'une pompe à vide munie d'un capteur permettant de faire le vide plus ou moins poussé car les électrons ne se déplacent librement que dans le vide.

4°) d'un support d'échantillons.

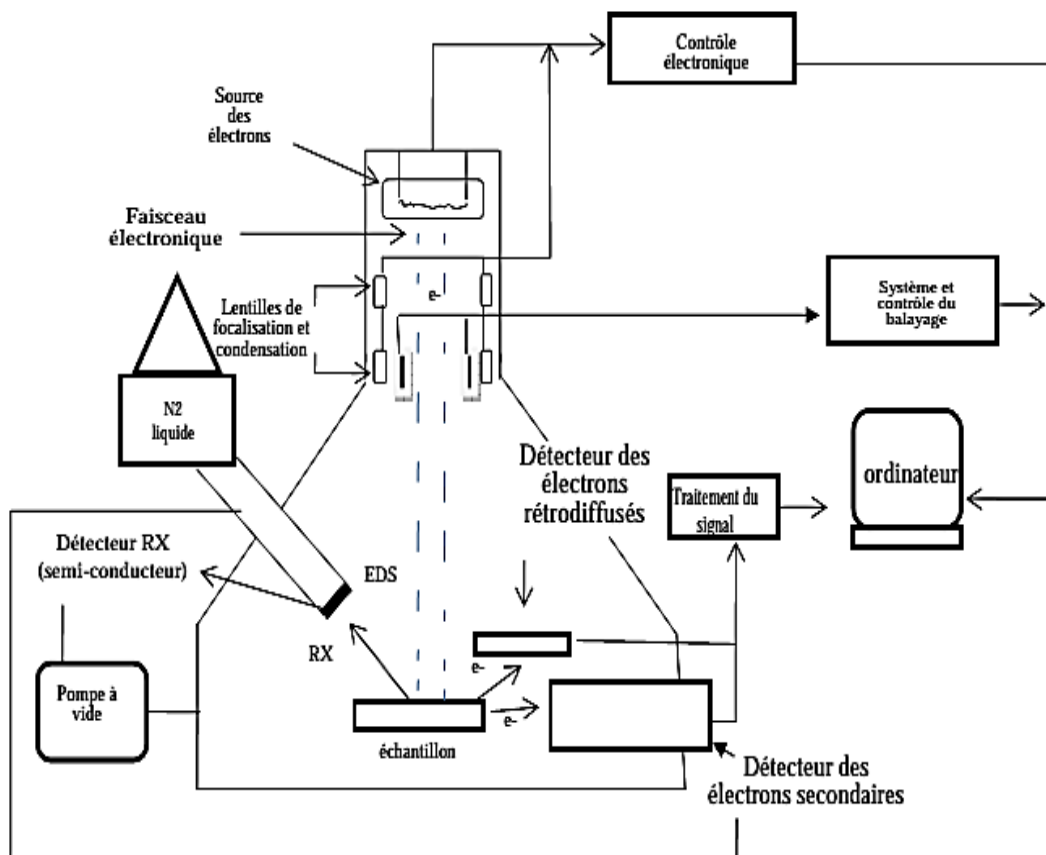


Figure 2.13 : schéma du microscope électronique à balayage.

Les échantillons de particules sont dispersés sur des pastilles de carbone double face fixées sur des plots. Ces plots sont placés sur le support d'un métalliseur. La chambre du métalliseur est fermée et placée sous vide d'air. Un balayage d'argon permet d'éliminer l'oxygène dans la chambre. Lors de la mise en fonctionnement du métalliseur une forte tension, de faible intensité, traverse une feuille d'or. Les atomes s'ionisent alors et se déposent à la surface de l'échantillon.

L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend du temps de dépôt mais ne dépasse pas 10 Å. La chambre du métalliseur est ensuite ramenée à pression atmosphérique puis les échantillons sont introduits dans la chambre du microscope. Selon le type d'échantillon à analyser, les conditions opératoires peuvent changer.

L'analyse structurale par Microscope électronique à balayage (MEB) est réalisée sur un microscope Zeiss **Supra 55VP** (Laboratoire MATEIS Insa de Lyon- France).

2.2.4. Caractérisations mécaniques

La résistance mécanique du matériau est un critère essentiel pour étudier le comportement mécanique du matériau composite et notamment l'évaluation de la résistance à la traction uni-axiale.

Le principe de ce test est simple : il s'agit d'imposer une vitesse de déplacement de traverse constante parallèle à l'éprouvette, préalablement fixée dans des mors, en suivant l'évolution de la force de réponse engendrée par le déplacement jusqu'à rupture de l'éprouvette grâce à une cellule de force ainsi que l'allongement subi par l'éprouvette grâce à un système extenso métrique.

Cette méthode permet d'obtenir la courbe de la contrainte (force ramenée à la section de l'éprouvette), exprimée en MPa, en fonction de l'allongement, exprimé en pourcentage de la longueur initiale de l'éprouvette testée.

Les courbes obtenues à l'aide de cet essai ont typiquement l'allure indiquée en figure10 lorsque le comportement du matériau observé est indépendant de la vitesse (comportement de plasticité indépendante du temps). Le comportement fait apparaître une partie linéaire (élasticité) suivie d'une partie non linéaire, au cours de laquelle la pente diminue dans le diagramme déformation–contrainte, au point de devenir éventuellement négative.

- R_e désigne la limite d'élasticité «vraie», ou
Limite de proportionnalité,
- $R_{0,2}$ désigne la limite d'élasticité conventionnelle, qui correspond à une déformation Inélastique de 0,2%,
- R_m désigne la résistance à la traction,
- A_h désigne l'allongement correspondant à la
Contrainte maximale,
- A_r désigne l'allongement à la rupture.

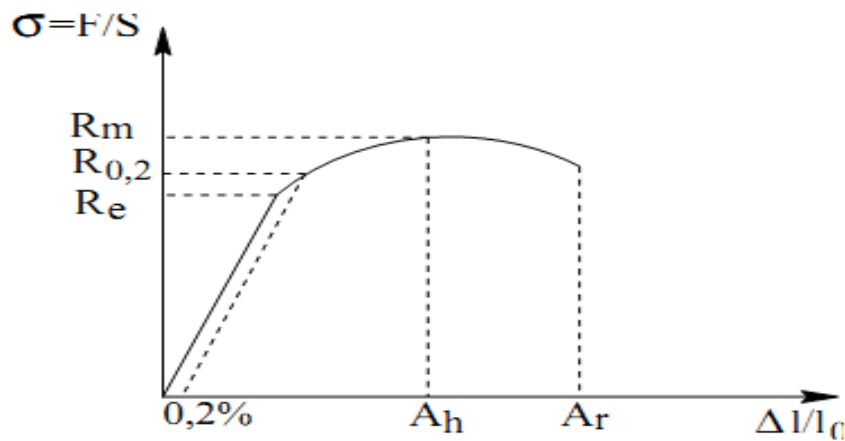


Figure 2.14 – Schéma d'un essai de traction simple.

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*.

La base de données dégagée suite à ces caractérisations sera utilisée, dans un second temps, pour une modélisation statistique basée sur l'analyse de variance (ANOVA). La régression multiple afin de modéliser le phénomène étudié ainsi qu'une optimisation des paramètres des essais telle que la vitesse de refroidissement et taux de charge pour le comportement thermique. Les plans d'expérience utilisés sont le plan d'expérience complet. Ainsi les valeurs des coefficients de corrélation et les constantes associées ont été calculées à l'aide du logiciel Design-Expert 8. Cette étude sera abordée au le chapitre suivant.

Références Bibliographiques

- [1] Ashby M.F, Jones D.R.H. Matériaux 2. Microstructure, (1991) Dunod, Paris.
- [2] Carrega M. Matériaux industriels Matériaux polymères, (2000) Dunod, Paris,
- [3] Ed. Melvin I. Kohan. Nylon Plastics (1995) Handbook.
- [4] J.L.Thomasson. The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 66, Composites science and technology (1999) 59, 2315-2328.
- [5] Benzeggagh M, Kennane M. Measurement of mixed mode delamination fracture toughness of unidirectional glass-epoxy composites with mixed mode bending apparatus. Composites Science and Technology, (1995) 439-49.
- [6] 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 (1987), 99-111.
- [7] K. Noda, M. Tsuji, A. Takahara, T, Kajiyama. Aggregation structure and molecular motion of (glass-fiber/matrix nylon 66) interface in short glass-fiber reinforced nylon 66 composites, Polymer 43 (2002) 4055-4062.
- [8] Elzein T., Brogly M. and Schultz J. Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films, Polymer, Vol. 43, (2002), 4811-4822.
- [9] Kohan, M. I, Nylon Plastics Handbook». Hanser/Gardner Publications, Canada, 1995.
- [10] Ecam. (n.d.). <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>.
- [11] Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 1: Principes généraux. Available from: URL: <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:11357:-1:ed-2:v1:fr>

Chapitre III

Caractérisations et modélisations

Introduction

Le chapitre 3 est divisé en deux parties. Dans la première partie nous avons étudié les comportements morphologique, structurale, thermique et mécanique de différents composites à matrice polyamide66 (PA66) et renfort fibres de verre (GF) et noir de carbone (CB).

Dans la deuxième partie du chapitre, une modélisation statistique basée sur l'analyse de variance (ANOVA) a été réalisée. La régression multiple afin de modéliser les phénomènes étudiés ainsi qu'une optimisation des paramètres des essais pour le comportement thermique DSC a été faite également. Les plans d'expérience utilisés sont le plan d'expérience complet. A partir duquel les valeurs des coefficients de corrélation et les constantes associées ont été calculées à l'aide du logiciel Design-Expert 8.

3.1. Caractérisations

3.1.1. Étude Morphologique

Les figures 3.1a, 3.1b et 3.1c représentent les micrographies MEB réalisées sur des faciès de rupture des matériaux composites à base de PA66 et renforcé par des GF 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 3.1a), la surface de rupture est plutôt lisse traduisant une rupture fragile des échantillons 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 3.1b et 3.1c), les fibres peuvent être clairement identifiées.

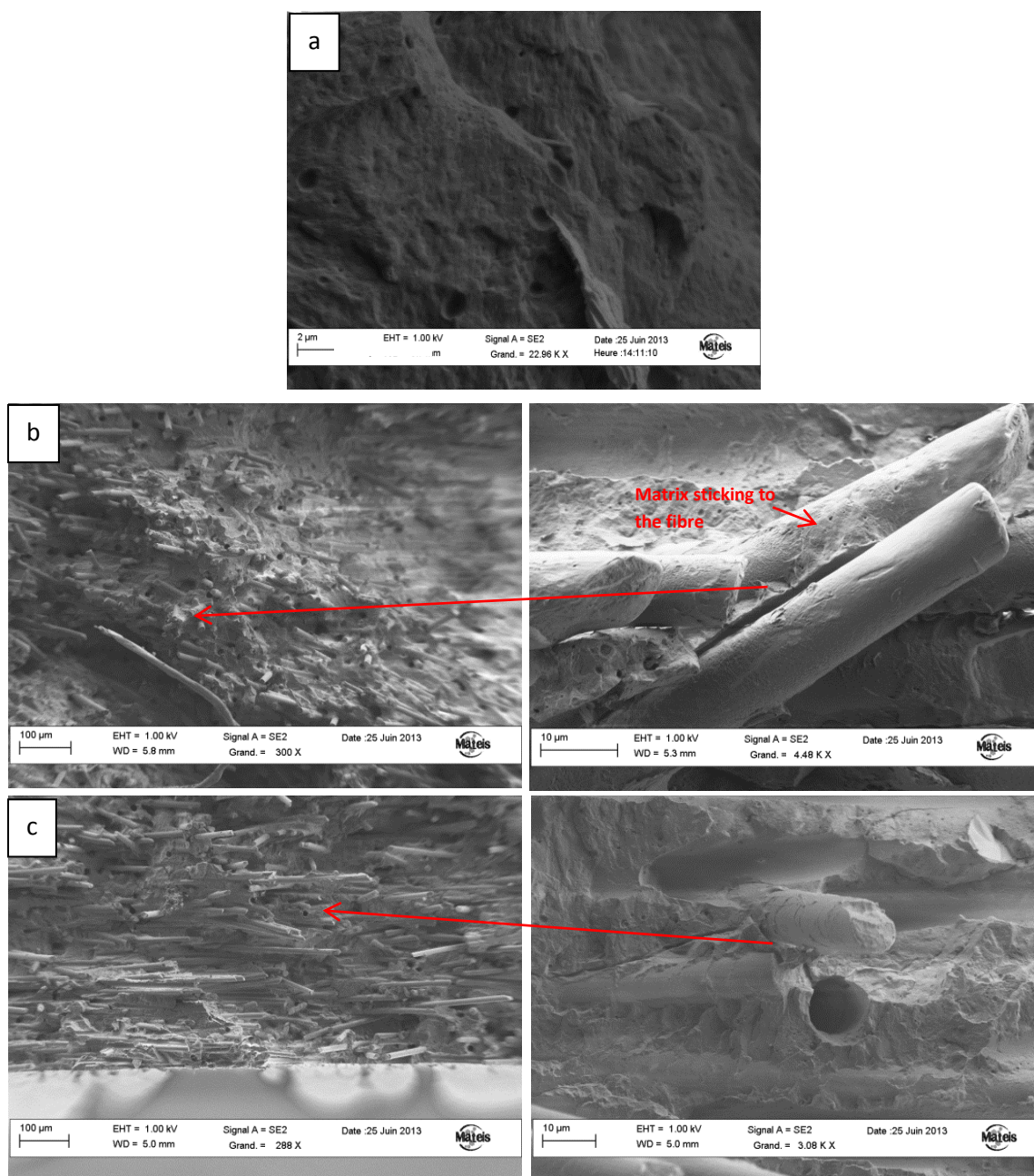


Figure.3.1 : Micrographies électroniques à balayage de la surface fraîchement rompue de matériaux composites à matrice PA66 avec (a) Pur (b) 30 % GF, (c) 50 % GF.

Les micrographies MEB pour les composites à traitement de surface à base de silane, montrent que ces agents améliorent l'adhésion entre la matrice PA66 et les GF

(Figure.3.2). D'après ces observations, il est prévisible d'obtenir des meilleures propriétés mécaniques pour les composites dans lesquels l'agent de couplage est introduit.

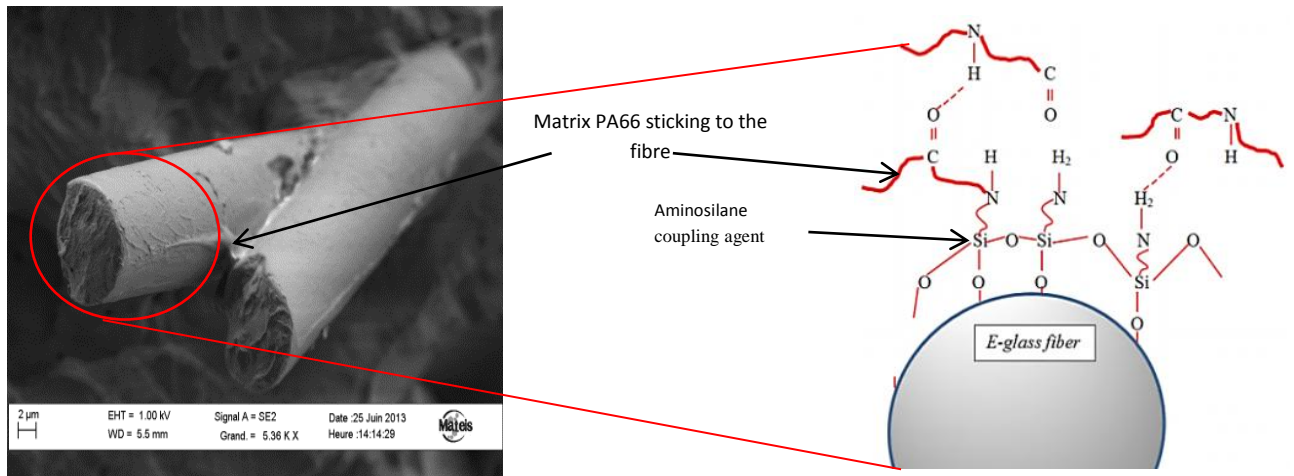


Figure.3.2. L'adhésion entre la matrice PA66 et les fibres de verre.

3.1.2. Caractérisation microstructurale

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

L'étude de la caractérisation structurale du PA66 pur et renforcé, respectivement, par 15%, 30% et 50%, en masse, GF a fait l'objet d'une étude structurale faite par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Les mêmes composites, mais avec la présence d'un faible taux de noir de carbone (CB) ont été également caractérisés structurellement par WAXS.

Ainsi, les différents diffractogrammes obtenus (Figure.3.3, Figure.3.4) ont confirmé la présence des deux pics de diffractions, (100) et le doublet (010,110), correspondant à la phase cristalline α triclinique du PA66, Ces diffractogrammes ont été collectés pour $2\theta = 10^\circ$ à 35° [1].

La taille des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [2]

$$L = \frac{0.9\lambda}{2\Delta\theta \cos \theta} \quad (3.1)$$

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

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

θ : Angle du pic de diffraction

Ainsi l'application de l'expression de Scherrer (3.1) 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 de la phase cristalline α du PA66.

Les tableaux 3.1 et 3.2 récapitulent l'ensemble des valeurs des tailles des cristaux pour le PA66 pur ainsi que certains composites à savoir, le PA66 avec 15%, 30% et 50% de GF, dans un premier temps, et les mêmes composites avec les mêmes taux de fibres de verres mais avec la présence d'un autre corps qui est le CB et cela dans un deuxième temps.

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

Suite à ces résultats nous avons constaté que la présence seule d'un faible taux de CB (0.4 % en masse) a conduit à une légère diminution de la taille du cristal. Les mêmes constatations vis-à-vis la taille des cristaux, ont été enregistrées tout en incorporant 30% de GF à la matrice PA66. [3, 4].

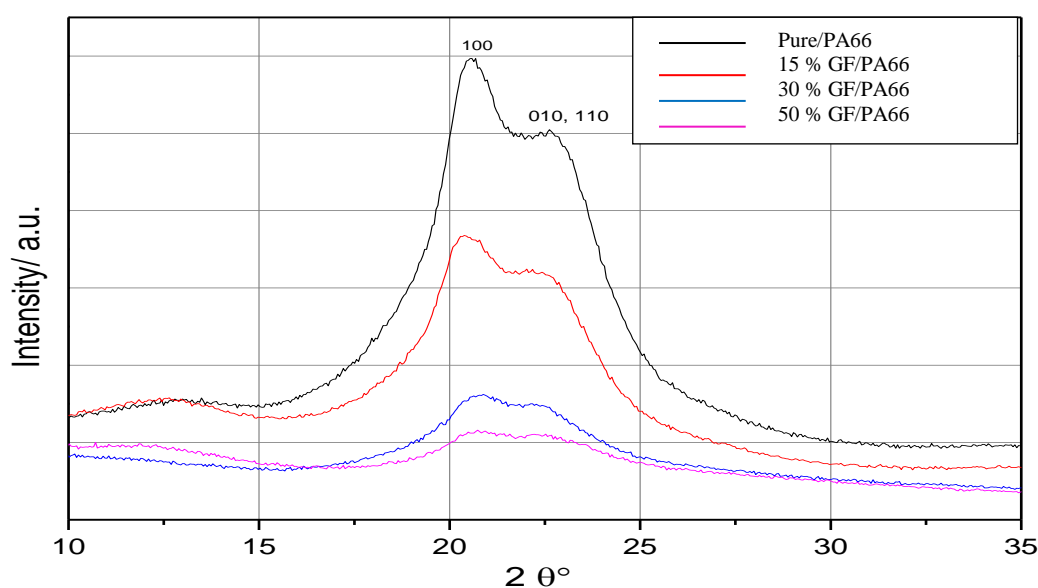


Figure.3.3 : DRX (WAXS) de PA 66/GF sans noir de carbone.

Tableau 3.1 : Taille des cristaux PA66/GF sans CB

sample	L100	L010 - 110
<i>Pure/PA66</i>	3,99	3,82
<i>15%GF/PA66</i>	4,74	3,66
<i>30%GF/PA66</i>	4,41	4,24
<i>50%GF/PA66</i>	3,95	5,06

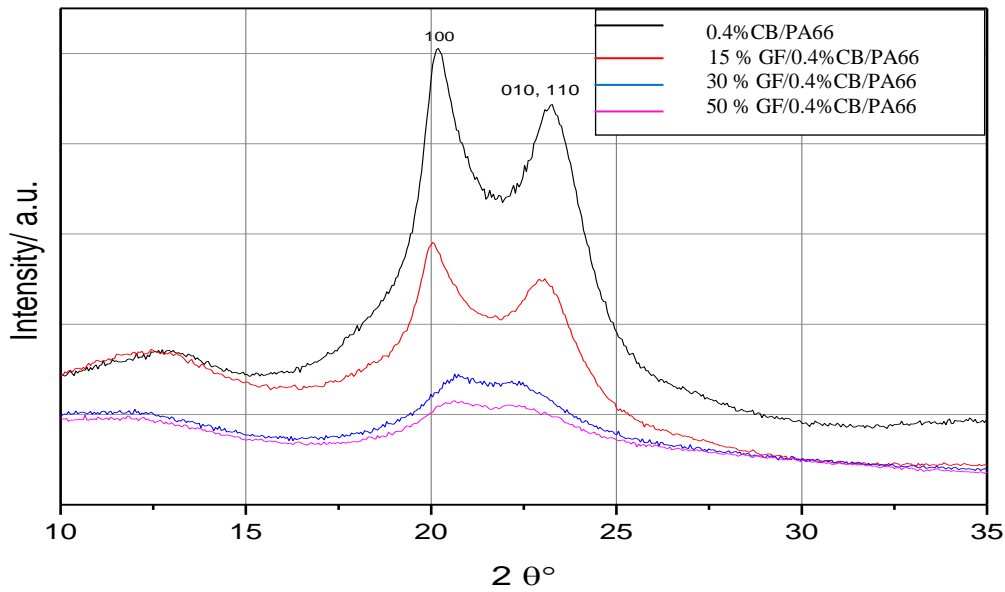


Figure.3.4 : DRX (WAXS) de PA 66/GF/CB avec noir de carbone.

Tableau 3.2 Taille des cristaux PA66/GF avec CB

sample	L100	L010 - 110
0,4%CB/PA66	7,07	2,95
15%GF/0,4%CB/PA66	6,34	5,83
30%GF/0,4%CB/PA66	4,22	5,22
50%GF/0,4%CB/PA66	3,33	5,99

3.1.3. Comportement thermique

- Cristallisation non isotherme du PA66 avec ou sans fibres de verre

L'évolution, en fonction de la température des thermogrammes de cristallisation est représentée sur les figure.3.5 et 3.6. 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.

L'effet de nucléation est surtout visible pour une vitesse de refroidissement entre 2°C/min et 50°C/min lors du passage en température du PA66 avec 30% GF et PA66 avec CB/30% GF.

Le taux de cristallinité des échantillons a été déterminé en comparant leurs enthalpies de fusion à celle d'un PA66 entièrement cristallin ($\Delta H_f^0 = 197 \text{ J/g}$) [11].

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (3.2)$$

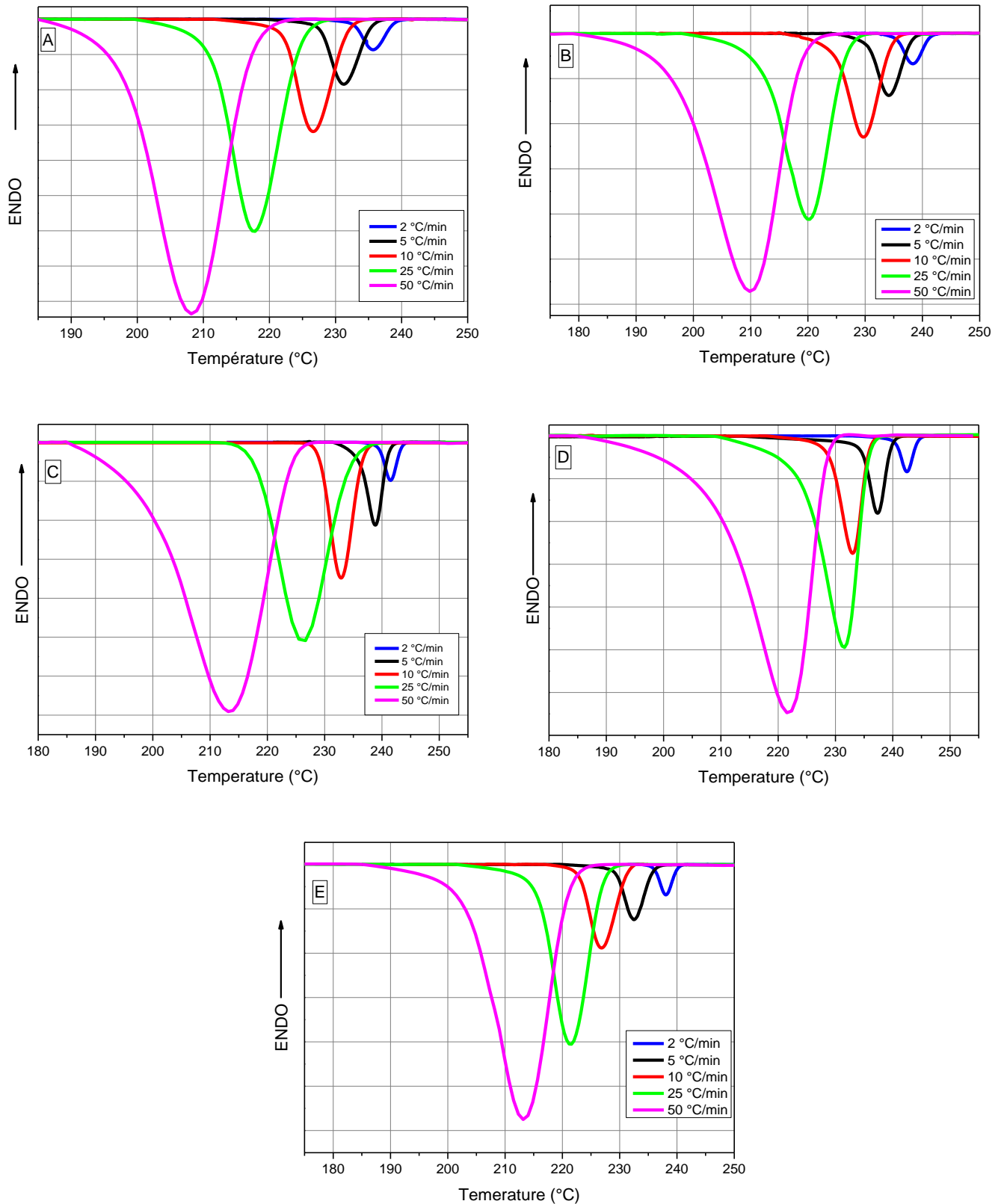


Figure.3.5 : Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement : (A) : PA66 pur, (B) : PA66/7% GF, (C) : PA66/15% GF, (D) : PA66/30% GF, (E) : PA66/50% GF.

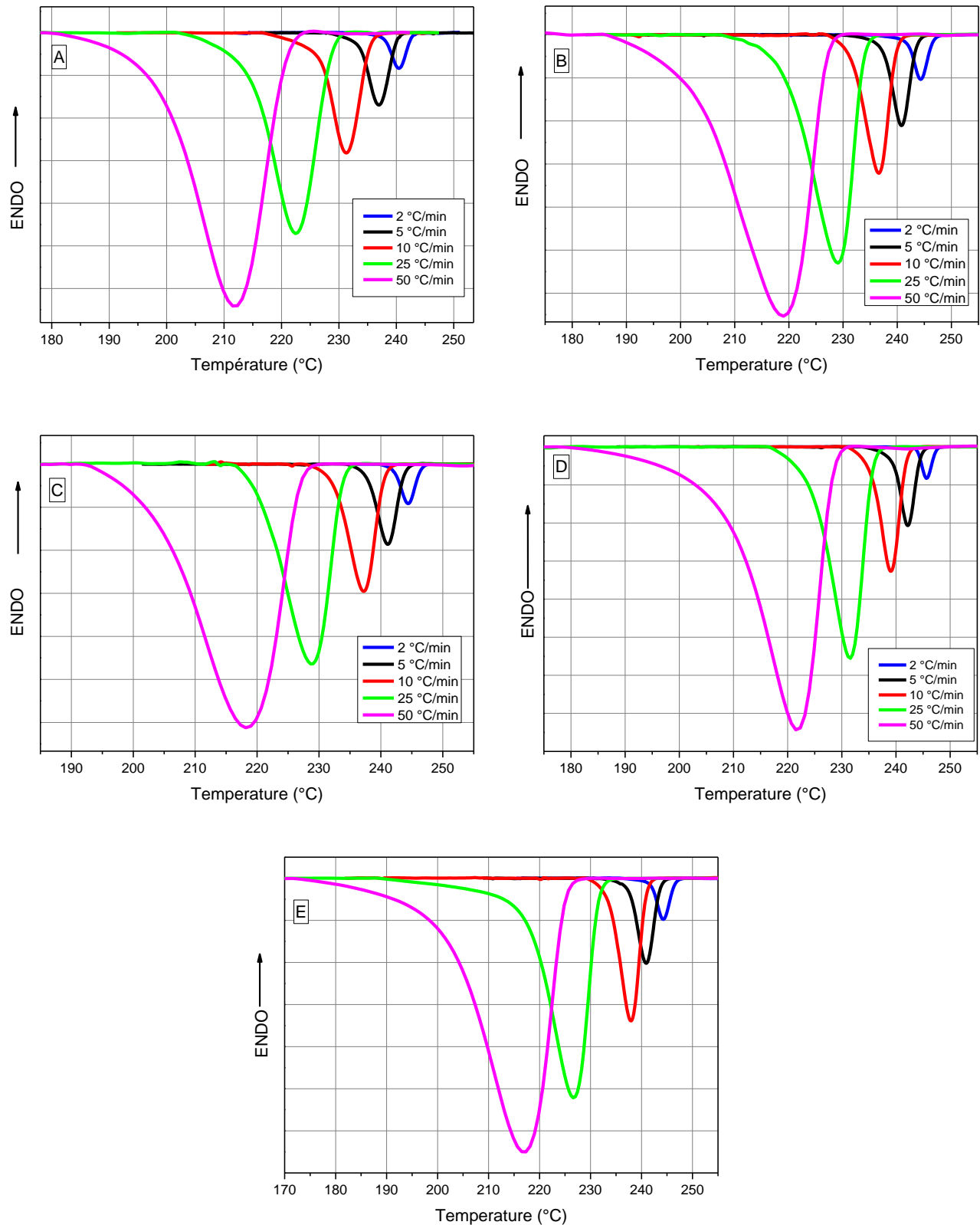


Figure.3.6 : Exotherme de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement (A) : PA66/CB, (B): PA66/7%GF/CB, (C): PA66/15% GF/CB, (D): PA66/30%GF/CB, (E): PA66/50% GF/CB.

Tableau 3.3 : Les résultats de température de fusion T_f , Pic de cristallisation T_c température de début de cristallisation ($Onset$) et l'enthalpie de fusion ΔH (J/g).

Polyamide	V_R ($^{\circ}C/min$)	T_f ($^{\circ}C$)	T_c ($^{\circ}C$)	$onset$ ($^{\circ}C$)	ΔH (j/g)	X_c (%)
PA66 pure	2	255.2	235.7	238.3	75.9	38.5
	5	254.5	231.2	235.4	71.8	36.4
	10	253.1	226.6	231.8	68.9	35.0
	25	252.2	217.8	224.7	67.9	34.5
	50	251.9	208.1	217.2	57.6	29.2
PA66/7%GF	2	269.03	238.4	241.3	79.5	40.3
	5	269.53	234.2	238.1	73.9	37.5
	10	269.7	229.8	234.7	71.5	36.3
	25	270.03	220.3	227.1	68.2	34.6
	50	270.2	210	119.2	65.6	33.1
PA66/15%GF	2	265.2	241.5	243.4	82.6	41.1
	5	265.37	238.8	241.1	80.9	41
	10	264.87	233.3	236.1	74.3	37.7
	25	264.2	226.1	232.1	70.8	35.9
	50	263.7	213.1	224.3	68.4	34.7
PA66/30%GF	2	255.8	242.6	244.4	99.6	50.5
	5	261.3	237.4	239.7	99.3	50.4
	10	260.7	233	235.8	87.1	44.2
	25	262.0	231.6	228.8	82.0	41.6
	50	263.0	221.5	221.2	81.7	41.4
PA66/50%GF	2	264.8	238.0	240	69.0	35.0
	5	265.8	232.4	235.7	68.8	34.9
	10	263.2	226.8	230.9	67.4	34.2
	25	270.0	221.5	227	62.3	31.6
	50	269.5	213.1	221	57.6	29.2
PA66/CB	2	266.8	240.4	242.6	76.5	40.5
	5	268.3	236.9	240	75.8	40.1
	10	269.3	231.3	235.4	73.6	35
	25	266.7	222.4	228.7	61.7	32.6
	50	266.8	211.5	220.7	60.2	31.9
PA66/7%GF/CB	2	266.5	244.3	246.6	81	41.1
	5	267.3	240.7	243.5	79.2	40.2
	10	267.7	236.6	239.8	72.8	36.9
	25	267.8	229.1	233.7	67.1	34
	50	267.8	218.2	227	64.6	32.7
PA66/15%GF/CB	2	255.8	244.5	246.4	93.5	47.4
	5	268	241.2	243.7	89.9	45.6
	10	267.2	237.1	240.5	74.6	37.8
	25	266.8	228.7	233.7	73.7	37.4
	50	266.3	218.2	226.8	70	35.5
PA66/30%GF/CB	2	255.8	245.7	247.56	103.1	55.5
	5	268.0	242.2	244.5	94.0	50.6
	10	267.7	239.1	241.8	92.2	49.7
	25	261.3	231.6	235.6	87.5	47.1
	50	265.5	221.5	228.3	67.5	36.4
PA66/50%GF/CB	2	265.3	244.2	246.5	79.6	43.9
	5	266.3	240.9	243.6	70.5	38.9
	10	265.5	237.9	240.8	69.7	38.5
	25	266.0	226.5	231.4	65.1	35.9
	50	265.5	217.3	225	59.3	32.7

3.3. Comportement mécanique

- Influence du taux de charge GF

Sur la Figure.3.7 nous présentons les courbes «contrainte – déformation » pour l'ensemble des composites avec et sans CB suite à des essais de traction uni-axiale avec une vitesse de déformation fixée à $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ à la température ambiante. Les résultats trouvés retracent bien l'effet de l'incorporation des charges de GF dans le PA66. Ainsi, il est nettement claire que l'ajout d'une certaine quantité de GF conduit au passe du comportement ductile (cas PA66 pur) au comportement fragile (cas des composites avec 30 et 50% en GF).

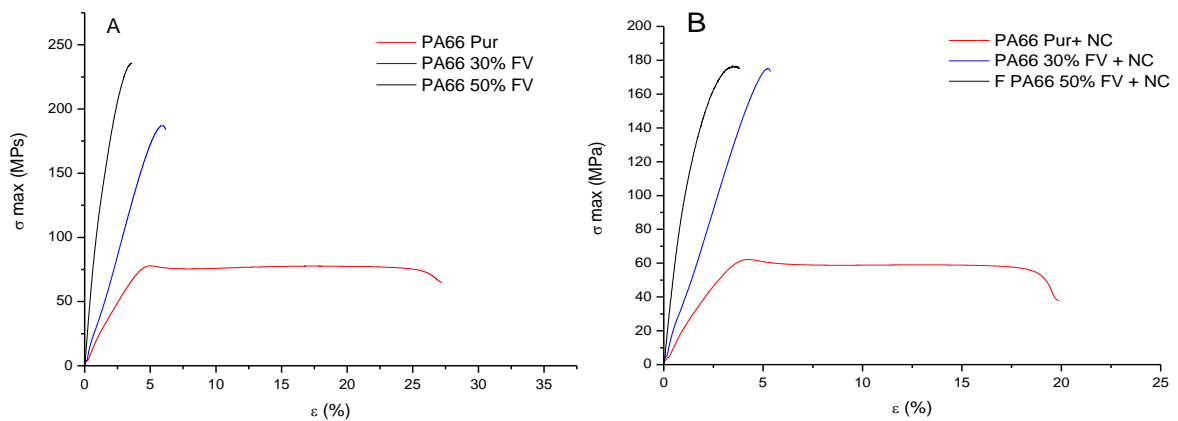


Figure.3.7 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation du PA66 pur et chargé à 30 et 50% GF avec $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ A : Sans noir de carbone, B : Avec noir de carbone.

Tableau 3.4 : Variation de σ_{\max} (MPa) et E (MPa) pour $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$.

Les échantillons	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)
PA66 pur	$81,22 \pm 3,2$	$1750,83 \pm 20,52$
PA/30%GF	$193,66 \pm 5,67$	$3749,23 \pm 72,22$
PA/50%GF	$244,79 \pm 8,46$	$6749,9 \pm 265,64$
PA66/CB	$62,54 \pm 3,6$	$1809,83 \pm 22$
PA66 30%GF/CB	$178,69 \pm 3,5$	$3802,1 \pm 58$
PA66 50%GF/CB	$212,37 \pm 32,41$	$10298,6 \pm 662,7$

- Le PA66 non chargé et en l'absence des éléments de renfort peut atteindre une déformation de 25% avec une vitesse de $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$. Alors pour les composites, cette déformation dans les meilleurs cas n'excèdent pas les 5%. Concernant le module de Young (contrainte maximale) obéit à la loi des mélanges (Figure.3.8) et cela conformément à d'autres études , à titre d'exemple celle faite par Akay [5] qui a montré que la ténacité était plus importante dans le PA66 chargé en GF que dans le PA66 pur.

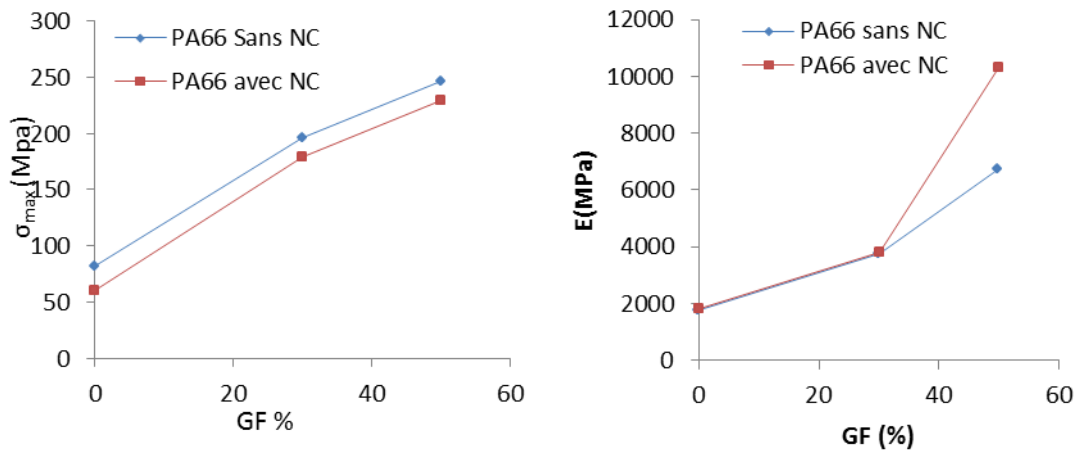


Figure.3.8 : Evolution du Module de Young et de la contrainte maximale en fonction du GF.

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.

- *Influence de la vitesse de déformation*

Afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse de déformation lors des essais de traction, nous avons réalisé une campagne d'essais selon trois différentes vitesses, $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$, (2mm/min), $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ (10 mm/min), $\dot{\epsilon} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ (20 mm/min).

Les essais ont été réalisés à température ambiante.

Dans les figure.3.9, 3.10 et 3.11, nous présentons l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour l'ensemble des vitesses utilisées. Les principales constatations tirées suites à cette caractérisation peuvent se résumer comme suit :

1. dans le cas du PA66 pur, l'augmentation de la vitesse de déformation entraîne une baisse de la déformation à la rupture et une augmentation de la contrainte correspondante. Il semble que le module d'élasticité est insensible à la vitesse.
2. pour le composite PA66/GF, il semble que l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation n'est pas sensible à la vitesse de déplacement. Les GF 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 PA66 (0%,30 et 50% GF) dans une étude menée par M. Bouchaib [6].

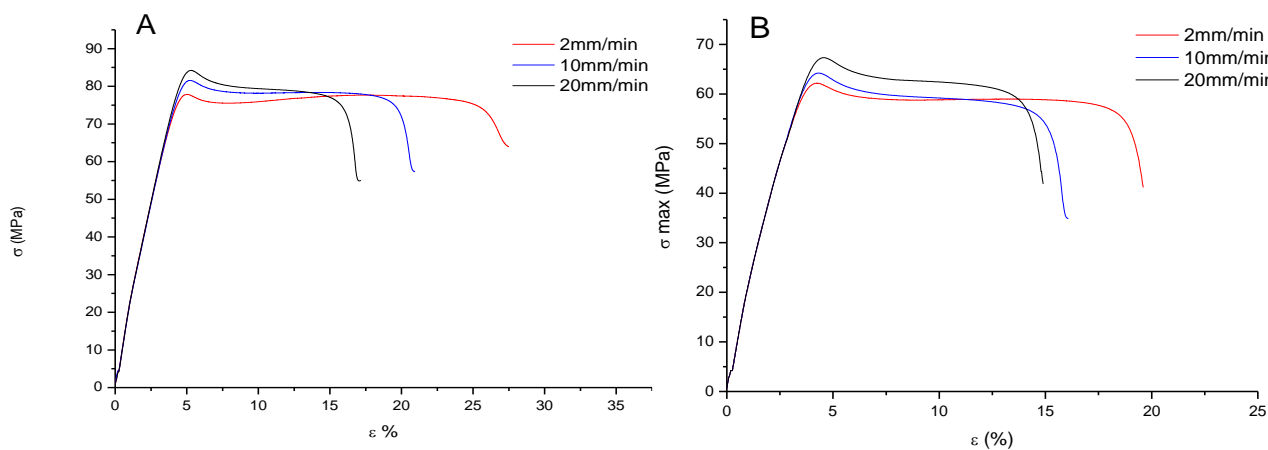


figure.3.9 : courbes de traction pour PA 66 pur avec différentes vitesses d'essais

A : sans CB, B : avec CB.

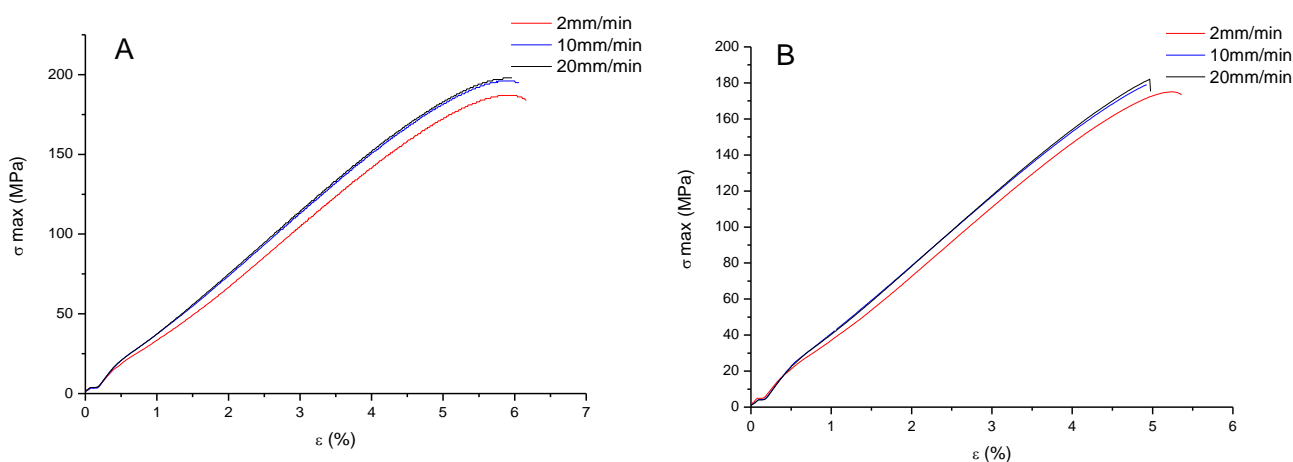


figure.3.10 : courbes de traction pour PA 66 GF 30% sans différentes vitesses d'essais

A : sans CB, B : avec CB.

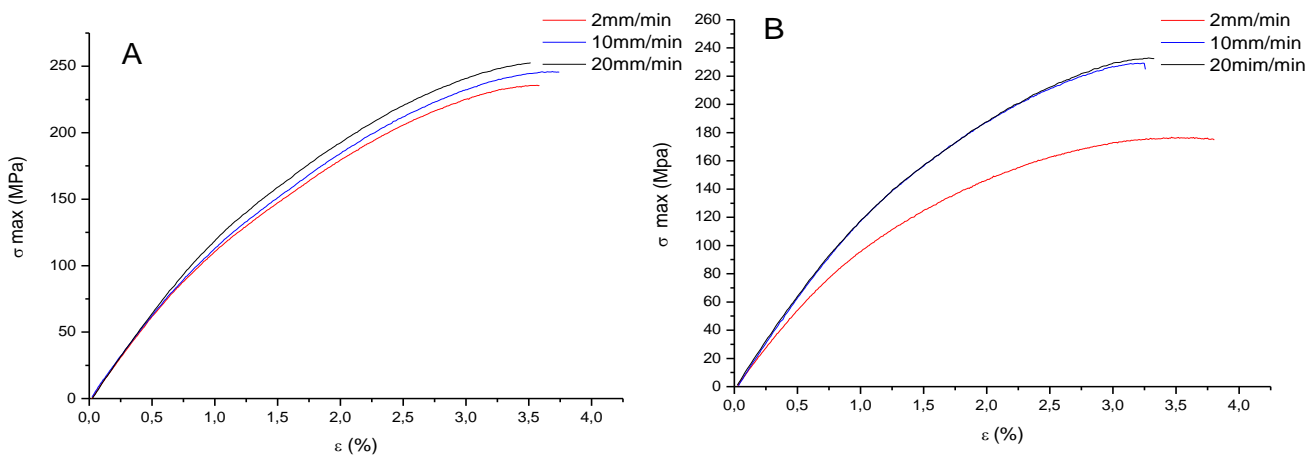


Figure.3.11 : courbes de traction pour PA 66 GF 50% sans différentes vitesses d'essais

A : sans CB, B : avec CB.

3.2. Modélisations

Cette deuxième partie du chapitre 3 présentera les résultats de la détermination des modèles mathématiques des différents phénomènes étudiés (comportement thermique et mécanique). Ces modèles permettent d'exprimer la relation entre les paramètres des essais et les réponses technologiques étudiées (la cristallinité, module de Young et la contrainte max). 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 « Design-Expert ». L'objectif de cette analyse est de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statistiquement significatif sur les paramètres étudiés.

3.2.1. Méthodologie de surface de réponse (MSR)

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une procédure qui comprend six étapes [7]:

- 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 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 de MSR et de décider si le modèle de MSR à besoin des variables de dépistage.
- 6) Enfin, optimiser la conduite d'expérimentation, la confirmation et la vérification des 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 $X_C(\%)$, température Onset de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$), Pic de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)), 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 :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k a_{ij} X_i X_j \quad (3.3)$$

- 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_{ii} 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.

Le coefficient de détermination de la régression multilinéaire R^2 est défini par le rapport de la dispersion des résultats, donné par la relation (3.3)

$$R^2 = \frac{\sum (Y_i - \bar{y})^2}{\sum (\bar{Y}_i - \bar{y})^2} \quad (3.4)$$

avec Y_i valeur de la réponse calculée à la i^{e} expérience ;

\bar{Y}_i valeur mesurée à la i^{e} expérience ;

\bar{y} valeur moyenne des réponses mesurées.

3.2.1.1. Planification des expériences

- Le comportement thermique (DSC)

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 deux facteurs de base à savoir, la vitesse de refroidissement et le taux de GF (V_R , T_{FV}) avec ou sans noir de carbone. Le nombre d'essais réalisés dans cette étude est de l'ordre de $N=25$ du PA66/GF sans noir de carbone et $N=25$ du PA66/FV avec noir de carbone. Pour déterminer le nombre d'essais nécessaires nous appliquons la formule suivante:

$$N = p^k \quad \text{Où:}$$

- N : nombre d'essais ;

- P : Nombre de niveaux de variations des facteurs de base : $V_r = 5$, $T_{FV} = 5$

- k : Nombre des facteurs de base : 2

Nous avons alors: $N=5^2= 25$ essais pour PA66/GF sans noir de carbone.

$N=5^2=25$ essais pour PA66/GF avec noir de carbone.

Les essais ont été numérotés de 1 à 25 (tableau 3.7) et 26 à 50 (tableau 3.8). Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais sont présentés dans le tableau 3.5, 3.6

Tableau 3.5.a : Les niveaux des cinq facteurs de paramètres d'essais sans noir de carbone.

Niveaux	V_R ($^{\circ}C/min$)	T_{FV} (%)
1	2	0
2	5	7
3	10	15
4	25	30
5	50	50

Tableau 3.5.b : Les niveaux des cinq facteurs de paramètres d'essais avec 0.4% CB.

Niveaux	V_R ($^{\circ}C/min$)	T_{FV} (%)
1	2	0
2	5	7
3	10	15
4	25	30
5	50	50

Tableau 3.6 : Les valeurs codées et réelles des facteurs : A : V_R , B : T_{FV} sans noir de carbone.

N° essais	A	B	C	V_R $^{\circ}C/min$	$T_{FV}\%$
1	-1.00	-1.00	Sans NC	2.00	0.00
2	-0.50	-1.00	Sans NC	5.00	0.00
3	0.00	-1.00	Sans NC	10.00	0.00
4	0.50	-1.00	Sans NC	25.00	0.00
5	1.00	-1.00	Sans NC	50.00	0.00
6	-1.00	-0.50	Sans NC	2.00	7.00
7	-0.50	-0.50	Sans NC	5.00	7.00
8	0.00	-0.50	Sans NC	10.00	7.00
9	0.50	-0.50	Sans NC	25.00	7.00
10	1.00	-0.50	Sans NC	50.00	7.00
11	-1.00	0.00	Sans NC	2.00	15.00
12	-0.50	0.00	Sans NC	5.00	15.00
13	0.00	0.00	Sans NC	10.00	15.00
14	0.50	0.00	Sans NC	25.00	15.00
15	1.00	0.00	Sans NC	50.00	15.00
16	-1.00	0.50	Sans NC	2.00	30.00
17	-0.50	0.50	Sans NC	5.00	30.00
18	0.00	0.50	Sans NC	10.00	30.00
19	0.50	0.50	Sans NC	25.00	30.00
20	1.00	0.50	Sans NC	50.00	30.00
21	-1.00	1.00	Sans NC	2.00	50.00
22	-0.50	1.00	Sans NC	5.00	50.00
23	0.00	1.00	Sans NC	10.00	50.00
24	0.50	1.00	Sans NC	25.00	50.00
25	1.00	1.00	Sans NC	50.00	50.00

Tableau 3.7 : Les valeurs codées et réelles des facteurs : A: V_R , B : T_{FV} , avec noir de carbone.

N° essais	A	B	C	V_R °C/min	T_{FV} %
1	-1.00	-1.00	Avec CB	2.00	0.00
2	-0.50	-1.00	Avec CB	5.00	0.00
3	0.00	-1.00	Avec CB	10.00	0.00
4	0.50	-1.00	Avec CB	25.00	0.00
5	1.00	-1.00	Avec CB	50.00	0.00
6	-1.00	-0.50	Avec CB	2.00	7.00
7	-0.50	-0.50	Avec CB	5.00	7.00
8	0.00	-0.50	Avec CB	10.00	7.00
9	0.50	-0.50	Avec CB	25.00	7.00
10	1.00	-0.50	Avec CB	50.00	7.00
11	-1.00	0.00	Avec CB	2.00	15.00
12	-0.50	0.00	Avec CB	5.00	15.00
13	0.00	0.00	Avec CB	10.00	15.00
14	0.50	0.00	Avec CB	25.00	15.00
15	1.00	0.00	Avec CB	50.00	15.00
16	-1.00	0.50	Avec CB	2.00	30.00
17	-0.50	0.50	Avec CB	5.00	30.00
18	0.00	0.50	Avec CB	10.00	30.00
19	0.50	0.50	Avec CB	25.00	30.00
20	1.00	0.50	Avec CB	50.00	30.00
21	-1.00	1.00	Avec CB	2.00	50.00
22	-0.50	1.00	Avec CB	5.00	50.00
23	0.00	1.00	Avec CB	10.00	50.00
24	0.50	1.00	Avec CB	25.00	50.00
25	1.00	1.00	Avec CB	50.00	50.00

3.2.1.2. Analyse de variance ANOVA

Pour faire une analyse de 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 «Design-Expert ».

L'objectif de cette analyse est de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statistiquement significatif sur les paramètres étudiés. La signification statistique des modèles de prédiction est évaluée par *P-value* et *F-value* d'ANOVA.

Dans le tableau d'ANOVA, *P-value* est la probabilité (allant de 0 à 1) que les résultats observés dans une étude (ou résultats plus extrêmes) ont pu se produire par hasard.

- Si $P > 0,05$, le paramètre est insignifiant

- Si $P < 0,05$, le paramètre est significatif

La somme des carrés (SC) est utilisée pour estimer le carré de la déviation de la moyenne générale.

$$SC_f = \frac{N}{N_{nf}} \sum_{i=1}^{N_{nf}} (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3.5)$$

Où, $\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$ la moyenne des réponses, \bar{y}_i la réponse moyenne observée dans les expériences où le facteur f prend son niveau $i^{\text{ème}}$, N nombre total d'expériences, N_{nf} niveau de chaque facteur f .

La moyenne des carrés (MC) est estimée en divisant la somme des carrés sur le degré de liberté.

$$MC_i = \frac{SS_i}{df_i} \quad (3.6)$$

Afin de vérifier l'adéquation du modèle, l'indice F-value est utilisé avec la base que les valeurs de F calculées devraient être supérieures à celles obtenues à partir du F-table.

$$F_i = \frac{MC_i}{MC_e} \quad (3.7)$$

Avec : MC_e les carrés moyens des erreurs.

La dernière colonne du tableau d'ANOVA (*Cont.%*), montre la contribution des facteurs (en pourcentage, %) sur la variation totale, indiquant le degré d'influence sur le résultat.

$$Cont.\% = \frac{SC_f}{SC_T} \times 100 \quad (3.8)$$

3.2.2. Résultats et discussions

- *Modélisation de la cristallisation anisotherme du PA66*

Les tableaux 3.8, 3.9 montrent toutes les valeurs des facteurs de réponse du PA66. Tel que le taux de cristallinité X_c (%) et qui a été déterminé sur un intervalle de 29,2 à 55,5 %.

Tableau 3.8 : Résultats des cristallinités anisotherme en fonction des V_R , T_{FV} , sans noir de carbone.

N° essais	V_R °C/min	T_{FV} %	X_C (%)
1	2.00	0.00	38.5
2	5.00	0.00	36.4
3	10.00	0.00	35.0
4	25.00	0.00	34.5
5	50.00	0.00	29.2
6	2.00	7.00	40.3
7	5.00	7.00	37.5
8	10.00	7.00	36.3
9	25.00	7.00	34.6
10	50.00	7.00	33.1
11	2.00	15.00	41.1
12	5.00	15.00	41
13	10.00	15.00	37.7
14	25.00	15.00	35.9
15	50.00	15.00	34.7
16	2.00	30.00	50.5
17	5.00	30.00	50.4
18	10.00	30.00	44.2
19	25.00	30.00	41.6
20	50.00	30.00	41.4
21	2.00	50.00	35.0
22	5.00	50.00	34.9
23	10.00	50.00	34.2
24	25.00	50.00	31.6
25	50.00	50.00	29.2

Tableau 3.9 : Résultats des cristallinités anisotherme en fonction des V_R , T_{FV} avec noir de carbone.

N° essais	V_R °C/min	T_{FV} %	X_C (%)
26	2.00	0.00	40.5
27	5.00	0.00	40.1
28	10.00	0.00	38.9
29	25.00	0.00	32.6
30	50.00	0.00	31.9
31	2.00	7.00	41.1
32	5.00	7.00	40.2
33	10.00	7.00	36.9
34	25.00	7.00	34
35	50.00	7.00	32.7
36	2.00	15.00	47.4
37	5.00	15.00	45.6
38	10.00	15.00	37.8
39	25.00	15.00	37.4
40	50.00	15.00	35.5
41	2.00	30.00	55.5
42	5.00	30.00	50.6
43	10.00	30.00	49.7
44	25.00	30.00	47.1
45	50.00	30.00	36.4
46	2.00	50.00	43.9
47	5.00	50.00	38.9
48	10.00	50.00	38.5
49	25.00	50.00	35.9
50	50.00	50.00	32.7

Pour étudier l'impact des différents paramètres des essais (V_R , T_{FV}) sur la cristallisation, nous avons dressé un plan factoriel de 2 facteurs, le premier facteur (V_R) à cinq niveaux et le deuxième facteur (T_{FV}) à cinq niveaux du PA66/GF avec ou sans noir de carbone. Le traitement des résultats expérimentaux obtenus aux tableaux 3.8 et 3.9 nous a permis de déterminer deux modèles mathématiques statistiques, exprimant la relation entre la cristallinité en fonction des paramètres des essais V_R et T_{FV} .

a- Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation du PA66

Les résultats obtenus par (ANOVA) pour le taux de cristallinité (X_C (%)) sont exposés dans le tableau 10. L'analyse est effectuée pour un niveau de signification $\alpha = 0,05$ (c.-à-d. pour un niveau de confiance de 95%).

Sur ce tableau sont mentionnés les valeurs des degrés de liberté (ddl), la somme des carrés des écarts (SCE), les carrés moyens (CM), la probabilité (Prob.) et la contribution en pourcentage (Cont. %) de chaque facteur et l'interaction.

L'analyse détaillée des valeurs de la cristallinité (X_C) présentées dans les tableaux 3.8 et 3.9 et des coefficients du tableau 3.10 permet de classer les deux éléments d'essais (V_R , T_{FV}) et leurs interactions par ordre d'influence sur la cristallinité (X_C). Le produit de taux de (F_V) vient en première position avec une contribution de 39,75% suivi de la vitesse de refroidissement V_R par 32,34%, le Taux de charge par 12,09%, le taux de (FV)³ par 10,36% et CB avec une contribution de 1,4%.

L'interaction ($V_R \times CB$) et ($V_R \times V_R$) n'ont pas un effet significatif sur la cristallinité (X_C). Des résultats similaires ont été rapportés par M. Arroyo et autres [8], Chan-seok park [9]. Ces chercheurs ont étudié la cristallisation isotherme de polymère renforcé par des fibres de verre courtes. Nous pouvons citer également les travaux de Chanc-kwon moon [10] qui a étudié l'effet de la microstructure interfaciale des matrices PP en présence de fibre de verre tout en montrant l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés physiques.

Tableau 3.10 : Analyse de la variance (ANOVA) pour la cristallisation de PA66.

Source	ddl	SCE	CM	F-value	Prob.	Cont. %	Remarque
<i>Model</i>	8	1511.63	188.95	48.44	0.0001	90.43	Significatif
<i>A: Cooling speed</i>	1	540.73	540.73	138.63	0.0001	32,34	Significatif
<i>B: Renforcing Rate</i>	1	202.2	202.2	51.84	0.0001	12,09	Significatif
<i>C: Carbon Black Rate</i>	1	23.42	23.42	6.01	0.0186	1,4	Significatif
$A \times B$	1	1.73	1.73	0.44	0.5092	0,1	Non Significatif
$A \times C$	1	21.91	21.91	5.63	0.0225	1,31	Significatif
A^2	1	73.14	73.14	18.75	0.0001	4,37	Significatif
B^2	1	664.55	664.55	170.38	0.0001	39,75	Significatif
B^3	1	173.2	173.2	44.41	0.0001	10,36	Significatif
Erreur	41	159.41	3.9				
Total	49	1671.55					

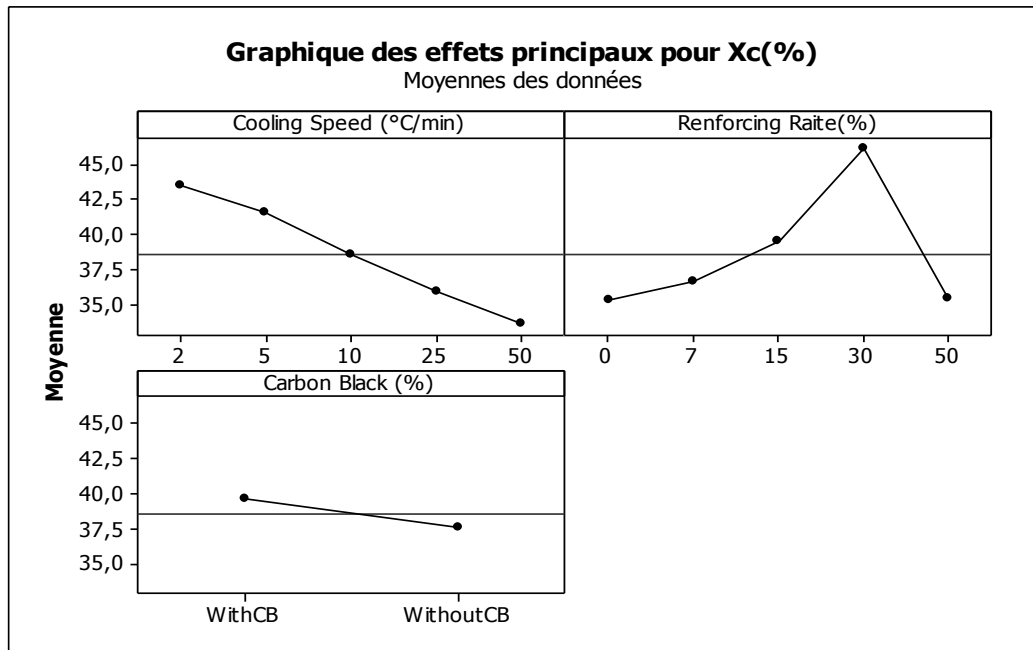


Figure.3.12 : L'effet principal de V_R , CB , et T_{FV} sur la cristallinité.

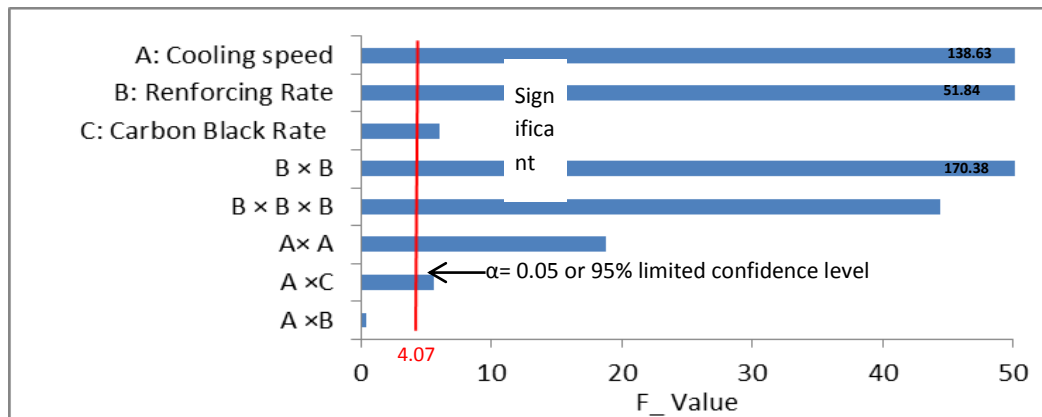


Figure.3.13 : Le graphe de PARETO des effets de V_R , CB , et T_{FV} sur $X_c(\%)$ avec agents nucléants.

b- Effets principaux et graphique des effets principaux

Lorsque la ligne est horizontale (parallèle à l'axe des X), aucun effet principal n'est présent. Chaque niveau du facteur affecte la réponse de la même manière et la moyenne de réponse est la même pour tous les niveaux de facteurs.

Lorsque la ligne n'est pas horizontale, cela indique l'existence d'un effet principal. Différents niveaux du facteur affectent différemment la réponse. Plus la pente de la ligne est raide, plus la valeur de l'effet principal est élevée.

Les graphiques des effets principaux de ces deux facteurs sont représentés sur la figure 3.12. Les paramètres des essais (V_R , T_{FV} , CB) semblent avoir une incidence sur le taux de cristallinité, car la ligne n'est pas horizontale. Le graphique de PARETO de la (figure 3.13), classe les facteurs et leurs interactions en fonction de leur influence sur la réponse.

Les graphiques des effets principaux et PARETO correspondants montrent que le coefficient de détermination est de l'ordre de $R^2 = 90,43\%$ ce qui est très satisfaisant [12].

c- Analyse de régression du PA66/GF avec ou sans noir de carbone : X_C en fonction de V_R et T_{FV}

L'analyse de régression de la cristallisation $X_C(\%)$ en fonction de V_R et T_{FV} a abouti à un modèle donné par deux équations (3.9, 3.10) avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 90,43\%$).

- Modèle du PA66/GF sans noir de carbone

$$X_c (\%) = 38.68 - 0.43 \times V_R - 0.05 \times T_{FV} - 5.9 \times 10^{-4} \times V_R \times T_{FV} + 5.53 \times 10^{-3} \times V_R^2 + 0.03 \times T_{FV}^2 - 6.32 \times 10^{-4} \times T_{FV}^3 \quad (3.9)$$

- Modèle du PA66/GF avec noir de carbone

$$X_c (\%) = 42.12 - 0.5 \times V_R - 0.05 \times T_{FV} - 5.9 \times 10^{-4} \times V_R \times T_{FV} + 5.53 \times 10^{-3} \times V_R^2 + 0.03 \times T_{FV}^2 - 6.32 \times 10^{-4} \times T_{FV}^3 \quad (3.10)$$

R^2 est un coefficient de détermination multiples, qui mesure la proportion de variation dans l'ensemble des expériences. Dans notre 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.

La figure.3.14 représente l'effet de probabilité normale des erreurs sur la cristallinité. Les points se trouvant à proximité de la ligne de normalité montrent que les erreurs sont distribuées normalement et que le modèle donné par les équations (3.9, 3.10) est suffisant.

La présentation en 3D et 2D de la surface de réponse et le contour est donnée par les figure.3.15 et 3.16, respectivement. La figure 3.15 montre l'effet de la variation de la vitesse de refroidissement et du 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 du taux de charge jusqu'à 30% de la GF (avec 0.4% en masse de CB) entraînent une augmentation de la cristallisation [12].

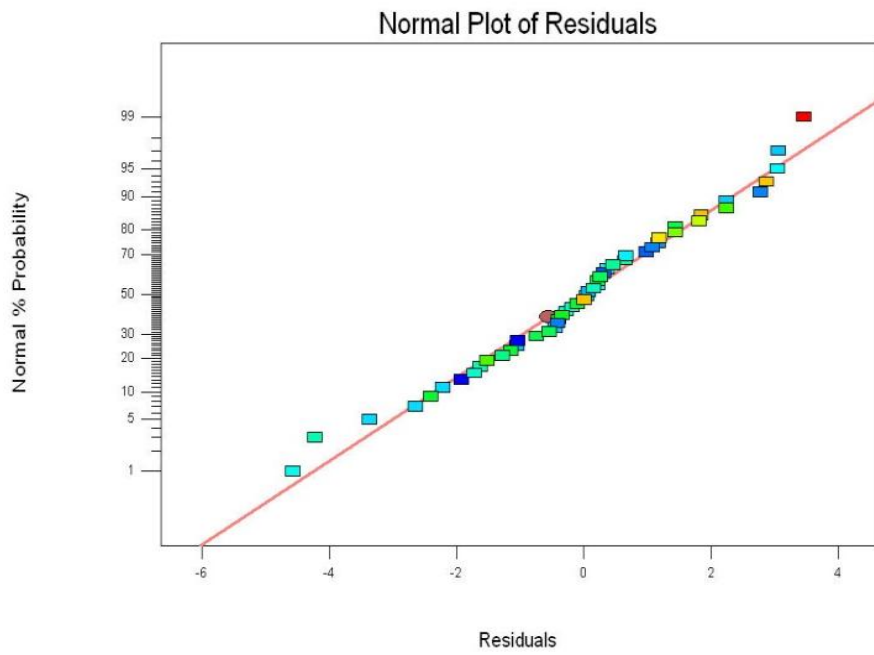


Figure.3.14 : Probabilité normale des erreurs.

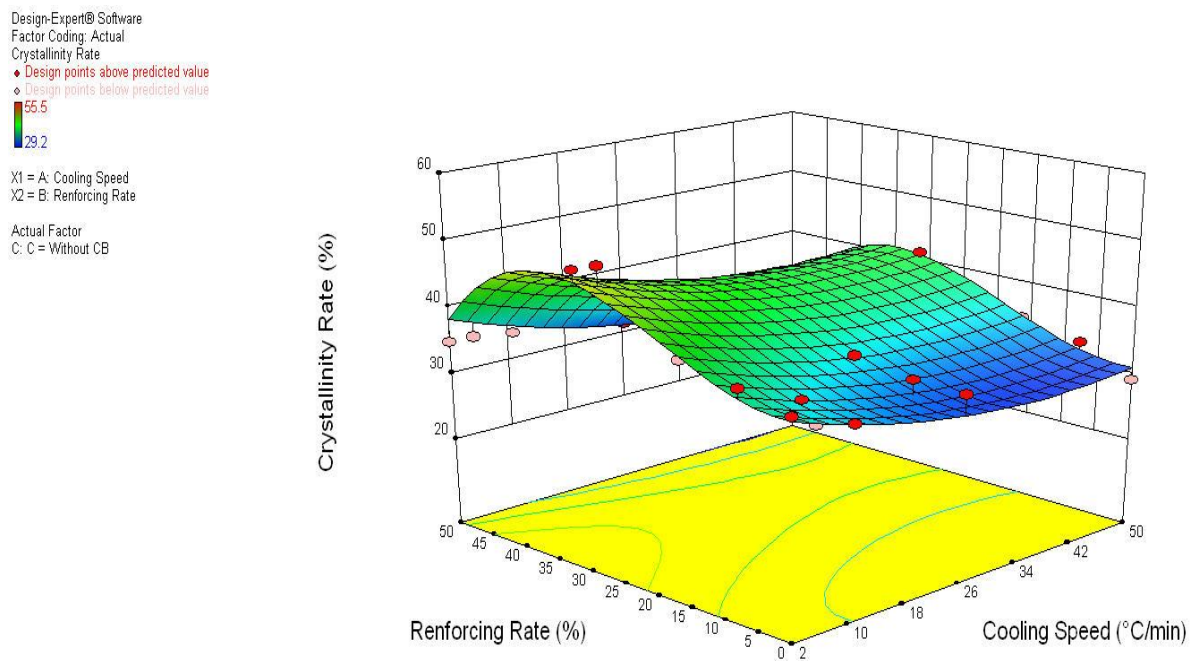


Figure 3.15 a : Evolution de X_c du PA66/GF sans noir de carbone en fonction de V_R et T_{FV} .

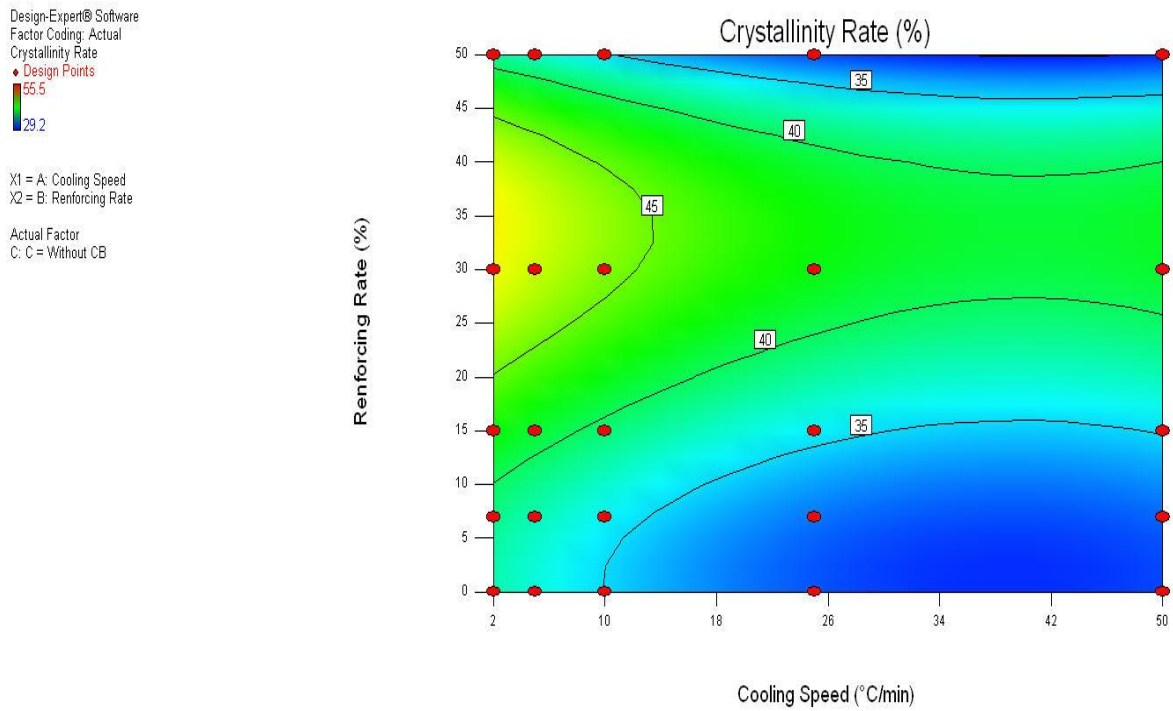


Figure 3.15 b : Graphique du contour X_C (%) du PA66/GF sans noir de carbone.

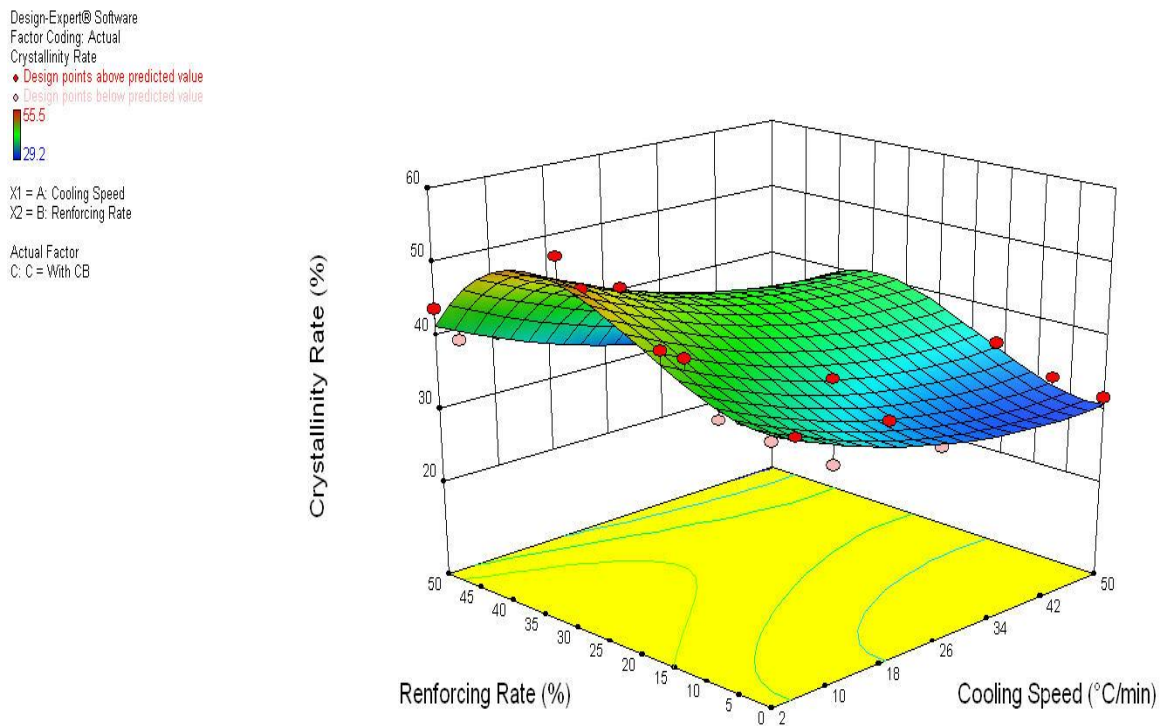


Figure 3.16 a : Evolution de X_C du PA66/GF avec noir de carbone en fonction de V_R et T_{FV} .

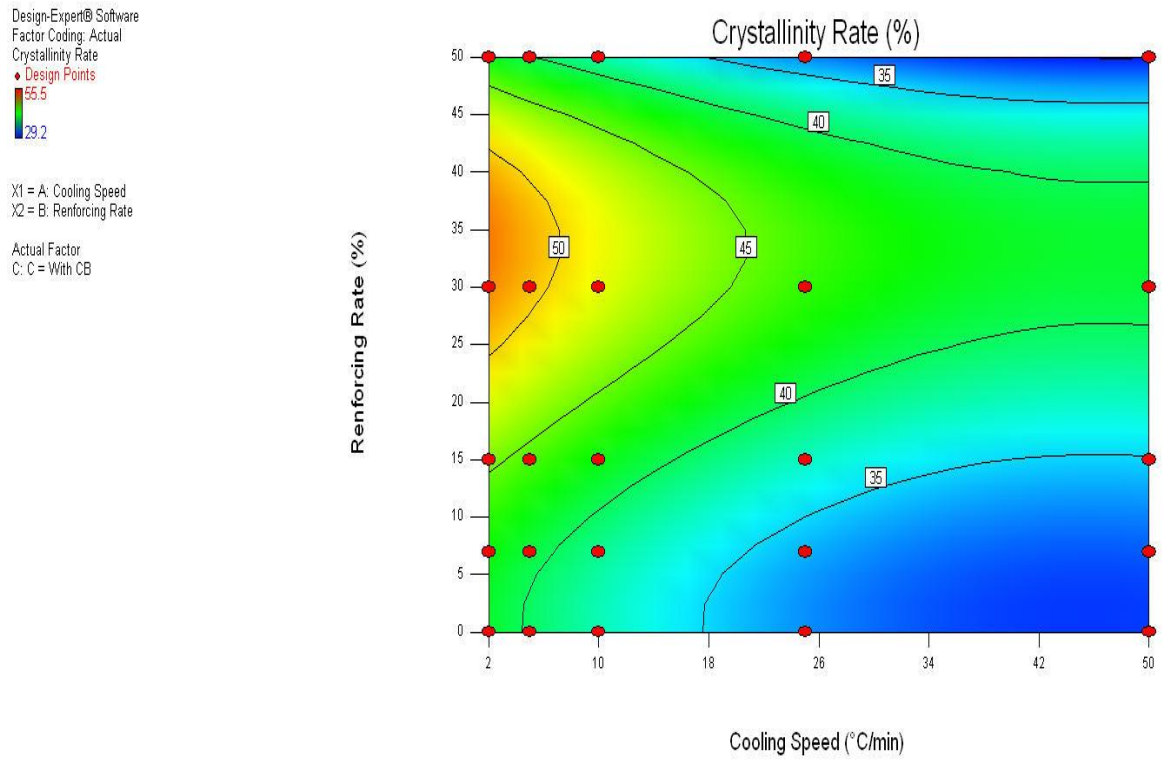


Figure 3.16 b : Graphique du contour X_C (%) du PA66/GF avec noir de carbone.

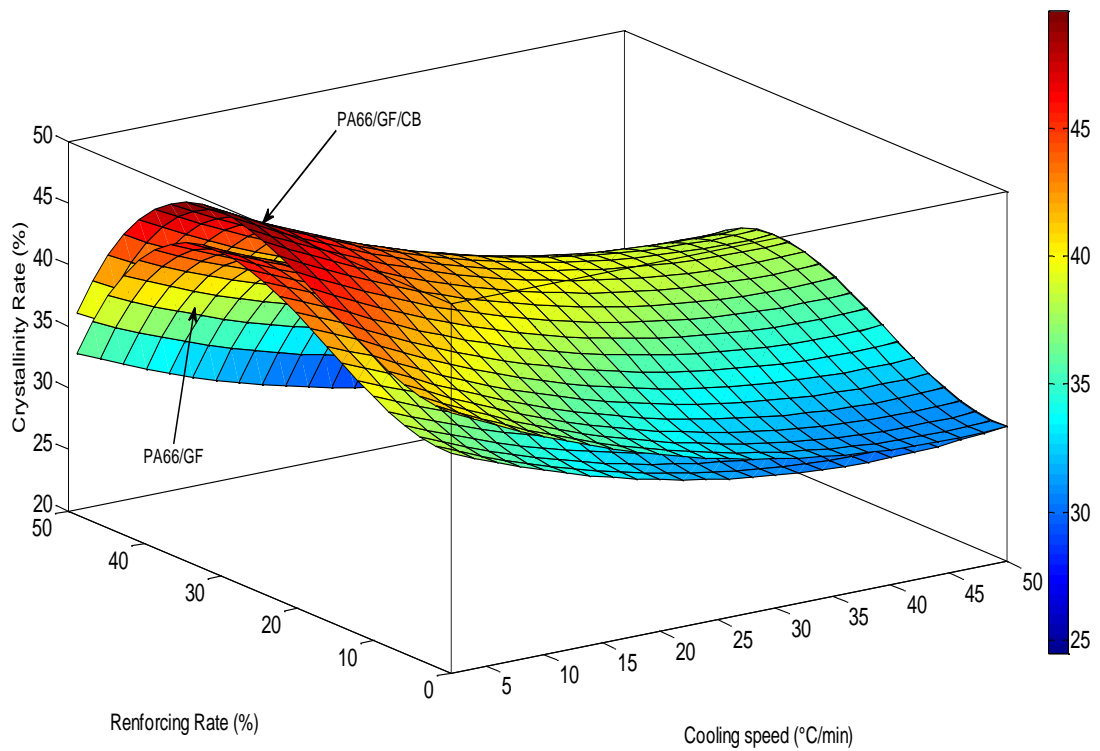


Figure 3.17 : Comparaison entre évolution de X_c du PA66/GF avec et sans noir de carbone.

Ainsi et suite à cette modélisation il est facile de dire qu'on peut avoir une cristallisation maximale pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 2°C/min tout en ajoutant au maximum 30% de GF en masse avec très faible taux de CB (soit 0.4 % en masse).

d- Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées

La comparaison entre les valeurs expérimentales (mesurées) de la cristallinité X_c et celles estimées par les modèles mathématiques obtenus par la méthodologie de surface de réponse (MSR), est présentée graphiquement sur les figures (3.18 et 3.19).

Les valeurs du taux de cristallinité trouvés expérimentalement sont très proches de celles données par la modélisation.

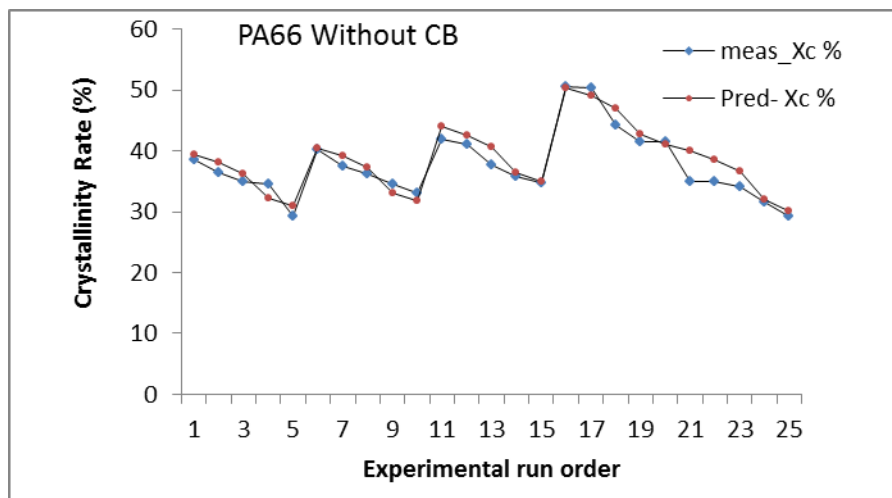


Figure 3.18 : Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées pour la cristallinité (X_c) de PA66/GF sans noir de carbone.

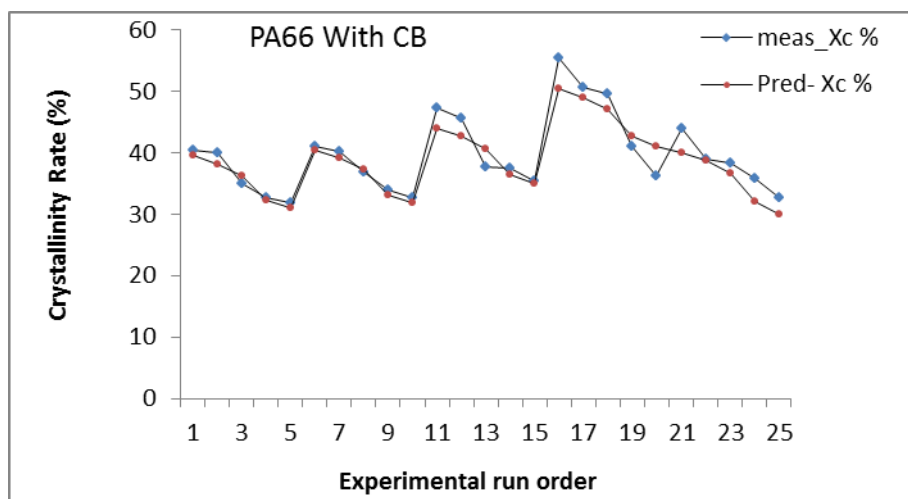


Figure 3.19 : Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées pour la cristallinité (X_c) de PA66/GF avec noir de carbone.

3.3. Conclusions

A travers cette étude, Nous avons mis en évidence l'influence du taux de charge en tant que paramètre intrinsèque (T_{FV} , CB), de même, nous avons vérifié l'influence du paramètre extrinsèque sur les propriétés thermiques et mécanique à savoir : la vitesse de refroidissement (V_R) et la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) des différents composites à matrice PA66.

L'analyse par Diffraction rayon X aux grands angles (WAXS) a été employée essentiellement pour retrouver les différents pics de cristallisation relatifs aux plans réticulaires des différentes phases cristallines du PA66 pur et de ses composites. Les mesures de WAXS ont été réalisées sur des échantillons de PA66/GF et PA66/GF/CB afin de mettre en évidence l'effet du renforcement par les GF et le CB sur la taille des cristallites.

Ainsi, cette caractérisation microstructurale a permis de retrouver, d'une part, les différents pics de diffraction correspondants respectivement aux plans L(100) et au doublet L (010,110) relatifs à de la phase cristalline α du PA66 et d'autre part, a pu confirmer que l'incorporation d'une charge de renfort a pour effet de modifier la taille des cristallites.

La prise d'image par MEB sur des échantillons cryofracturés de PA66 avec GF et CB a montrée l'importance de l'utilisation d'un agent de couplage dans les composites pour une meilleure adhésion interfaciale et pour minimiser les zones fragiles et qui pourra donner naissance à de propriétés mécaniques meilleures.

L'analyse de variance (ANOVA) a été faite spécialement pour modéliser le phénomène de cristallisation lors des essais de DSC anisothermes sur des échantillons de PA66 pur et renforcés par GF et CB tout en utilisant une gamme de vitesse de refroidissement allant de 2°C/min à 50 °C/min.

Les principaux résultats tirés sur la base d'un plan expérimental de 50 essais de DSC anisotherme réalisés peuvent se résumer comme suit :

- Une augmentation du taux de cristallinité atteignant une valeur maximale pour un taux de charge de 30% de GF avec 0.4 % de CB.
- Une amélioration au niveau des propriétés thermiques.
- La vitesse de refroidissement affecte considérablement le taux de cristallinité.
- La détermination des coefficients de corrélation et des constantes des modèles mathématiques déduits nous a permis de définir le degré d'influence de chaque élément d'essai sur la cristallisation.

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

Les principaux résultats tirés sur la base des essais de traction uni-axiale réalisés peuvent se résumer comme suit :

L'effet des fibres de verre se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et par une baisse de la ductilité du PA66 pur. En effet, une augmentation de taux de GF entraîne une augmentation de la contrainte maximale σ_{max} (MPa) et du module de Young E (MPa). L'effet de GF et CB provoque une augmentation du module de Young (E (MPa)) et une diminution de la contrainte max σ_{max} (MPa).

La vitesse de déplacement dans la gamme étudiée, ne semble pas avoir d'influence sur le comportement mécanique du PA66 chargé et ce quel que soit le taux de charge. Par contre, une augmentation de la vitesse de déplacement provoque une augmentation de contrainte max.

Références Bibliographiques

- [1] C. Ramesh and A. Keller. Studies on the crystallization and melting of nylon 66: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature, *Polymer*, Vol. 35, 12 (1994), 2483-2487.
- [2] L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong, B. Hsiao. Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents, *Polymer* 48 (2007), 3452-3460.
- [3] C. Ruan, J. Ouyang, S. Liu, L. Zhang. Computer modeling of isothermal crystallization in short fiber reinforced composites, *Computers and Chemical Engineering* 35 (2011), 2306–2317.
- [4] N. Klein, D. Selivansky, and G. Marom. Microstructure of nylon 66 transcrystalline layers in carbon and aramid fibre reinforced composites, *Polymer*, Vol. 37, 24 (1996) 5493-5498.
- [5] Akay, M., and D. F. O'Regan. Fracture behaviour of glass fibre reinforced polyamide mouldings. *Polymer testing* 14.2 (1995): 149-162.
- [6] B. Mouhmid, A. Imad, N. Benseddiq, S. Benmedakhène, A. Maazouz, A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation, *Polymer Testing* 25 (2006), 544–552.
- [7] V.N. Gaitonde, S.R. Karnik, M. Faustino, J.P. Davim. Machinability analysis in turning tungsten–copper composite for application in EDM electrodes, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28 (2010), 221–227.
- [8] C. Moon. The Effect of Interfacial Microstructure on the Interfacial Strength of Glass Fiber/ Polypropylene Resin Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, (1994), 73-82.
- [9] M. Arroyo, M.A. Lopez-Manchado. Crystallization kinetics of polypropylene: II. Effect of the addition of short glass fibres, *Polymer*, Vol. 38, 22 (1997), 5587-5593.
- [10] C. Park, K. Lee, J. Nam, S. Kim. Crystallization Kinetics of Glass Fiber Reinforced PBT Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, (2000), 576–585.
- [11] Elzein T., Brogly M. and Schultz J. Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films, *Polymer*, Vol. 43, (2002), 4811-4822.
- [12] Frihi, D., Layachi, A., Gherib, S., Stoclet, G., Masenelli-Varlot, K., Satha, H., & Seguela, R. Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: influence of glass-fiber content and cooling rate, *Composites Science and Technology*. Vol 130 (2016), pp 70-77

Chapitre IV

La cinétique de cristallisations anisothermes du polyamide 66

Introduction

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères semi-cristallins sont déterminées par la structure et la morphologie des cristaux, qui sont à leur tour influencées par le comportement de cristallisation du polymère. Ainsi, l'étude des isothermes et la cinétique de cristallisation anisotherme est très importante pour mieux comprendre les propriétés des produits polymères. De nombreux modèles, comme le modèle d'avrami, Jeziorny, Ozawa et le modèle Mo, ont été utilisés pour décrire la cinétique de cristallisation anisotherme du PA66 chargé par le GF et PA66 pur. [1].

La cristallisation est l'un des phénomènes de transformation intervenant dans le matériau au cours de sa mise en forme dans les procédés industriels. Nous savons très bien qu'il existait une forte interaction entre la cristallisation et les autres phénomènes physiques (la vitesse de refroidissement et la modification physico-chimique) [2].

Plusieurs séries d'essais de DSC ont été réalisés pour étudier l'influence des différents paramètres cinétiques intervenant lors des transformations au cours de la cristallisation. Ce type d'essai présente un intérêt pratique non négligeable, car la mise en œuvre des polymères dans tous les procédés industriels, est effectuée en conditions anisothermes. Les paramètres cinétiques de la cristallisation en mode anisotherme seront déterminés en utilisant, la théorie d'Avrami modifiée (modèle de Jeziorny) et de celle d'Ozawa et Mo.

4.1. Procédure expérimentale

La cristallisation anisotherme des polyamides a été étudiée au moyen d'une DSC7 de Perkin Elmer (laboratoire MATEIS INSA-Lyon) sur des échantillons de masse allant de 7 à 10 mg de PA66 prélevés au milieu de l'éprouvette. Les essais ont été effectués pour différentes vitesses de refroidissement : 2, 5, 10, 25 et 50 °C/min, selon le cycle thermique illustré en figure 4.1.

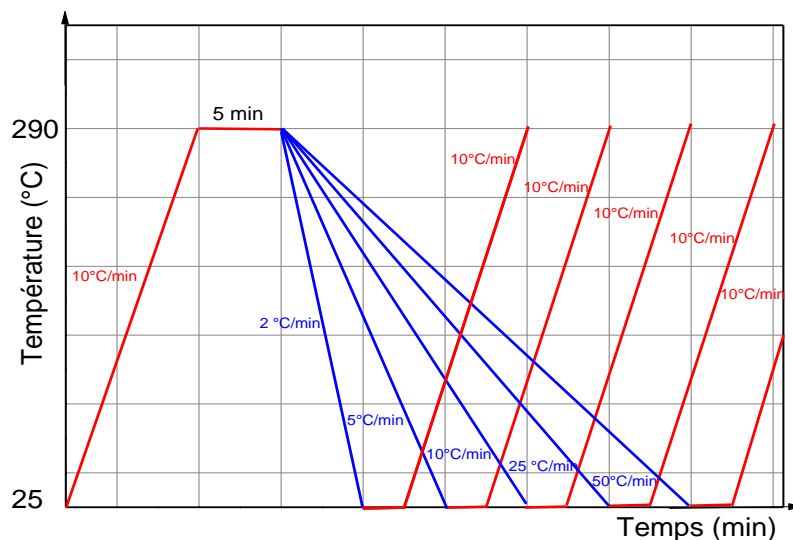


Figure 4.1 : Protocole expérimental

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

Lors de la mise en œuvre des polymères, l'échantillon polymérique est non seulement soumis aux traitements thermiques, mais également à des sollicitations mécaniques. Une déformation mécanique peut mener à une orientation des chaînes macromoléculaires, qui peut augmenter également le taux de germination. Cet effet désigné sous le nom de mémoire d'orientation peut affecter également la cristallisation lors du refroidissement depuis l'état fondu [3].

Au cours du refroidissement, des résidus cristallins peuvent agir comme des germes actifs de germination [4] ; ce phénomène est désigné sous le nom *d'autogermes*. L'organisation des chaînes, ou *mémoire cristalline*, peut influencer non seulement la cinétique et la morphologie globale de cristallisation en régimes isotherme et anisotherme, mais également la microstructure résultante.

Cette mémoire d'orientation vient alors s'ajouter à la mémoire de cristallisation et l'ensemble est désigné sous le terme général de *mémoire thermomécanique* [5].

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

4.3. Résultats et discussion

Les thermogrammes de cristallisation pour l'ensemble des composites (7% GF jusqu'à 50% GF avec ou sans CB) et pour le PA66 pur avec ou sans CB réalisés à différentes vitesses de balayage (en refroidissement) sont représentés sur les figures (4-2 à 4-11).

Comme on s'y attendait, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué le décalage de la température de cristallisation (T_c) vers des basses valeurs et cela en raison d'une plus grande surfusion à vitesses de refroidissement plus élevées voir tableau 4-1. Ainsi, il est clair que la variation de la vitesse de refroidissement a fait augmenter le pic de cristallisation (T_c) tout en réduisant la largeur du pic exothermique. Ces résultats impliquent que le processus de cristallisation pour les composites se passe plus vite que pour le PA66 pur.

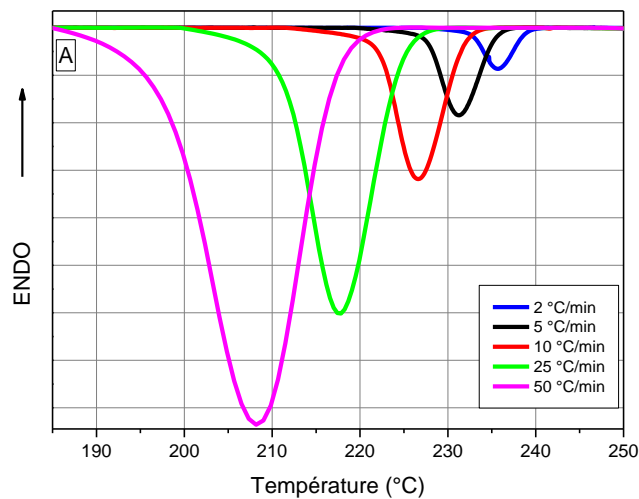


Figure 4.2: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *PA66 pur*.

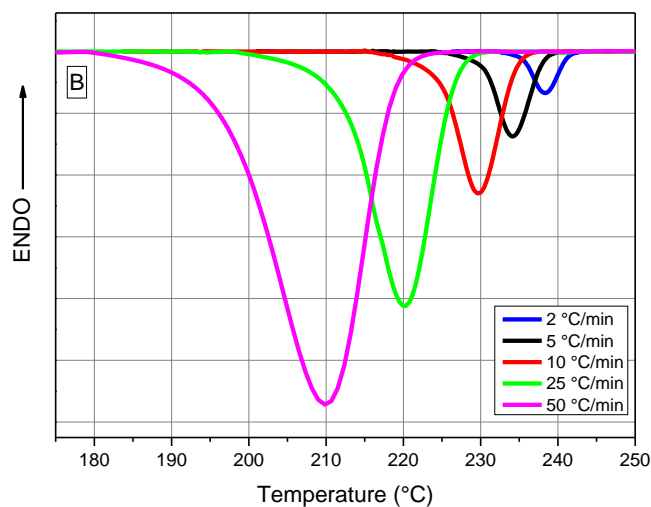


Figure 4.3: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *PA66/7%GF*.

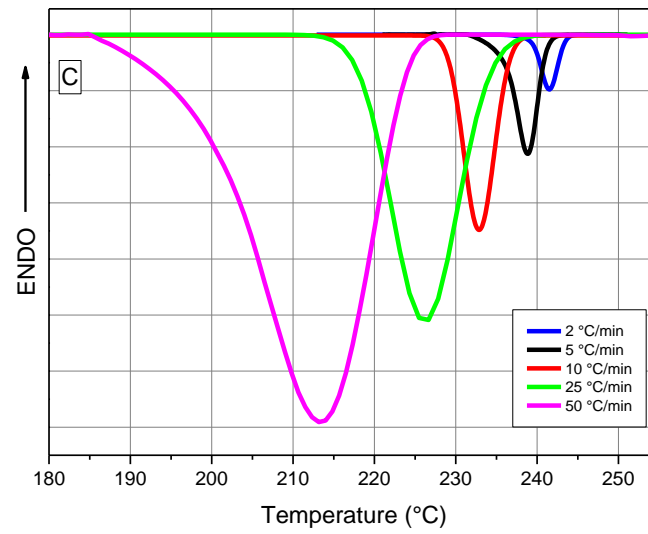


Figure 4.4: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *PA66/15%GF*.

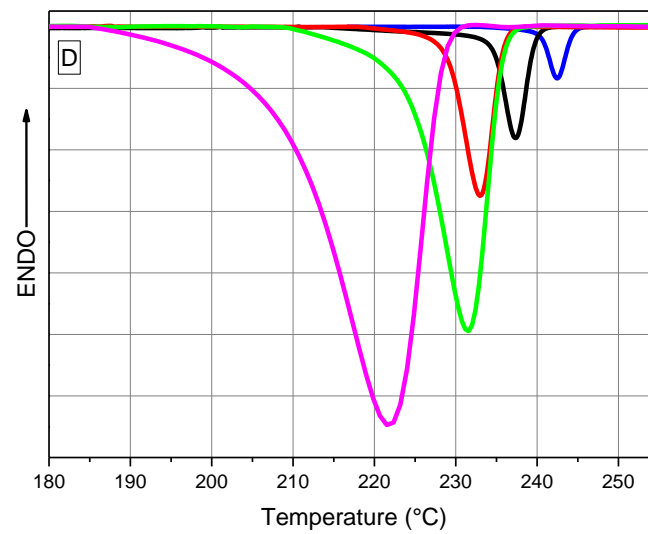


Figure 4.5: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *PA66/30%GF*.

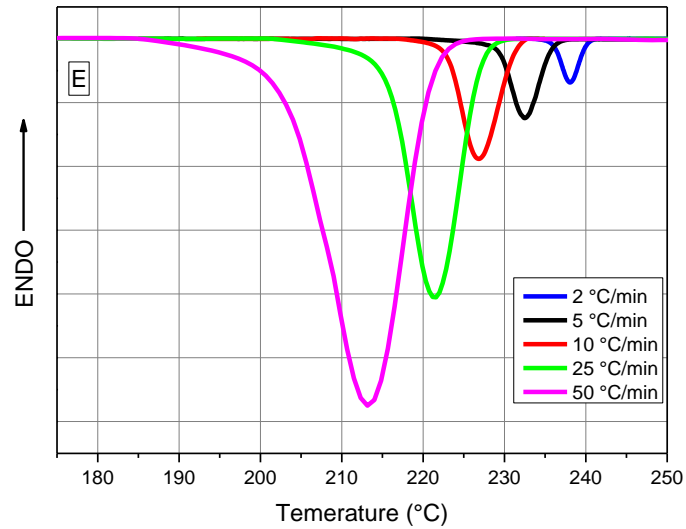


Figure 4.6: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *PA66/50%GF*.

Les figures 4.7 à 4.11 présentent des exothermes de cristallisation anisotherme à différentes vitesses de refroidissement du polyamide 66 avec noir de carbone.

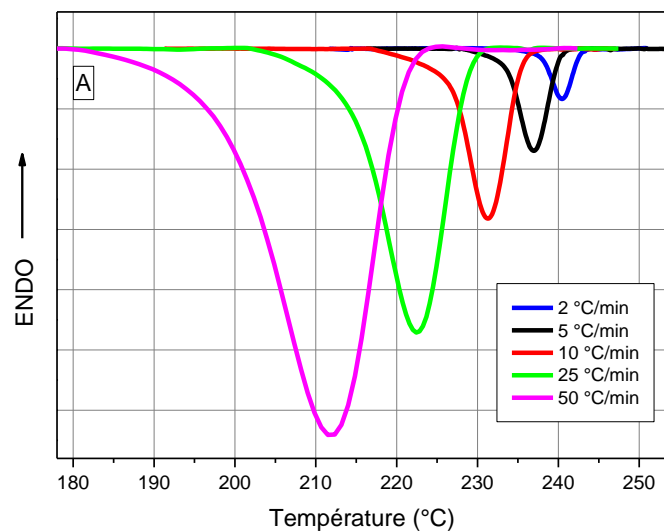


Figure 4.7: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *0.4% CB/PA66*.

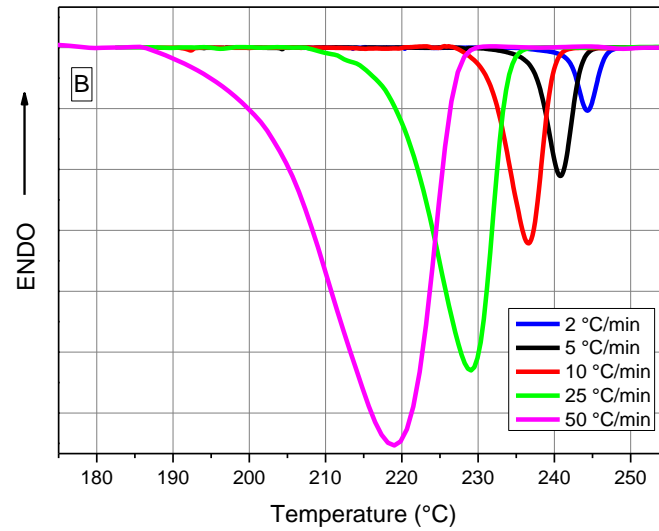


Figure 4.8: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *7%GF/0.4 CB/PA66*.

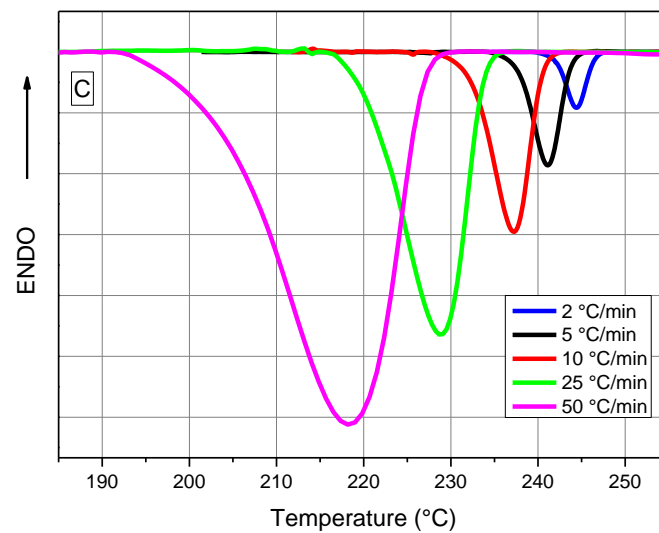


Figure 4.9: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du *15%GF/0.4 CB/PA66*.

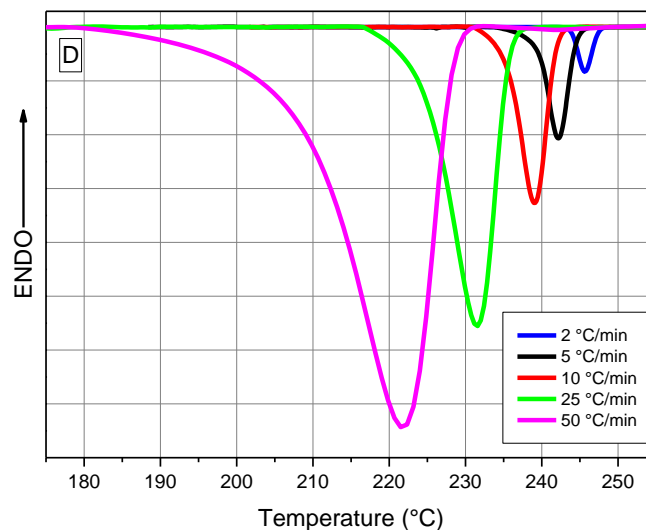


Figure 4.10: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 30%GF/0.4 CB/PA66.

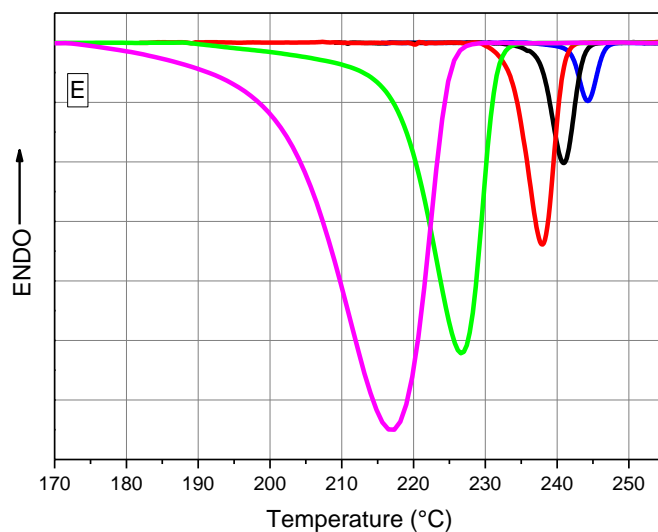


Figure 4.11: Exothermes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement du 50%GF/0.4 CB/PA66.

Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de cristallisation ΔH_C , et le taux de cristallinité X_c des différents composites et ceux du PA66 pur sont représentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Température de pic de cristallisation T_c , Enthalpie de fusion ΔH_c (J/g) et taux de cristallinité X_c (%).

Polyamide	ϕ (°C/min)	ΔH_c (j/g)	X_c (%)
PA66 pure	2	75.9	38.5
	5	71.8	36.4
	10	68.9	35.0
	25	67.9	34.5
	50	57.6	29.2
PA66/7%GF	2	79.5	40.3
	5	73.9	37.5
	10	71.5	36.3
	25	68.2	34.6
	50	65.6	33.1
PA66/15%GF	2	82.6	41.1
	5	80.9	41
	10	74.3	37.7
	25	70.8	35.9
	50	68.4	34.7
PA66/30%GF	2	99.6	50.5
	5	99.3	50.4
	10	87.1	44.2
	25	82.0	41.6
	50	81.7	41.4
PA66/50%GF	2	69.0	35.0
	5	68.8	34.9
	10	67.4	34.2
	25	62.3	31.6
	50	57.6	29.2
PA66/CB	2	76.5	40.5
	5	75.8	40.1
	10	73.6	35
	25	61.7	32.6
	50	60.2	31.9
PA66/7%GF/CB	2	81	41.1
	5	79.2	40.2
	10	72.8	36.9
	25	67.1	34
	50	64.6	32.7
PA66/15%GF/CB	2	93.5	47.4
	5	89.9	45.6
	10	74.6	37.8
	25	73.7	37.4
	50	70	35.5
PA66/30%GF/CB	2	103.1	55.5
	5	94.0	50.6
	10	92.2	49.7
	25	87.5	47.1
	50	67.5	36.4
PA66/50%GF/CB	2	79.6	43.9
	5	70.5	38.9
	10	69.7	38.5
	25	65.1	35.9
	50	59.3	32.7

4.3.1. Effet de la présence de fibres de verre et noir de carbone sur la cinétique de cristallisation du PA66.

La cristallinité relative (taux de transformation) en fonction de la température de cristallisation (T_c) et du temps (t) peut être calculée, sur la base des exothermes de cristallisation des échantillons, de la manière suivante : [8] :

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \quad (4.1)$$

Où T_0 et T représente respectivement la température Onset et offset de cristallisation, dH_c est l'enthalpie de cristallisation.

Les taux de transformations (appelée également Cristallinité relative) suivent souvent, au cours du temps des courbes de forme sigmoïdales (en "S"). Leurs vitesses d'évolution sont petites au début de la transformation, et passent par un maximum dans une période intermédiaire pour revenir ensuite vers des valeurs faibles. La faible valeur des vitesses du début de la transformation peut être attribuée au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de germes apparaissent avant que la croissance ne commence réellement. L'étape intermédiaire est stationnaire et rapide parce que la croissance dépend de la phase mère qui se développe par rapport à la germination. Lorsque la transformation s'approche de l'état final, la quantité de matière non transformée est faible et la production de nouveaux germes se ralentit, les particules existantes commencent à se toucher et forment ainsi une frontière où la croissance s'arrête.

L'utilisation de la CDF empirique (Empirical Cumulative Distribution Function) dans MINITAB ; nous a permis de trouver les différentes sigmoïdes relatives aux différentes courbes de cristallisation. Ainsi, on retrouve sur les figures (4.12 et 4.13) les différents taux de transformation $X(T)$ en fonction de la température pour PA66 pur et PA66 chargé à différents taux de fibres de verre (7% GF jusqu'à 50% GF avec ou sans CB).

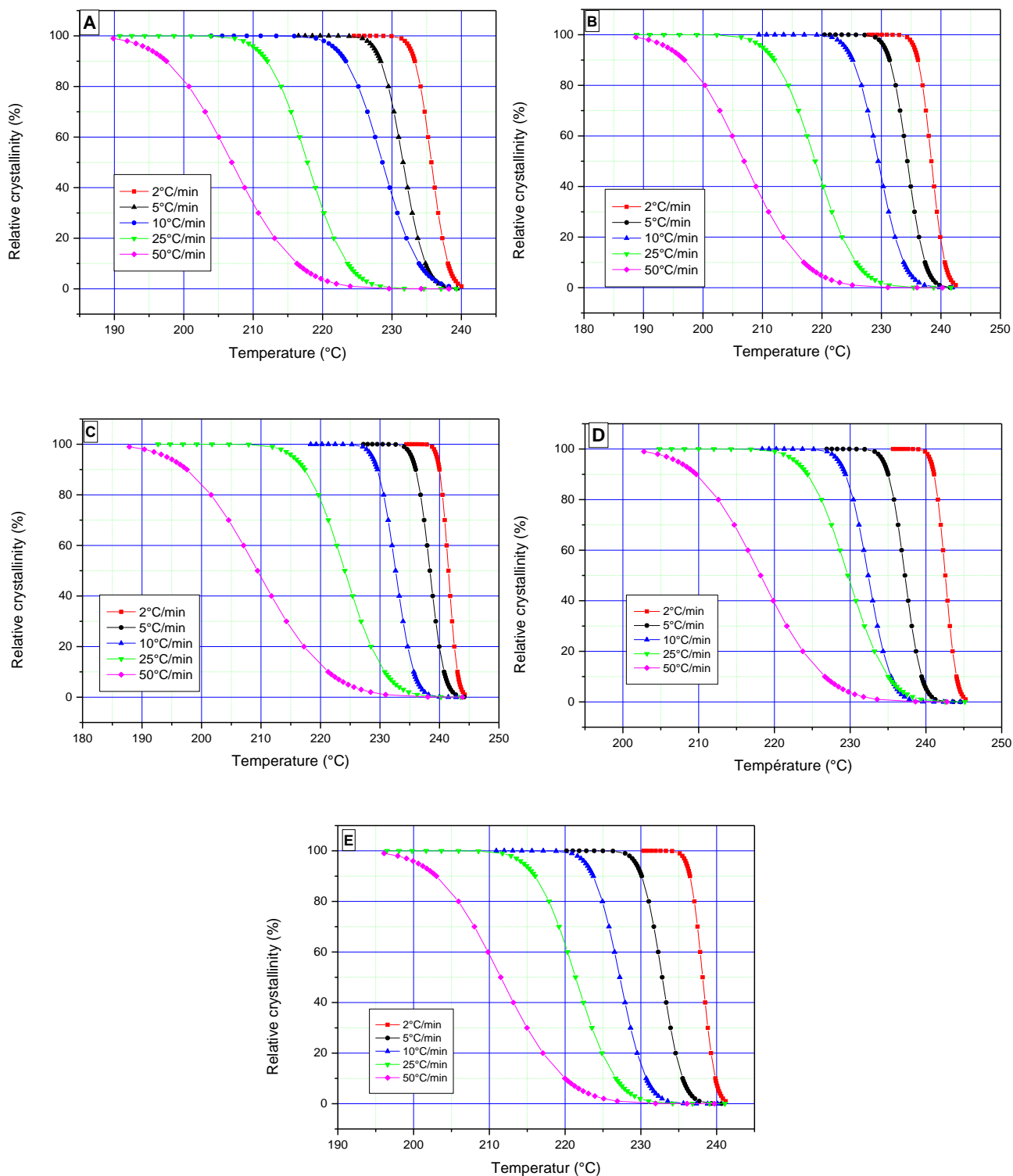


Figure 4.12 : La cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température à différentes vitesses de refroidissement: A : PA66 pur, B : 7% GF/PA66, C : 15% GF/PA66, D : 30% GF/PA66, E : 50% GF/PA66.

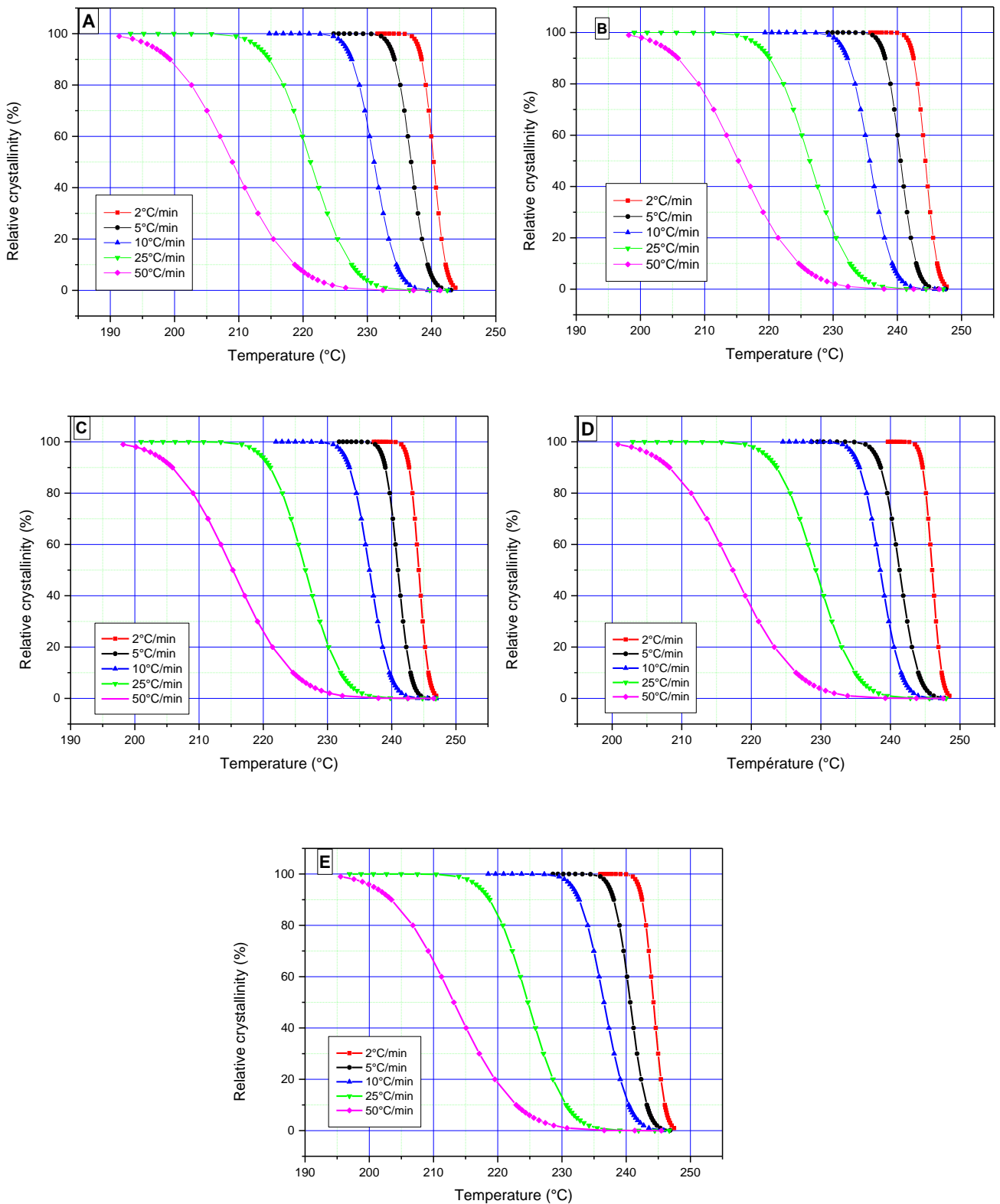


Figure 4.13 : La cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température à différentes vitesses de refroidissement: A : 0.4% CB/PA66, B : 7% GF/0.4 CB/PA66, C : 15% GF/0.4 CB/PA66, D : 30% GF/0.4 CB/PA66, 50% GF/0.4 CB/PA66.

La représentation des taux de transformation en fonction du temps passe obligatoirement par la relation entre le temps (t) et la température (T) :

$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi} \quad (4.2)$$

Où t est le temps de cristallisation et Φ est la vitesse de refroidissement. Les représentations graphiques de $X(t)$ en fonction du temps t , pour l'ensemble des échantillons à différentes vitesses de refroidissement sont illustrées sur les figures (4-14 et 4-15). Toutes les courbes ont une forme sigmoïde similaire et la partie supérieure de toutes les courbes se trouve au même niveau à pied en raison de l'impact des sphérolites.

Avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, les formes sigmoïdales sont décalées vers les basses températures pour que la cristallisation finisse à des temps plus courts.

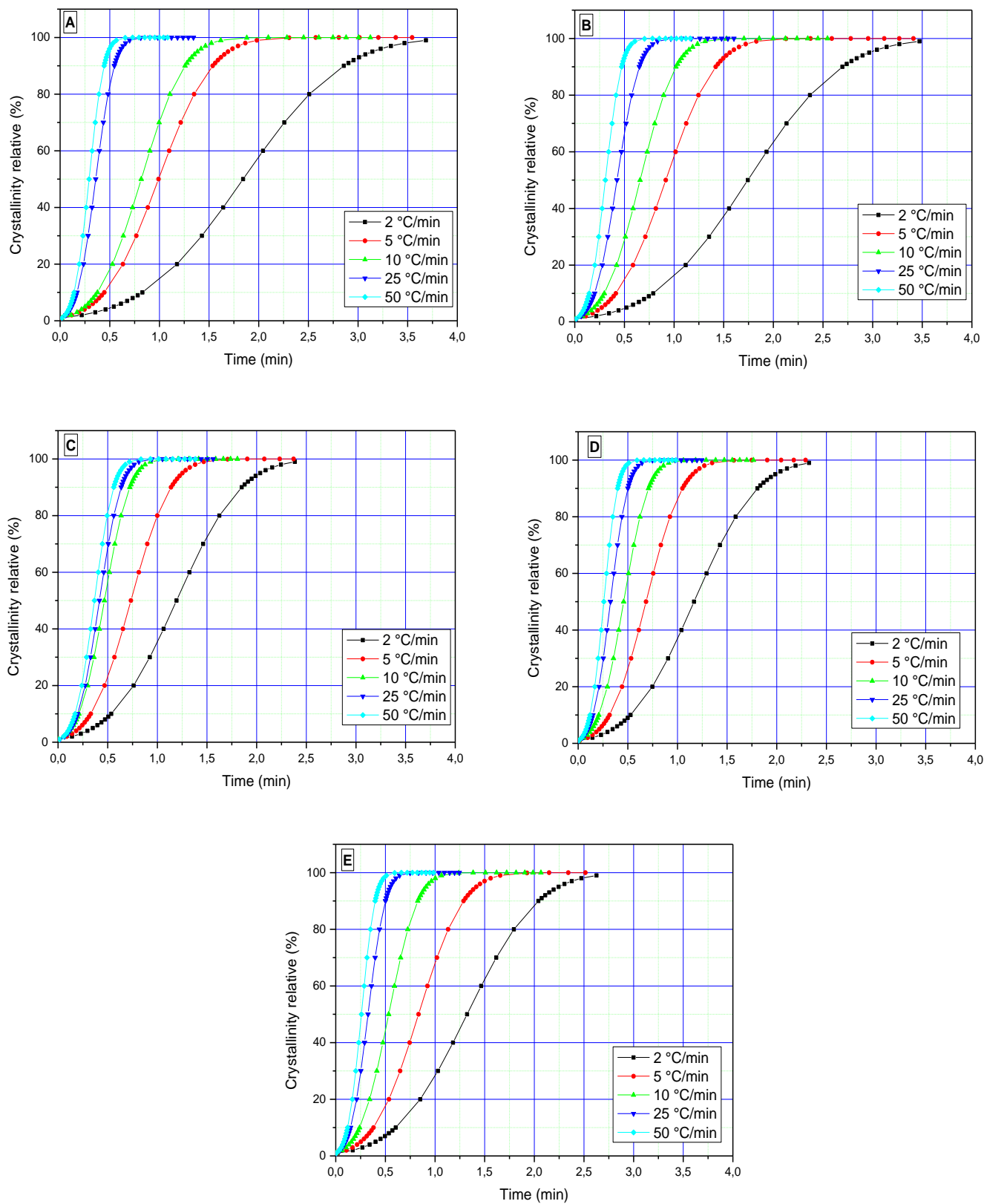


Figure 4.14 : La cristallinité relative $X(t)$ en fonction du temps à différentes vitesses de refroidissement: A : PA66 pur, B : 7%GF/PA66, C : 15%GF/PA66, D : 30%GF/PA66, E : 50%GF/PA66.

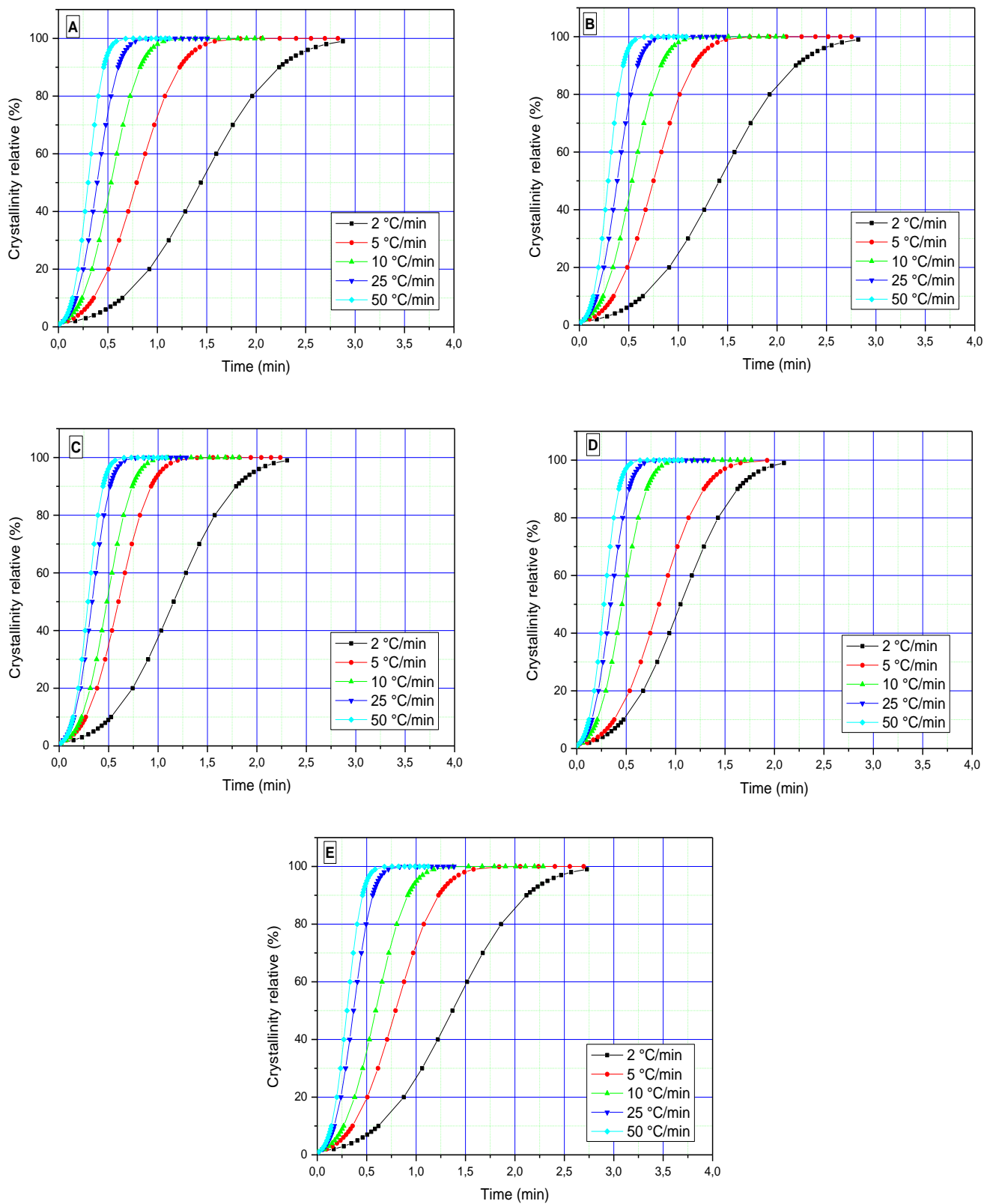


Figure 4.15 : La cristallinité relative $X(t)$ en fonction du temps à différentes vitesses de refroidissement: A : 0.4% CB/PA66, B : 7%GF/0.4 CB/PA66, C : 15%GF/0.4 CB/PA66, D : 30%GF/0.4 CB/PA66, 50%GF/0.4 CB/PA66.

On constate clairement que la vitesse de refroidissement joue un rôle important dans le processus de cristallisation [6].

Le temps de cristallisation à 50% de cristallinité relative ($t_{1/2}$) peut être obtenu à partir de la figure 4.13 et représenté dans le tableau 4.2. Pour tous les échantillons, $t_{1/2}$ diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, indiquant que l'augmentation de la vitesse de cristallisation va à co-courant avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Pour une même vitesse de refroidissement, $t_{1/2}$ suit l'ordre suivant : PA66 pur > 7%GF/PA66 > 15%GF/PA66 > 50%GF/PA66 > 30%GF/PA66, indiquant une augmentation du taux de cristallisation avec l'ajout soit de fibres de verre ou l'ajout de noir de carbone ou l'ajout des deux à la fois.

Tableau 4.2 : T_c et $t_{1/2}$ pour PA66 pur et différent composite PA66

Echantillon	Φ °C/min	PA66 sans noir de carbone		PA66 avec noir de carbone	
		$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)
PA66 pur	2	1,84	235.7	1,44	240.4
	5	0,98	231.2	0,78	236.9
	10	0,81	226.6	0,53	231.3
	25	0,35	217.8	0,38	222.4
	50	0,29	208.1	0,29	211.5
7%GF/PA66	2	1,74	238.4	1,41	244.3
	5	0,9	234.2	0,74	240.7
	10	0,65	229.8	0,52	236.6
	25	0,42	220.3	0,38	229.1
	50	0,29	210	0,28	218.2
15%GF/PA66	2	1,19	241.5	1,15	244.5
	5	0,72	238.8	0,59	241.2
	10	0,46	233.3	0,47	237.1
	25	0,41	226.1	0,32	228.7
	50	0,36	213.1	0,28	218.2
30%GF/PA66	2	1,16	242.6	1,04	245.7
	5	0,67	237.4	0,82	242.2
	10	0,45	233	0,44	239.1
	25	0,32	231.6	0,32	231.6
	50	0,25	221.5	0,26	221.5
50%GF/PA66	2	1,32	238.0	1,36	244.2
	5	0,83	232.4	0,79	240.9
	10	0,52	226.8	0,59	237.9
	25	0,32	221.5	0,35	226.5
	50	0,25	213.1	0,29	217.3

A partir des tracés de la figure 4.16, nous pouvons dégager trois domaines distincts de l'évolution du taux de la cristallinité relative en fonction de la température et du temps.

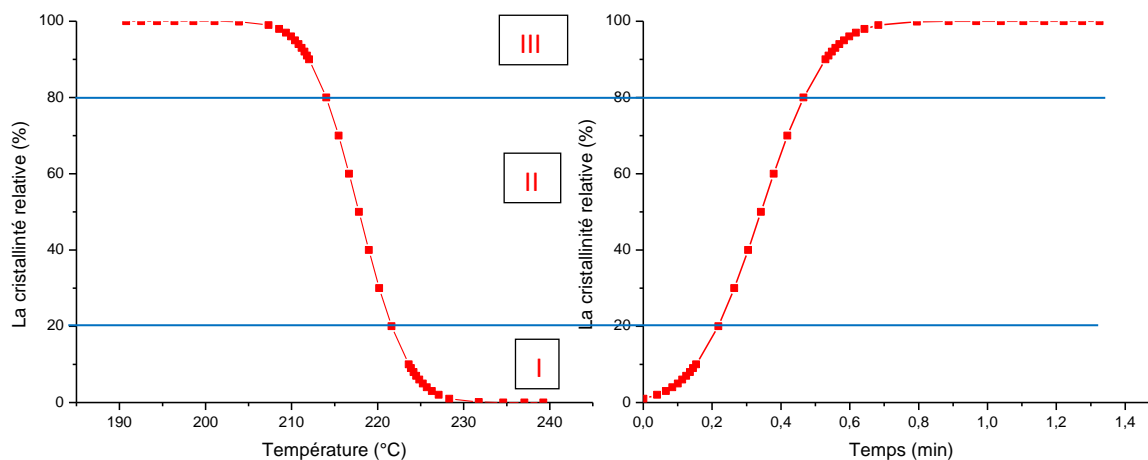


Figure 4.16: Domaines de variation de la cristallinité relative en fonction de la température et du temps. [7]

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

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

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

En effet, plus le nombre de germes en croissance est important, plus la fin de la cristallisation est ralentie, car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de structures cristallines présentes [3].

4.3.2. La cinétique de cristallisation anisotherme

Beaucoup de modèles cinétiques tels que, Avrami, Ozawa et la méthode de Mo peuvent être utilisés pour décrire le comportement de cristallisation anisotherme des polymères semi-cristallins.

a- Etude de la cristallisation par application de la théorie Avrami modifiée par Jeziorny

La théorie d'Avrami [8-10] est généralement utilisée pour analyser la cinétique de cristallisation isotherme qui peut être écrite comme suit :

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \quad (4.3)$$

La forme logarithmique de l'équation 4.3 est:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \lg t \quad (4.4)$$

Où n est l'exposant d'Avrami, Z est la constante de la vitesse de cristallisation, $\lg Z$ et n sont respectivement l'intersection et la pente de la courbe de $\lg [-\ln(1 - X(t))]$ en fonction $\lg t$.

Pour appliquer ce modèle sur le processus de cristallisation anisotherme, Jeziorny [19] a modifié Z avec la vitesse de refroidissement Φ : $\lg Z_c = \lg(Z/\Phi)$

Les figures (4.17, 4.18) montrent l'évolution de $\lg [-\ln(1 - X(t))]$ en fonction $\lg t$ pour la cristallisation de PA66 pur et des différents composites à différentes vitesses de refroidissement.

Les constantes cinétiques calculées par la méthode Jeziorny sont représentées dans le Tableau 4.3, suite auxquelles nous pouvons constater que pour tous les échantillons Z_c augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, indiquant que la diminution de la vitesse de refroidissement conduit forcément à une augmentation du taux de cristallinité.

La valeur de n diminue évidemment, avec l'ajout de GF et CB. Cela confirme que la présence de ces derniers change le mécanisme de nucléation de la matrice PA66 [11, 12,19].

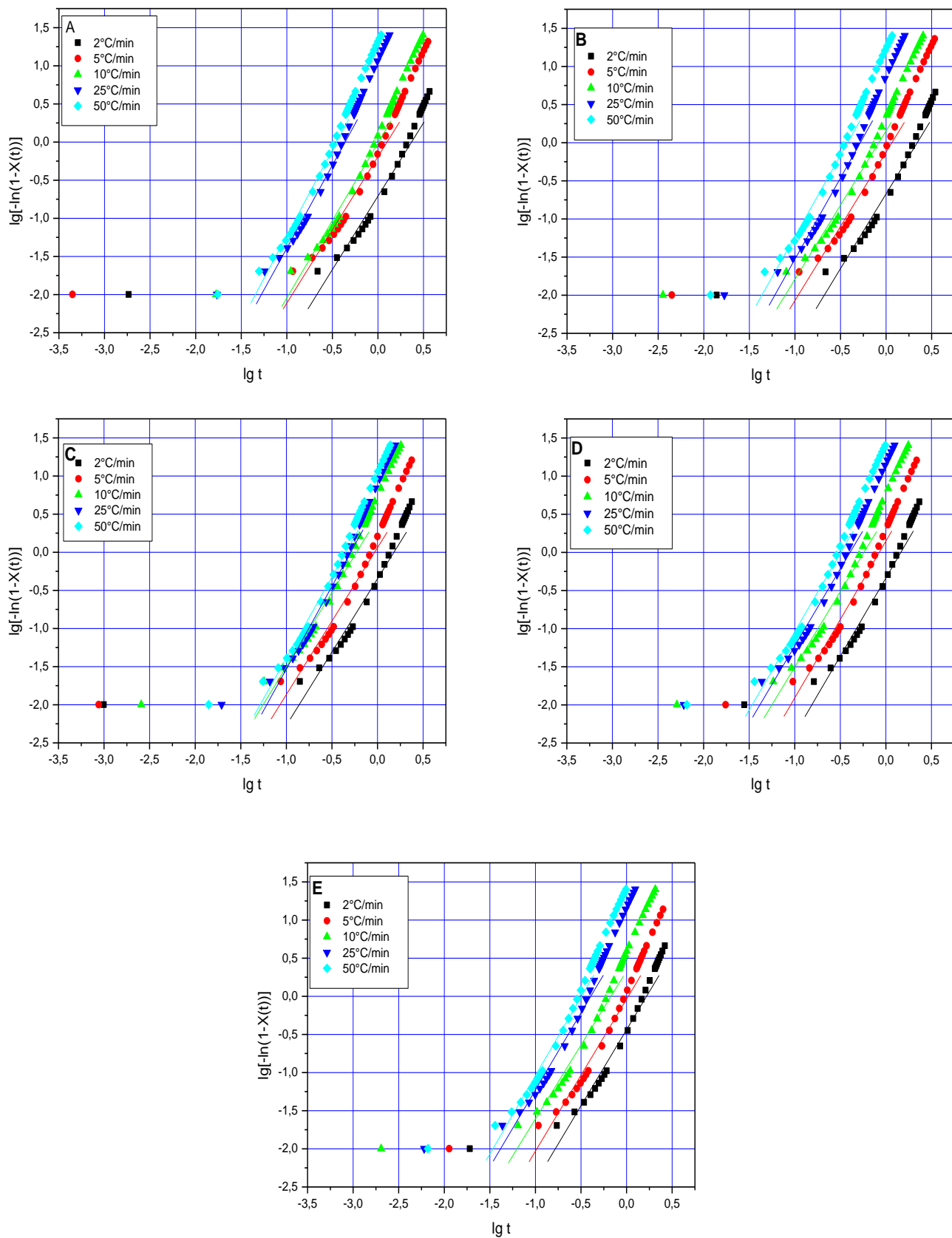


Figure 4.17 : $\lg[-\ln(1-X(t))]$ en fonction de $\lg t$: **A**: PA66 pur, **B**: 7%GF/PA66, **C**: 15%GF/PA66, **D**: 30%GF/PA66, **E**: 50%GF/PA66.

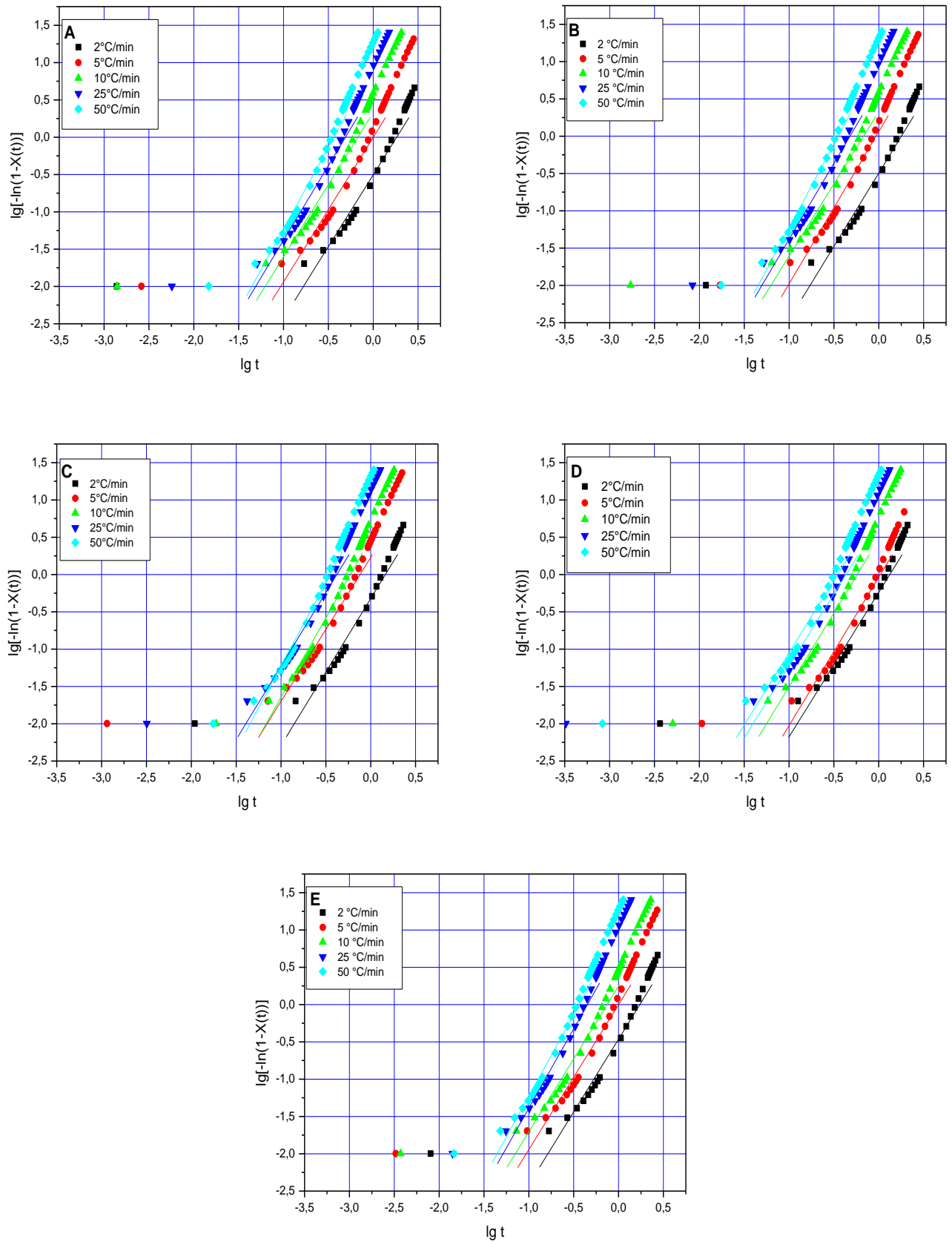


Figure 4.18 : $\lg [-\ln(1-X(t))]$ en fonction de $\lg t$: **A**: 0.4%CB/PA66, **B**: 7%GF/0.4%CB/PA66, **C**: 15%GF/0.4%CB/PA66, **D**: 30%GF/0.4%CB/PA66, **E**: 50%GF/0.4%CB/PA66.

Tableau 4.3 : Z_c , n , et r^2 Obtenu à partir de Figure 4.15

Echantillon	V_{-ref} •C/min	PA66 sans noir de carbone						PA66 avec noir de carbone					
		$lg Z$	$lg Z_c$	Z_c	n	n_{moy}	r^2	$lg Z$	$lg Z_c$	Z_c	n	n_{moy}	r^2
PA66 pur	2	-0,50	-0,25	0,56	1,92	2,00	0,98	-0,70	-0,72	0,18	1,92	2,05	0,98
	5	-0,001	-0,0002	0,99	1,94		0,98	-0,19	-0,19	0,63	1,92		0,98
	10	0,33	0,033	1,07	1,95		0,98	-0,01	-0,014	0,96	2,03		0,99
	25	0,61	0,02	1,05	1,99		0,98	0,78	0,79	6,25	2,17		0,99
	50	0,95	0,019	1,04	2,18		0,99	1,01	1,02	10,64	2,24		0,99
7%GF/PA66	2	-0,49	-0,24	0,56	1,96	2,03	0,98	-0,66	-0,68	0,20	1,96	2,03	0,98
	5	0,06	0,012	1,029	2,03		0,99	-0,12	-0,12	0,74	1,96		0,98
	10	0,33	0,033	1,079	1,92		0,98	0,15	0,15	1,44	1,97		0,98
	25	0,65	0,026	1,062	2,03		0,99	0,60	0,61	4,098	2,13		0,99
	50	1,01	0,02	1,047	2,23		0,99	0,89	0,90	8,06	2,12		0,99
15%GF/PA66	2	-0,32	-0,16	0,69	1,95	2,03	0,98	-0,34	-0,35	0,44	1,93	2,03	0,98
	5	0,22	0,045	1,11	1,90		0,98	0,059	0,061	1,15	1,93		0,98
	10	0,48	0,048	1,11	2,12		0,99	0,44	0,45	2,83	1,96		0,98
	25	0,74	0,029	1,07	1,94		0,98	0,63	0,64	4,46	2,18		0,99
	50	1,01	0,020	1,047	2,23		0,99	0,73	0,74	5,56	2,12		0,99
30%GF/PA66	2	-0,23	-0,11	0,759	1,93	1,95	0,98	-0,33	-0,34	0,45	2,03	2,02	0,99
	5	-0,03	-0,007	0,982	1,98		0,98	0,14	0,15	1,41	2,04		0,99
	10	0,47	0,047	1,115	1,97		0,98	0,47	0,48	3,04	1,97		0,989
	25	0,69	0,027	1,066	1,92		0,98	0,79	0,80	6,41	2,02		0,989
	50	0,88	0,017	1,041	1,93		0,98	1,01	1,03	10,85	2,05		0,99
50%GF/PA66	2	-0,46	-0,23	0,58	1,95	2,03	0,98	-0,43	-0,44	0,35	1,99	2,01	0,98
	5	-0,001	-0,0002	0,99	1,94		0,98	-0,03	-0,038	0,91	1,99		0,98
	10	0,24	0,024	1,05	1,95		0,98	0,33	0,33	2,17	1,95		0,98
	25	0,73	0,029	1,07	2,12		0,99	0,79	0,80	6,34	2,03		0,98
	50	0,95	0,019	1,04	2,18		0,99	1,01	1,028	10,69	2,07		0,99

b- Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa

Les résultats issus de la cristallisation anisotherme des polyamides étudiés ont été confrontés à la théorie d'Ozawa [13], ce qui a permis de quantifier au moyen d'un facteur m (le coefficient d'Avrami), le type de nucléation (homogène ou hétérogène) et la géométrie de croissance. Cette théorie est une extension de celle d'Avrami dans le cas de cristallisation isotherme [14]. La caractérisation du type de germination par la méthode d'Ozawa tient compte de l'équation 4.5.

$$1 - X(T) = \exp \left[- \frac{K(T)}{\Phi^m} \right] \quad (4.5)$$

La forme logarithmique de l'équation 4.5 est :

$$\lg[-\ln(1-X(T))] = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad (4.6)$$

Où $K(T)$ est une fonction de la température, m est l'exposant Ozawa qui dépend de la dimension de la croissance des cristaux.

La figure 4.19 montre l'évolution de $\lg [\ln (1-X(T))]$ en fonction $\lg \Phi$ pour la cristallisation de PA66 pur et des différents composites à différentes températures. Les constantes cinétiques $\lg K(T)$ et m sont estimées respectivement à partir de l'intersection et la pente de la courbe de $\lg [\ln (1-X(T))]$ en fonction $\lg \Phi$ (tableau 4.4), $\lg K(T)$ et m augmentent avec l'augmentation de la température. Cela confirme que la présence de GF et CB modifie le processus de cristallisation du PA66 [19].

Il est difficile de comparer directement la cinétique entre le PA66 pur et les composites de PA66 parce qu'ils ont une autre gamme de température de cristallisation valable pour le modèle Ozawa. La température de cristallisation des composites à matrice PA66 c'est décalée vers les hautes températures et cela est due à l'effet de l'incorporation de GF et CB.

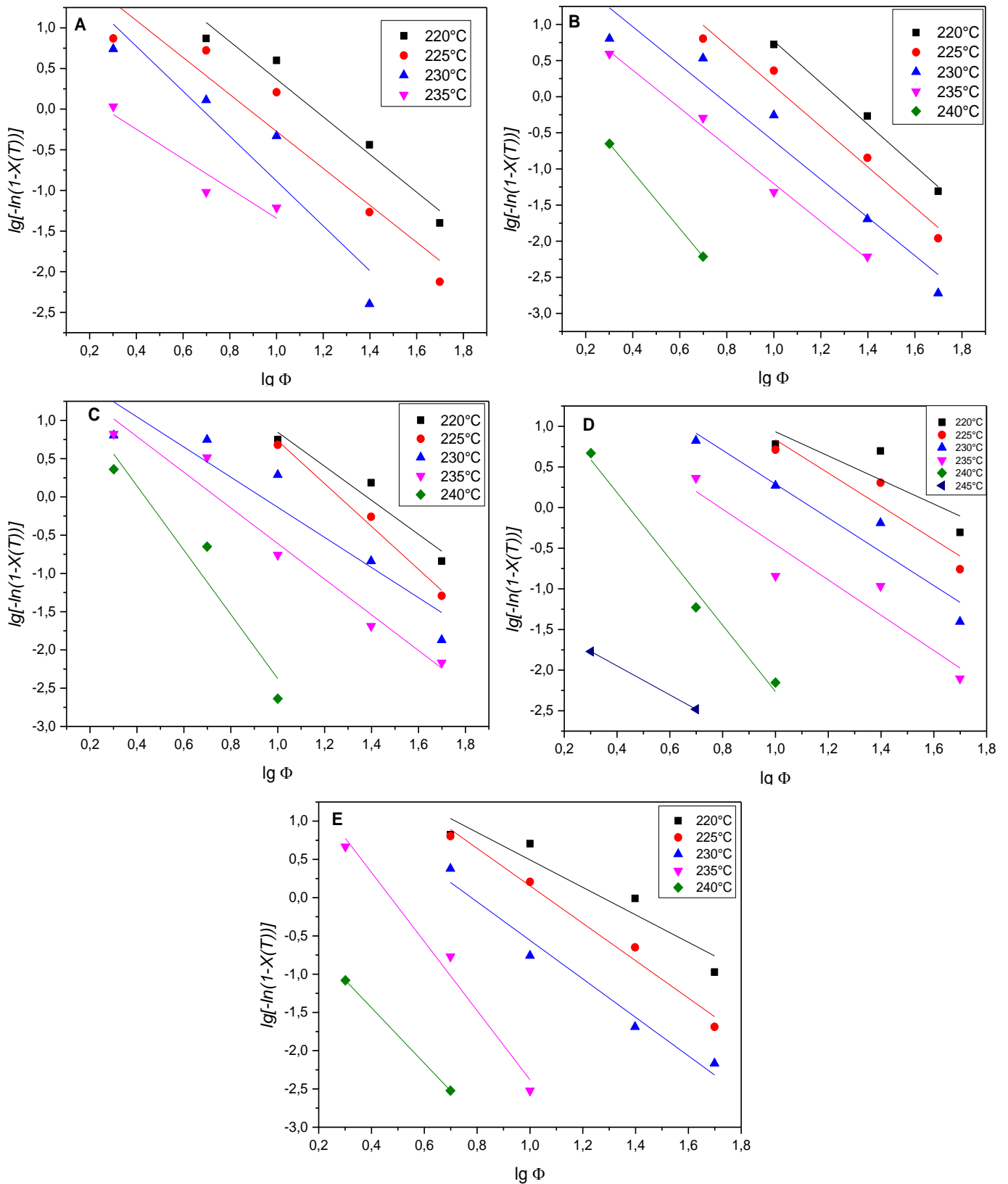


Figure 4.19 : $\lg[-\ln(1-X(T))]$ en fonction de $\lg \Phi$: **A**: PA66 pur, **B**: 7%GF/PA66, **C**: 15%GF/PA66, **D**: 30%GF/PA66, **E**: 50%GF/PA66.

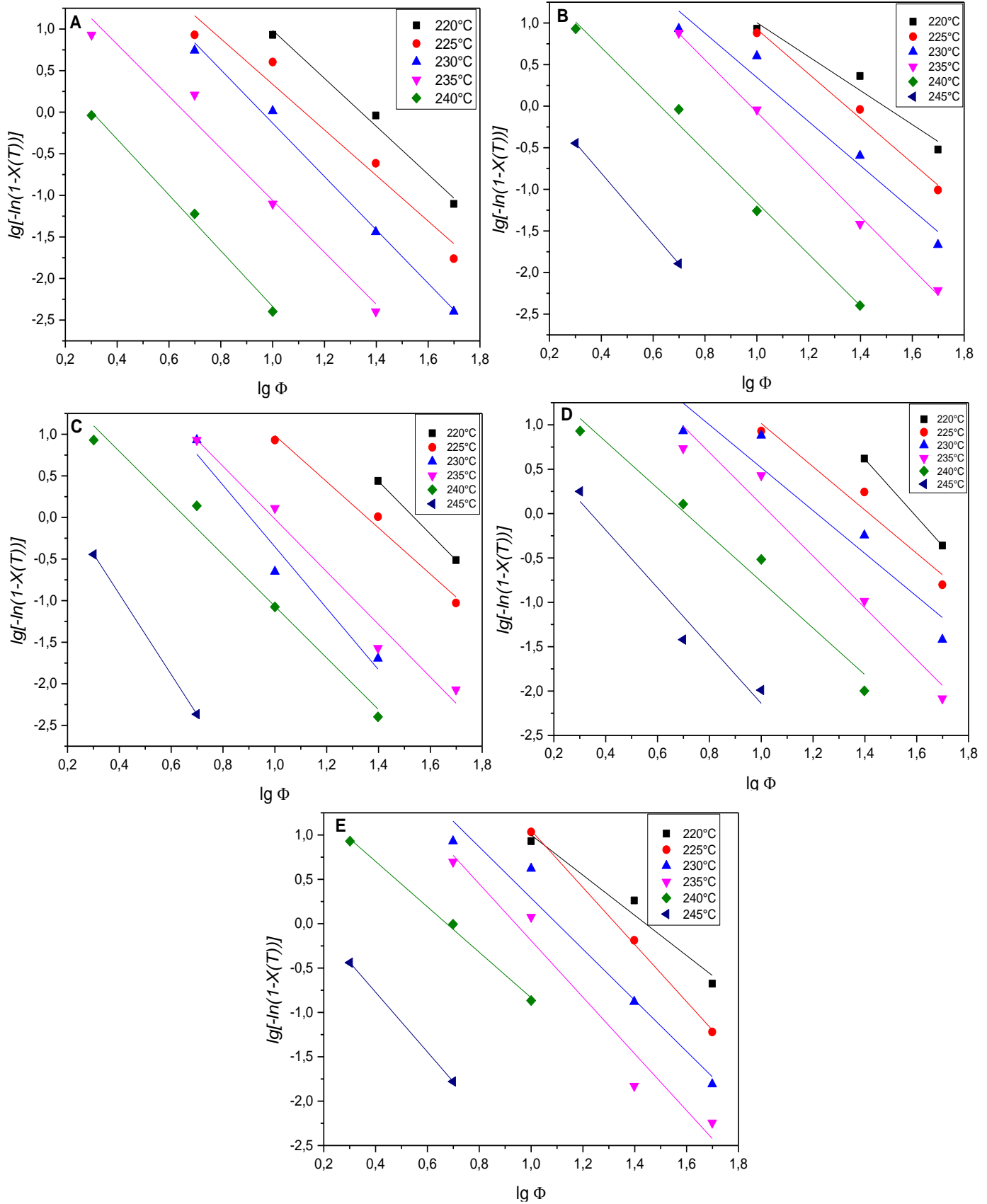


Figure 4.20: $\lg[-\ln(1-X(T))]$ en fonction de $\lg \Phi$: **A:** 0.4%CB/PA66, **B:** 7%GF/0.4%CB/PA66, **C:** 15%GF/0.4%CB/PA66, **D:** 30%GF/0.4%CB/PA66, **E:** 50%GF/0.4%CB/PA66.

Tableau 4.4 : $\lg K(T)$, m , et r^2 Obtenu à partir de Figure 4.16

PA66 sans noir de carbone															
T	PA66 pur			7%GF/PA66			15%GF/PA66			30%GF/PA66			50%GF/PA66		
(°C)	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2
220	2,6858	2,317	0,94	3,653	2,883	0,98	3,0702	2,2248	0,89	2,4155	1,4826	--	2,2892	1,7953	0,89
225	1,9998	2,274	0,89	2,949	2,802	0,96	3,5316	2,7987	0,97	2,8814	2,0465	0,8	2,6015	2,4463	0,97
230	1,8777	2,762	0,83	2,026	2,642	0,92	1,8345	1,9698	0,85	2,3692	2,0803	0,9	1,9584	2,5162	0,95
235	0,4832	1,825	0,82	1,415	2,617	0,98	1,7208	2,3303	0,94	1,7169	2,1716	0,84	2,1338	4,5131	0,96
240	-	-	-	0,53	3,925	--	1,824	4,1992	0,86	1,8145	4,0776	0,97	0,0089	3,6212	--
245	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,2341	1,7836	--	--	--	--

PA66 avec noir de carbone															
T	0.4% CB/ PA66			7%GF-0.4%CB/PA66			15%GF-0.4%CB/PA66			30%GF-0.4%CB/PA66			50%GF-0.4%CB/PA66		
(°C)	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2	$\lg K(T)$	m	r^2
220	3,8687	2,885	0,98	3,047	2,043	0,91	4,863	3,164	--	5,1736	3,2575	--	3,266	2,2654	0,94
225	3,077	2,742	0,94	3,607	2,682	0,98	3,7632	2,7777	0,97	3,4555	2,4396	0,92	4,2697	3,2177	0,99
230	3,0781	3,21	0,99	2,999	2,654	0,94	3,3439	3,6962	0,92	2,933	2,4157	0,86	3,1698	2,8807	0,94
235	2,0657	3,126	0,96	3,071	3,143	0,99	3,1476	3,167	0,96	3,0246	2,9198	0,94	3,0024	3,1923	0,94
240	1,0155	3,353	0,99	1,946	3,105	0,99	2,0357	3,1036	0,97	1,8631	2,6277	0,96	1,7257	2,5594	0,99
245	--	--	--	0,65	3,638	--	1,0092	4,8282	--	1,1167	3,2549	0,92	0,5745	3,3669	--

Nous pouvons ainsi évaluer la complexité du mécanisme de cristallisation, en ayant obtenu une situation intermédiaire entre la germination instantanée ($m = 3$) et la germination sporadique ($m = 4$), avec d'une part, une géométrie de croissance sphérique pour le 30%GF/PA66 et le 30%GF-0.4%CB/PA66 et d'autre part, entre germination instantanée ($m = 2$) et sporadique ($m = 3$) pour le PA66 pur et 0.4% CB/ PA66, avec une géométrie de croissance disque.

Tableau 4.5 : Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance [3].

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

c- Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo

Liu et al. [15] ont proposé une deuxième équation cinétique, en combinant les équations d'Avrami et d'Ozawa qui est donnée par :

$$\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad (4.7)$$

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (4.8)$$

Où $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$ et $\alpha = n/m$, n est l'exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny, m est l'exposant d'Ozawa et α est l'exposant de Mo. Les constantes cinétiques calculées par la méthode de Mo $\lg F(T)$ et a sont estimés respectivement à partir de l'interception et la pente de la courbe de $\lg t$ en fonction $\lg \Phi$ (figures 4.21, 4.22) et sont illustrées dans le Tableau 4.6 ci-dessous.

Quand la cristallinité relative augmente, la valeur de $F(T)$ pour les différents composites augmente également.

A cristallinité relative égale, $F(T)$ suit ordre suivant : $PA66 \text{ pur} > 7\%GF/PA66 > 15\%GF/PA66 > 50\%GF/PA66 > 30\%GF/PA66$ avec et sans CB , indiquant que l'échantillon à $30\%GF-0.4\%CB/PA66$ exige une vitesse de refroidissement plus lente que $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Cela confirme que la présence de GF et CB change la vitesse de cristallisation de la matrice $PA66$ [16, 17,19]. Cette conclusion est similaire avec Z_c et $t_{1/2}$.

Pour tous les échantillons la valeur de r^2 est très proche de 1 suggérant une corrélation linéaire entre $\lg \Phi$ et $\lg t$, indiquant que la théorie de Mo explique le mieux la cinétique de cristallisation anisotherme pour le $PA66$ pur ainsi que ses différents composites.

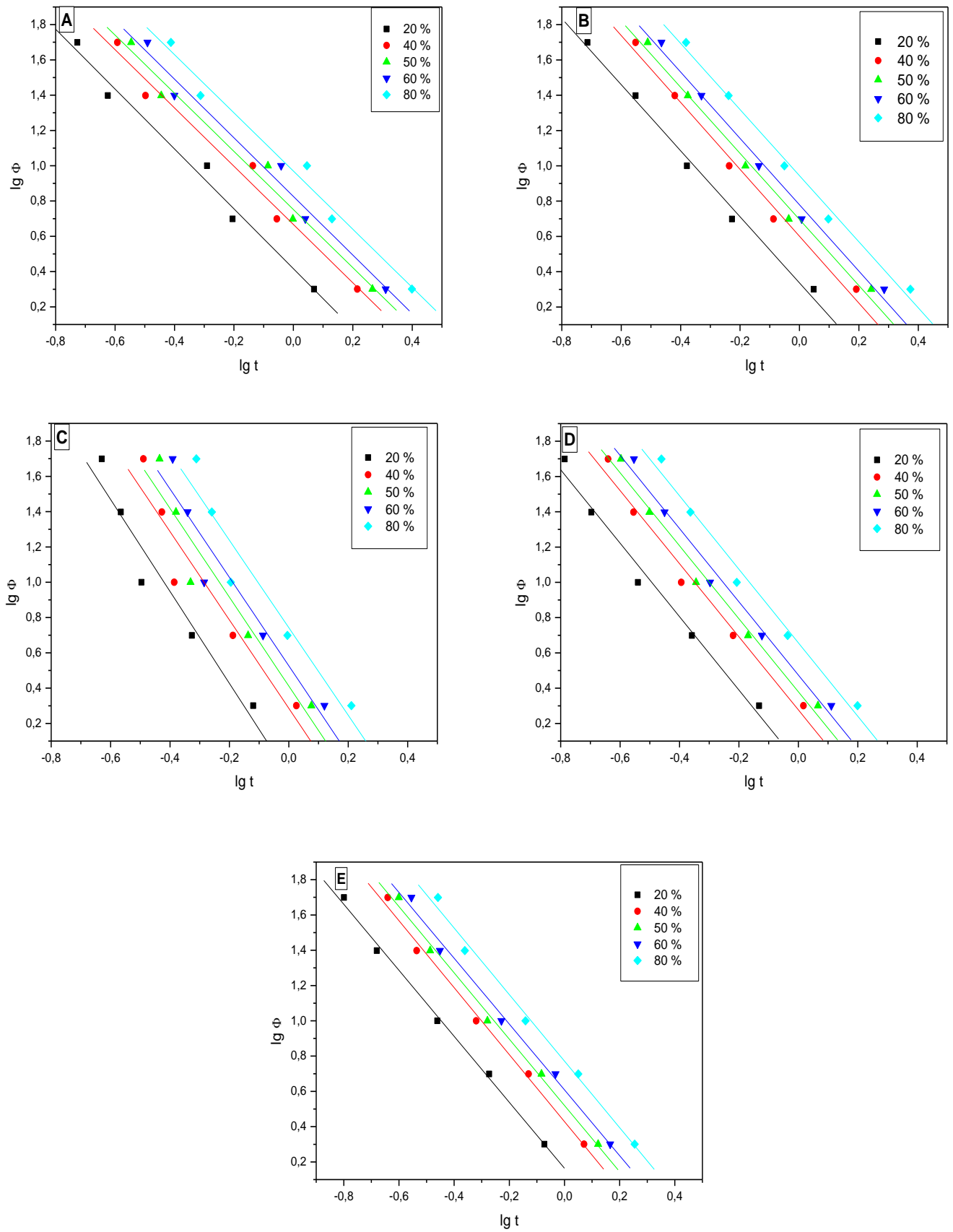


Figure 4.21 : $\lg \Phi$ en fonction du $\lg t$ à différentes cristallinité relative: **A** : PA66 pur, **B** : 7%GF/PA66, **C** : 15%GF/PA66, **D** : 30%GF/PA66, **E** : 50%GF/PA66.

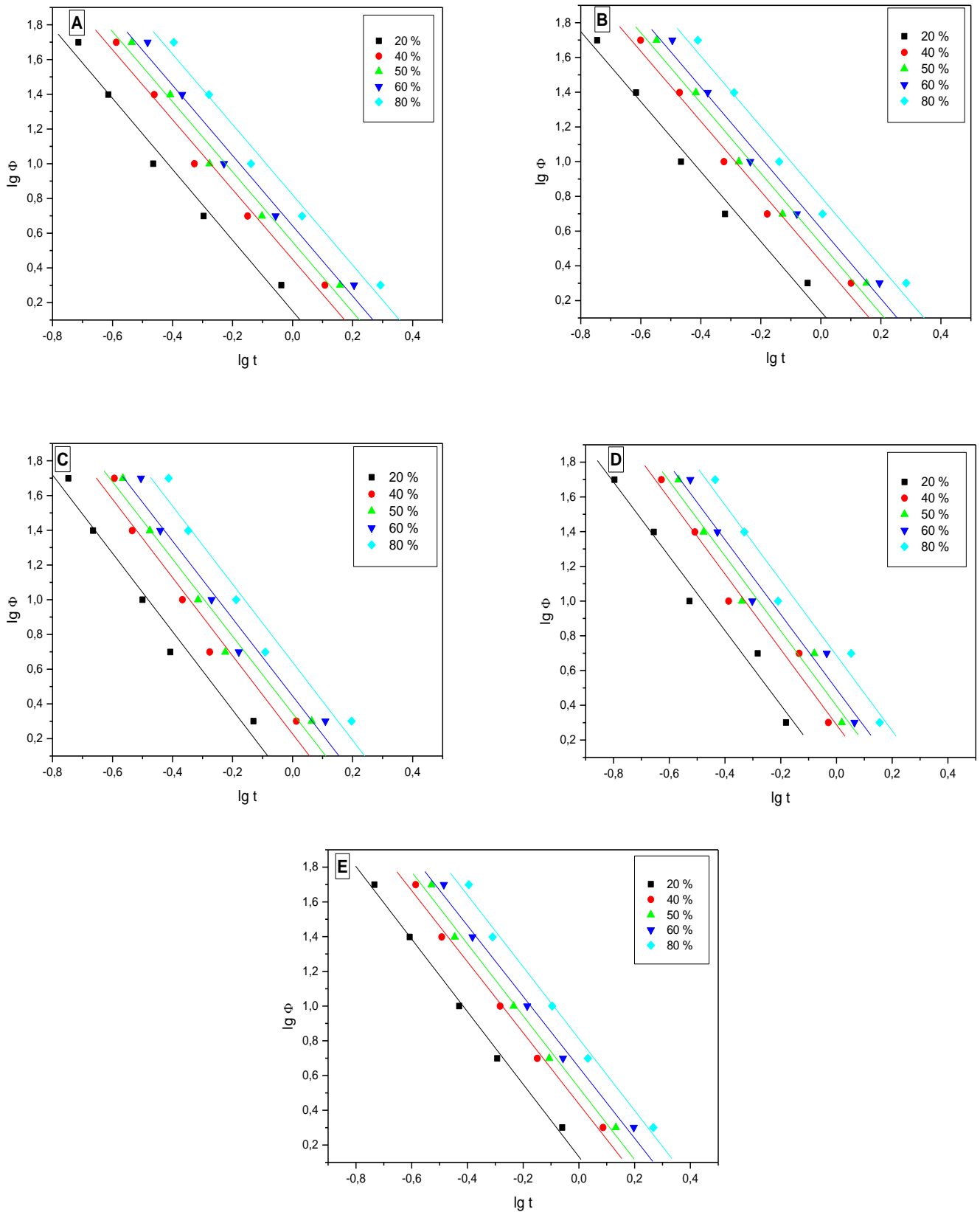


Figure 4.22 : $\lg \Phi$ en fonction du $\lg t$ à différentes cristallinité relative: **A**: 0.4%CB/PA66, **B**: 7%GF/0.4%CB/PA66, **C**: 15%GF/0.4%CB/PA66, **D**: 30%GF/0.4%CB/PA66, **D**: 50%GF/0.4%CB/PA66.

Tableau 4.6 : $F(T)$, α , et r^2 obtenu à partir de Figure 4.17

PA66 sans noir de carbone															
T	PA66 pur			7%GF/PA66			15%GF/PA66			30%GF/PA66			50%GF/PA66		
(°C)	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2
20%	2,60	1,69	0,99	2,17	1,87	0,99	0,80	2,60	0,97	0,94	2,08	0,99	1,45	1,87	0,99
40%	4,64	1,65	0,99	3,99	1,89	0,99	1,93	2,50	0,95	1,89	2,07	0,99	2,68	1,89	0,99
50%	5,64	1,64	0,99	4,96	1,87	0,99	2,58	2,51	0,95	2,39	2,06	0,99	3,31	1,87	0,99
60%	6,70	1,66	0,98	6,01	1,87	0,99	3,35	2,50	0,96	2,98	2,07	0,99	4,06	1,86	0,99
80%	9,33	1,64	0,98	8,79	1,87	0,99	5,51	2,47	0,96	4,54	2,08	0,99	5,91	1,88	0,99

PA66 avec noir de carbone															
T	0.4% CB/ PA66			7%GF- 0.4%CB/PA66			15%GF- 0.4%CB/PA66			30%GF- 0.4%CB/PA66			50%GF- 0.4%CB/PA66		
(°C)	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2	$F(T)$	α	r^2
20%	1,41	2,04	0,98	1,37	2,01	0,99	0,82	2,25	0,98	0,94	2,13	0,98	1,35	2,08	0,99
40%	2,81	2,01	0,99	2,66	2,01	0,99	1,68	2,25	0,98	1,94	2,16	0,98	2,73	2,04	0,99
50%	3,54	2,01	0,98	3,38	2,02	0,98	2,21	2,22	0,98	2,49	2,15	0,98	3,38	2,07	0,99
60%	4,38	2,02	0,98	4,13	2,03	0,98	2,78	2,23	0,97	3,11	2,15	0,98	4,43	2,04	0,99
80%	6,62	2,02	0,98	6,27	2,02	0,98	4,36	2,24	0,97	4,85	2,16	0,98	6,48	2,06	0,99

a- L'énergie d'activation

L'énergie d'activation pour la cristallisation anisotherme peut être dérivée à partir de la combinaison de pic de température de cristallisation et la vitesse de refroidissement. Kissinger [18] a proposé une équation pour calculer l'énergie d'activation (ΔE) pour la cristallisation anisotherme comme suit:

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\Delta E/R \quad (4.9)$$

Où Φ est la vitesse de refroidissement, R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T_p est la température de pic de cristallisation et ΔE est l'énergie d'activation à différentes vitesses de refroidissement.

L'intégrale de l'équation (4.9) donne :

$$\ln(\Phi/T_p^2) = (1/T_p)(-\Delta E/R) \quad (10)$$

L'énergie d'activation est estimée à partir de la pente de la courbe $\ln(\Phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ (figure 4.18). Les valeurs de l'énergie d'activation de la cristallisation anisotherme de *PA66 pur*, ainsi que les différents composites avec et sans *CB* sont illustrées dans le tableau 4.7.

La valeur inférieure de l'énergie d'activation est obtenue pour le composite 30% GF-0,4% CB / PA66. Cela confirme que la présence de GF et CB modifie la vitesse de cristallisation du PA66. Des résultats similaires ont été obtenus par la théorie d'Avrami modifiée et la méthode de Mo. L'augmentation du taux de charge jusqu'à 30% de la GF (avec 0.4% en masse de CB) entraîne une augmentation de la cristallinité [19].

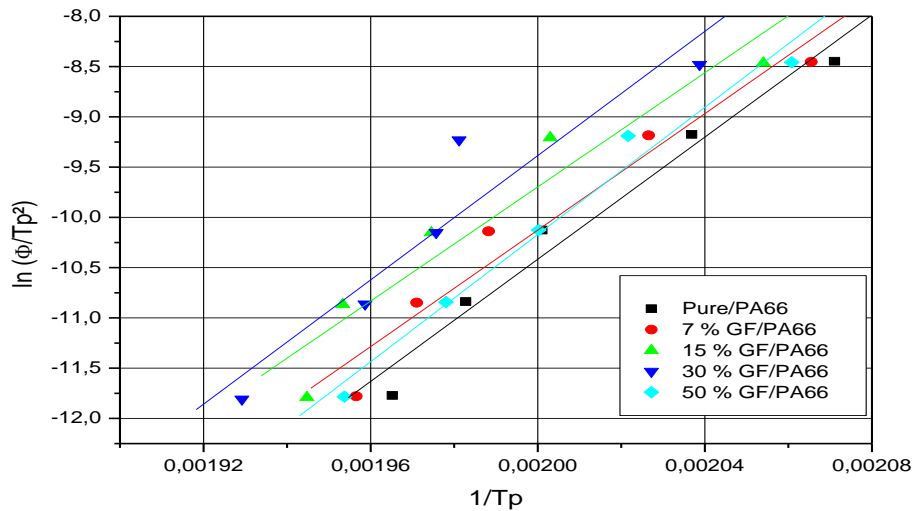


Figure 4.23 : $\ln(\Phi/Tp^2)$ en fonction du $1/Tp$ à différents composites sans CB.

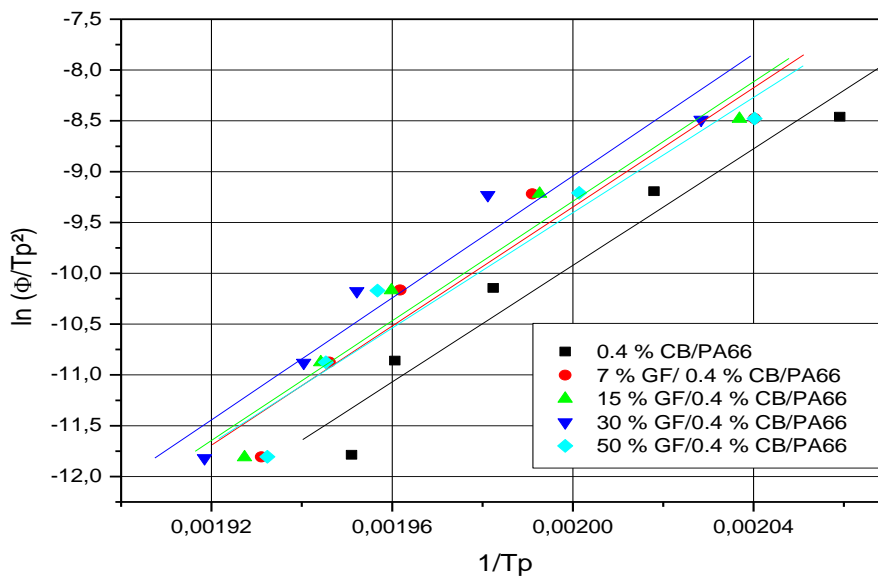


Figure 4.24 : $\ln(\Phi/Tp^2)$ en fonction du $1/Tp$ à différents composites avec CB.

Tableau 4.7 : Les valeurs de l'activation d'énergie de la cristallisation anisotherme

PA66 sans CB		PA66 avec CB	
Ech	- ΔE kJ mol ⁻¹	Ech	- ΔE kJ mol ⁻¹
PA66 pur	261,13	0.4% CB/ PA66	255,93
7%GF/PA66	253,99	7%GF-0.4%CB/PA66	253,60
15%GF/PA66	253,27	15%GF-0.4%CB/PA66	252,72
30%GF/PA66	252,69	30%GF-0.4%CB/PA66	251,86
50%GF/PA66	258,17	50%GF-0.4%CB/PA66	256,57

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation de la cinétique de cristallisation en régime anisotherme s'est basée, en particulier sur les modèles d'Avrami modifié, Ozawa, Mo, où nous avons procédé à la détermination des certains nombres de paramètres cinétiques les plus importants, tels que les exposants d'Avrami.

Les principaux résultats tirés de cette modélisation peuvent se résumer comme suit :

1- Le temps de cristallisation ($t_{1/2}$) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

2- Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisations T_c et du début de cristallisation (T_{onset}) diminuent.

3- La constante $F(T)$ du modèle de Mo diminue avec l'ajout de GF et CB cela confirme que la présence de cette dernière change la vitesse de cristallisation de la matrice PA66.

4- Pour un même taux de cristallinité relative, $F(T)$ diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur maximale pour le PA66 30%GF /0,4 %CB indiquant ainsi que cet échantillon a besoin d'une vitesse plus élevée.

Cette étude a montré que la théorie d'Avrami modifiée par Jeziorny et modèle de Mo décrit le mieux et avec succès le processus de cristallisation anisotherme.

Références Bibliographiques

- [1] Yuan, Q., S. Awate, and R. D. K. Misra. "Nonisothermal crystallization behavior of melt-intercalated polyethylene-clay nanocomposites." *Journal of applied polymer science* 102.4 (2006): 3809-3818.
- [2] Zinet, M. Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques (Doctoral dissertation, INSA de Lyon) (2010).
- [3] Hafsaoui, Said Lotfi. Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage. 2013. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM.
- [4] Chew, S., Griffiths, J. R., et Stachurski, Z. H. The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions. *Polymer*, 1989, vol. 30, no 5, p. 874-881.
- [5] Safidine, Z. Etude des propriétés des mélanges composites à base de PP/Pp-g-MAH/PA66 renforcés par les fibres de verre : Influence de la modification inter raciale, 2008, thèse de doctorat, Université de Sétif.
- [6] Liu, Xiaohui, and Qiuju Wu. "Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites." *European Polymer Journal* 38 (2002): 1383-1389.
- [7] Muller, Jean-Damien. Etude des changements de phase de polymère dans le procédé de rotomoulage: coalescence et cristallisation couplées à la thermique du procédé. 2008. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.
- [8] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei." *The Journal of Chemical Physics* 8.2 (1940): 212-224.
- [9] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. I General theory." *The Journal of Chemical Physics* 7.12 (1939): 1103-1112.
- [10] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure." *J. Chem. Phys* 9.2 (1941): 177-184.
- [11] Chabert, Bernard, Jacques Chauchard, and Jacques Cinquin. "Etude rar DSC de la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en presence de fibres de verre." *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. Vol. 9. No. 1. Hüthig & Wepf Verlag, 1987.
- [12] Basavaraj, E., B. Ramaraj, and Joong-Hee Lee. "Microstructure, thermal, physico-mechanical and tribological characteristics of molybdenum disulphide-filled polyamide 66/carbon black composites." *Polymer Engineering & Science* 53 (2013): 1676-1686.

- [13] Ozawa, T. "Kinetics of non-isothermal crystallization." *Polymer* 12.3 (1971), 150-158.
- [14] Piorkowska, Ewa, Galeski, Andrzej, et Haudin, Jean-Marc. Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions. *Progress in polymer science*, 2006, vol. 31, no 6, p. 549-575.
- [15] Liu, Tianxi, Zhishen Mo, and Hongfang Zhang. "Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly (aryl ether ketone): PEDEK_mK." *Journal of applied polymer science* 67.5 (1998): 815-821.
- [16] G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, J.D. Ekhe, Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly (butylene terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers. *Thermochim. Acta* 581 (2014) 41-53.
- [17] J. Shi, X. Yang, X. Wang, L. Lu, Non-isothermal crystallization kinetics of nylon6/attapulgate nanocomposites. *Polym. Test.* 29 (2010) 596-602.
- [18] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. res. natl. bur. stand* 57.4 (1956) 217-221.
- [19] Layachi, A., Frihi, D., Satha, H., Seguela, R., & Gherib, S. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 66/glass fibers/carbon black composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (2016), 1319-1329.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons abordé l'étude des mécanismes de cristallisation et de fusion dans les polymères semi-cristallins. L'intérêt c'est porté sur les composites à matrice polyamide 66 (PA66) et renfort fibre de verre (GF), le CB a été utilisé aussi dans la synthèse de quelques composites pour des fins comparatives et pour effet de couleur. Cette étude a été entreprise par diverses techniques expérimentales permettant de mesure calorifique (DSC) et structurales (MEB et WAXS).

A travers cette étude, Nous avons mis en évidence l'influence du taux de charge en tant que paramètre intrinsèque (T_{FV} , CB), de même, nous avons vérifié l'influence du paramètre extrinsèque sur les propriétés thermiques et mécanique à savoir : la vitesse de refroidissement (V_R) et la vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}$) des différents composites à matrice PA66.

L'analyse par Diffraction rayon X aux grands angles (WAXS) a été employée essentiellement pour retrouver les différents pics de cristallisation relatifs aux plans réticulaires des différentes phases cristallines du PA66 pur et de ses composites. Les mesures de WAXD ont été réalisées sur des échantillons de PA66/GF et PA66/GF/CB afin de mettre en évidence l'effet du renforcement par les GF et le CB sur la taille des cristallites.

Ainsi, cette caractérisation microstructurale a permis de retrouver, d'une part, les différents pics de diffraction correspondants respectivement aux plans L(100) et au doublet L (010,110) relatifs à de la phase cristalline α du PA66 et d'autre part, a pu confirmer que l'incorporation d'une charge de renfort a pour effet de modifier la taille des cristallites.

La prise d'image par MEB sur des échantillons cryofractures de PA66 avec GF et CB a montrée l'importance de l'utilisation d'un agent de couplage dans les composites pour une meilleure adhésion interfaciale et pour minimiser les zones fragiles et qui pourra donner naissance à de propriétés mécaniques meilleures.

L'analyse de variance (ANOVA) a été faite spécialement pour modéliser le phénomène de cristallisation lors des essais de DSC anisothermes sur des échantillons de PA66 pur et renforcés par GF et CB tout en utilisant une gamme de vitesse de refroidissement allant de 2°C/min à 50 °C/min.

Les principaux résultats tirés sur la base d'un plan expérimental de 50 essais de DSC anisotherme réalisés peuvent se résumer comme suit :

- Une augmentation du taux de cristallinité atteignant une valeur maximale pour un taux de charge de 30% de GF avec 0.4 % de CB.
- Une amélioration au niveau des propriétés thermiques.
- La vitesse de refroidissement affecte considérablement le taux de cristallinité.
- La détermination des coefficients de corrélation et des constantes des modèles mathématiques déduits nous a permis de définir le degré d'influence de chaque élément d'essai sur la cristallisation.
- Les coefficients de détermination R^2 des deux modèles mathématiques sont élevés, ce qui prouve la bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Concernant les propriétés mécaniques du PA66, nous avons concentré les recherches sur les propriétés en traction. Les principaux résultats tirés sur la base d'un plan expérimental de 18 essais de traction uni-axiale réalisés peuvent se résumer comme suit :

L'effet des fibres de verre se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et par une baisse de la ductilité du PA66 pur. En effet, une augmentation de taux de GF entraîne une augmentation de la contrainte maximale σ_{max} (MPa) et du module de Young E (MPa). L'effet de CB et GF provoque une augmentation du module de Young (E (MPa)) et une diminution de la contrainte max σ_{max} (MPa).

La vitesse de déplacement dans la gamme étudiée, ne semble pas avoir d'influence sur le comportement mécanique du PA66 chargé et ce quel que soit le taux de charge. Par contre, une augmentation de la vitesse de déplacement provoque une augmentation de contrainte max.

Le travail de modélisation thermique réalisé nous a permis d'acquérir une bonne compréhension des mécanismes complexes qui régissent les différentes étapes de la transformation des matériaux étudiés. La modélisation de la cinétique de cristallisation en régime anisotherme s'est basée, en particulier sur les modèles d'Avrami modifié, Ozawa, Mo, où nous avons procédé à la détermination des paramètres importants en particulier, les exposants d'Avrami.

Les principaux résultats tirés de cette modélisation peuvent se résumer comme suit :

1- Le temps de cristallisation ($t_{1/2}$) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

2- Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisations T_c et du début de cristallisation (T_{onset}) diminuent.

3- La constante $F(T)$ du modèle de Mo diminue avec l'ajout de GF et CB cela confirme que la présence de cette dernière change la vitesse de cristallisation de la matrice PA66.

4- Pour un même taux de cristallinité relative, $F(T)$ diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur maximale pour le PA66 30%GF /0,4 %CB indiquant ainsi que cet échantillon a besoin d'une vitesse de refroidissement plus élevée.

Cette étude a montré que la théorie d'Avrami modifiée par Jeziorny et modèle de Mo décrites avec succès le processus de cristallisation anisotherme.

Les travaux de cette thèse ont été présentés via plusieurs articles et communications internationales et nationales qui sont comme suit :

Publications:

- **Article intitulé:** Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide66/glass fibers/carbon black composites, "*Springer*" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (JTAC)* Vol 124, Issue 3, pp 1319-1329.

Auteurs : D. Frihi, **Layachi Abdelheq**, H. Satha, R. Seguela & S. Gherib.

Article intitulé: Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: influence of glass-fiber content and cooling rate, *Composites Science and Technology*. Vol 130 (2016), pp 70-77

- **Auteurs :** Frihi D, **Layachi Abdelheq** Gherib S, Stoclet G, Masenelli-Varlot K, Satha H, Seguela R.
- **Article intitulé:** Crystallization behavior of glass fibers/carbon black/PA66 composites, submitted to "Springer" *Fiber and Polymer* on 20/01/2016.

Auteurs : **Layachi Abdelheq**, Djamel Frihi, Samia Gherib, Hamid Satha & Roland Seguela

Communications Internationales :

- **Article intitulé:** Modélisation du comportement mécanique d'un polyamide 66 renforcé par des fibres de verre courtes. Congrès Algérien de Mécanique 25—29 Octobre 2015 El oued, Algérie.

Auteurs : **Layachi Abdelheq**, D. Frihi, H. Satha, & S. Gherib.

Communications Nationales :

- **Article intitulé:** Etude de la cristallisation du polyamide 66 renforcé par des fibres de verre. 9èmes Journées de Mécanique de l'EMP Bordj El-Bahri le 08-09 Avril 2014

Auteurs : **Layachi Abdelheq**, H. Satha, D. Frihi, R. Seguela

- **Article intitulé:** Etude de modélisation de la cinétique de la transition vitreuse de PP/Talc lors de refroidissements anisothermes. Journées d'études des matériaux polymères (JEMP'2013) 02 – 03 Octobre 2013 Bejaïa Algérie

Auteurs : Makhoulouf Azzeddine, **Layachi Abdelheq**, Hamid Satha, Djamel Frihi.

- **Article intitulé:** Crystallization behavior of glass fibres / carbon black –filled PA66.
Journée Nationale Simulation et Nanomatériaux 10 Décembre 2015 Guelma Algérie.

Auteurs : *Layachi Abdelheq, D. Frihi, H. Satha, A. Makhlouf & S. Gherib*

- **Article intitulé:** Modélisation de la transition vitreuse lors du refroidissement d'un composite polypropylène/talc. Workshop2MI_2013 28-30 Avril 2013 Oran Algérie.

Auteurs : *A. Makhlouf, Layachi Abdelheq, H. Satha, D. Frihi.*