

**Université du 8 mai 1945 – Guelma Faculté des
Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique**



**Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention d'un
diplôme de Master**

Option : **Construction Mécanique**

Présenté par : **AIDA OUI Islam**

***Effets de vieillissement naturel et artificiel
sur les propriétés mécanique de polyamide
PA66***

Sous la direction de :
Dr. Belbah A

Année universitaire **2018/2019**

Sommaire

Introduction Générale	
Chapitre I : Généralité sur les matériaux polymères.....	
I.1 Introduction.....	
I.2 Définition	
I .2.1 Polymères.....	
I .2.2 Monomères	
I.2.3 : Polymérisation	
I.3 Classification.....	
I.3.1 Classification selon l'origine.....	
I.3.2 Classification selon l'architecture.....	
I.3.3 Classification selon les propriétés.....	
I.4 Structure des polymères	
I.4.1 Polymères Amorphes.....	
I.4.2 Les polymères semi-cristallins.....	
I.5 Propriétés des polymères	
I.5.1 Propriétés physiques	
I.5.2 Propriétés thermiques	
I.5.3 Propriétés mécaniques.....	
I.6 Procédés de mise en forme des polymères.....	
I.6.1 Extrusion.....	
I.6.2 Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage)	
I.6.3 Injection.....	
I.6.4 Soufflage de corps creux.....	
I.7. Les polyamides.....	
I.7.1. Définition.....	
I.7.2. Les principales caractéristiques des polyamides.....	
I.7.3. Les principales applications des polyamides.....	
I.8 Le vieillissement des matériaux polymères	

I.8.1. Définition.....	
I.8.2. Vieillessement accéléré	
I.8.3. Vieillessement physique.....	
I.8.4. Le vieillessement chimique.....	
I.8.5. Vieillessement hydrique.....	
I.8.6. Vieillessement thermique des polymères	
Chapitre II : Technique expérimental.....	
II.1 . Introduction.....	
II.2 Matériau Etudié : Polyamide 6-6.....	
II. 3 Norme des éprouvettes de polyamide étudiée.....	
II.4 Essais de vieillessement :.....	
II.5 Techniques de vieillessement.....	
II.6 Caractérisations mécaniques.....	
II.7. Essai de résilience.....	
II.8 Caractérisations physiques.....	
II.8.1. La spectroscopie infrarouge FTIR.....	
II.8.2. Calorimétrie à balayage différentielle (DSC).....	
II.8.3. Microscope Optique.....	
Chapitre III : Partie expérimentale.....	
III.1. Introduction.....	
III.2. Vieillessement naturel (VN).....	
III.3 Vieillessement accéléré	
III.3.1. Irradiation ultraviolet- UV.....	
III.3.2 Vieillessement dans l'eau de mère	
III.3.3 Cycle de Gel et Dégel	
III.4 Technique de caractérisation	
III.4.1 Microscope Optique.....	
III.4.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	
III.4.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	
Conclusion Générale.....	
Références	

Introduction générale :

Au cours des cinquante dernières années, les progrès scientifiques et techniques dans les domaines de la mise en forme et de la modification des polymères ont permis d'améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques, optiques, chimiques, isolantes, conductrices, barrières, etc.... et de combiner ces performances à la légèreté, au faible coût et à la facilité de mise en forme des polymères. [20]

L'utilisation des polyamides est assez répandue dans le domaine de frottement, pièces de chocs et engrenages. Pour ce type d'application, la connaissance précise du comportement mécanique du matériau utilisé et de sa tenue à long terme est de première importance.

En effet, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût de production et ses caractéristiques mécaniques variées, sont autant d'atouts qui ont conduit les opérationnels à privilégier ce type de matériau.

Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violets (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du polymère et, à terme, sa fragilisation. Ces dégradations accélèrent le processus de vieillissement et réduisent la performance du réseau.

L'objectif de ce mémoire de master est d'étudier l'effet du vieillissement du polyamide PA66 sur les propriétés notamment sur leur comportement aux chocs.

Les éprouvettes en PA66 ont été soumises aux différents types de vieillissements accéléré en laboratoire sous lampe UV, au vieillissement naturel statique (soleil et intempéries), cycle de gel et dégel et en eau de mer.

Il faut comprendre les mécanismes responsables de la dégradation et l'effet de cette dégradation sur les différentes propriétés.

Pour cela des essais de résilience ont été effectués.

Une caractérisation physico-chimique par FTIR et DSC, dont on a besoin pour déceler les différents mécanismes de vieillissement, a été effectuée afin de suivre l'évolution des propriétés du PA66 et expliquer les mécanismes intervenant au niveau structural.

I.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les polymères qui est divisée en trois parties.

La première est consacrée aux polymères, à leur mode de synthèse, leur utilisation, et à différentes propriétés (physiques, mécaniques, optiques et de comportement à l'eau).

La seconde partie est dédiée aux Polyamide, les constituants qui les composent et l'interface.

La troisième partie porte sur les procédés de vieillissement de polymère.

Il ne s'agit pas de présenter ici une étude bibliographique achevée sur les polymères.

I.2. Définition :

I .2.1 Polymères :

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs» et mēros qui signifie « unité, partie») ; Tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelé monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes).

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées Macromolécules. [1]

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène,...) ou d'origine synthétique (le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène,...).

I .2.2 Monomères :

Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.

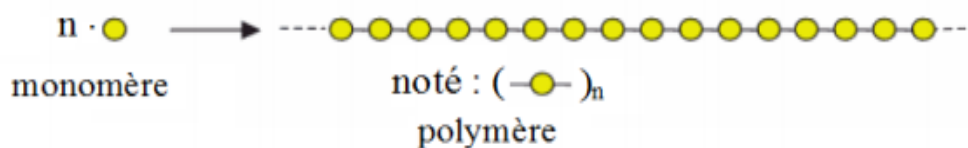


Figure I.1: modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

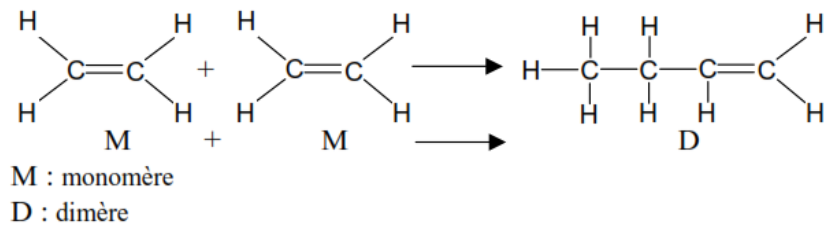


Figure I.2: Polymérisation du polyéthylène

La lettre n est appelée « degré de polymérisation ». Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

I.2.3 Polymérisation :

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. C'est une réaction qui assemble les monomères en macromolécules

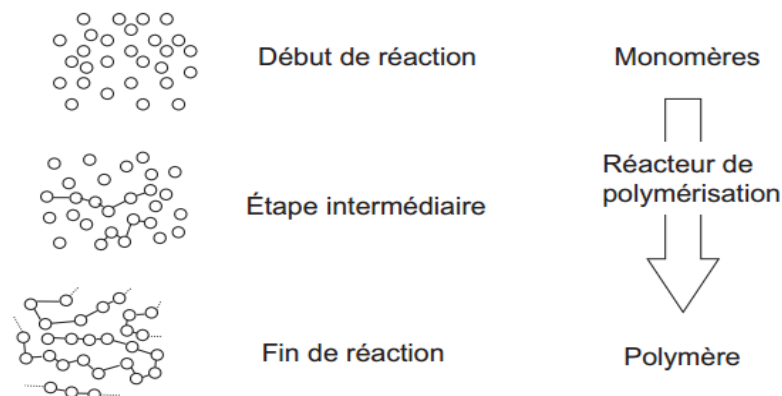


Figure I.3 : Représentation schématique de l'opération de polymérisation.

I.3 Classification :

I.3.1 Classification selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères Synthétiques :

a- Polymères naturels (Biopolymères):

Les polymères naturels d'origine végétale sont fabriqués par les organismes vivants :

La photosynthèse chlorophyllienne des plantes prélève de l'eau et du gaz carbonique de l'air pour fabriquer les polymères, en particulier l'amidon et la cellulose (bois, tiges); leur culture fait donc diminuer la teneur en CO_2 dans l'atmosphère ;certaines cellules des animaux et plantes produisent des protéines, les kératines et collagène, dont le cuir, la laine et la soie.

Ces produits sont prélevés et travaillés pour donner les produits finis, essentiellement des textiles (coton, lin, chanvre, laine, soie, etc.) [2]

b- Polymères artificiels :

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique des polymères naturels (**dérivés des polymères naturels**).

c- Polymères de synthèse

Les polymères synthétiques sont issus de la chimie du pétrole. Les molécules du naphtha sont cassées par de la vapeur d'eau dans un vapocraqueur, ce qui donne des monomères, puis on effectue des réactions chimiques afin d'assembler les molécules entre elles, c'est la polymérisation. [2]

I.3.2 Classification selon l'architecture:

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

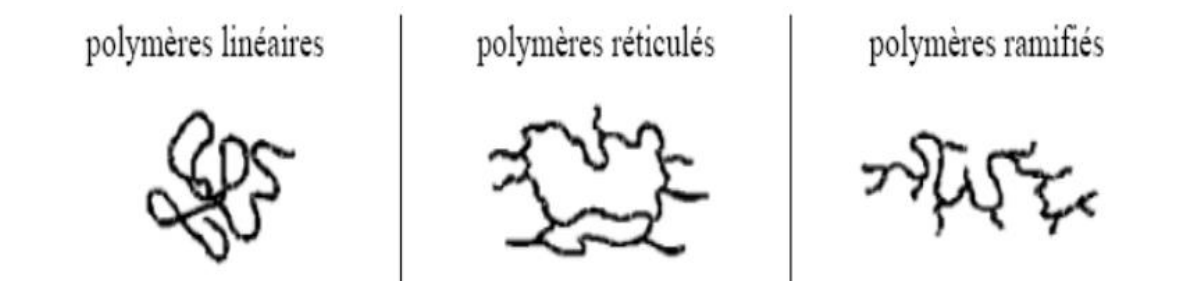


Figure I .4 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia. [7]

a. Les polymères d'architecture linéaire:

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

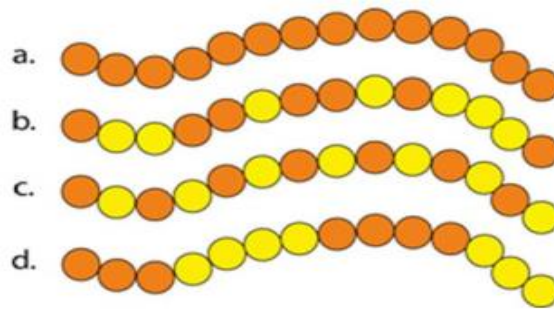


Figure I.5 : Polymères linéaires ; a : homopolymères ; b ,c,d : copolymères

b. Les architectures ramifiées :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires .

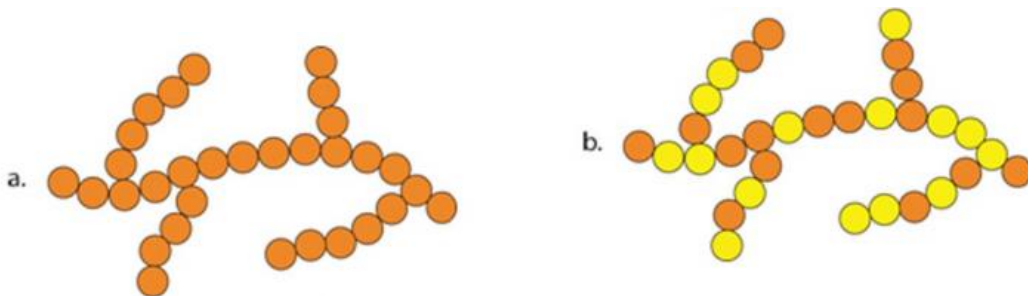


Figure I.6 : Polymères ramifié

c. Les architectures réticulées:

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

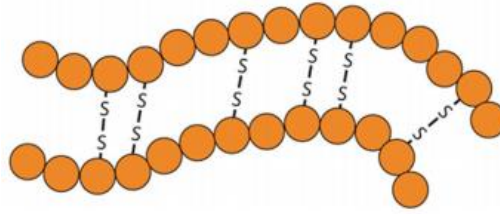


Figure I.7 : Polymère réticulé

I.3.3 Classification selon les propriétés:

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles : [2]

a- les thermoplastiques : Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition.

Se ramollit lorsqu'on le chauffe au dessus d'une certaine température, mais redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP...

b- les thermodurcissables Commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe...

c- Les élastomères : Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés *plastomères*) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante.

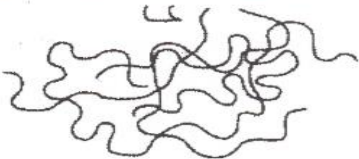
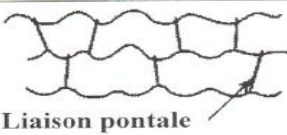
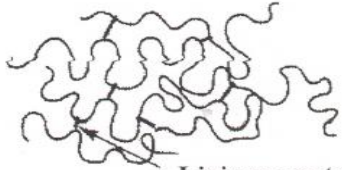
Polymère	Structure générale	Figures
Thermoplastique	Chaînes linéaires flexibles	
Thermodurcissable	Structure tridimensionnelle rigide	 Liaison pontale
Elastomère	Chaînes linéaires avec des liaisons pontales	 Liaison pontale

Figure I.8 : Comparaison des trois catégories des polymères

I.4 Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

POURCENTAGE HAUTEMENT CRISTALLIN	POURCENTAGE HAUTEMENT AMORPHE
Grande résistance à la chaleur	Faible résistance à la chaleur
Point de fusion précis	Point de fusion graduel
Plus opaque	Plus opaque
Plus de contraction au refroidissement	Moins de contraction au refroidissement
Endurance réduite à basse température	Endurance accrue à basse température
Stabilité dimensionnelle supérieure	Stabilité dimensionnelle inférieure
Moins de déformation	Plus de déformation

Figure I.10 : Comparaison entre structure amorphe et semi-cristallin [3]

I.4.1 Polymères Amorphes:

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constitue ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie

équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles [4]

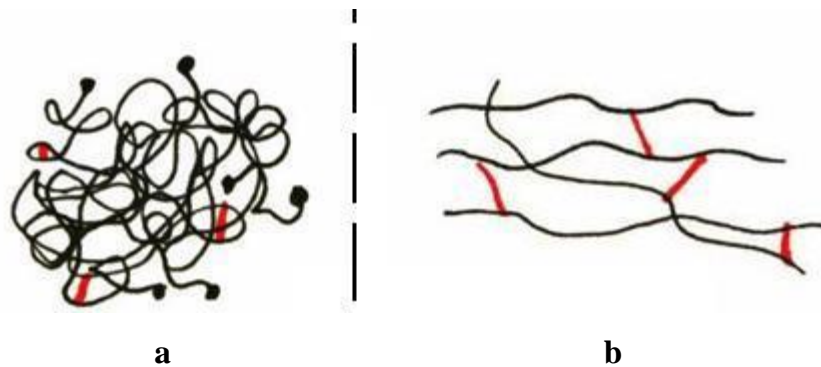


Figure I.11 : Structure Amorphe (a) et cristalline (b) d'un polymère

I.4.2 Les polymères semi-cristallins :

Les polymères semi-cristallins sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère.

Cette structure est dite semi-cristalline car l'organisation ne s'étend pas à tout le solide. Il existe des zones amorphes où les chaînes sont disposées au hasard sans liaisons pontales entre elles.

Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes.

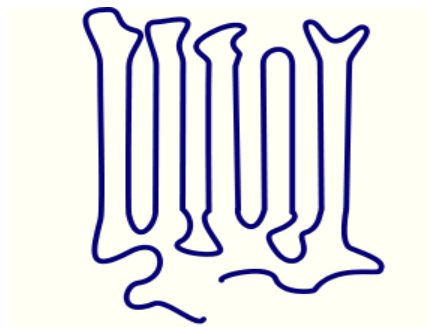


Figure I.12 : Schéma d'un polymère semi-cristallin

I.5 Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

I.5.1 Propriétés physiques :

La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

I.5.2 Propriétés thermiques :

La température de transition vitreuse et la température de fusion sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

I.5.3 Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des polymères est différent de celui des métaux. Il dépend de la structure, du mode de fabrication, de la forme de la pièce, de la température et de la composition.

Les thermodurcissables :

- Le pourcentage d'allongement est le plus faible.
- Ils se déforment peu avant rupture.
- Ils sont plus fragiles et plus sensibles aux chocs
- Leur rigidité est importante et est conservé jusqu'à la dégradation.
- Leur résistance en compression est souvent plus élevée que la résistance en traction. [4]

Les thermoplastiques :

- Sous charge, les thermoplastiques se déforment instantanément dans un premier temps, puis continuent à se déformer progressivement au cours du temps (des formations retardées ou fluage).
- Plus la température est élevée, plus le phénomène est accentué.
- La destruction des liaisons, le glissement entre les macromolécules, le frottement interne sont les principales causes du fluage.

Les élastomères :

- La courbe a une forme non linéaire aux basses des formations. Elle se redresse fortement aux grandes des formations.
- Elasticité remarquable due à la structure moléculaire, ils peuvent subir de grandes des formations et revenir ensuite à leur configuration initiale.
- Leur pourcentage d'allongement est alors plus important que celui des deux autres types de polymère, c'est-à-dire qu'ils possèdent le module d'élasticité le moins élevé.

Matériaux	E (Gpa) Module de Young	Re(MPa)	A(%) Allongement
Mousses polymères	0 .001-2	0.25	10-100
Polyamide 6-6PA	2-4	50-80	15-80
Polycarbonate de biphénol PC	2.6	50	15-70
Polyéthylène basse densité PEBD	0.15-0.24	6-20	100-1000
Polythylène haute densité PEHD	0.55-1	20-30	170-1400
Poly-méthacrylate de méthyle PMMA	3.4	60-110	2-10
Polypropylène PP	0.9-1.7	20-35	60-100
Polystyrène PS	3-3.4	35-70	1-4
Polytétrafluoretylène PTFE	0.3-0.8	10-15	200-400
Polychlorure de vinyde PVC	2 .4-3	40-50	12-80

Figure I.13 : Tableau qui présente les propriétés mécanique des polymères [3]

I.6 Procédés de mise en forme des polymères :

Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchouteuse (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques)

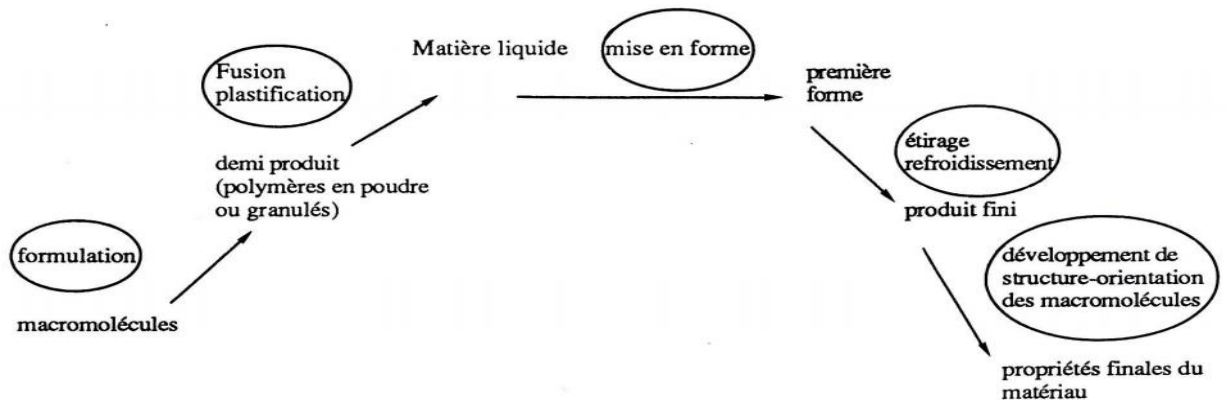


Figure I.14 : Schéma générale de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques

I.6.1 Extrusion

L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse. Une extrudeuse est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc

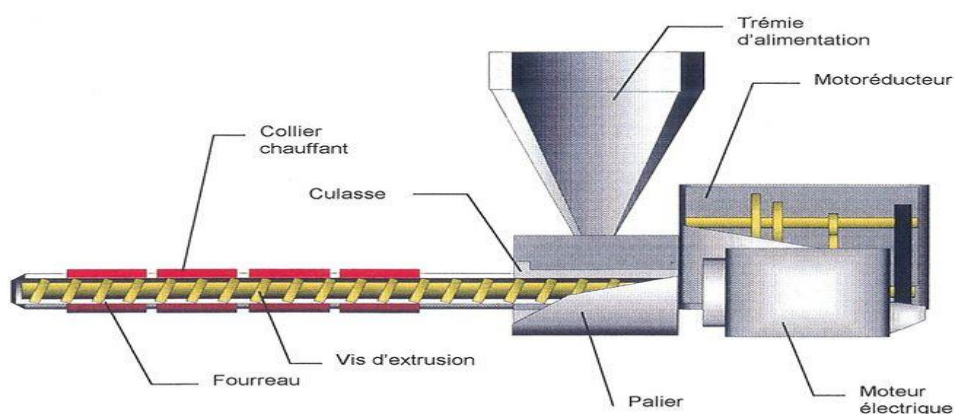


Figure I.15: schéma Extrudeuse mono-vis

I.6.2 Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage) :

Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs. Une certaine

quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement. A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus.

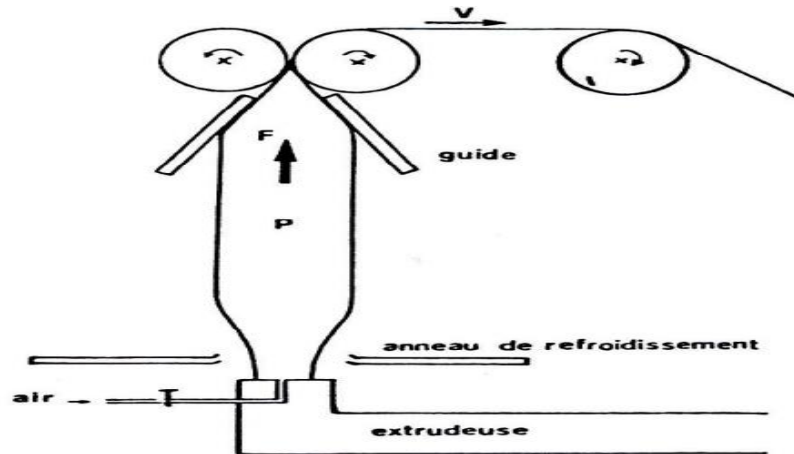


Figure I.17 : Dispositif de soufflage de gaine

I.6.3. Injection : ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme - simple ou complexe - du moule dans lequel elle ont été injectées ; exemples : palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...

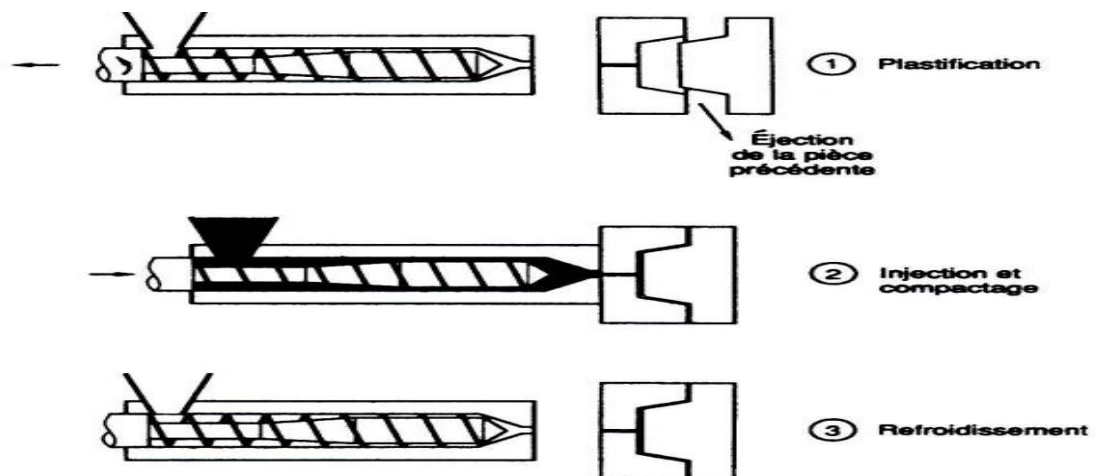


Figure I.18 : Les différentes phases du cycle d'injection

I.6.4 Soufflage de corps creux

Deux grands types de procédés sont actuellement utilisés :

- a. **Extrusion-soufflage :** Elle permet de fabriquer des bouteilles de lait, des flacons de détergents, des réservoirs d'essence. Un tube de polymère est extrudé, pincé mécaniquement à sa partie basse, découpé dans sa partie haute, puis transféré dans un moule et soufflé

b. **Injection-soufflage (ou biétirage-soufflage)** : Elle permet de fabriquer des bouteilles pourvues de bouchons et résistant à la pression : eau et boissons gazeuses, produits d'entretien, etc. Une préforme de polymère, généralement du PET, est injectée, réchauffée grâce à un chauffage infrarouge, puis transférée dans un moule et soumise simultanément à un étirage à l'aide d'une canne et à un soufflage .

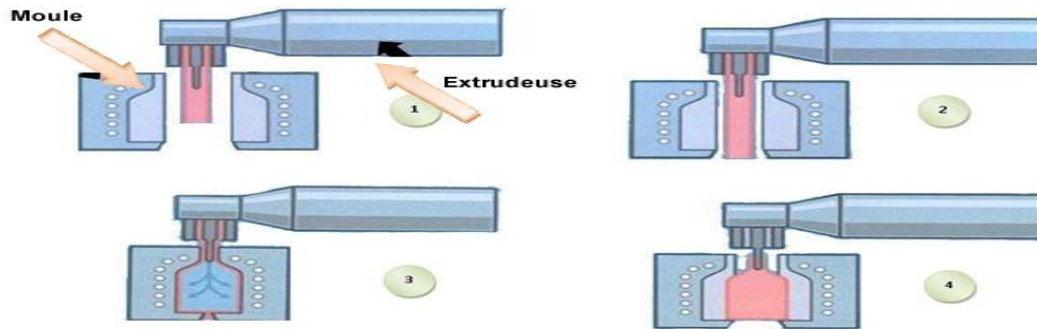


Figure I.19 : Schéma de soufflage du corps creux

c. **Calandrage** : C'est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 4 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée.

I.7 Les polyamides

I.7.1 Définition :

Les polyamides sont des polymères à longue chaîne qui contiennent des motifs amides.

(N-H-C=O). Ces polymères s'obtiennent par polymérisation d'un acide avec un amine, par exemple, le polyamide 6,6 (PA 66) s'obtient par réaction entre l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine.

Les polyamides sont une des familles de polymères les plus couramment utilisées au sein des polymères techniques, en raison de l'excellent équilibre qu'ils présentent entre performance et coût.

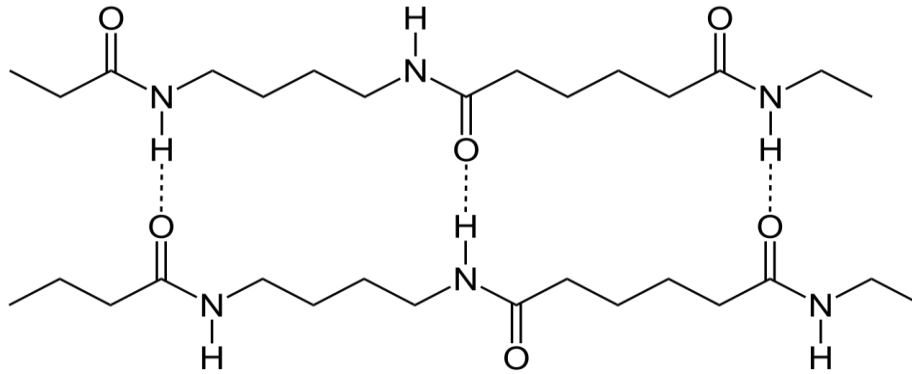


Figure : Structure chimique type d'un polyamide.

Les deux principaux types de polyamides sont les suivants :

- Polyamides 6 (PA 6)
- Polyamides 6.6 (PA 66)

Toutefois, la modification des structures chimiques (longueur des chaînes et organisation chimique) permet d'obtenir plusieurs autres familles de polyamides, notamment :

- Le polyamide 11 (PA 11) et le polyamide 12 (PA 12)
- Le polyamide 4.6
- Le polyamides 6.10 , 6.12 , 10.10

Le polyamide 11 (PA 11) est le seul polyamide haute performance produit à partir d'une source renouvelable- l'huile de ricin. Il s'utilise dans des applications extrêmement diverses, grâce à ses propriétés exceptionnelles, similaires à celles du polyamide 12 (PA 12) : excellente résistance chimique et thermique, haute stabilité dimensionnelle et faible masse volumique.

Les polyamides (PA 6, PA 6.6 et autres) s'utilisent couramment dans de nombreuses applications du fait qu'ils présentent une durabilité et une résistance extrêmement élevées.

Le polyamide étant un matériau semi-cristallin.

Le taux de cristallinité est voisin de 30% pour le matériau.

I.7.2 Les principales caractéristiques des polyamides

- Résistance au vieillissement à haute température et sur de longues périodes.

- Haute résistance mécanique et haute rigidité.
- Ténacité fonctionnelle même à basse température.
- Haute fluidité pour faciliter le remplissage des moules.
- Résistance intrinsèque au feu.
- Excellentes propriétés diélectriques.
- Bonne résistance à l'abrasion.
- Résistance chimique exceptionnelle.
- Barrière ou résistance élevée aux produits chimiques, à l'essence, aux matières grasses ou aux produits aromatiques.
- Haute barrière anti-oxygène.
- Absorption d'eau.
- Excellent équilibre coût/performance. [6].

I.7.3. Les principales applications des polyamides

Automobile

- Système de transformation de mouvement, sans bruit et sans lubrification (électroménager, drones, jouets, robot ...)
- Carburant pour l'aviation : collecteurs d'admission d'air
- Transmission : vitesses, embrayages, tendeurs de chaîne
- Carters : carters moteurs
- Gaines d'air moulées par soufflage
- Intérieur : boîtiers d'airbag
- Extérieur : grilles, poignées de portières, jantes, rétroviseur

Équipements électriques et électroniques

- Distribution électrique : dispositifs de commutation basse tension
- Connecteurs : connecteurs CEE industriels, borniers
- Composants électriques : commutateurs

Secteurs industriels généraux

- Outillage électrique : boîtiers et pièces internes
- Sports : fixations de skis, patins à roues alignées
- Ferroviaire : semelles de rail
- Roues pivotantes
- Mobilier : applications diverses
- Films d'emballage

- Tubes offshore

I.8 Le vieillissement des matériaux polymères

I.8.1. Définition

Le vieillissement d'un matériau polymère est un processus qui modifie les propriétés physicochimiques au cours du temps. Généralement, cette modification affecte de façon négative le comportement du matériau, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation et engendrer des risques professionnels.

Le vieillissement est un phénomène complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci.

Le vieillissement prématuré des matériaux constitue un facteur de risque accru pour les utilisateurs puisque leur propriété principale est la résistance mécanique et/ou le comportement viscoélastique, par exemple des sangles, des élingues et des cordes toronnées utilisées dans les équipements de protection individuelle (ÉPI). Les principaux paramètres environnementaux influençant le vieillissement et la dégradation du matériau sont :

- la température;
- l'humidité;
- l'air (oxygène);
- le rayonnement solaire (ultraviolet)

La température influence principalement la cinétique des mécanismes gouvernant le vieillissement alors que les autres paramètres déterminent la nature même du mécanisme. L'humidité, le rayonnement UV et l'oxygène favorisent des réactions d'hydrolyse, de photolyse, de photo et de thermo-oxydation qui dégradent essentiellement la structure chimique des polymères. Ce sont les principaux mécanismes évoqués dans la littérature pour le vieillissement environnemental des matériaux polymères.

Le vieillissement peut être classé en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Voici un aperçu de ces deux catégories.

I.8.2. Vieillissement accéléré

Étant donné que le processus de vieillissement dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes, il est indispensable d'avoir recours à des essais de vieillissement accéléré. De plus, il faut savoir que le choix

de l'essai de vieillissement est crucial car il conditionne la pertinence des résultats de l'étude. Afin que l'essai soit le plus représentatif possible de la réalité, il est primordial de respecter les règles suivantes :

- Accélérer les mécanismes de dégradation.
- Produire les mêmes mécanismes que ceux qui auraient eu lieu dans les conditions réelles d'utilisation.
- Ne pas produire de nouveaux mécanismes de dégradation qui n'auraient pas été mis en jeu en l'absence d'accélération. [7]

I.8.3. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.[10]

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

❖ La plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas.

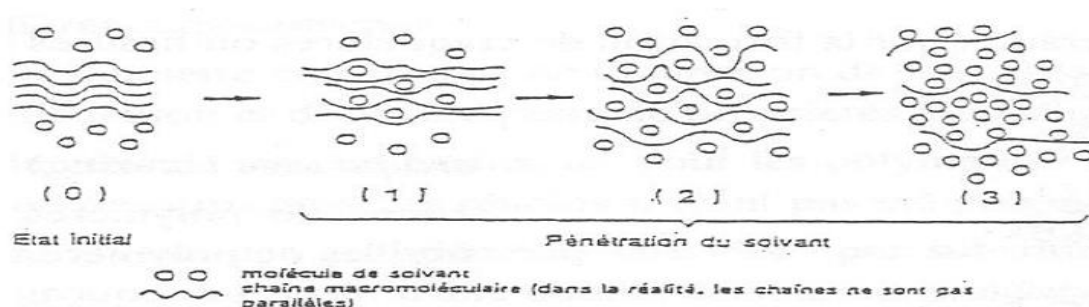


Figure I.7 : Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère .

Mc Kague et coll.

❖ Le gonflement

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables).

Enfin, il existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement.

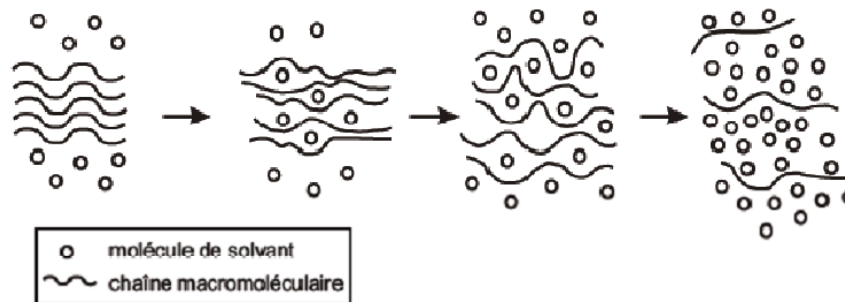


Figure I.8 : gonflement du polymère

❖ L'endommagement:

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. [10]

Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (Figure I.9a).

La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Figure I.9b).

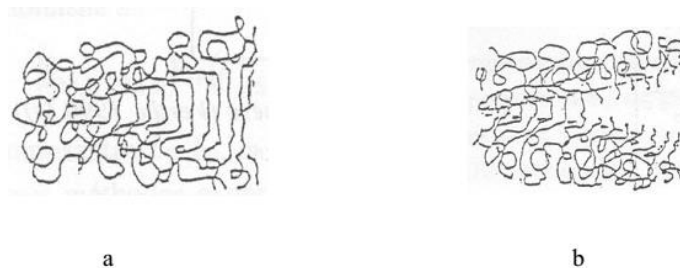


Figure I.9 : Les types d'endommagement.

I.8.4. Le vieillissement chimique

Le vieillissement chimique concerne tout phénomène impliquant une modification chimique de manière irréversible du matériau : des liaisons covalentes rompues, d'autres nouvelles liaisons formées, etc...

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse.

Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts :

- Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.

Ces réactions peuvent intervenir simultanément au cours du vieillissement. [7]

I.8.5. Vieillissement hydrique

Le vieillissement hydrique correspond à la modification de propriétés en présence d'humidité.

La présence d'eau dans les polymères se traduit par des modifications macroscopiques et une diminution des propriétés mécaniques est généralement constatée. La pénétration de l'eau dans les polymères et les modifications physiques peuvent être décrites de manière phénoménologique.

➤ Modifications macroscopiques

En présence d'eau ou d'humidité, on observe dans les polymères un phénomène de gonflement qui se traduit par des modifications dimensionnelles.

Dans les polymères à l'état massif, ce phénomène engendre une modification des propriétés mécaniques telles que le module élastique ou la contrainte à rupture.

Dans le cas du PMMA, Brewer montre que cette diminution des propriétés mécaniques est d'autant plus importante que le pourcentage d'humidité relative augmente.

I.8.6. Vieillissement thermique des polymères

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de

polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique.

II.1. Introduction

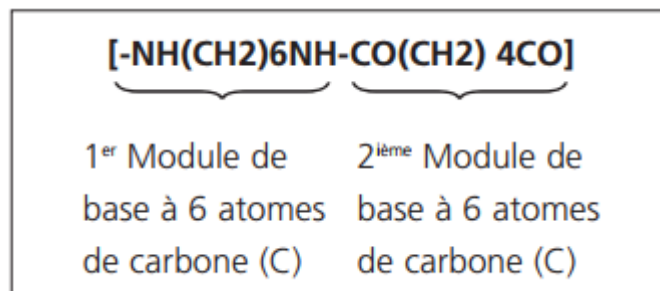
L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter notre matériau d'étude ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles ce dernier a été soumis et de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du PA66 aux différentes échelles structurales.

II.2 Matériau Etudié : Polyamide 6-6

Le PA 6-6 est obtenu par polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine. C'est un thermoplastique blanchâtre semi-cristallin. C'est le nylon aliphatique non renforcé le plus solide et le plus résistant à l'abrasion et aux faibles températures. Son exposition aux intempéries peut entraîner une fragilisation et un changement de couleur à moins qu'il ne soit stabilisé ou protégé. [14]

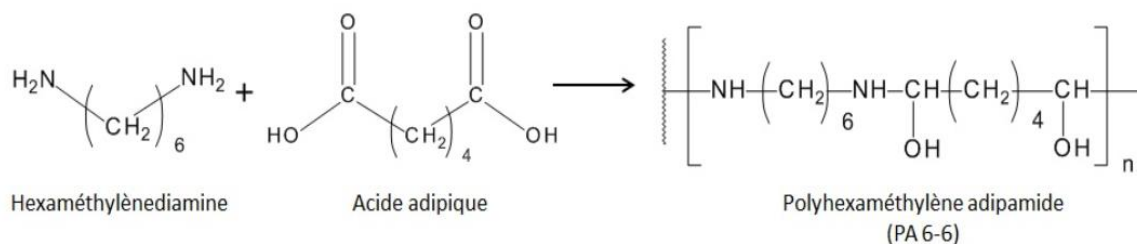
Il est employé pour la fabrication de pièces mécaniques, d'engrenages sans lubrifiant, de pales de ventilateur et de tissus du fait de sa bonne résistance chimique, mécanique et thermique. Le PA 6-6 est également utilisé dans le domaine du sport, sous forme de filaments pour les cordes ou de composite pour les structures de vélos, etc. [14]

Synonymes : nylon 6-6 , nylon , Polyhexaméthylène adipamide



La chaîne moléculaire du PA66 se compose en deux modules de base.

Chaque module de base contient 6 atomes de carbone (C), ce qui explique la dénomination PA66



Formule chimique de Pa66

a. Caractéristiques

- Propriétés physico-chimiques
Température de fusion (°C) : 268
- Température de transition vitreuse (°C) : 57
- Injection – Moulage (°C) : 270-290
- Extrusion (°C) : 255-265

Tableau n°II.1 : caractéristiques de PA66 [10]

GÉNÉRALES	NORMES	VALEURS	UNITÉS
Densité	DIN EN ISO 1183-1	1,15	g/cm ³
Absorption d'humidité	DIN EN ISO 62	2,8	%
MÉCANIQUES	NORMES	VALEURS	UNITÉS
Résistance à la traction	DIN EN ISO 527	85	MPa
Allongement à la rupture	DIN EN ISO 527	50	%
Module d'élasticité à la traction	DIN EN ISO 527	3300	MPa
Résistance au choc ⁽⁴⁾	DIN EN ISO 179	≥3	kJ/m ²
Dureté à la bille	DIN EN ISO 2039-1	180	MPa
Dureté shore D	DIN EN ISO 868	83	Echelle D
Coefficient de frottement à sec		-	
Taux d'usure ou Sand-Slurry		-	µm/km
THERMIQUES	NORMES	VALEURS	UNITÉS
Température de fusion	ISO 11357-3	260	°C
Conductibilité thermique	DIN 52612-1	0,23	W / (m * K)
Capacité thermique spécifique	DIN 52612	1,7	kJ / (kg * K)
Coefficient de dilatation thermique linéaire	DIN 53752	80	10 ⁻⁶ K ⁻¹
Température d'utilisation à long terme	Moyenne	-30 à 95	°C
Température d'utilisation à court terme	Moyenne	170	°C
Température de déformation sous charge	DIN EN ISO 75 méthode A	100	°C
ÉLECTRIQUES	NORMES	VALEURS	UNITÉS
Constante diélectrique	IEC 60250	3,8	-
Facteur de perte diélectrique 50Hz	IEC 60250	0,015	-
Résistivité volumique	IEC 60093	10 ¹⁵	Ω*cm
Résistivité superficielle	IEC 60093	10 ¹³	Ω
Résistance aux courants de cheminement CTI	IEC 60112	600	-
Rigidité diélectrique	IEC 60243	25	kV/mm

Assemblage : généralement par collage (phénol, acide formique) . Mais des fois par soudage.

Points forts

- Très bonne usinabilité.
- Résistance et dureté exceptionnellement élevées sur un vaste domaine de températures.
- Haute température permanente d'utilisation.
- Bonnes propriétés mécaniques.
- Bonnes caractéristiques à l'abrasion.
- Grand pouvoir d'amortissement.
- Très bonne résistance aux hydrocarbures, substances alcalines, graisses, huiles, carburants, éthers, esters, cétones.
- Bonnes caractéristiques de collage.

Points faibles :

- Haute absorption d'humidité.
- Aucune résistance aux halogènes, acides minéraux et certain acide organiques.

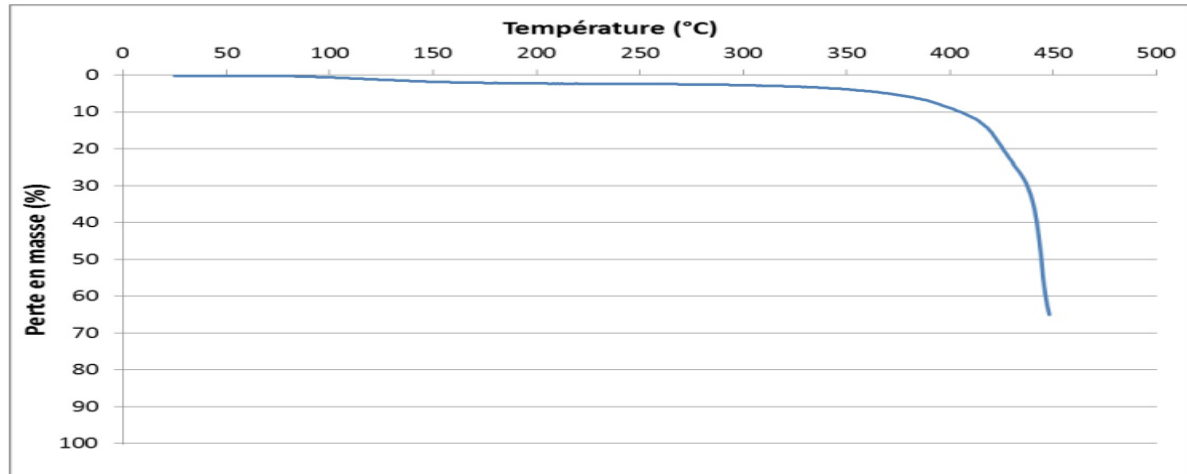
b. Risques chimiques

Les polyamides, une fois polymérisés, ne présentent pas de risque particulier à température ambiante à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsque les résines sont manipulées à l'état pulvérulent.

D'une manière générale, les diamines aliphatiques ou aromatiques sont des produits toxiques.

Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Thermogramme



Le polyamide 6.6 commence à se dégrader à 330°C. Il est faiblement dégradé entre 100 et 330°C où il subit une perte en masse de 3 %. A 450 °C, il est dégradé à 70 %. [14]

C. Domaine d'application :

- Le cache du moteur est également réalisé en PA66.
- Les airbags sont maintenus par un cadre en PA66 qui s'intègre bien dans l'habitacle et son faible poids par rapport au métal.
- Des parties extérieures des véhicules sont également fabriquées en PA66, en particulier les portières, les rétroviseurs, le bouchon d'essence et les enjoliveurs.
- Idéal pour le décolletage automatique.
- Pièces soumise a des efforts mécaniques et de fortes température d'utilisation.
- Construction mécanique, automobile et appareillage : paliers lisses, corps de bobines, pièces de guidage et de couplage, pignon et glissière... etc. [14]

II. 3 Norme des éprouvettes de polyamide étudiée

Un très grand nombre international décrit l'essai sur tubes en plastique, en conformité avec les domaines d'application correspondants et différents matériaux employés.

Les éprouvettes les plus fréquemment utilisées aujourd'hui sont les types ISO 179-1, l'éprouvette standardisée est de dimensions (80x10x4) mm.

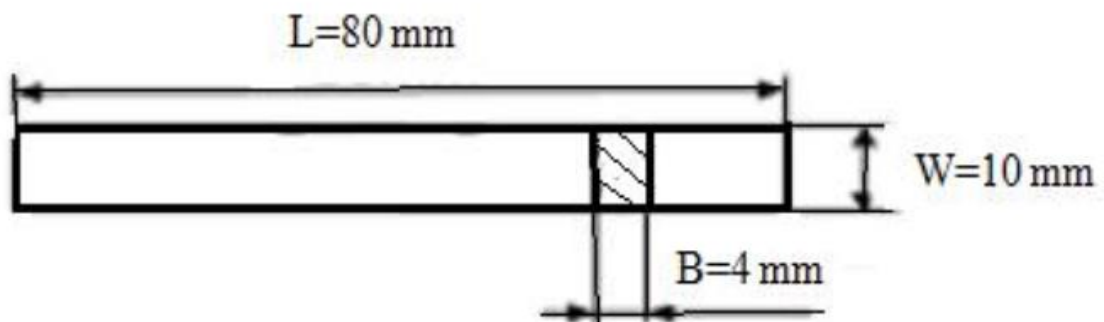


Figure : Eprouvette standardisée ISO179-1

II.4 Essais de vieillissement :

Cette étude s'intéresse particulièrement aux dégradations provoquées par le vieillissement naturel et accéléré.

Nous rappelons que le but de notre étude est de comprendre les mécanismes responsables de la dégradation.

Afin d'étudier le vieillissement des matériaux dans des conditions proches des conditions naturelles, les éprouvettes ont été vieilles sous différents modes.

Après chaque vieillissement, les éprouvettes sont conservées en attendant leur caractérisation.

II.5 Techniques de vieillissement

. Lampe UV

De nombreux facteurs mettant en cause l'exposition aux UV sont décrits :

L'influence de l'exposition ultraviolette sur plusieurs propriétés physico-chimiques a été déterminée en fonction du temps d'exposition.

Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations Ultraviolettes ont notamment été étudiés.



Figure. II.4: Représentant la lampe d'ultraviolet

Ce type de lampe, utilisé dans les tests de solidité des teintures à la lumière artificielle (ISO105-B02) présente une réponse spectrale proche du rayonnement solaire dans les domaines de l'ultraviolet et de visible. L'utilisation de ce type de lampe, mimant les conditions réelles d'exposition, est donc favorable à la réalisation de vieillissements artificiels accélérés. [18]

.Caractéristique des lampes UV

Elle peut recevoir 1 ou 2 lampes manuelles UV type VL-6(6 w) et dans les trios longueurs d'onde suivantes : 254-312-365nm ou mixte. [18]

II.6 Caractérisations mécaniques

La résistance mécanique du matériau est un critère essentiel pour étudier l'état du vieillissement du matériau et notamment l'évaluation de la résistance au choc.

A partir de cet essai, on obtient la résilience:

II.7. Essai de résilience

Le vieillissement des éprouvettes a été suivi par une caractérisation appelée résilience ou résistance au choc sur un mouton pendule Charpy. Pour chaque essai deux éprouvettes ont été testées, éprouvette sans entaille. Et à partir des valeurs mesurées on calcule l'énergie absorbée et on en déduit la résilience de l'éprouvette.

1. Machine d'essai de résilience

Les essais de résilience ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Matériaux.

L'essai de choc est utilisé pour déterminer le comportement des matériaux à vitesses de déformation élevées. Les moutons pendules classiques déterminent le travail de choc absorbé d'une éprouvette normalisée jusqu'à la rupture en mesurant la remontée du marteau après l'impact. [19]

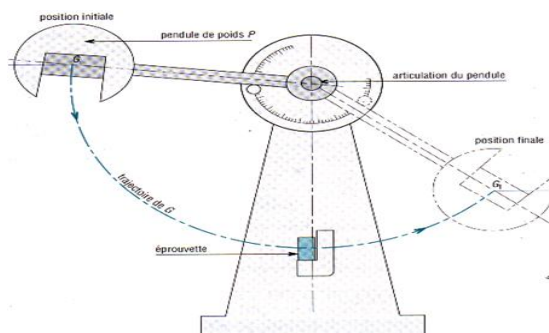


Figure II.5 : Machine d'essai de choc Charpy

La méthode Charpy selon ISO 179-1 est la méthode préférée.

Principe de l'essai de résilience

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette non entaillée et reposant sur deux appuis. On détermine l'énergie U absorbée dont on déduit la résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture de l'éprouvette, exprimée en Joule/cm^2 .



Principe de choc Charpy

II.8 Caractérisations physiques

La caractérisation physico-chimique des éprouvettes, dont on a besoin pour déceler les différents mécanismes de vieillissement, a été axée sur l'identification des possibles changements concernant la structure chimique des fibres polymères qui les composent, notamment en ce qui a trait à la masse molaire. Dans ce but, des analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de repérer l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui sont souvent reliées à des réactions d'oxydation se produisant à la suite des processus de coupures de chaîne de polymère, ainsi que des analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées pour évaluer l'impact des traitements de vieillissement sur la cristallinité des fibres polymères, ainsi que des inspections visuelles et des analyses de microscopie optique à balayage afin d'évaluer les éventuelles modifications de la morphologie des fibres dues aux traitements de vieillissement.

Nous allons maintenant exposer deux techniques expérimentales avec lesquelles nous avons réalisé nos expériences : L' (FTIR) et la (DSC).

Ces techniques sont largement utilisées pour l'étude des polymères. N'exige pas que les échantillons soient de qualité clinique (sans aucun additif).

II.8.1. La spectroscopie infrarouge FTIR

a. Définition

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de fourrier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On

accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettant d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

b. Application

- Identification de produits, de matériaux, de contaminations (problématiques d'adhésion ; de corrosion...)
- Analyse de couches minces sur substrats opaques ou transparents
- Analyse de poudres
- Analyse en mode réflexion ou en mode transmission (ATR)
- Analyse localisée (100 μm) en mode microscopie
- Domaine d'application : électronique, aéronautique, automobile...

c. Principe de fonctionnement

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S). [17]

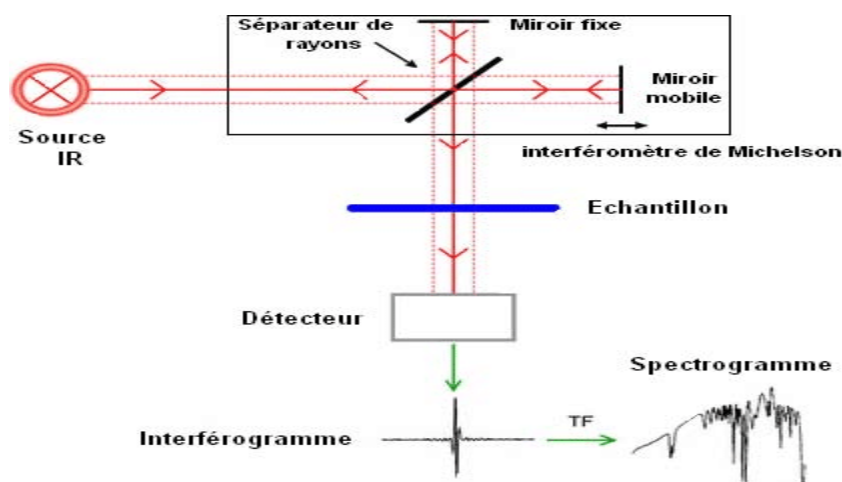


Figure : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

II.8.2. Calorimétrie à balayage différentielle (DSC)

La calorimétrie à balayage différentielle (DSC en anglais abréviation de Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier le comportement thermique d'un matériau. Elle permet de déterminer des transitions de phase comme:

- la température de transition vitreuse (*T_g en anglais pour Glass transition*);
- la température de fusion et de cristallisation;
- l'enthalpie de réaction.

Le principe est simple, l'appareil renferme 2 creusets, l'un comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser. Ces 2 creusets sont dans un four que l'on chauffe jusqu'à la température choisie, habituellement à 10°C/minute. Ces creusets sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Au fur et à mesure que l'on chauffe, la température du creuset contenant l'échantillon et celle du creuset de référence sera différente. L'ordinateur convertira ces 2 températures en flux de chaleur.

Ainsi, ce que nous mesurons en DSC est la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au creuset de référence, pour atteindre la même que le creuset contenant l'échantillon. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air. [16]

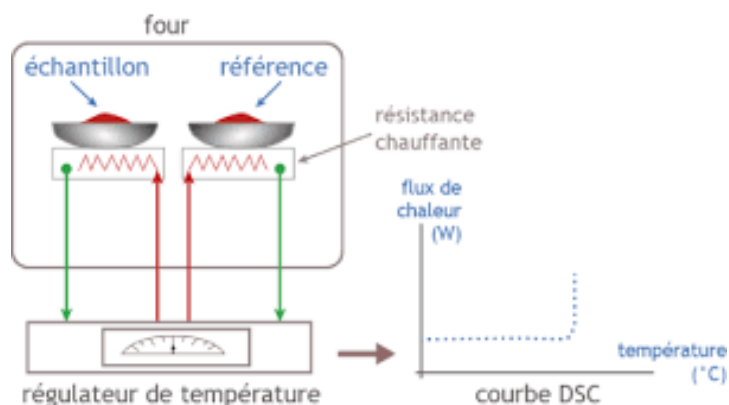


Figure : Principe de fonctionnement de la DSC

Avantages

- Principe simple, analyse rapide et peu coûteuse

- Techniques complémentaires
- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Application typiques
- Polymères, poudres, plastiques, échantillons liquides, applications variées.

Les différentes applications de cette technique d'analyse sont :

- Identification de matériau.
- Mesure des températures caractéristiques T_f (fusion), T_c (cristallisation) et T_g (transition vitreuse).
- Mesure de capacité calorifique C_p (pente thermo gramme).
- Mesure de la chaleur de changement d'état ΔH (aire de la déflexion).
- Fusion et cristallisation (% cristallinité).
- Réactions chimiques (cinétique, stabilité thermique et stabilité oxydative).

II.8.3. Microscope Optique

Le microscope optique ou microscope photonique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise sa puissance optique) et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Il est utilisé en biologie, pour observer les cellules, les tissus, en pétrographie pour reconnaître les roches, en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

Technique

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

- l'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements) ;
- l'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer. [21]

III.1 Introduction

L'exposition du PA66 aux intempéries peut entraîner une fragilisation et un changement de couleur à moins qu'il ne soit stabilisé ou protégé.

Pour ces raisons il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la durabilité des PA66. La nécessité d'assurer des performances pendant des durées de vie conduisent à connaître les phénomènes impliqués dans le vieillissement des canalisations en PA66 et à prédire leur durée de vie. Cette prédiction doit reposer sur une connaissance et la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'œuvre lors du vieillissement réel.

Ce travail de master a pour objectif de compléter la connaissance de ces étapes, en identifiant et quantifiant les mécanismes impliqués dans le vieillissement. Il a pour objectif de vouloir comparer du vieillissement réel à des vieillissements accélérés en laboratoire.

La première étape de mon travail correspond au départ à la réalisation des essais de vieillissement sous différents modes à savoir les UV, vieillissement naturel, à basse température (-18°C) et enfin l'eau de mer.

La seconde étape consiste à étudier le comportement au choc de ce matériau après vieillissement.

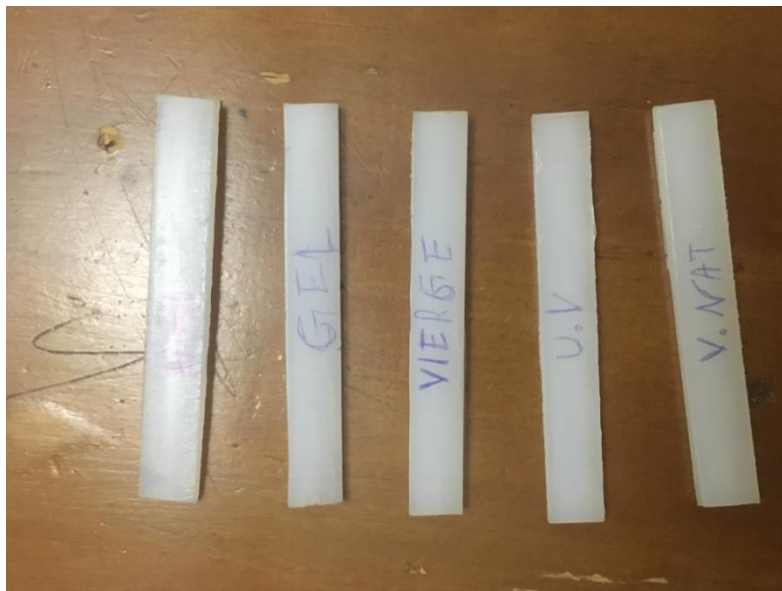


Figure III.1: Les éprouvettes vieilli avants caractérisation

Dans ce projet j'ai fait quatre différents essais de vieillissement :

III.2. Vieillessement naturel (VN)

Le vieillissement naturel de PA66 a été réalisé sur le toit. Le prélèvement a été effectué après une durée d'exposition de 80 jours consécutifs. Les trois éprouvettes sont exposées sur une seule face.

III.3 Vieillessement accéléré

III.3.1. Irradiation ultraviolet- UV

On utilise la source lumineuse à l'arc au Xénon pour simuler la lumière solaire. L'avantage de l'arc au Xénon est qu'il peut reproduire les spectres entiers de la lumière solaire. Les échantillons sont exposés à une lumière qui coïncide avec le spectre de la lumière solaire. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre.

Les éprouvettes sont mises dans la chambre comme illustré dans la (Figure 3.2)



Figure III.2: Les éprouvettes au cours de vieillissement par UV

III.3.2 Vieillessement dans l'eau de mère :

Pour 80 jours consécutifs aussi 3 éprouvettes immergées dans une bouteille pleine d'eau de mère.

III.3.3 Cycle de Gel et Dégel :

L'un des paramètres de vieillissement le plus fréquemment varié est la basse température, facilement contrôlable.

Pour 80 jours l'essai de gel-dégel a donc été réalisé dans un congélateur de (-18°C). Chaque étape de gel ou de dégel dure huit (8) heures, et après ces 8 heures les échantillons sont maintenus pendant 8 heures en gel, puis retirés pendant 10 heures dans la température ambiante de la maison. Puis recommence le cycle pour une durée de 80 jours.



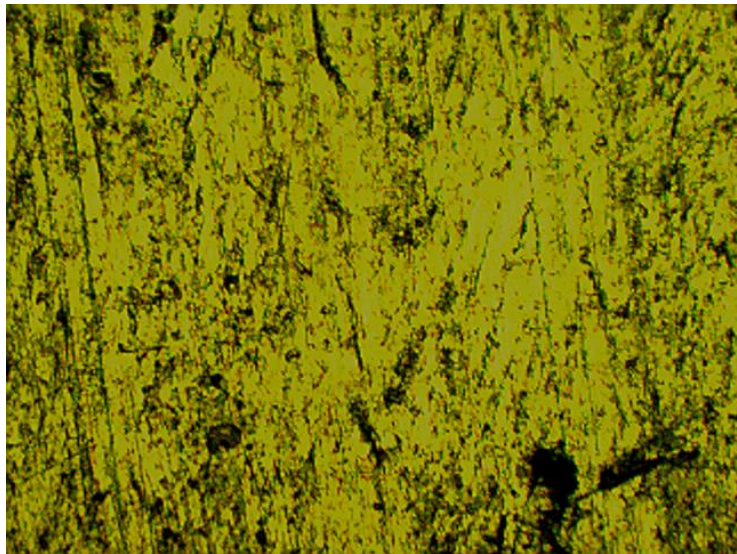
Figure III.3: Les éprouvettes de gel dégel en sac plastique

NB : les échantillons sont placés dans un sac en plastique étanches pour éviter toute variation du coefficient de saturation, à cause de l'évaporation, au cours de l'essai de gel-dégel.

III.4 Technique de caractérisation

III.4.1 Microscope Optique

Le MO a été utilisé afin de suivre les changements surfaciques avant et après le vieillissement.



La Figure III.4 : montre une éprouvette non-vieilli (vierge) en PA66.

On voit bien que la surface de l'éprouvette est régulière mais pas trop lisse à cause de l'usinage.

Microscopie Optique du PA66 suit au vieillissement naturel

Les observations de la surface d'éprouvette vieillie ont été réalisées par MO et les résultats :

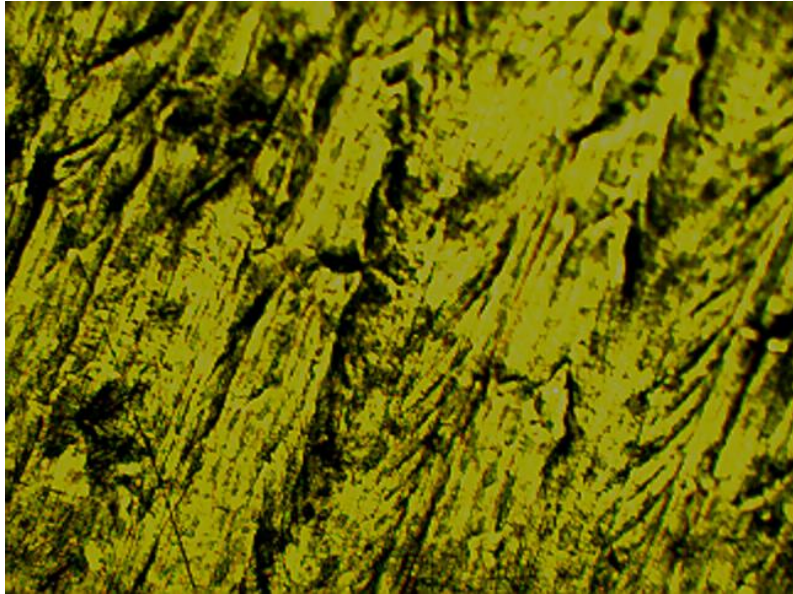
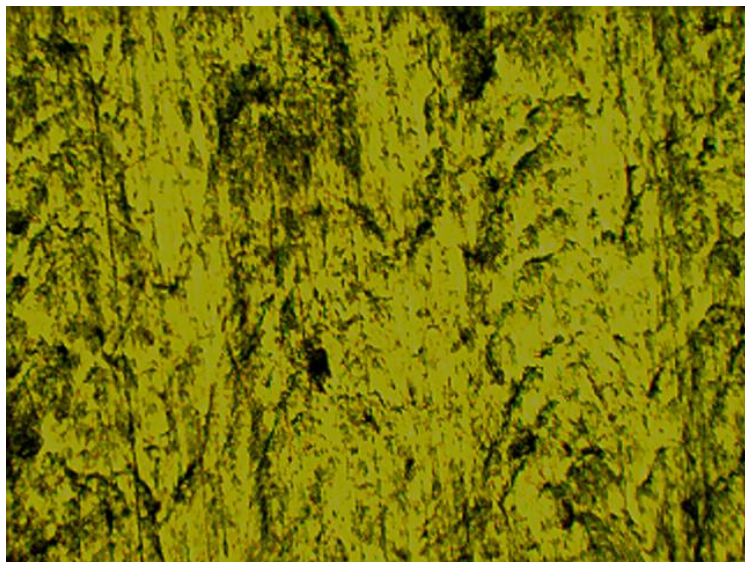


Figure III.5 : Epreuve vieilli naturellement

. On voit les modifications de la surface de l'éprouvette après le vieillissement naturel : la surface vieillie devient plus rugueuse avec la présence de tâches. Ces tâches peuvent être dues à la présence d'impuretés (de la poussière) capturées durant le vieillissement, mais elles peuvent aussi être provoquées par des réactions de dégradation chimique (les coupures de chaînes, l'hydrolyse). Sur l'images, on voit aussi des endommagements et des pelures, ces endommagements par l'usinage des échantillons.

Microscopie Optique du PA 66 suit au vieillissement accéléré



La Figure III.6 : Epreuve vieilli par UV

on voit une légère dégradation surfacique

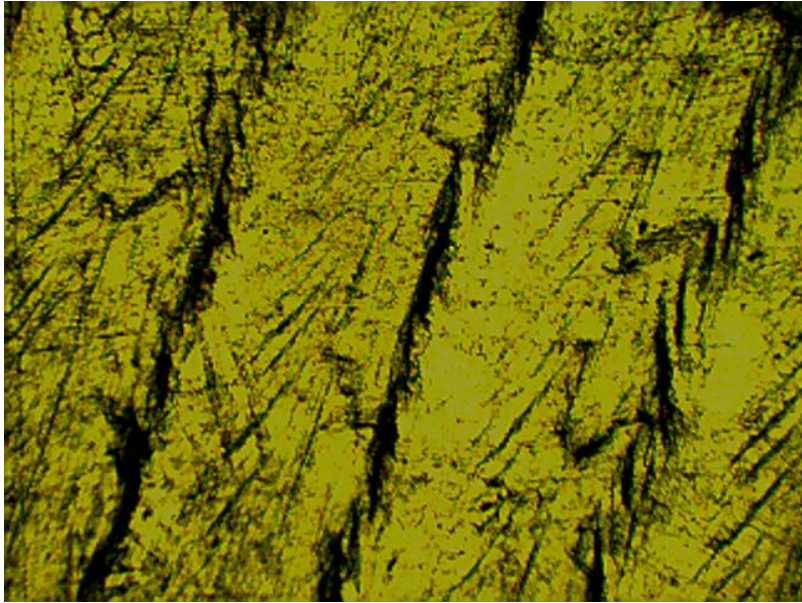
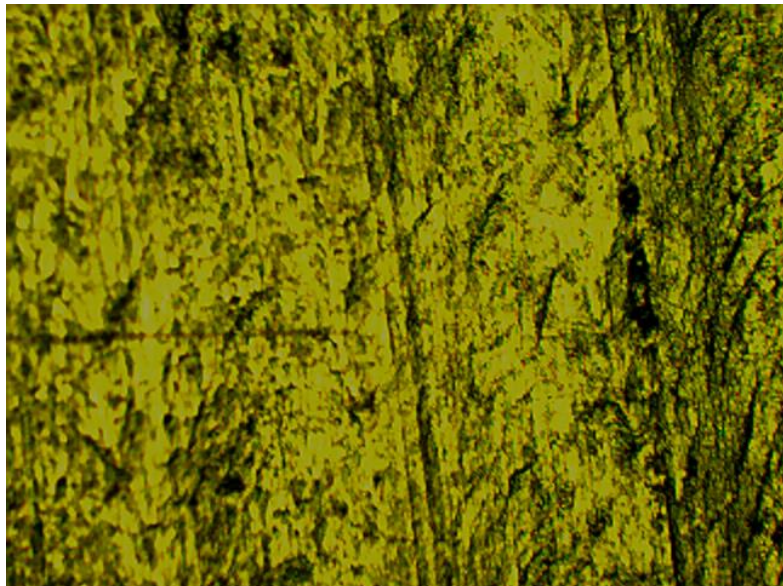


Figure III.7 : Eprouvette vieilli par eau de mer

Les endommagements sur les surfaces deviennent vraiment évidents. Cela peut être provoqué par le phénomène d'hydrolyse en présence de l'eau de mer.

Avant de faire les analyses MO, les échenillions vieilles ont été lavées afin d'éliminer les traces de saleté, on a encore des difficultés à identifier les agrégations.

On ne peut pas être sûr s'il reste encore de la poussière sur la surface. On conclut que pour les échantillons testés, le vieillissement (naturel et accéléré) provoque les endommagements surfaciques et il en résulte la formation de pelures.



La Figure III.8 : Eprouvette vieilli par cycle de gel dégel

La couleur de cette éprouvette devient foncée , la surface trop lisse.

III.4.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

La mesure par DSC sert à étudier le comportement des éprouvettes lorsqu'ils sont soumis à des différents types de vieillissement. On fera les tests de DSC pour savoir s'il y a eu des changements du comportement thermique du matériau après vieillissement.



La Figure III.9: Appareille de DSC METTLER TOLEDO

L'analyse par DSC est faite sous atmosphère de gaz inerte pour éviter toute réaction possible entre le matériau étudié et l'environnement du four.

Mode opératoire

On utilise deux creusets en aluminium avec des couvercles percés. L'un des deux est référence (Polyamide PA66 vierge), l'autre rempli par la matière à analyser (Polyamide PA66 vieilli) dans cette étude, les essais sont réalisés sur les échantillons de la couche de finition seule sous forme de poudre obtenue en grattant au moyen d'un scalpel (18 à 20 mg de matière récupérée).

La méthode consiste à chauffer de 25 à 300°C, entraînant ainsi une première fusion du matériau. Il s'en suit une stabilisation de 5 minutes à 300°C, puis un refroidissement à 200°C, entraînant ainsi la recristallisation du matériau. Une seconde montée en température jusqu'à 300°C est ensuite appliquée.

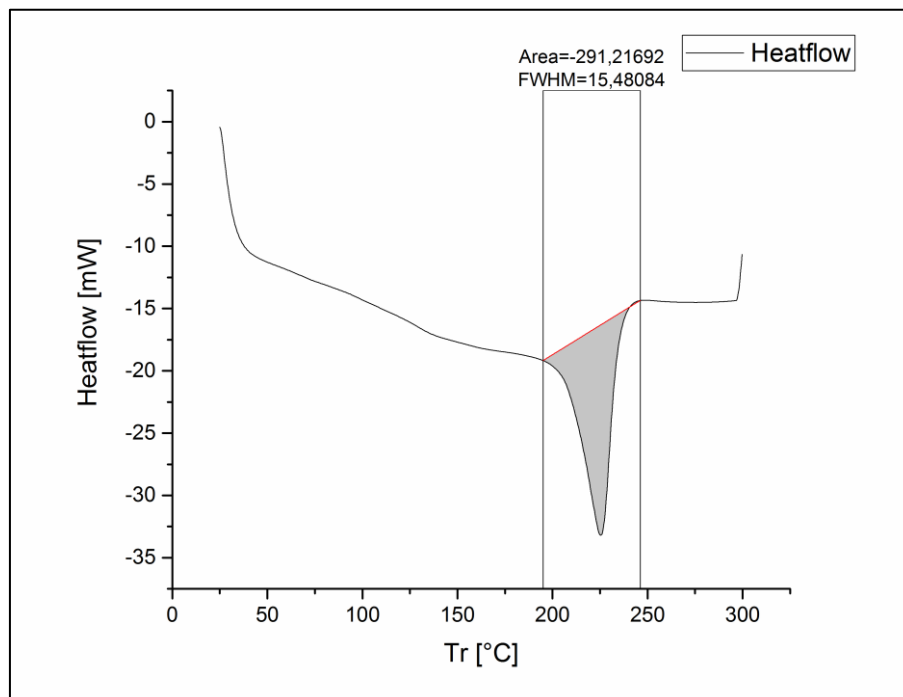
Le tout étant réalisé sous débit d'azote de qualité 5.0 à 90 ml/min.

La Tg est déterminée lors de la rampe de montée en température. [14]



La Figure III.10: Les deux creusets placés dans l'appareille de DSC

À l'aide des analyses DSC, on peut également déterminer le taux de cristallinité au moyen de l'expression suivante :



La Figure III.11: L'aire et le flux calculer par l'appareille

Tableau III.1: les résultats des essais DSC résumés

	Verge	Gel de gel	UV	Eau de mer	Vielli nature
T° max	228.33	225.19	227	227.67	226
Aire	318.79	291.2	364.58	381.90	333.91
Flux	15.01	15.48	17.13	14.31	14.39

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*}$$

Où

X_c : Taux de cristallinité;

ΔH_f : Enthalpie de fusion;

ΔH_f^* : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin;

Le polyamide étant un matériau semicristallin, le taux de cristallinité a été déterminé par Analyse Enthalpique Différentielle selon la norme ISO 11357-3 : L'enthalpie de fusion d'un échantillon idéal 100% cristallin de polyamide 66. Rappelons que la valeur de : **195,9 kJ/kg** [14].

Calcul de Taux de cristallisation : X_c

Tableau III.2 : résultats de taux de cristallisation

	Vierge	Gel de gel	UV	Eau de mer	Vieilli nature
X_c (%)	16,627	14,864	18,610	19,494	17,044

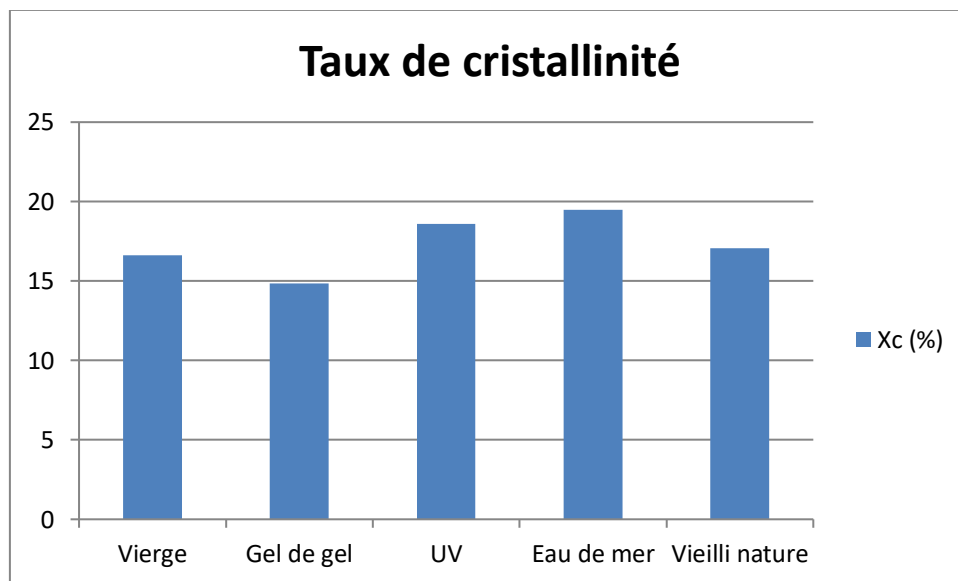


Figure III.12: Histogramme de Taux de Cristallinité pour les échantillons de PA 66

Que ce soit au cours de ces essais de vieillissement naturel, une analyse par DSC a permis de montrer une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes en accord avec un mécanisme de dégradation conduisant à la rupture des chaînes.

Dans la littérature, plusieurs auteurs expliquent ce résultat par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due aux irradiations UV. Les rayons UV provoquent des ruptures des chaînes dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles, favorisant ainsi le phénomène appelé recristallisation, illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de la durée de l'irradiation UV).

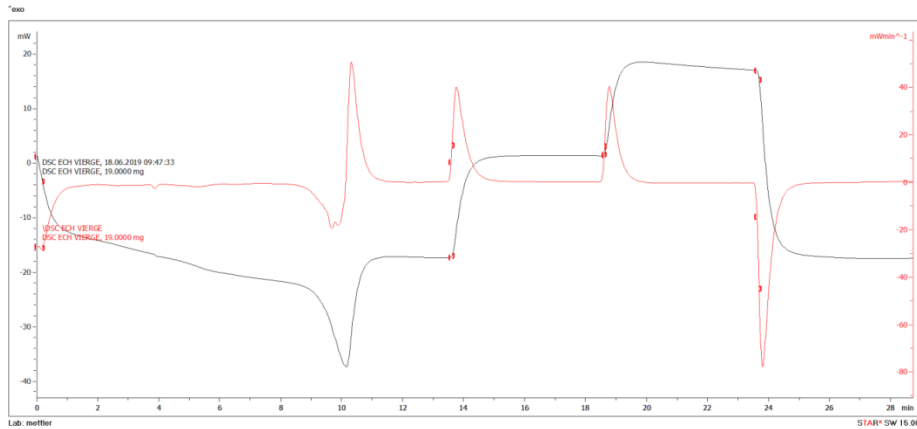


Figure III.13: courbes DSC d'éprouvette vierge

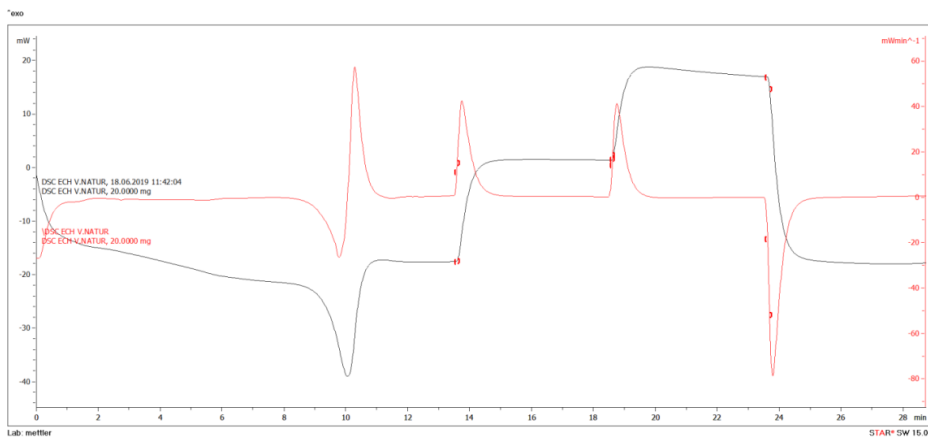


Figure III.14: courbes DSC d'éprouvette vieilli naturellement

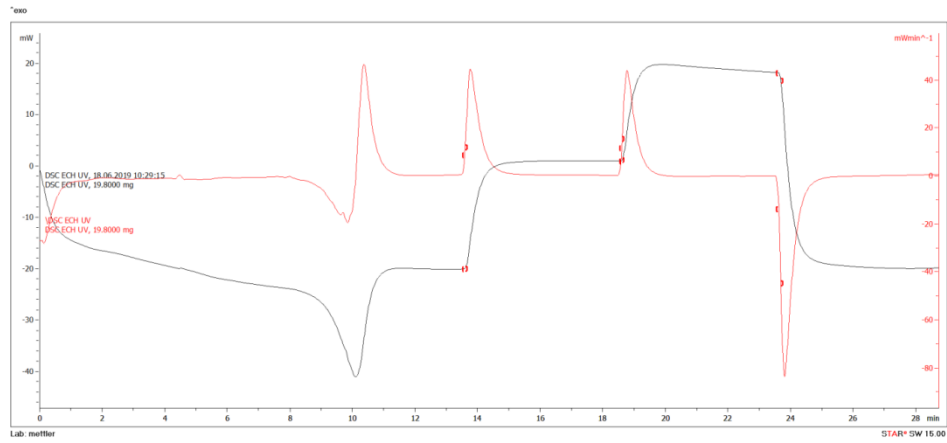


Figure III.15: courbes DSC d'éprouvette vieilli par UV

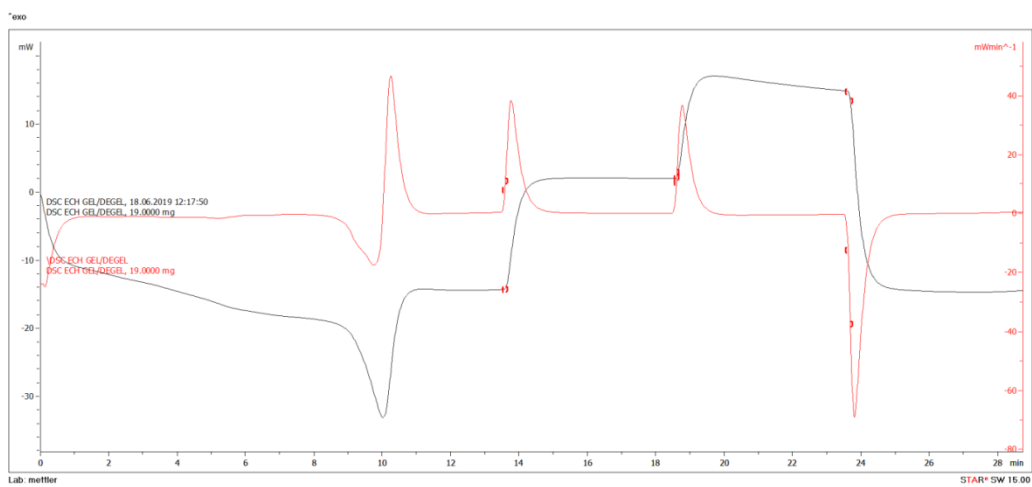


Figure III.16: courbes DSC d'éprouvettes vieilli par Gel degel

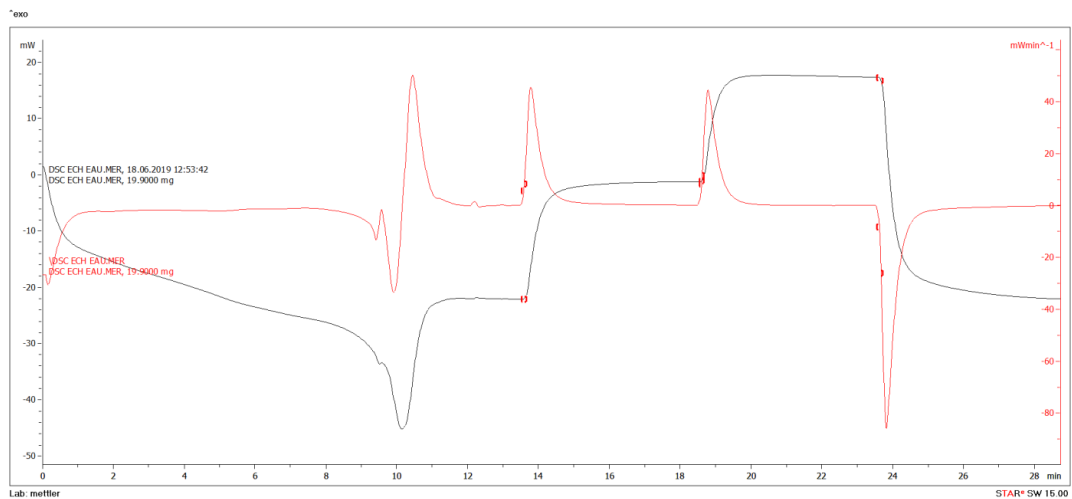


Figure III.17: courbes DSC d'éprouvettes vieilli par eau de mer

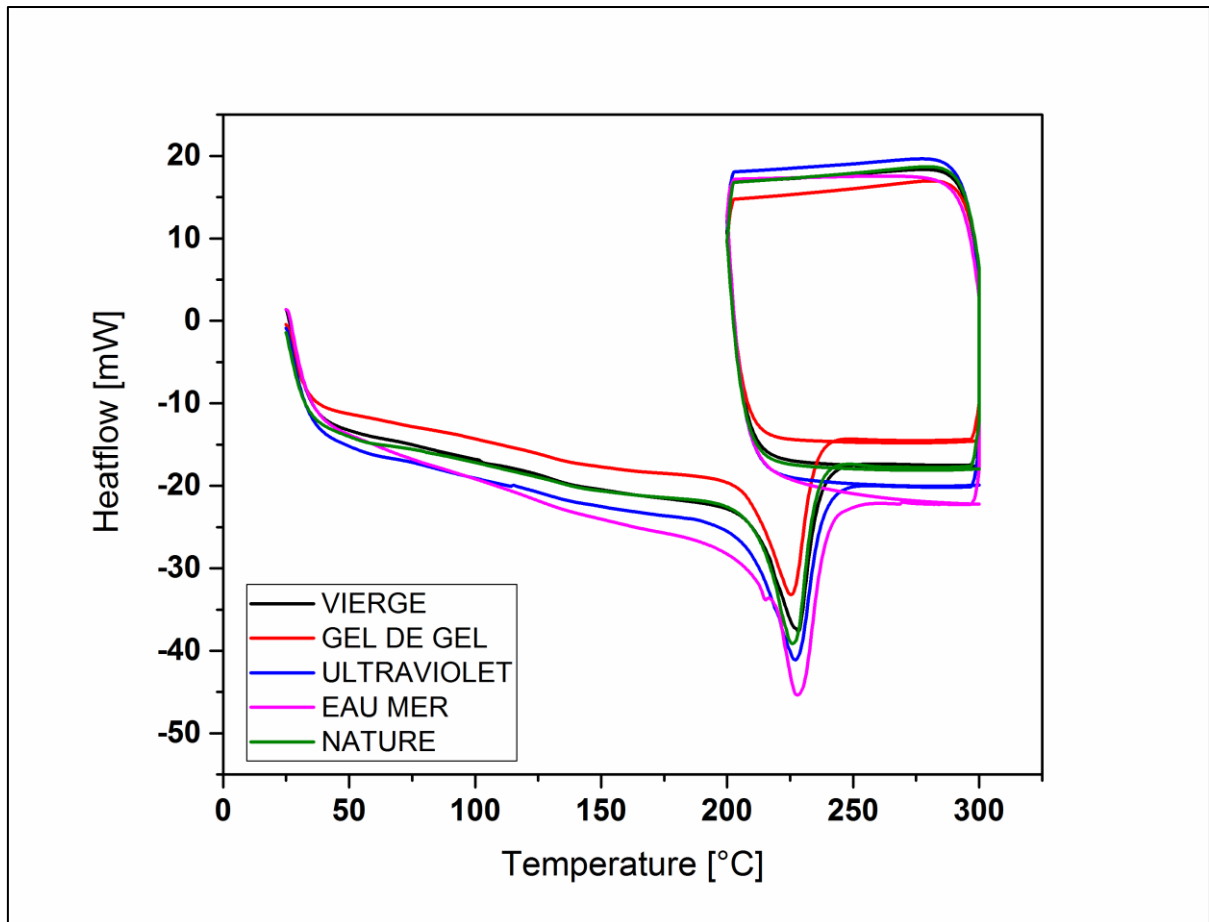


Figure III.18: les courbes DSC superposés

III.4.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Dans notre cas, la méthode d'échantillonnage de choix lors des analyses des éprouvettes PA-66 en FTIR est l'ATR (Réflexion Atténuée totale). Cette technique est la plus simple pour déterminer la structure moléculaire du matériau et les groupements qui apparaissent au cours du vieillissement. On utilisera aussi la FTIR en transmission pour faire la mesure des groupements chimiques des éprouvettes non-vieillies et vieilles.



Figure III.19: Appareille FTIR ATR SPECAC IS10

Cette analyse repose essentiellement sur la spectroscopie infrarouge qui fournit des informations très précieuses sur la structure moléculaire du polymère étudié et son évolution.

Interprétation des spectres FTIR

FTIR du PA66 suite au vieillissement naturel

Comme le vieillissement climatique est une combinaison de plusieurs facteurs (la température, l'humidité, le rayonnement solaire, etc...), il faut tenir compte de ces paramètres lors de l'analyse des résultats.

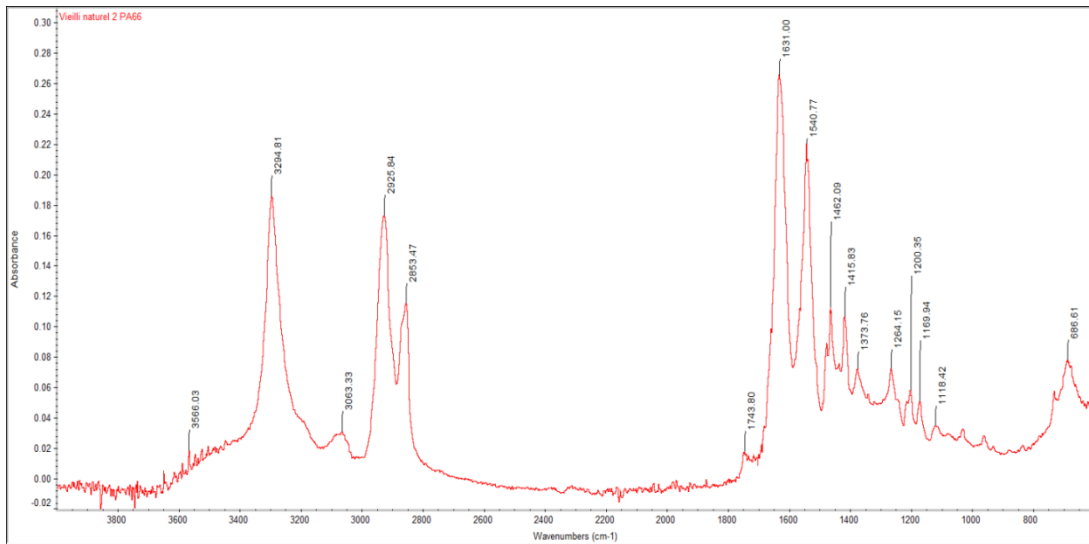


Figure III.20 : représente le spectre FTIR lors du vieillissement VN pendant 80 jours

Le spectre infrarouge du PA66 vieilli naturellement est illustré dans la (Figure III.20). De cette figure on remarque l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1743 cm^{-1} . Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O des groupements acide carboxylique (-COOH). Aussi des vibrations de bruit de 4000 à 3400 cm^{-1} .

FTIR du PA66 suite au vieillissement accéléré (UV)

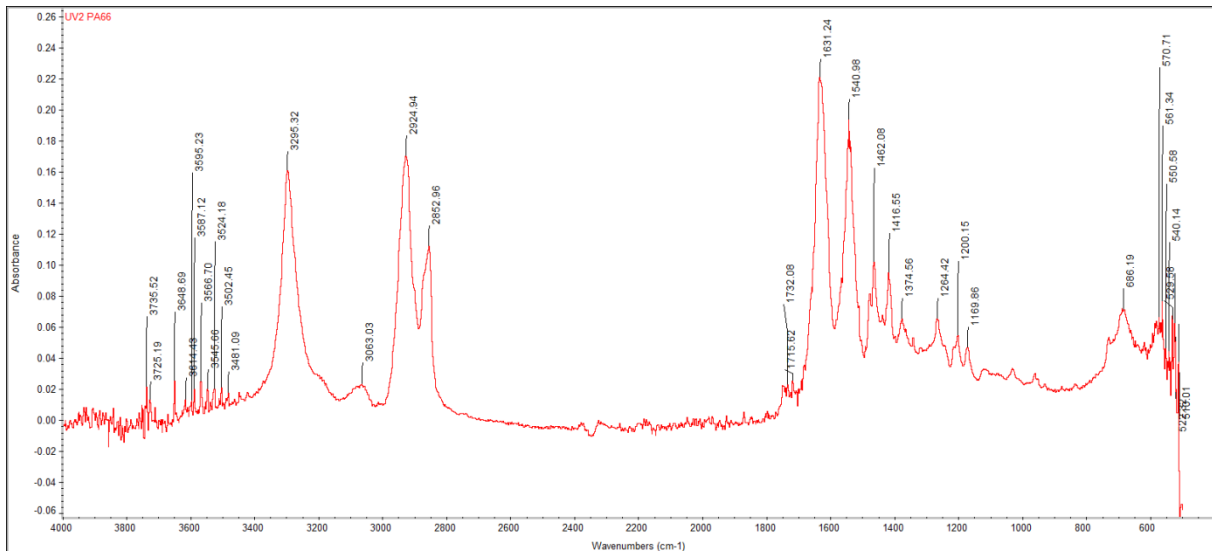


Figure III.21 : représente le spectre FTIR lors du vieillissement UV Irradié pendant 30 heures

L'analyse par FTIR des éprouvettes soumises à des irradiations UV montre que les pics de

bruit augmentent dans l'intervalle de 4000 à 3400 cm^{-1} , et l'apparition des nouveaux pics de bruit de 2400 à 1800 cm^{-1} .

La valeur maximale d'absorption des pics de 1700 à 1400 cm^{-1} a diminuée de 0,38 a 0,24.

FTIR du PA66 suite au cycle de Gel Dégel

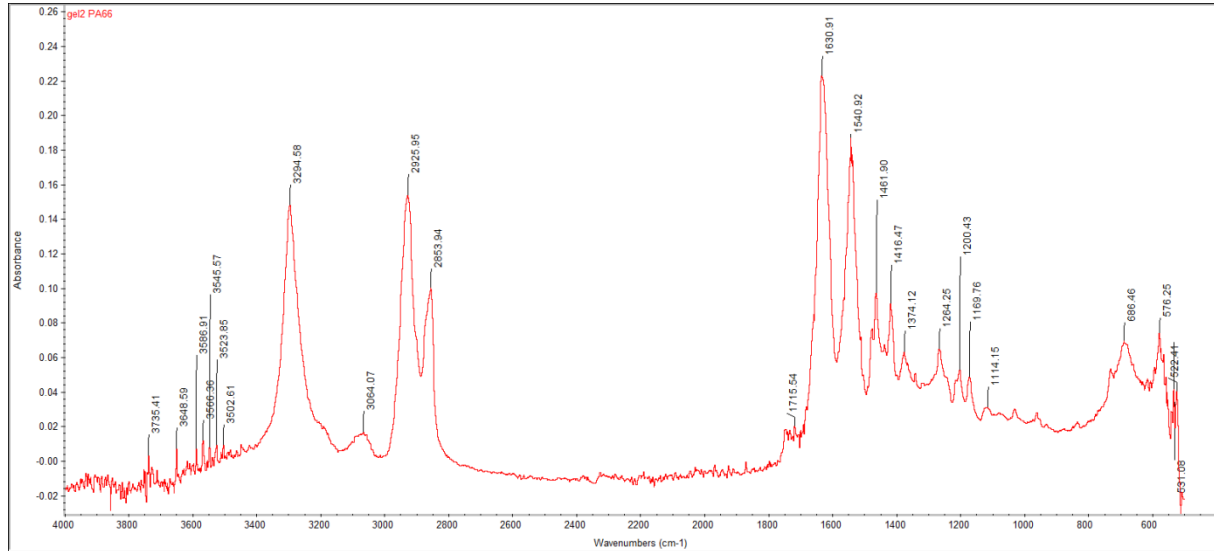


Figure III.22 : représente le spectre FTIR lors du vieillissement par cycle Gel Degel pendant 80 jours

La valeur maximale d'absorption des pics continue a diminué. Et l'apparition de nouveau pic à 600 cm^{-1} . Avec toujours de bruit de 4000 à 3400 cm^{-1} . cet fois ci on constate la disparition de pic 600 cm^{-1} .

FTIR du PA66 suite au vieillissement dan l'Eau Sallé

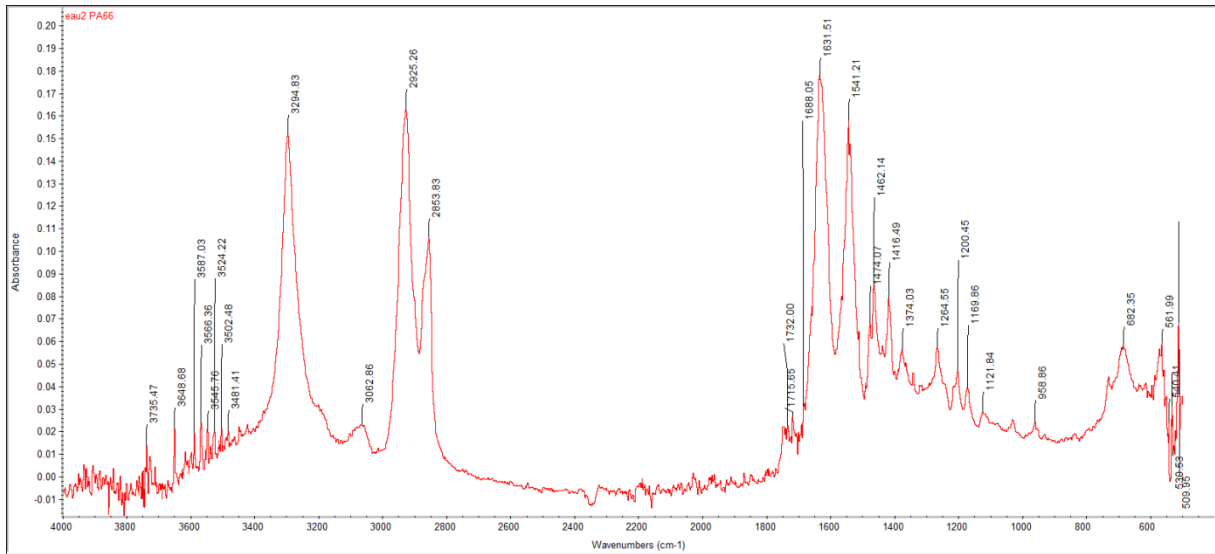


Figure III.23 : *représente* le spectre FTIR lors du vieillissement par eau de mer pendant 80 jours

L'analyse par FTIR des éprouvettes soumises à vieillissement par immersion dans l'eau salée la valeur maximale d'absorption reste stable cette fois par rapport au vieillissement par gel dégel, et à nouveau l'apparition de pic à 682 cm-1.

Les résultats superposés

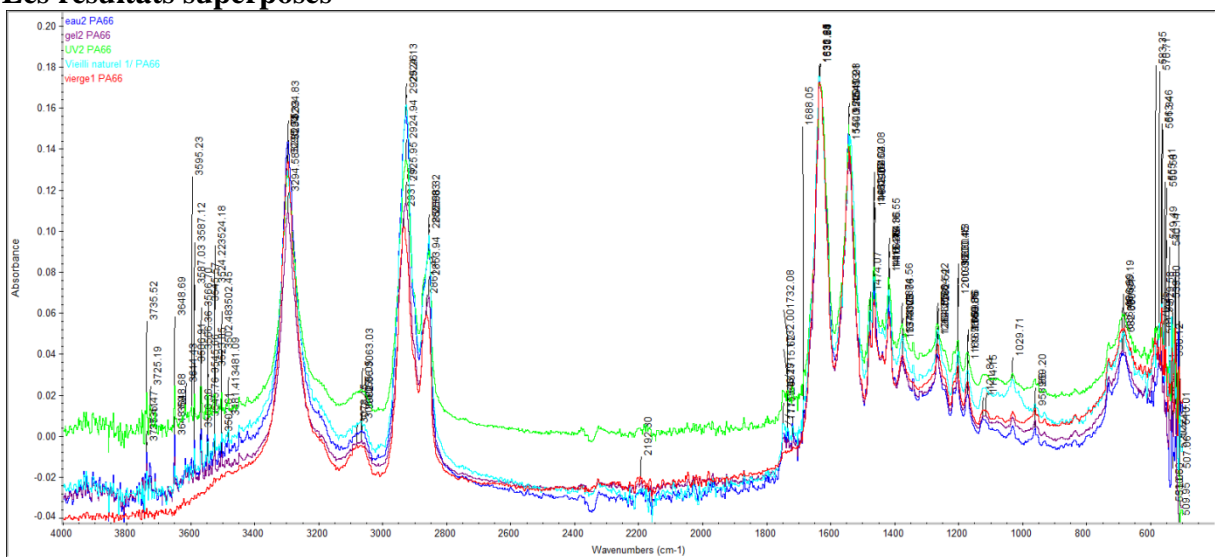


Figure III.24 : *représente* les spectres FTIR superposés

Pour effectuer un essai, on écarte le bras jusqu'à ce que le marteau atteigne sa position initiale H et on le lâche. Quand le pendule vient frapper l'éprouvette, il a une énergie cinétique qui est égale à l'énergie potentielle qu'il avait à sa position de départ mgh_0 , H étant la hauteur du marteau par rapport à sa position d'équilibre. Après la rupture, le marteau remonte. Dans son point culminant (hauteur H_1), l'énergie cinétique résiduelle s'est de nouveau transformée en énergie potentielle mgH_1 .

III.3. Essais de résilience :

Le but de ce travail est de mesurer l'influence des vieillissements naturels et accéléré simulant l'exposition d'un PA6 à un environnement différent sur les propriétés mécaniques. Le vieillissement provoque la diminution des propriétés mécaniques. Il existe différents paramètres pour caractériser cette perte de propriété : la résistance à la rupture, la contrainte à la rupture, l'élongation, etc...

Les essais mécaniques au niveau du PA66 se sont faits au labo SDM. Une série d'essais de résilience a été faite sur du polyamide 66.

Avant les essais de caractérisation des propriétés mécaniques, une inspection visuelle des éprouvettes a été réalisée afin de repérer de possibles changements de la longueur et du teint entraînés par les essais de vieillissement.

Position de l'éprouvette pendant l'essai :

L'éprouvette repose sur un support et se trouve au point le plus bas sur la trajectoire du marteau.



Tableau III.4 : Résumés les valeurs d'énergie mesuré obtenue pour le PA-66

Eprouvette	non vieilli	V. Naturel	T = -18	UV	Eau de mer
Temps		80 jours	80 jours	30 heures	80 jours
Energie (N.m)	3,5	3,3	3,15	2,3	1,2

La résilience est déterminée par l'équation suivante : $K=U/Se$

K : Résilience en (j/cm²)

U : Énergie perdue par le marteau au moment de l'impact (j)

Se : Section en (mm²)

Se= B.W

Ou :

W : Largeur de l'éprouvette (mm) = 10 mm = 1 cm

B : l'épaisseur de l'éprouvette (mm) = 4mm = 0 ,4 cm

Se= 0 ,4cm²

Pour chaque série, deux éprouvettes sont soumises au test de résilience

A partir des valeurs mesurées on calcule l'énergie absorbée et on en déduit la résilience de la paroi du tube (peaux et âme)

La valeur maximale de l'énergie se situe au niveau de **25 N.m**

$U=H \text{ max}-H \text{ min}$

Résultats d'énergie (U) :

Tableau III.5. Représente les valeurs d'énergie (U) obtenues pour les éprouvettes de PA66

Echantillons	Vierge énergie (U) J	V.Naturel énergie U(j)	Gel énergie U (j)	UV énergie U (J)	Eau de mer énergie U (J)
Echantillon n°1	21.25	22.10	22.75	21.5	23.75
Echantillon n°2	21.75	21.50	21.00	21.25	23.30
La moyenne	21.50	21.80	21 ,87	21.25	23.52

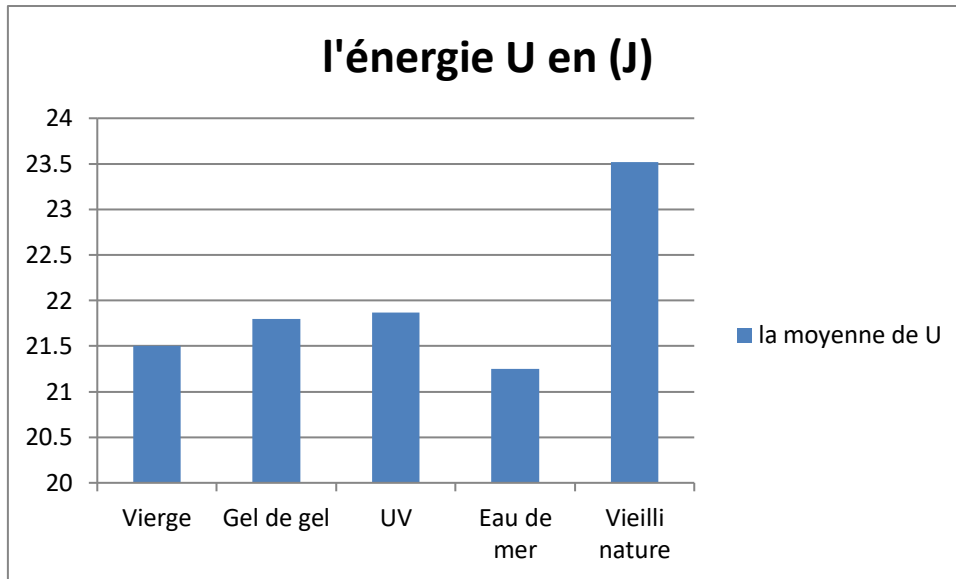


Figure II.25: Histogramme représente les valeurs moyenne d'énergie (U) obtenues pour les échantillons de PA66

Résultats de résilience

$$K \text{ (J/mm}^2\text{)} = U/B.W.$$

Tableau III.6: représente les valeurs de résilience K obtenues pour les échantillons de PA66

Echantillon	Echantillon non traité	Echantillon Naturel	Echantillon gel	Echantillon UV	Echantillon Eau de mer
résilience (K) (J/cm ²)	53,75	54,5	54,67	53,12	58,80

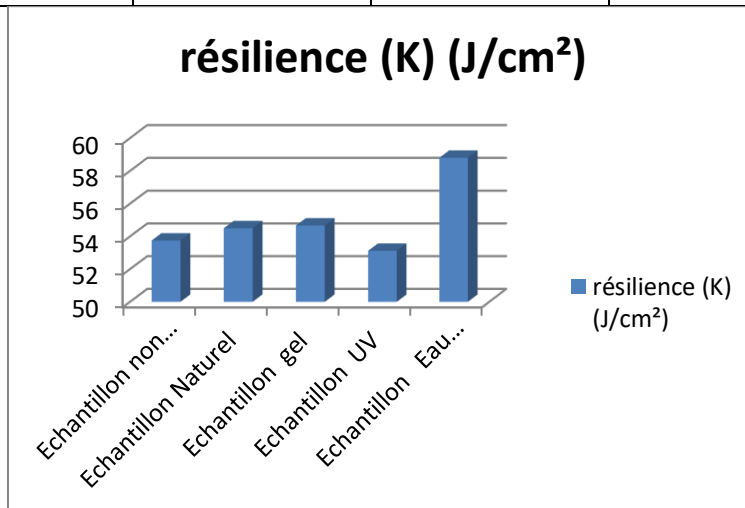


Figure III.26: Histogramme représente les valeurs de résilience K obtenues pour les échantillons de PA66



Figure III.27: Les échantillons après le test de résilience

L'allure générale des histogrammes représentant la résilience en fonction des différents modes de vieillissement montre une nette augmentation de cette résilience dans le cas du Eau de mer. Ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les différents modes de vieillissement ne sont pas les mêmes. La dégradation des caractéristiques mécaniques du PA66 après une exposition de l'ordre de 80 jours peu insuffisante.

Par contre, les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

Ces résultats montrent le rôle clé de la représentativité du milieu dans la dégradation du matériau. Nous pouvons donc en conclure que les effets du vieillissement sur notre matériau influent sur le comportement mécanique, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents.

Conclusion

Afin d'évaluer le comportement aux chocs du PA66, l'étude a été effectuée par des essais de résilience. Après vieillissement (accéléré et naturel) du PA66 ont bien montré que la durée d'exposition joue un rôle important dans la fragilisation du matériau et provoque un changement remarquable de la résilience (diminution dans le cas de UV et augmentation dans le cas de eau salée).

La présence de l'humidité a modifié le comportement du matériau en générant des valeurs de résilience plus élevée pour provoquer une déformation plastique.

Les résultats obtenus ont montré que :

L'étude du vieillissement naturel des polymères est une tâche qui requiert du temps.

L'analyse FTIR est adaptée pour identifier la modification chimique, alors que la caractérisation en DSC est très sensible au changement de la masse et de la distribution moléculaire. La combinaison de ces deux techniques pourrait être efficace pour la compréhension du mécanisme de dégradation du polymère.

En conclusion, l'exposition inévitable des PA66 à l'irradiation UV ou à la variation de la température, provoque une évolution généralement irréversible de leurs propriétés d'usage.

Dans la plus part de recherche scientifique concernant ce matériau le PA66, sont fait sur un composite de matrice PA66 avec des fibres généralement fibres des verres.

La qualité des éprouvettes usinées n'était pas bonne. Et ça infecte les résultats de résilience et les photos de microscope optique.

Le microscope optique c'est pas le bon choix c'est d'utilisé le microscope électronique à balayage pour plus de détail.

Enfin, la cause de l'augmentation de déformation du PA66 après le vieillissement reste pas suffisante. Il faut réaliser une recherche littérature plus profonde sur ce point. Des essais supplémentaires vont être demandés si nécessaire (la fatigue ...).

[1] BOUZID LATIFA , « Modélisation moléculaire des copolymères » UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf 2012 .

[2] P.WEISS , « La chimie des polymères » , Université Médicale Virtuelle Francophone 2010 .

[3] MAMADOU COULIBALY , « Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élastoviscoplastiques ». Application à la valorisation des polymères recyclés, Université Paul Verlaine de Metz 2008 .

[4] Bouregghda hichem. Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation & les propriétés physiques des polymères. Mémoire de magister. Université hadj lakhdar – batna année 2006

[5] Zaidi latifa. Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : cas des réseaux de distribution de gaz naturel. Mémoire de magister. Université badji mokhtar – annaba année 2011

[6]. Vermogen A. Génés des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse de doctorat. Institut National des Science Appliquées de Lyon, 2006.

[7] favre audrey. Caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère. Mémoire de magister. Université de montréal école polytechnique de montréal. Avril 2013

[7] Mélanie le-magda. Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques. These de doctorat. L'université de rouen. 20 octobre 2011

[8] Mathieu chevalier. Vieillissement hygrothermique d'assemblages structuraux polyepoxy: analyse de la mobilite moleculaire par spectroscopie dielectrique dynamique. These de doctorat. L'université toulouse III. Le 15 octobre 2008

[9] Verdu, J. (1984). "Vieillissement des plastiques." Afnor technique ISSN 0297-6714

[10] Hermann m. Laboratory methods versus outdoor weathering to determine the hot-light ageing (HLA) of pes dyeing. melliand English. 2001

[11] Aidoud rima. Etude de l influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques du polymère POHD 80. Mémoire de master. Université du 8 mai 1945 – guelma. Année 1014

[12] V. P. TOLSTOY, I. V. CHERNYSHOVA, and V. A. SKRYSHEVSKY. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Wiley-Interscience, **2003**.

[13] CORMIER Laurent. Effets du froid, de l'humidité et des cycles de gel et dégel sur les Propriétés mécaniques des composites verre/époxy utilisés pour La fabrication de pales d'éoliennes.2009

[14] These_Bastien_LEDIEU VIEILLISSEMENT EN MILIEU EAU/GLYCOL DU POLYAMIDE 66 RENFORCE FIBRES DE VERRES COURTES POUR L'APPLICATION BOITE A EAU DE RADIATEUR DE REFROIDISSEMENT MOTEUR. **ParisTech**

le

09

décembre

2010

[15] Carlsson, D. J; Wiles. D. M. (1985). "Degradation." Encyclopedia of Polymers Science and Engineering 4: 630-697.

[16] Yingying DONG. Vieillissement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur (2013).

[17] P. R. GRIFFITHS and J. A. de HASETH. Fourier transform infrared spectroscopy. Wiley, **1986**.

[18] Fiches technique de la lampe disponible au labo de SDM en papier avec la lampe.

[19] Boulas mémoire de master université de 8 Mai 1945 Guelma 2011

[20] www.stms-bse.discipline.ac-lille.fr/histoire.des.parchocs

[21] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-microscope-optique-7773/>

Résumé :

Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les polymères qui est divisée en trois parties.

La première est consacrée aux polymères, à leur mode de synthèse, leur utilisation, et à différentes propriétés (physiques, mécaniques, optiques et de comportement à l'eau).

La seconde partie est dédiée aux Polyamide, les constituants qui les composent et l'interface.

La troisième partie porte sur les procédés de vieillissement de polymère.

Il ne s'agit pas de présenter ici une étude bibliographique achevée sur les polymères.

Et pour L'objectif de deuxième chapitre est, d'une part de présenter notre matériau d'étude le **POLYAMIDE PA66** ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles ce dernier a été soumis et de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du PA66 aux différentes échelles structurales.

par trois appareils (le microscope optique, **Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)**, Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)).

Pour ces raisons il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le vieillissement et la durabilité des **PA66**. La nécessité d'assurer des performances pendant des durées de vie conduisent à connaître les phénomènes impliqués dans le vieillissement de **PA66** et à prédire leur durée de vie. Cette prédiction doit reposer sur une connaissance et la compréhension des mécanismes de vieillissement à l'œuvre lors du vieillissement réel.

Ce travail de master a pour objectif de compléter la connaissance de ces étapes, en identifiant et quantifiant les mécanismes impliqués dans le vieillissement. Il a pour objectif de vouloir comparer du vieillissement réel à des vieillissements accélérés en laboratoire.

La première étape de mon travail correspond au départ à la réalisation des essais de vieillissement sous différents modes à savoir les UV, vieillissement naturel, à basse température (-18°C) et enfin l'eau de mer.

La seconde étape consiste à étudier le comportement au choc de ce matériau après vieillissement par l'essai de résilience Charpy.

الملخص:

في الفصل الأول ، نقدم مراجعة ببيوغرافية على البوليمرات المقسمة إلى ثلاثة أجزاء.

الأول مخصص للبوليمرات ، طريقة تركيبها واستخدامها وخصائص مختلفة (السلوك الفيزيائي والميكانيكي والبصري والمائي).

الجزء الثاني مخصص لبولي أميد ، المكونات التي تولفها والواجهة.

الجزء الثالث يتناول عمليات الشيخوخة البوليمر.

ولغرض من الفصل الثاني ، من ناحية ، تقديم مادة دراستنا POLYAMIDE PA66 وظروف الشيخوخة التي تعرضت لها ووصف تقنيات التحليل المختلفة المستخدمة لوصف التطورات الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية PA66 في مختلف المقاييس الهيكلية.

من خلال ثلاثة أجهزة (المجهر الضوئي ، والمسعر التفاضلي للمسح التفاضلي (DSC) ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء فورييه (FTIR)).

لهذه الأسباب، من الضروري اكتساب معرفة أفضل بالظواهر التي تنطوي عليها شيخوخة ومثانة PA66. تؤدي الحاجة إلى ضمان الأداء أثناء العمر إلى معرفة الظواهر التي تنطوي عليها شيخوخة PA66 والتنبؤ بحياتها. يجب أن يستند هذا التوقع إلى معرفة وفهم آليات الشيخوخة في العمل أثناء الشيخوخة الفعلية.

يهدف عمل هذا الماستير إلى إكمال معرفة هذه الخطوات من خلال تحديد وقياس الآليات المشاركة في الشيخوخة. ويهدف إلى مقارنة الشيخوخة الحقيقية للشيخوخة المتسارعة في المختبر.

تتوافق المرحلة الأولى من عملي مع بداية تحقيق اختبارات الشيخوخة في ظل أوضاع مختلفة وهي الأشعة فوق البنفسجية والشيخوخة الطبيعية ودرجة الحرارة المنخفضة (-18 درجة مئوية) وأخيراً مياه البحر.

والخطوة الثانية هي دراسة سلوك تأثير هذه المواد بعد الشيخوخة عن طريق اختبار مرونة شاربي.