



HAL
open science

Fragilisation mécanique du polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanisme et modélisation

Sofiane Maiza Maïza

► **To cite this version:**

Sofiane Maiza Maïza. Fragilisation mécanique du polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanisme et modélisation. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017ESMA0026 . tel-01696248

HAL Id: tel-01696248

<https://theses.hal.science/tel-01696248>

Submitted on 30 Jan 2018

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

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

THESE

Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE**

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par :

Sofiane MAÏZA

Fragilisation mécanique du Polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanismes et modélisation

Directeur(s) de thèse : Jean-Claude GRANDIDIER et Sylvie CASTAGNET

Co-encadrants : Nadège BRUSSELLE et Xavier LEFEBVRE

Soutenue le 28 Septembre 2017

Devant la Commission d'Examen

JURY

Président :

M. Christophe FOND

Professeur, Université de Strasbourg

Rapporteurs :

M. Bruno FAYOLLE

Professeur, ENSAM Paris

M. Laurent STAINIER

Professeur, Ecole Centrale de Nantes

Membres du jury :

M. Gilles ROBERT

Ingénieur de recherche, SOLVAY

M. Jean-Claude GRANDIDIER

Professeur, PPRIME Poitiers

Mme. Sylvie CASTAGNET

Directrice de Recherche CNRS, PPRIME Poitiers

Mme. Nadège BRUSSELLE

Ingénieur de recherche IFPEN

M. Xavier LEFEBVRE

Ingénieur de recherche IFPEN

Remerciements

La page la plus compliquée à rédiger finalement...

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse Jean-Claude Grandidier, directeur adjoint de l'Institut Pprime et à ma co-directrice de thèse Sylvie Castagnet, directrice de recherche à l'Institut Pprime qui ont toujours été disponibles pour moi. Je mesure également la chance que j'ai eu de pouvoir travailler avec ces personnes qui n'ont jamais été avares de conseils et de soutiens alors que leurs activités respectives leur prenaient déjà un temps considérable. Je me souviendrais toujours de nos réunions en visioconférence ou au téléphone qui dépassaient largement l'heure théorique prévue !

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et mon manuscrit. Merci à Christophe FOND, Laurent STAINIER, Gilles ROBERT et Bruno FAYOLLE qui ont fait le déplacement à Poitiers pour discuter des nombreux points soulevés dans ce manuscrit.

Ayant effectué ma thèse en majorité à IFPEN, je tiens à remercier en premier lieu le duo de choc Nadège Brusselle et Xavier Lefèbvre qui ont encadré ce travail de thèse. Ces trois années fructueuses de travail ont été un réel plaisir et l'encadrement était au top avec vous ! Ensuite, je remercie Laurent Cangémi, chef du département mécanique des solides qui m'a accueilli dans son département et qui a contribué largement à mon ouverture d'esprit scientifique lors de nos discussions, souvent devant un tableau blanc avec un schéma assez brouillon associé à des équations thermodynamiques. Je tiens à remercier particulièrement Marie-Hélène Klopffer, chef du département Chimie et Physico-chimie des fluides complexes et des matériaux pour son expertise dans le domaine du comportement des polymères. Je suis au top en analyse FTIR grâce à toi ! Je tiens également à remercier l'ensemble des

techniciens qui m'ont formé à l'ensemble des machines pour effectuer mes caractérisations.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans la bonne ambiance au sein de la direction mécanique appliquée. En conséquence, je tiens à remercier l'ensemble des personnes de la direction mécanique appliquée. Un remerciement tout particulier à tous les thésards et stagiaires passés dans « le bureau du fond » : Camilo, Adrien, Malik.

Je ne pouvais pas finir sans remercier l'ensemble de mes amis aussi taré les uns que les autres. Ceux que j'ai connus à la fac : Hazem « le compte il est bon », Richard « BLC », Jules « Paix et félicité », Haythem « c'est pas faux ... », Arthur « Double pomme ? », Bruno « Kouidri », Damien « dit la babine », Tina « et ses deux diabolotins »... Et les plus anciens également qui m'ont connu sans barbe et avant de muer : Ahmad, Bassim, Phillippe, Yves, Christinia... Un remerciement particulier à Nicolas, mon ancien prof de physique au lycée, qui m'a bien aidé à décompresser autour d'un narguilé et d'un thé.

La famille comptant plus que tout, cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de ma mère, mon frère, ma sœur et de toute ma famille ici et en Algérie.

Pour finir (pour de vrai !!), je remercie ma femme Jennifer qui m'a supporté (oh oui !) et accompagné dans cette longue quête, le plus souvent avec des pizzas du traiteur italien.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
1 ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE	13
1.1 LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS – FAMILLE DES PA	13
1.1.1 STRUCTURE « TRIPHASIQUE »DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	13
1.1.2 LE POLYAMIDE 11 : FORMULATION ET MISE EN FORME	17
1.1.3 CARACTERE HYDROPHILE DU POLYAMIDE 11.....	20
1.1.4 COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA11 SAIN SOUS LA TRANSITION VITREUSE.....	22
1.1.5 MECANISMES D’ENDOMMAGEMENT DU PA11	25
1.2 VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS	28
1.2.1 DIFFERENTS TYPES DE VIEILLISSEMENT.....	28
1.2.2 VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT DU POLYAMIDE	30
1.2.3 VIEILLISSEMENT THERMO-HYDRIQUE DU POLYAMIDE	37
1.3 CONSEQUENCES DES VIEILLISSEMENTS SUR LES PROPRIETES MECANQUES	50
1.3.1 EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES	50
1.3.2 LIENS ENTRE MECANIQUE ET MICROSTRUCTURE ETUDIES DANS LA LITTERATURE	52
1.4 SYNTHESE : PROBLEMATIQUE DE LA THESE ET STRATEGIE ADOPTEE	56
1.4.1 BILAN	56
1.4.2 STRATEGIE ET DEMARCHE.....	57
2 DEMARCHE EXPERIMENTALE	59
2.1 EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES EPROUVETTES	59
2.1.1 RECOURS A UN MODELE DIFFUSO-REACTIF SIMPLIFIE.....	59
2.1.2 VALIDATION DU MODELE SUR DES MESURES DE PRISE EN EAU.....	64
2.1.3 DETERMINATION D’UNE EPAISSEUR POUR LES ESSAIS	66
2.1.4 CONCLUSION	68
2.2 CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT	68
2.2.1 VIEILLISSEMENT THERMIQUE SOUS GAZ INERTE.....	69
2.2.2 VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE	71
2.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	72

2.3.1	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	72
2.3.2	CARACTERISATION MECANIQUE.....	77
2.4	CONCLUSION	79
<hr/>		
3	<u>VIEILLISSEMENT THERMOHYDRIQUE (PH4/110°C) ET THERMIQUE (N₂/110°C) DU PA11.....</u>	81
<hr/>		
3.1	EVOLUTIONS DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	81
<hr/>		
3.1.1	ETUDE DE LA PRISE EN EAU	81
3.1.2	EVOLUTION DE LA CRISTALLINITE	84
3.1.3	EVOLUTION DE LA MASSE MOLECULAIRE	89
3.1.4	MODIFICATION DE CERTAINES FONCTIONS CHIMIQUES	93
3.2	EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES	96
<hr/>		
3.2.1	RESULTATS DES ESSAIS DE TRACTION JUSQU' A RUPTURE	96
3.2.2	FACIES DE RUPTURE OBSERVE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	102
3.2.3	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LE COMPORTEMENT VISQUEUX.....	105
3.3	CONCLUSION	110
<hr/>		
3.3.1	APPORT DES RESULTATS OBTENUS PAR RAPPORT A L'EXISTANT	110
3.3.2	RELATIONS PROPRIETES MECANIQUES /DESCRIPTEURS PHYSICO-CHIMIQUE	112
<hr/>		
4	<u>MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA11 AVEC LE VIEILLISSEMENT</u>	115
<hr/>		
4.1	CHOIX DU MODELE DE COMPORTEMENT	115
<hr/>		
4.1.1	PRESENTATION DU MODELE BIPHASIQUE VIScOPOL [®]	116
4.1.2	EQUATIONS CONSTITUTIVES DU MODELE MECANIQUE VIScOPOL [®]	117
4.1.3	ILLUSTRATION DU FONCTIONNEMENT DU MODELE VIScOPOL [®]	125
4.2	MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE – IMPACT DU VIEILLISSEMENT.....	131
<hr/>		
4.2.1	MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS DE L'ESSAI DE TRACTION UNIAXIALE	131
4.2.2	MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU SAIN.....	132
4.2.3	IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LA MODELISATION DU COMPORTEMENT	139
4.3	PROPOSITION D'UN CRITERE DE RUPTURE.....	146
<hr/>		
4.3.1	CRITERE DE RUPTURE SUR LA CONTRAINTE TOTALE EQUIVALENTE DE VON MISES	146
4.3.2	CRITERE DE RUPTURE SUR LA BASE DE GRANDEURS LOCALES	148
4.4	CONCLUSION	153
<hr/>		

CONCLUSION..... 155

PERSPECTIVES..... 159

BIBLIOGRAPHIE 161

INTRODUCTION

Les polyamides (PAs) sont utilisés dans de nombreuses applications structurales en raison de leur bonnes propriétés initiales (forte ductilité, bonne résistance en fatigue, bonne résistance à l'usure,...), et également en raison de leur bonne stabilité chimique vis à vis de nombreuses substances (huiles, graisses hydrocarbures). Ils présentent en outre des propriétés barrières élevées aux liquides et aux gaz.

Or, il est bien connu que les PAs sont très sensibles à l'humidité. Ils sont ainsi exposés à la fois à un vieillissement physique (plastification, gonflement, relaxation des chaînes) et chimique (hydrolyse).

La connaissance du comportement à long terme des PAs est un enjeu majeur pour le design de structures associées à divers équipements technologiques dans le domaine de l'énergie et des transports. Leur utilisation, pourtant fréquente en raison de leur bon rapport « propriétés mécanique/coût », nécessite à l'heure actuelle des méthodologies de qualification longues et fastidieuses ; nécessaires mais insuffisantes dans une perspective d'évolution permanente des besoins client. Cette méthodologie s'appuie traditionnellement sur une mesure expérimentale du vieillissement et sur un retour d'expertise s'échelonnant souvent sur une longue période. Jusqu'à présent, on peut déplorer l'absence de modèle prédictif robuste permettant de coupler l'évolution physico-chimique du matériau à son comportement sous charge mécanique. Le lien entre la chimie, la mécanique, et les mécanismes de dégradation aux différentes échelles est au cœur du problème et constitue le verrou principal que la thèse abordera au travers d'une approche à la fois expérimentale et théorique.

Le but ultime de la thèse consiste à développer un module d'endommagement à intégrer dans un modèle de comportement mécanique existant, dans l'objectif de pouvoir décrire la transition ductile-fragile des polyamides, notamment du Polyamide 11 (PA11), au cours d'un vieillissement en milieu humide. Ces travaux ont été menés en collaboration entre IFP Energies Nouvelles (IFPEN) et l'Institut Pprime.

Dans un premier temps, un état de l'art sur les polymères semi-cristallins, et notamment du PA11, est présenté au Chapitre I. Les différents mécanismes de diffusion d'eau dans le PA11 sont d'abord rappelés. Sont également reportés les éléments de la bibliographie se référant au comportement mécanique du matériau sain en dessous de la T_g ainsi que sur les différents mécanismes d'endommagement. Puis, les travaux portant sur les différents types de vieillissement et leurs conséquences sur la microstructure et le comportement mécanique sont passés en revue. Cette analyse vise à conforter le choix de descripteurs physico-chimiques à retenir pour la suite de ce travail. Ensuite, les approches proposées jusqu'à présent dans la littérature pour tenter de relier l'évolution de la microstructure aux évolutions des propriétés mécaniques au cours du vieillissement sont présentées. Enfin, un bilan de l'état de l'art dressera les manquements de la bibliographie vis-à-vis du but ultime recherché. Une démarche scientifique sera présentée en conséquence.

Le Chapitre II est dédié à la construction d'un plan d'expérience pour acquérir des données expérimentales dans des conditions ciblées, complémentaires aux données existantes de la littérature, et nécessaires à la compréhension des mécanismes de vieillissement physique et chimique du PA11.

La caractérisation du comportement mécanique ainsi que de la microstructure du PA11 fait l'objet du Chapitre III. Ce chapitre présente les résultats des différentes observations et analyses physico-chimiques effectuées sur le PA11 à l'issue des conditions de vieillissement retenues, puis les résultats des essais mécaniques. L'ensemble des résultats obtenus est analysé pour mettre en évidence les interactions entre la microstructure évolutive du PA11 avec le vieillissement avec son comportement mécanique macroscopique.

Enfin, le Chapitre IV est consacré à la mise en place d'un modèle de comportement mécanique dans le but d'une part de décrire l'évolution du comportement initialement ductile du PA11 avec le vieillissement, et d'autre part de proposer une modélisation de la rupture par fragilisation.

1 ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE

Le PA11 est un matériau polymère semi-cristallin. Après avoir rappelé quelques généralités sur cette catégorie de matériau thermoplastique, la structure est présentée ainsi que la mise en forme du PA11 sain. Ce polymère étant hydrophile, une partie a été consacrée aux différents mécanismes de diffusion. Il est également reporté de la bibliographie le comportement mécanique du matériau sain en dessous de la Tg ainsi que les mécanismes d'endommagement.

Dans un second temps, les différents vieillissements étudiés dans la littérature sont passés en revue. Les conséquences sur la microstructure ainsi que sur le comportement mécanique des différents vieillissements rencontrés sont présentées. De plus, il est également reporté le(s) modèle(s) étudié(s) pour chaque vieillissement. Cette analyse permettra de conforter le choix des descripteurs physico-chimiques retenus pour ce travail.

Ensuite, les approches proposées dans la littérature pour tenter de relier l'évolution de la microstructure aux évolutions des propriétés mécaniques au cours du vieillissement sont présentées.

Enfin un bilan de l'état de l'art est réalisé, à partir duquel nous dresserons les manquements vis-à-vis du but ultime recherché dans ce travail de thèse, et proposerons une stratégie pour y répondre.

1.1 Les polymères semi-cristallins – famille des PA

Les polymères semi-cristallins sont des matériaux polymères constitués de chaînes macromoléculaires qui s'organisent de différentes manières lors du refroidissement. Ces chaînes peuvent s'organiser en empilement régulier de chaînes qui vont former une phase cristalline. La cristallisation n'étant jamais parfaite, les cristaux, généralement organisés en sphérolites, sont dispersés dans une phase amorphe où les chaînes sont entremêlées. A noter qu'une même chaîne peut appartenir à la phase cristalline et à la phase amorphe. Nous allons présenter ici les différentes phases en présence.

1.1.1 Structure « triphasique » des polymères semi-cristallins

a) La phase cristalline

La phase cristalline possède une représentation à 2 échelles :

- La lamelle cristalline (**Figure 1-1**) qui est formée de chaînes repliées (entre 10 et 20 nm). Entre les lamelles cristallines, on trouve une phase amorphe dite interlamellaire. Elle est constituée de chaînes disposées de manière aléatoire, de bouts de chaînes, mais aussi de chaînes liens, c'est-à-dire, des chaînes qui vont relier deux ou plusieurs lamelles entre elles et qui vont assurer une bonne tenue mécanique notamment.

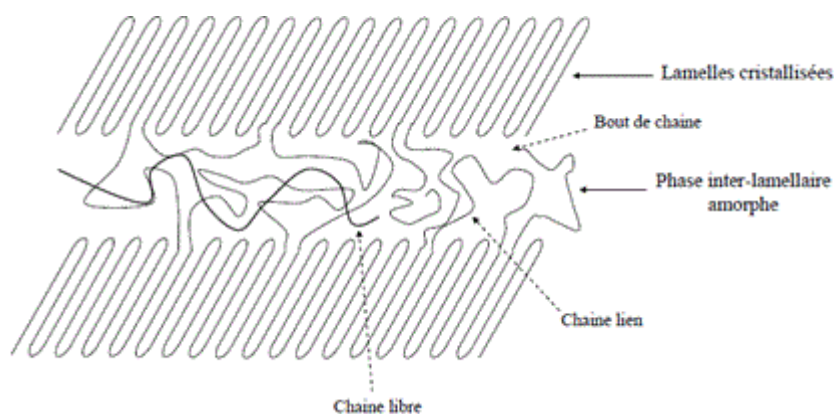


Figure 1-1 Représentation de lamelles cristallines avec phase amorphe interlamellaire [1]

- Les sphérolites, issus de la croissance des lamelles, sont des structures à symétrie plus ou moins sphérique, dont la taille est de l'ordre du micromètre (**Figure 1-2**). Leur croissance s'effectue à partir d'un germe. Les différents stades de croissance d'un sphérolite sont :
 - nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialite.
 - l'axialite se referme sur lui-même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique.
 - la création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement.

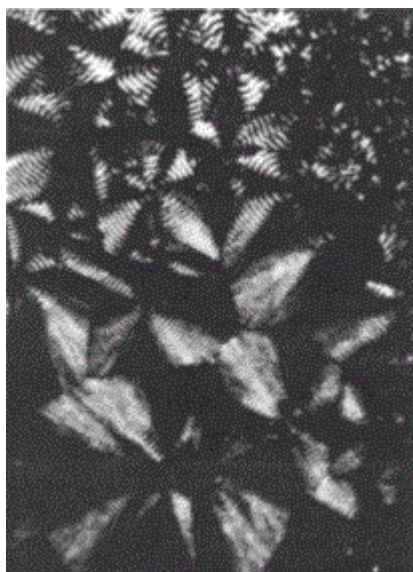


Figure 1-2 Observation des sphérolites du PA11 en lumière polarisée avec polariseur et analyseur croisés : les anneaux concentriques des sphérolites sont dues à la tension coopérative inter-lamellaire [2]

Les sphérolites peuvent être observés grâce à la fracturation d'un échantillon à froid (**Figure 1-3**). Lors de la rupture, la microstructure est figée par l'azote liquide ce qui permet de l'observer. Ici, on observe une structure sphérolitique d'un diamètre de 5 microns environ.

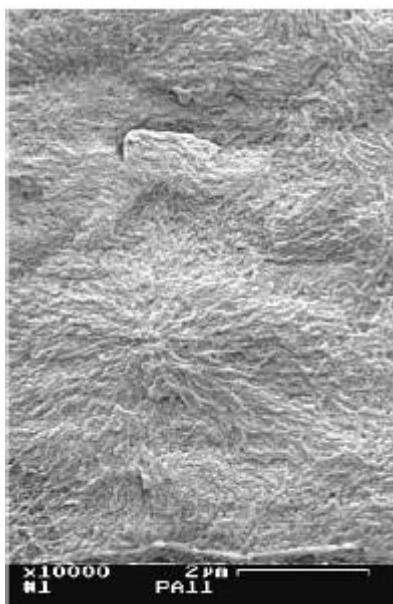


Figure 1-3 Observation au microscope électronique à effet de champ d'une surface fracturée dans l'azote liquide du PA11.[3]

b) Amorphe libre et amorphe lié

La phase amorphe est la fraction de matière désordonnée du polymère, située entre les lamelles cristallines et a priori également entre les sphérolites.

Selon la température du milieu, elle peut être présente à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. A l'état vitreux, la phase amorphe est figée tandis qu'à l'état caoutchoutique, elle devient plus mobile du fait de l'agitation thermique. La température de transition vitreuse (T_g) caractérise la transition thermique entre ces deux états. La T_g peut être déterminée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou par DMTA (Dynamic Mechanical & Thermal Analysis). Dans le cas du PA11, la T_g est d'environ 42°C.

Struik [4] a proposé un modèle physique concernant les polymères semi-cristallins. La principale caractéristique de ce modèle est que les cristaux perturbent la phase amorphe à proximité et réduisent sa mobilité en conséquence (**Figure 1-4**). Les propriétés intrinsèques de la phase amorphe peuvent être identifiées en s'éloignant des cristaux. Aussi on distingue une phase amorphe « libre » et une phase amorphe « liée ou contrainte ». Intuitivement, on peut être amené à supposer que la majorité de la phase amorphe liée se situe entre les lamelles. En effet, les courtes distances entre les lamelles nous incitent à dire que la mobilité est réduite dans ces zones.

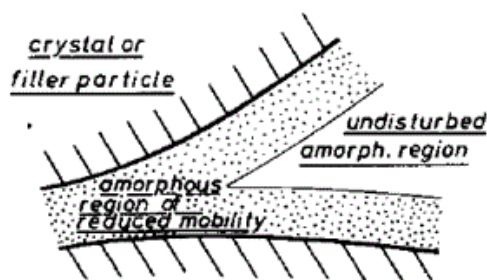


Figure 1-4 Représentation schématique de la phase amorphe libre et de la phase amorphe liée [4]

Dans un polymère semi-cristallin, la matière se trouve ainsi sous trois états : cristallin, amorphe libre (ou mobile selon la vision de Struik [4]) et amorphe lié (à mobilité réduite au voisinage des lamelles cristallines).

c) Mécanismes de déformation dans la phase cristalline

A l'échelle du sphérolite

Un sphérolite soumis à une traction uniaxiale peut subir différents mécanismes de déformation. Le déclenchement de ces mécanismes, dans une région donnée, dépend de l'orientation de cette région par rapport à la direction de traction ; il est donc nécessaire de distinguer (**Figure 1-5**) :

- les régions équatoriales : rayons perpendiculaires à la direction de traction
- les régions diagonales : rayons formant un angle α avec la direction de traction
- les régions polaires : rayons parallèles à la direction de traction.

L'observation d'un sphérolite de polybutène-1 montre que la déformation commence au centre du sphérolite puis se propage dans les régions équatoriales. Dans les zones diagonales, les lamelles sont à la fois soumises à un cisaillement provoquant le glissement intralamellaire et à une déformation perpendiculaire à leur plan, entraînant leur séparation [1]. Enfin dans les zones polaires, le mécanisme principal serait la fragmentation précoce des cristaux.

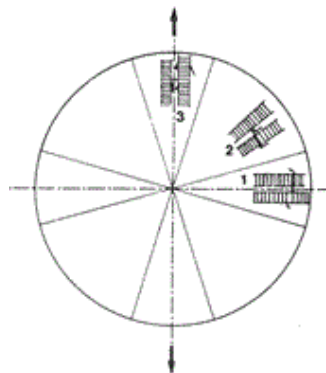


Figure 1-5 Les trois types de régions à l'intérieur d'un sphérolite : (1) régions équatoriales ; (2) régions diagonales ; (3) régions polaires [1]

A l'échelle des cristaux

La déformation des cristaux des polymères se produit par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes comme le glissement, le maclage ou la transformation martensitique. Le glissement est le mode de déformation le plus fréquent à l'échelle des cristaux. Celui-ci peut-être dans la direction des chaînes ou bien dans la direction perpendiculaire aux chaînes (**Figure 1-6**).

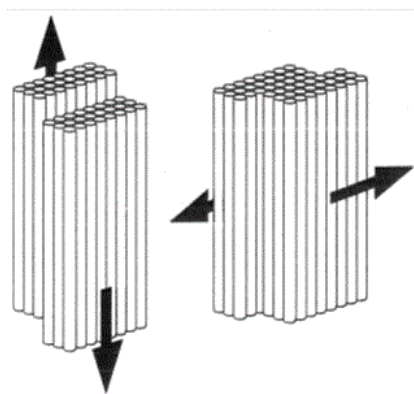


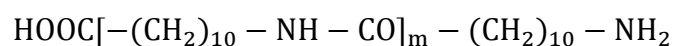
Figure 1-6 Les deux directions de glissement selon l'orientation des chaînes [1]

Le maclage est un autre mode de déformation des cristaux et se définit par un cisaillement simple et un basculement d'une partie du cristal par rapport au reste du matériau. Ce mode de déformation a notamment été observé sur du PE [5] et sur le PP [6] dans les années 50-60. Enfin sous l'action de la contrainte, les lamelles cristallines peuvent subir un changement de phase cristalline qualifié de transformation martensitique en référence à la transformation se produisant dans les aciers.

1.1.2 Le Polyamide 11 : formulation et mise en forme

a) Formulation

Le PA11 est synthétisé pour la première fois par Carothers en 1935. Sa production à l'échelle industrielle en France date de 1955. On rencontre souvent le PA11 sous son nom commercial Rilsan ou Nylon 11. Sa formule développée est :



La forme finale du polymère étudié est le PA11 polymérisé par auto-condensation d'un acide aminé, l'acide amino-11-undécanoïque, sous azote, à une température comprise entre 250°C et 280°C (**Figure 1-8**).

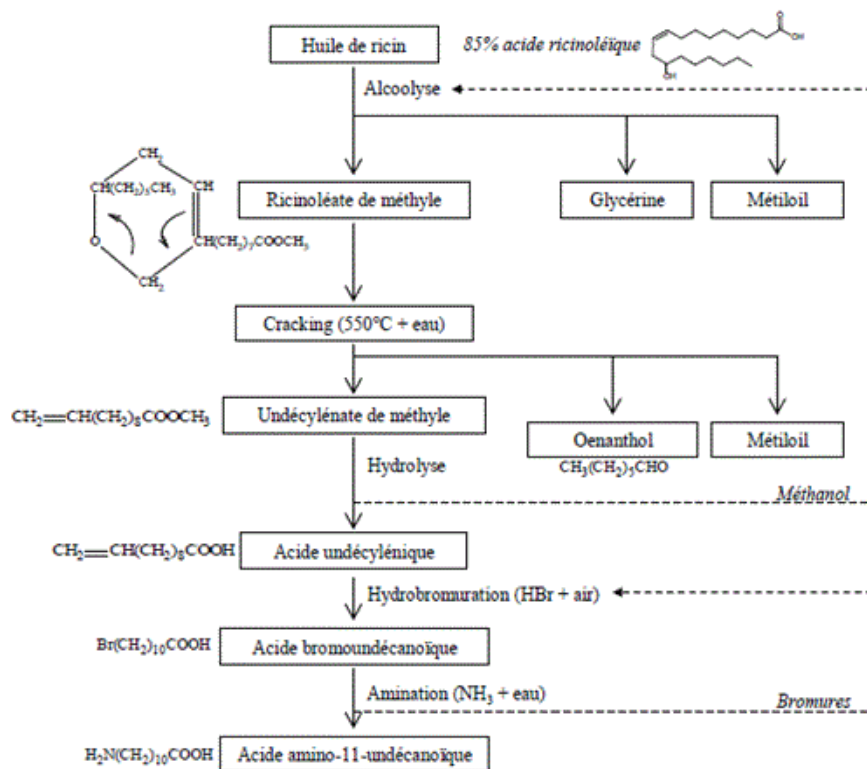


Figure 1-7 Diagramme réactionnel de la synthèse de l'amino-11-undécanoïque (monomère de PA11)[7]

Le monomère est fabriqué à partir de l'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Ce dernier, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque permet d'obtenir l'acide w-amino undécanoïque (**Figure 1-7**).

Le PA11 est fabriqué à partir d'un fondu qui est constitué de chaînes macromoléculaires qui vont s'organiser de manière plus ou moins structurée après refroidissement.

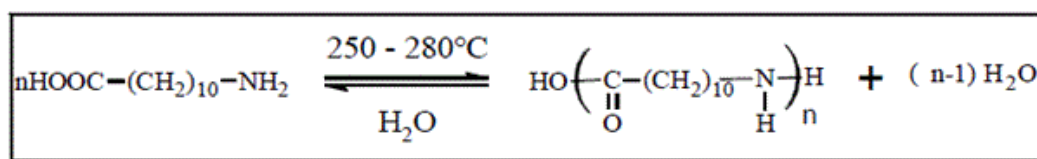


Figure 1-8 Réaction de polycondensation du PA11[3]

b) Extrusion du PA11

Il existe différents procédés de mise en forme tels que l'injection, le filage textile, l'extrusion-soufflage, mais l'extrusion est le procédé le plus répandu pour la mise en forme du polyamide. Le transport de la matière dans l'extrudeuse se fait au moyen d'une vis sans fin chauffée. Des granulés de PA11 sont injectés en tête d'extrudeuse. Le PA11 est donc à l'état fondu lors du transport à l'intérieur de l'extrudeuse. Il existe plusieurs possibilités pour exploiter le produit en sortie. Le plus classique est une filière qui permet de mettre en forme le polymère sous forme de tube, film, plaque ou profilé (**Figure 1-9**).

Les avantages d'une telle technique sont son excellent rendement du fait d'être un procédé continu et son faible coût. Il présente aussi le gros avantage d'injecter des additifs au polymère. Toutefois, la présence d'oxygène peut dégrader les chaînes macromoléculaires du polymère le long de la vis ou en sortie de filière, comme on le verra plus loin.

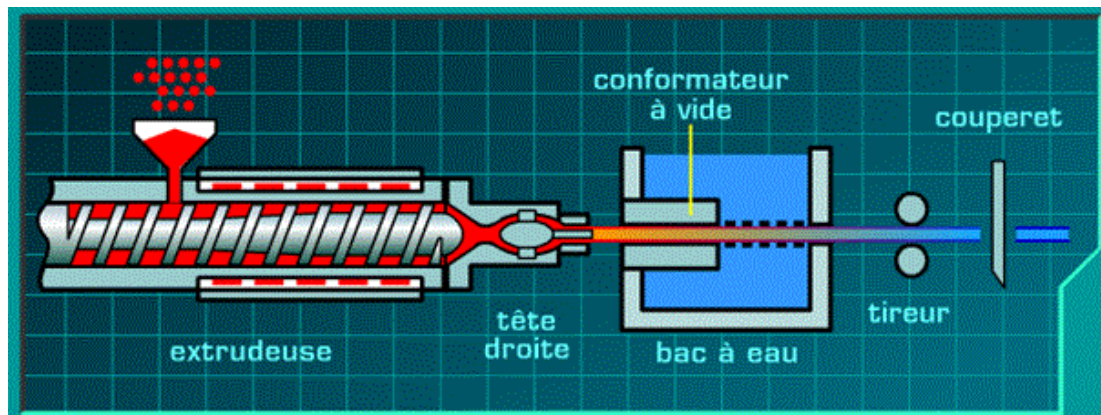


Figure 1-9 Extrusion en continu d'un polymère au travers d'une filière. L'extrudat est étiré, conformé, refroidi puis débité à la longueur souhaité [8]

c) Additifs

Comme dans la majorité des polymères, des additifs sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et/ou mécanique du PA11. Le taux de cristallinité du matériau peut varier pour un même polymère si par exemple, on introduit dans la phase amorphe des additifs qui vont intervenir sur la cinétique de cristallisation.

Le bénéfice recherché de ces additifs est l'allongement de la durée de vie du matériau lors de son utilisation et de son stockage. Les additifs sont souvent des molécules assez grosses qui viennent se loger dans la phase amorphe du PA11. Ils peuvent être amenés à migrer en cas de déséquilibre chimique. On peut citer l'antioxydant qui va limiter l'oxydation du matériau et le plastifiant qui va rendre le matériau plus flexible.

La littérature sur le PA11 est plutôt abondante, mais ne reporte pas d'études sur du PA11 sans antioxydant.

La plupart des articles porte sur du PA11 plastifié [3], [9]–[12], certains portent sur du PA11 non plastifié [13]–[16]. On retrouve également un travail qui aborde le comparatif entre du PA11 plastifié, non plastifié et déplastifié [3].

1.1.3 Caractère hydrophile du Polyamide 11

Les polyamides sont des polymères sensibles à l'eau. Dans cette partie, les différents modèles décrivant l'absorption d'eau sont rapportés de la littérature. Les conséquences de la présence d'eau seront détaillées plus loin.

a) Diffusion de type « Fick »

A partir de pesées successives (gravimétrie), la cinétique de diffusion d'eau peut être suivie. La prise en masse à l'instant t (M_t) s'écrit :

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

Equation 1-1

Où m_t est la masse de l'échantillon à l'instant t et m_0 la masse de l'échantillon à l'état initial.

La loi de Fick est souvent utilisée dans la littérature pour décrire la diffusion d'eau [13], [17], [18]. *Crank* [19] explique que la loi de Fick est analogue à la loi de Fourier qui décrit la conduction thermique. La loi de Fick s'écrit donc dans le cas d'un problème unidimensionnel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equation 1-2

Où C est la concentration d'eau diffusant dans le polymère, D le coefficient de diffusion du matériau.

Il est à noter que dans ce cas, on fait l'hypothèse que le coefficient de diffusion D est une constante. Cependant, les phénomènes de diffusion d'eau dans les polyamides sont thermoactivés, D est fonction de la température et obéit à une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equation 1-3

Où E_a est l'énergie d'activation, D_0 l'indice de perméabilité (constant), T la température lors de l'essai et R la constante des gaz parfaits.

La solution analytique de l'équation (Equation 1-2) est donnée par *Crank* [19] dans le cas d'une plaque infinie d'épaisseur L .

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right)$$

Equation 1-4

La **Figure 1-10** montre le comportement fickien du polyamide 6-6 à 60 °C [17] avec un taux d'humidité de 60 %. La diffusion s'effectue jusqu'à $4 \times 10^6 \text{ s}^{1/2} \text{ m}^{-1}$ suivi d'un plateau qui représente la solubilité du matériau (environ 1%).

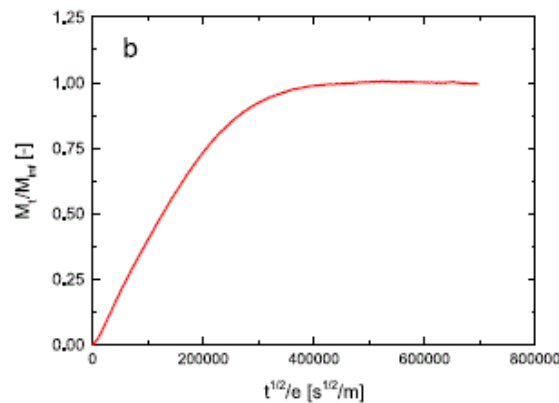


Figure 1-10 Sorption d'eau $T=60 \text{ °C}$ - $RH=60 \%$ [17]

Il peut être intéressant pour des temps courts, d'utiliser une expression simplifiée de Equation 1-4 comme celle proposée par *Shen et Springer* [20] :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \exp\left(-7.3\left(\frac{Dt}{4L^2}\right)^{0.75}\right)$$

Equation 1-5

b) Diffusion de type « Langmuir »

Dans certains cas, la loi de Fick est inapte à représenter la diffusion de l'eau. Un exemple de modèle non-fickien est le modèle de Langmuir [21]. La diffusion non-fickienne est expliquée par le fait qu'on a deux phases d'eau en présence. Une phase « libre » soumise à une diffusion avec un coefficient de diffusion constant, et une phase « liée » fixée par interactions fortes dans des sites hydrophiles. Dans le cas unidirectionnel, la concentration de phase libre n et de phase liée N est donnée par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t}$$

Equation 1-6

Avec

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta n - \alpha N$$

Equation 1-7

Où β et α sont respectivement les probabilités que les molécules deviennent liées ou libres.

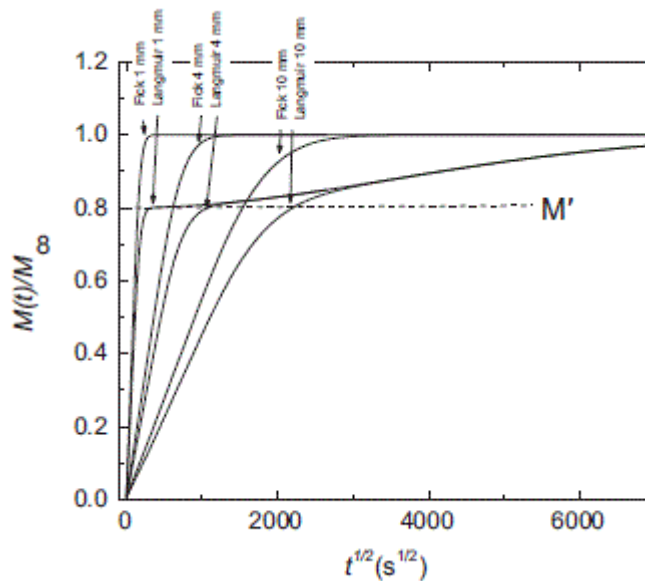


Figure 1-11 Absorption d'eau simulée pour des échantillons de différentes épaisseurs en utilisant les modèles de Fick et Langmuir [22]

On peut voir que dans le cas du polyamide (**Figure 1-11**), le modèle de Langmuir a tendance à sous-estimer la teneur en eau dans le matériau. De plus, le plateau de solubilité n'est pas atteint contrairement au modèle de Fick.

1.1.4 Comportement mécanique du PA11 sain sous la transition vitreuse

Dans le cas de notre étude, le PA11 est étudié en dessous de la T_g , où la phase amorphe est à l'état vitreux. Dans cette partie, le comportement mécanique global en traction uniaxiale est présenté. Les effets visqueux sont également présentés notamment sur le fluage.

a) Comportement viscoélastoplastique global du PA11 en traction uniaxiale

L'analyse du comportement mécanique des polymères semi-cristallins tels que le PEhd, le PP, le PA, le PVDF, ... a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 90. Il est désormais généralement admis que les polymères semi-cristallins présentent un comportement de type viscoélastoplastique en dessous de T_g . La **Figure 1-12** illustre le comportement classique en traction uniaxiale jusqu'à rupture

- Dans le domaine viscoélastique (I), la déformation globale est homogène et réversible.
- Ensuite on note un comportement transitoire à la limite élastique σ^y (II). Pour les polymères possédant une phase vitreuse, un crochet de traction est observé et forme un maximum local en contrainte. Cette contrainte est souvent associée au seuil d'écoulement plastique. Lorsque ce maximum est atteint, on observe un adoucissement de la contrainte lié à l'apparition de la striction. En effet, la déformation se localise et la section de l'éprouvette rétrécit. En réalité la contrainte ne cesse d'augmenter si on raisonne en contrainte de Cauchy (appelée par la suite contrainte vraie).
- Enfin, la striction se développe et la déformation est très importante dans la zone utile de l'éprouvette (III). La microstructure initiale est alors complètement modifiée et les chaînes s'orientent peu à peu dans la direction de sollicitation. On parle alors de structure fibrillaire. Lorsque la zone utile entière de l'éprouvette a subi la striction, on observe un durcissement

qui correspond à la rigidité propre des chaînes dans la direction de sollicitation avant la rupture lorsque la contrainte atteint la valeur notée σ^r .

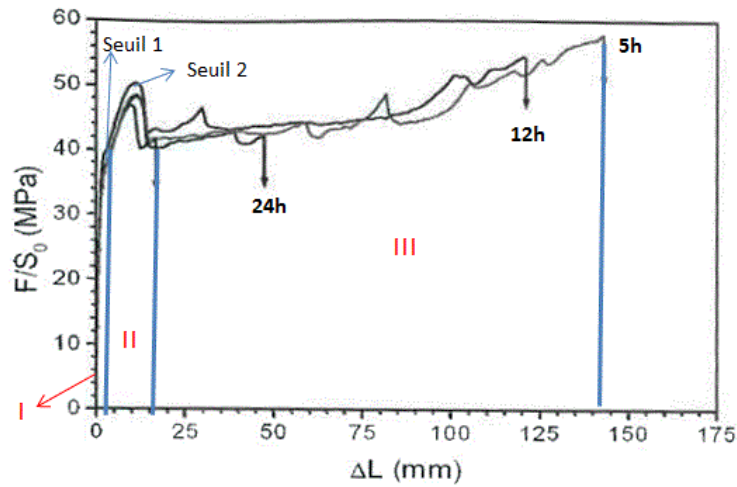


Figure 1-12 Comportement mécanique en contrainte-déformation nominales du PA11 en traction uniaxiale lors d'un recuit de 5h, 12h et 24h à 80°C [23]

Dans le PA11, sous la T_g , on observe un seuil double en traction. Il se produit sans modification de la géométrie de l'éprouvette. Ce double seuil peut être dépendant de la température [24], de la vitesse de déformation [24] ou de la cristallinité [25], [26]. Le premier seuil est suivi d'une phase de consolidation qui se termine par un second seuil et enfin l'apparition de la striction (**Figure 1-13**). Les seuils sont beaucoup plus marqués lorsque le plastifiant est extrait de la phase amorphe.

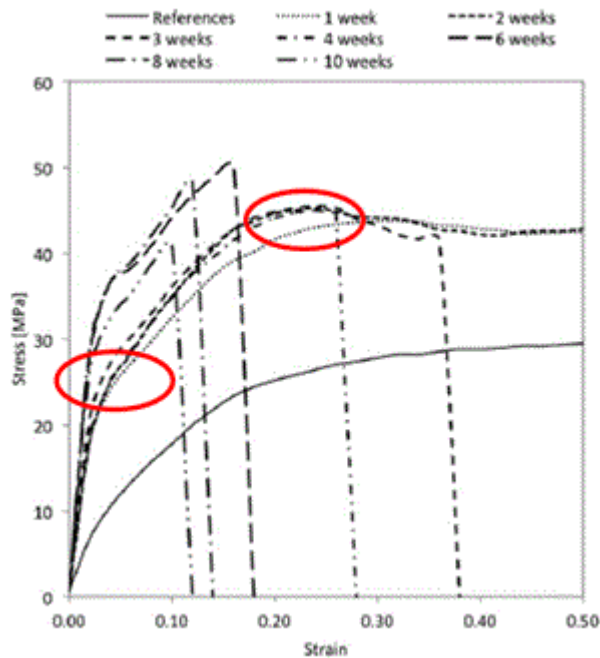


Figure 1-13 Double seuil observé dans le cas du vieillissement hydrolytique du PA11 plastifié [12]

La déformation au 1^{er} seuil est généralement recouvrable et provient essentiellement de la déformation de la zone amorphe [27]. Belec attribue la phase de consolidation à des mécanismes de glissement dans les régions cristallines ainsi qu'à la capacité des cristallites à se déformer plastiquement [28].

Boisot [29] a étudié l'effet de la triaxialité des contraintes sur le comportement en traction du PA11. Pour cela, plusieurs éprouvettes axisymétriques avec des rayons d'entailles différents ont été testés (**Figure 1-14**). Cette géométrie d'éprouvette permet ainsi de générer un état de contraintes multiaxiales dans la zone de l'entaille. Plus le rayon d'entaille est sévère et plus la contrainte nominale au centre de l'entaille est importante. Les résultats obtenus montrent le comportement dépendant de la contrainte moyenne du PA11. De plus, il a été montré que l'adoucissement post-pic est attribué à de l'endommagement par cavitation dans les zones de fortes triaxialités [30].

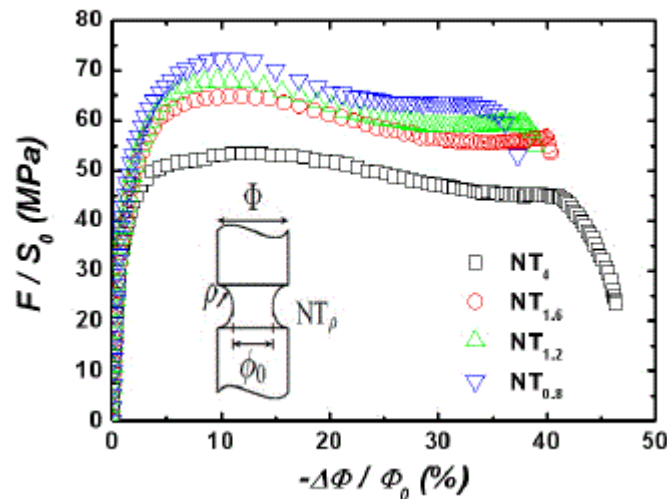


Figure 1-14 Courbes contrainte nominale-réduction diamétrale issues de la traction uniaxiale d'éprouvettes axisymétriques entaillées (4 rayons d'entailles notés NT) d'un grade de PA11 [29]

b) Comportement en fluage

Dang [31] a effectué des essais de fluage du PA11 et PA12 à de faibles niveaux de contraintes (entre 1 et 1.5 MPa) entre 20 et 60°C (**Figure 1-15**). Les résultats expérimentaux sont présentés à l'aide de la fonction Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Cette fonction donne l'évolution de la complaisance en fluage $D(t)=\varepsilon(t)/\sigma$:

$$D(t) = D_U + \Delta D [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})^\beta]$$

Les résultats montrent dans un premier temps une dépendance à la température du fluage quel que soit le matériau. Ensuite on s'aperçoit que le PA11 flue plus que le PA12 lorsqu'il passe sa transition vitreuse.

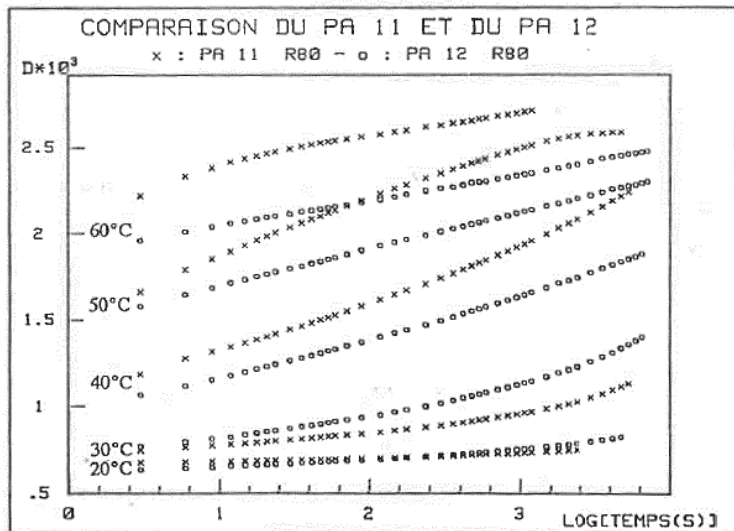


Figure 1-15 Comparaison des courbes de fluage entre 20°C et 60°C du PA11 et PA12 recuits [31]

Yang *et Al.*[32] se sont intéressés au fluage du PA6-6 avec renforts en nanocomposites. De la même manière que précédemment, le PA6-6 flue quand la température de l'essai augmente (Figure 1-16). Les différents grades de PA6-6 renforcés montrent des niveaux de fluage bien plus faible que le PA6 vierge.

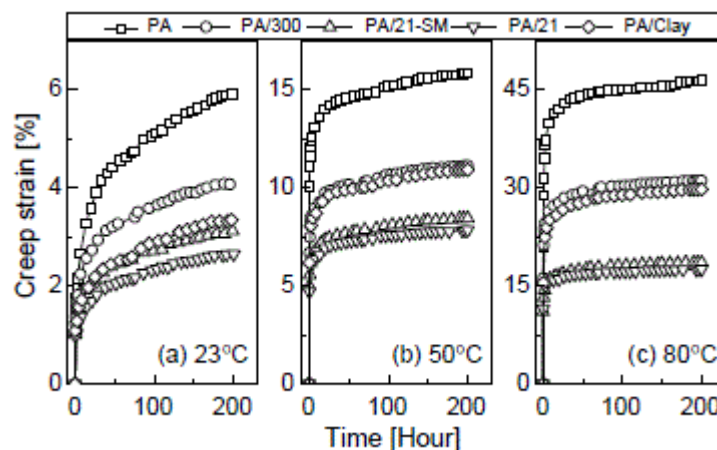


Figure 1-16 Courbes de fluage des différents PAs testés à 40 MPa [32]

1.1.5 Mécanismes d'endommagement du PA11

a) Endommagement par cavitation

La cavitation est un mécanisme qui influence de manière importante le comportement mécanique des polymères. Elle permet notamment le développement d'écoulements plastiques par croissance ou nucléation de cavités. La cavitation permet d'accommoder l'augmentation de volume globale. La cavitation apparaît principalement dans les zones amorphes. Ce phénomène a été observé dans du Polyéthylène (PE) [33], du Polyfluorure de vinylidène (PVDF) [34]–[36], du Polypropylène (PP) [33] ainsi que sur des Polyamides (PA) [16], [37], [38].

La cavitation peut être mise en évidence par différents moyens, le plus direct étant le blanchiment du matériau [39]. La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffusion de rayons X ou la tomographie sont des outils plus précis pour la caractériser.

La caractérisation du PVDF à l'échelle submicronique a été étudiée par Castagnet. Des tests mécaniques couplés à des mesures volumétriques et à des analyses par rayons X ont révélé la formation de cavités entre les lamelles cristallines sous déformation (**Figure 1-17**), à l'équateur des sphérolites, qui apparaissent juste avant l'écoulement et qui sont à l'origine de l'endommagement et de la rupture du polymère [40].

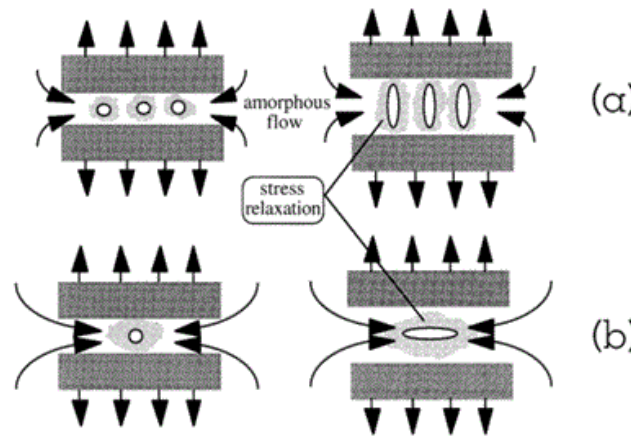


Figure 1-17 Représentation du processus de cavitation et relaxation des contraintes dans les zones amorphes intrasphérolitiques à température ambiante (a) et 140°C (b) [40]

Dans le PA11, un mécanisme d'endommagement par cavitation a également été mis en évidence par microtomographie RX en traction sur éprouvette entaillée [41]. Sur la **Figure 1-18**, les zones sombres révèlent une matière moins dense indiquant que le polymère contient des cavités. En fonction de la triaxialité des contraintes, on s'aperçoit que les cavités sont différentes. Dans le centre de l'éprouvette, la triaxialité est minimale, la population de cavités semble être la même partout. Lorsque la triaxialité augmente, on distingue deux populations de cavités. Les grosses cavités se situent au centre de l'éprouvette et des cavités plus petites sont présentes à la périphérie. De plus cette étude montre que la cavitation est présente entre les deux seuils en contrainte, c'est-à-dire bien avant la striction.

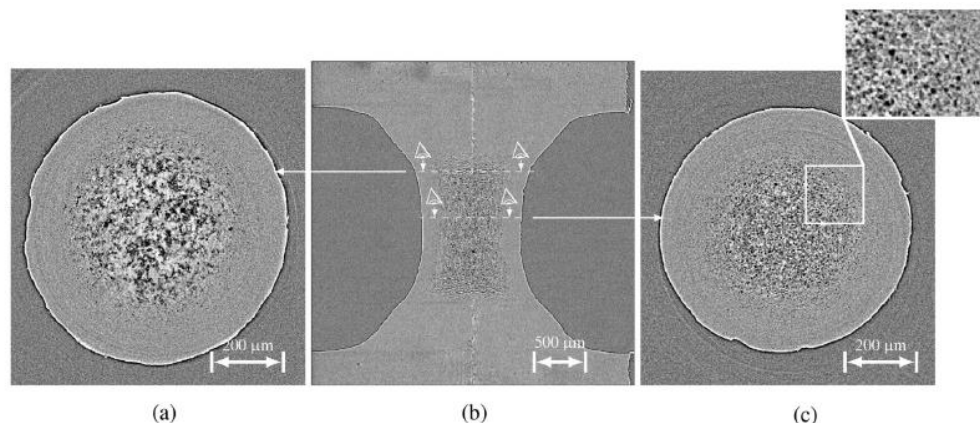


Figure 1-18 Images des scans tomographiques sur éprouvettes axisymétriques entaillées : (b) Scan de l'éprouvette juste avant la rupture, (a) scan dans le plan xz près de l'épaulement, (c) scan dans le plan xz au centre de l'éprouvette [41]

b) Endommagement par « sub-microcracks »

A partir de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), Kuksenko et Tamuzs ont montré que lorsque le polymère est déformé, des microfissures sont formées. Leur taille est constante et leur nombre augmente avec la déformation. La rupture finale est provoquée par une densité critique de microfissures au sein du matériau [42], [43]. Les cavités mesurent plusieurs centaines de nanomètres dans les polymères non orientés mais sont bien plus petites dans les polymères orientés par étirage (quelques dizaines de nanomètres seulement), tels que ceux étudiés par Kuksenko et Tamuzs.

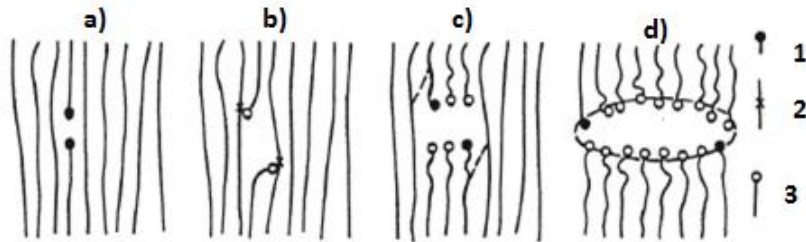


Figure 1-19 Mécanismes de formation de microfissures : 1 désigne les radicaux terminaux, 2 désigne les radicaux libres internes, 3 désigne les groupes terminaux stables [44]

La **Figure 1-19** montre les différentes étapes de la formation de microfissures, proposé par [44]. Tout d'abord, les fluctuations thermiques primaires vont rompre une macromolécule en formant deux radicaux terminaux (a). Ensuite, ces radicaux terminaux vont interagir avec des macromolécules adjacentes entraînant la formation de radicaux libres internes et des groupements finis stables (b). Puis, la scission des radicaux libres internes produit des groupes atomiques stables des radicaux terminaux (c). Enfin, la formation de microfissures est le résultat de la dégradation des chaînes macromoléculaires (d).

De très récentes observations issues d'analyses par holotomographie au Synchrotron renforce cette notion de submicrocraks [45]. En effet, des cavités nanométriques ont pu être observées sur une éprouvette lisse en PA6 au niveau du pic de charge en traction uniaxiale (**Figure 1-20**).

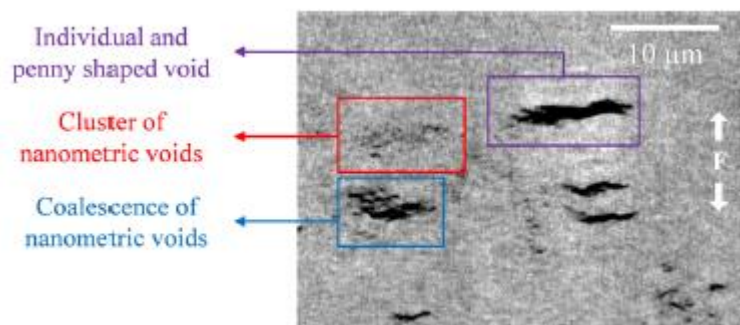


Figure 1-20 Mise en évidence de nanocavités dans du PA11 sollicité en traction (dimension du cluster de nanocavités - en rouge - compris entre 100 et 500 nm)[45]

1.2 Vieillissement des polymères semi-cristallins

Les polymères ont une durée de vie limitée par leur dégradation, qui peut être provoquée par de nombreux facteurs environnementaux, par exemple : l'humidité, l'oxygène, la température, les chargements mécaniques, etc... Dans cette partie sont énoncés les différents vieillissements dans les polymères semi-cristallins, ensuite un intérêt plus particulier sera porté au vieillissement thermo-oxydant et au vieillissement thermo-hydrique.

1.2.1 Différents types de vieillissement

Fayolle [46] désigne par vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage dans ce cas).

On peut distinguer deux mécanismes de vieillissement selon le type d'altération subi :

- Le vieillissement physique ;
- Le vieillissement chimique.

La modification structurale d'un matériau sous l'effet d'un chargement mécanique externe peut également être perçue comme une forme de vieillissement : on parlera dans ce cas de vieillissement mécanique.

Nous verrons que les trois cas de figures, repris dans la **Tableau 1-1**, peuvent être rencontrés dans le cadre de la thèse. L'effet de l'interaction matière-rayonnement n'est pas abordé.

Famille de processus de vieillissement	Sans interaction avec l'environnement	Avec interaction avec l'environnement	Couplages physico-chimiques
Vieillissement physique	Relaxation structurale Migration d'adjuvants (exemple : plastifiants)	Absorption de solvants (exemple: eau)	Extraction d'adjuvant en milieu liquide
Vieillissement chimique	Vieillissement thermique anaérobie	Vieillissement en milieu réactif	Vieillissement chimique avec perte de stabilisants Vieillissement chimique + plastification
Vieillissement mécanique	Fluage/relaxation Fatigue		

Tableau 1-1 Principaux types de processus de vieillissement et couplages [46]

a) Vieillissement physique

Le vieillissement physique résulte de l'instabilité de la configuration du réseau de macromolécules. Il n'y a donc pas d'altération de la structure chimique des macromolécules. On le retrouve lors de changements dans la configuration spatiale des macromolécules. Il est souvent dû à des phénomènes de transports ou à des chocs thermiques.

Nous distinguerons deux catégories de vieillissement physique : le vieillissement par échange avec le milieu extérieur (transfert de masse) et le vieillissement sans transfert de masse.

Sans transfert de masse

Le principal vieillissement sans transfert de masse est le processus de relaxation structurale. Il est indépendant de l'atmosphère. La cause est la mise hors-équilibre de la conformation interne de la matière : la configuration spatiale des macromolécules évolue avec des temps caractéristiques vers un positionnement d'énergie moins élevée. Cette relaxation est fortement influencée par une modification de la température ou une évolution des contraintes dans le polymère. Une des manifestations à l'échelle macroscopique est qu'à l'état vitreux, le réseau des macromolécules tend à se compacter et le volume de la matière décroît en tendant vers une configuration à l'équilibre [4].

Avec transfert de masse

Les matériaux polymères étant des milieux ouverts à leur environnement, le vieillissement physique peut résulter d'un transfert de masse.

Le vieillissement avec transfert de masse se manifeste par le processus d'absorption-désorption illustré sur la **Figure 1-21**. Il se produit lorsqu'une espèce se mélangeant au polymère est présente. Le polymère l'absorbe jusqu'à atteindre l'équilibre physique. Le polymère peut également contenir initialement des adjuvants qui ont tendance à migrer vers l'extérieur. Dans les deux cas, la modification locale des configurations a pour conséquence une modification des propriétés du polymère.

Exemples:

- perte des propriétés initiales par migration des stabilisants (antioxydants, plastifiants, ignifugeants, etc...)
- diminution de la rigidité (assouplissement) par absorption d'eau notamment : on parle d'un effet de plastification par l'eau dans ce cas.

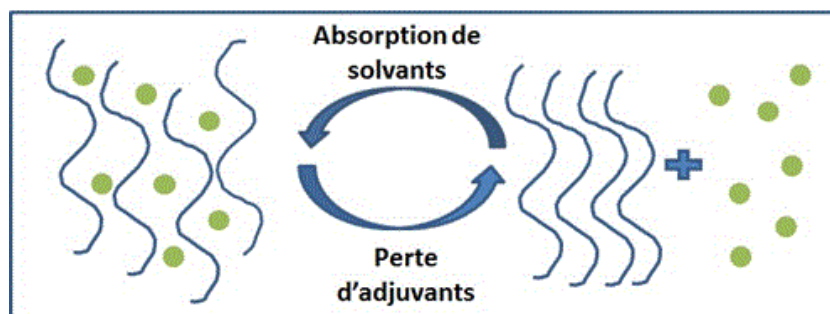


Figure 1-21 Schématisation des processus de vieillissement physique avec transfert de masse

b) Vieillissement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se traduit par une modification de la structure chimique des macromolécules, par réaction chimique. Le vieillissement chimique désigne tout processus impliquant une modification chimique du matériau ou de ses adjuvants[47]. Généralement, les différents types de vieillissement chimique sont classés selon la cause externe. On cite ci-dessous les cas les plus souvent rencontrés :

-La présence d'oxygène causant le vieillissement par oxydation [48]–[51]

-Le rayonnement par UV ou ionisants causant le vieillissement photochimique ou radiochimique [52]

-La présence d'eau générant le vieillissement par hydrolyse [3], [11]–[13], [53], [54]

Le principal point commun entre ces différents processus réside dans leurs mécanismes : coupures de chaînes, réticulations, etc... Cependant, dans la pratique, le vieillissement physique et le vieillissement chimique sont très souvent des phénomènes couplés comme nous allons le voir par la suite.

c) **Vieillissement thermique**

Van Krevelen [55] décrit la dégradation thermique intervenant dans la dépolymérisation ainsi que dans les coupures statistiques de chaînes. Elle s'effectue la plupart du temps au-dessus de la transition vitreuse (T_g).

Le vieillissement thermique est aussi connu comme le moyen le plus simple d'effectuer un recuit thermique afin d'obtenir un polymère avec des propriétés mécaniques différentes du fait de la réorganisation des chaînes (module d'Young plus élevé, contrainte seuil plus élevée).

Toutefois l'activation thermique apportée par une élévation de la température est un facteur d'accélération des phénomènes chimiques (hydrolyse, oxydation et photo-oxydation).

1.2.2 **Vieillissement thermo-oxydant du polyamide**

Au cours de l'extrusion, le polymère, au départ sous forme de granulés, fond dans le corps de l'extrudeuse avant de refroidir en sortie de filière. La présence d'oxygène peut dégrader le polymère au cours de la mise en forme. Le processus de thermo-oxydation peut se déclencher et ainsi créer des radicaux qui vont être sans conséquences à température ambiante mais qui peuvent s'activer lors d'un accroissement de la température du polymère dans son environnement de travail.

La thermo-oxydation (ou vieillissement thermo-oxydant) est un processus de dégradation chimique des polymères. La dégradation par oxydation possède des aspects communs avec le vieillissement par hydrolyse, qu'elle soit amorcée par voies thermique ou photochimique. Ce processus a été étudié à partir du moment où la modification des propriétés du polymère et sa durabilité est en lien avec son environnement (température, oxygène).

a) **Mécanismes**

Depuis 1946, l'oxydation des polymères hydrocarbonés est décrite par un processus radicalaire [56]. A partir du schéma standard d'oxydation (**Figure 1-22**), Dong et Gijsman propose un schéma pour le polyamide 6 [57].

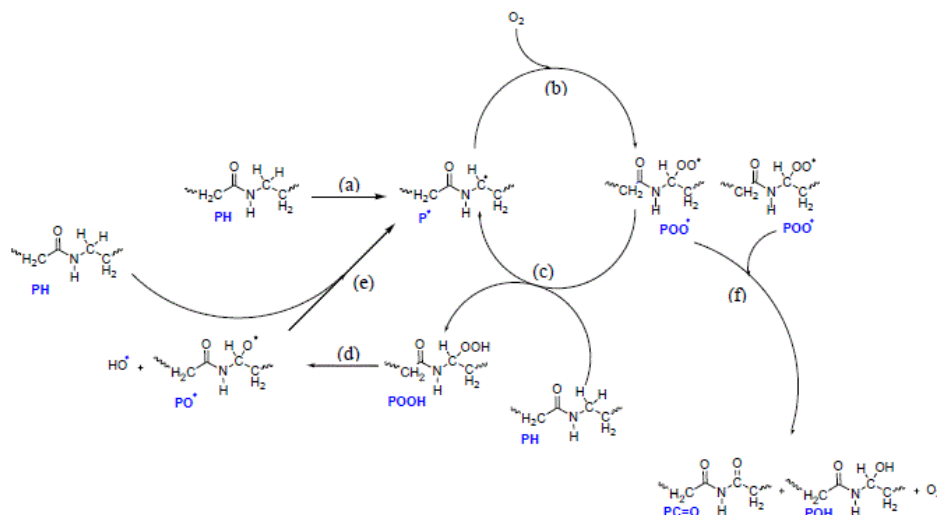


Figure 1-22 Schéma mécanistique d'oxydation des polyamides aliphatiques [57]

La réaction (a) correspond à l'amorçage extrinsèque de l'oxydation (par opposition aux réactions (d) et (e) qui constituent des amorçages intrinsèques) et conduit à la formation du premier radical alkyle P^\bullet , qui va réagir avec l'oxygène au cours de la réaction (b) pour former un radical peroxy POO^\bullet . Au cours de la réaction (c), ce radical peroxy va arracher l'hydrogène sur un méthylène voisin et former un hydroperoxyde $POOH$. Cette réaction conduit également en parallèle à la formation d'un nouveau radical P^\bullet . La décomposition de l'hydroperoxyde $POOH$ (d) conduit à la formation des radicaux α -N-alkoxyloxy PO^\bullet et hydroxyle HO^\bullet . La réaction (e) décrit uniquement une autre voie de formation du radical P^\bullet , de même que la réaction (c). Le fait que la réaction produise son propre amorceur $POOH$ explique le caractère auto-entretenu de l'oxydation qui génère les radicaux dans le milieu. La combinaison des radicaux peroxy POO^\bullet (f) peut être définie comme une réaction de terminaison car elle ne conduit pas à des espèces radicalaires mais plutôt à l' α -N-alcool POH et à l'imide correspondant (noté $PC=O$).

L'amorçage de l'oxydation

Dans le schéma standard proposé par Bolland, les radicaux résultent directement de la décomposition du polymère à cause de la présence d'impuretés ou bien d'une attaque directe de l'oxygène. Or des travaux récents [48], [58] ont prouvé que les radicaux peuvent aussi provenir d'espèces plus instables générées par l'oxydation.



Equation 1-8

La propagation de l'oxydation

La propagation est généralement décomposée en deux étapes :

- Une première réaction du radical alkyle, produit au cours de l'amorçage, avec l'oxygène de l'air (2)
- La seconde réaction de propagation fait réagir le radical peroxy formé précédemment avec le substrat (3)



Equation 1-9



Equation 1-10

Le radical alkyle P^\bullet , très réactif, réagit avec O_2 pour produire instantanément le radical peroxy PO_2^\bullet tant qu'il y a de l'oxygène. Il y a formation d'une boucle fermée : l'oxydation produit son propre amorceur : le groupe POOH [59].

A noter que l'hydroperoxyde POOH dans la réaction (3) se décompose avant d'obtenir la boucle fermée en 2 réactions intermédiaires selon qu'il se décompose de manière unimoléculaire ou bimoléculaire :



Equation 1-11

- Dans le cas de la décomposition unimoléculaire : $\delta = 1, \alpha = 2, \beta = 0$
- Dans le cas de la décomposition bimoléculaire : $\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1$

Nous pouvons reprendre le schéma de Okamba-Diogo (**Figure 1-23**) correspondant à la boucle fermée assimilée à l'oxydation des polyoléfines et transposée aux polyamides aliphatiques car leur oxydation présente des caractéristiques communes [60]. Ce schéma souligne le caractère auto-entretenu de l'oxydation des polyamides avec la formation de nouveaux radicaux dans le milieu au cours de l'oxydation. Par simplification, les étapes de terminaison ne sont pas représentées.

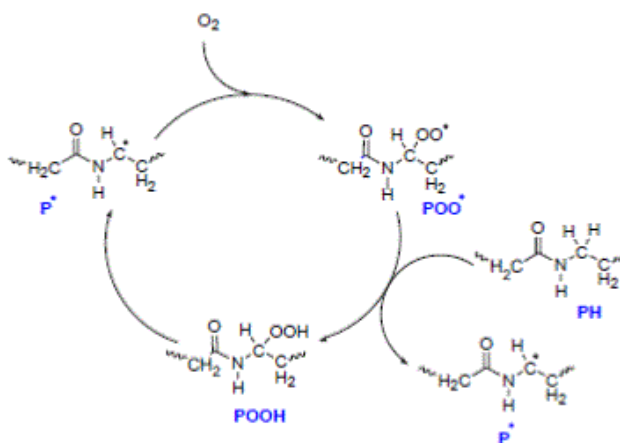


Figure 1-23 Oxydation des polyamides aliphatiques [60]

b) Conséquences sur les propriétés physico-chimiques

Apparition de groupements carbonyles

Comme nous l'avons vu précédemment, les groupements carbonyles apparaissent au cours du vieillissement. Ils peuvent être suivis par spectrophotométrie infrarouge. Les carbonyles apparaissent à une absorbance d'environ 1720 cm^{-1} . La **Figure 1-24** montre l'évolution de la concentration de carbonyles à plusieurs temps de vieillissement, dans l'air à 110°C [61]. On note l'apparition d'un épaulement de plus en plus prononcé avec le vieillissement, avec une absorbance associée de plus en plus importante.

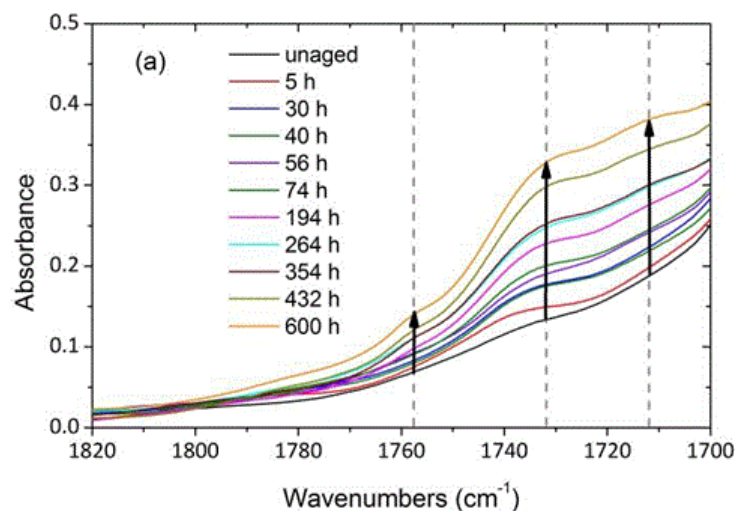


Figure 1-24 Zone d'absorption des carbonyles pendant le vieillissement thermique du PA11 sous air à 110°C [48]

Jaunissement du PA11

De la même manière, le jaunissement au cours du vieillissement est un des marqueurs de l'oxydation des PAs [57], [61]. Sur le cliché (**Figure 1-25**), on voit que dès une semaine de vieillissement la couleur du PA11 est altérée et devient très brune au bout de 1000h.



Figure 1-25 Evolution du jaunissement du PA11 lors du vieillissement sous air à 110°C au bout de 200h, 400h et 1000h [60]

Afin d'étudier le jaunissement dans les PAs, la spectroscopie UV permet de suivre l'évolution de l'absorbance. L'absorbance (et donc le jaunissement) augmente avec la température de vieillissement. (**Figure 1-26**).

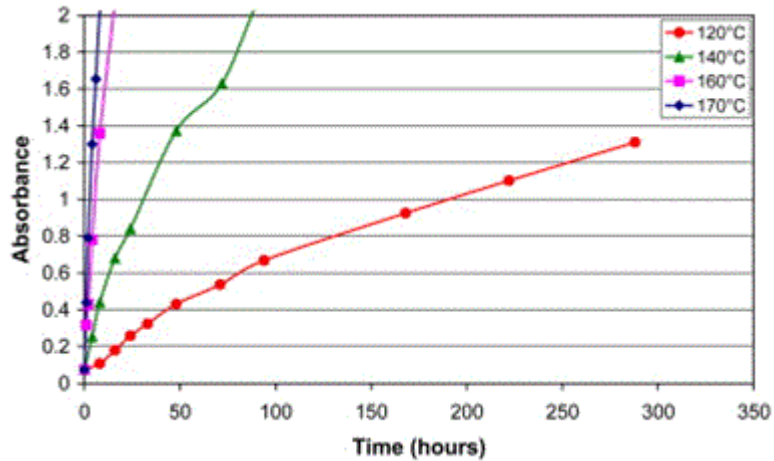


Figure 1-26 Absorbance UV (280 nm) en fonction de temps de vieillissement à 120, 140, 160 et 170°C [57]

Les origines du jaunissement ne sont pas encore parfaitement claires. Cette coloration a été attribuée à la formation de chromophores [48] ou à la formation d'aldimines [62], tous deux produits par la réaction d'oxydation.

Influence sur la masse moléculaire

La masse moléculaire est une propriété du matériau souvent utilisée pour suivre l'évolution de la dégradation chimique du matériau. Elle peut être suivie via des mesures de viscosité sur fondu ou alors par chromatographie par exclusion stérique (CES).

Les coupures de chaînes sont responsables de la diminution de la masse moléculaire. La chute importante dès les premiers instants de vieillissement montre la prédominance des coupures de chaînes par rapport à la réticulation [49].

Sur du PA11, Okamba *et al* ont montré que pour des températures élevées, le pseudo plateau n'apparaissait pas car la dégradation est trop importante (**Figure 1-27**).

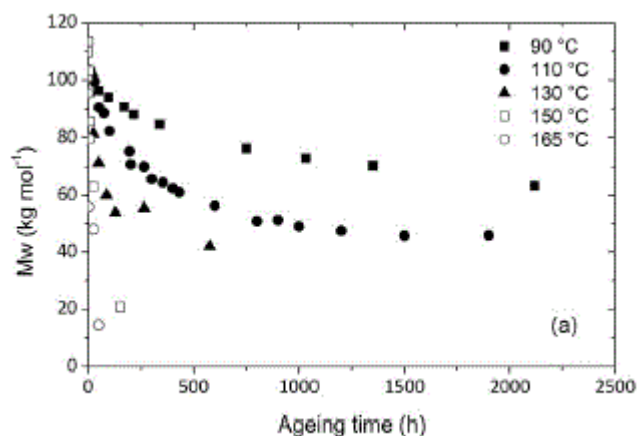


Figure 1-27 Evolution de la masse moléculaire en poids du PA11 au cours d'un vieillissement sous air à des températures comprises entre 90°C et 165°C [61]

Influence sur la cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin correspond à la masse de la phase cristalline divisée par la masse totale du polymère. C'est un paramètre important car :

- Il contribue à la connaissance de l'état de la microstructure du matériau.
- Il permet de suivre l'impact du vieillissement. En effet, les vieillissements physiques d'oxydation et d'hydrolyse sont des phénomènes qui ne concernent a priori que la phase amorphe du matériau car l'accessibilité dans la phase cristalline est restreinte. Les mesures de taux de cristallinité se font généralement par calorimétrie différentielle (DSC) qui est une technique rapide et facile à mettre en œuvre. Elle consiste à suivre les variations d'enthalpies massiques d'un échantillon au cours de rampes en température. La fusion des entités cristallines est marquée par un pic endothermique dont l'aire donne la proportion de phase cristalline du polymère.

Le taux de cristallinité $X_{C_{DSC}}$ est obtenu de la manière suivante par DSC :

$$X_{C_{DSC}} = 100 * \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

Equation 1-12

Avec ΔH_m l'enthalpie de fusion du matériau déterminée par l'aire du pic de fusion, ΔH_m^0 l'enthalpie de fusion du polymère purement cristallin (226,4 J/g pour le PA11) [54].

On peut également estimer le taux de cristallinité par mesure de densité [12] ou bien par calcul des longues périodes cristallines issues d'analyses SAXS [63]. Il est à noter que lorsqu'on utilise le SAXS comme outil de détermination de la cristallinité, une hypothèse forte est de dire que le matériau est un empilement infini de phase amorphe et de phase cristalline unidimensionnelle.

Un vieillissement thermique peut causer une augmentation du taux de cristallinité, par effet de recuit (**Tableau 1-2**). Lors du recuit, la mobilité des chaînes de la phase amorphe va entraîner une restructuration de la microstructure et une recristallisation du matériau.

ECHANTILLONS	TAUX DE CRISTALLINITE (%)
PA 11 BRUT	28
PA 11 R80°C	30
PA 11 R120°C	32

Tableau 1-2 Evolution du taux de cristallinité après différents recuits du PA11 non plastifié [9]

Dans la littérature, on attribue au vieillissement chimique par coupures de chaînes (oxydation, hydrolyse) une (re-)cristallisation appelée « chimiocristallisation ». Contrairement à la cristallisation secondaire due au recuit thermique, les coupures de chaînes dans la phase amorphe vont entraîner une libération de courtes chaînes qui peuvent enrichir la phase cristalline déjà présente [61], [64].

Cependant, il reste difficile de dissocier à partir du taux de cristallinité mesuré par DSC la part de cristallisation attribuée au recuit et la part attribuée à la chimicristallisation.

Sur le PA11, Okamba *et al* montre un taux de cristallinité qui augmente avec le temps de vieillissement. Le taux de cristallinité semble se stabiliser aux alentours de 27%. L'interprétation qui est faite par l'auteur est de dire que l'augmentation de la cristallinité aux temps courts est liée au recuit thermique et que l'augmentation de la cristallinité à partir de 100h et jusqu'à 1200h est lié à la recristallisation des chaînes coupées par oxydation (**Figure 1-28**).

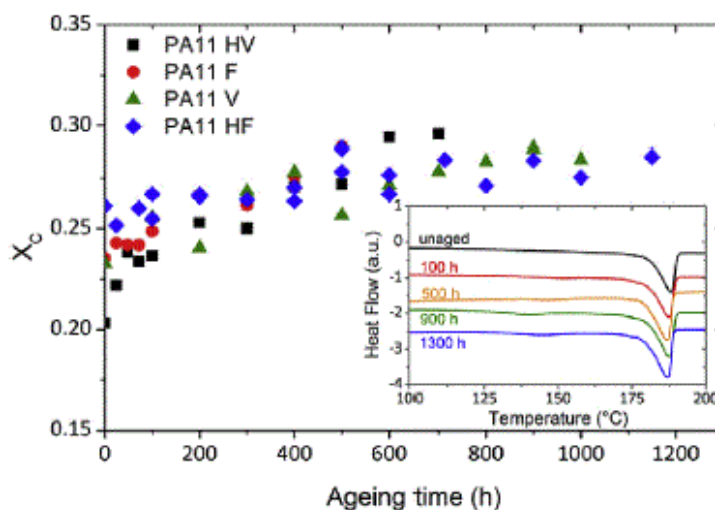


Figure 1-28 Thermogrammes et Taux de cristallinité du PA11 lors du vieillissement sous air à 110°C [48]

c) Modèles associés au vieillissement thermo-oxydant

Dans la littérature, il est difficile de trouver des modèles de comportement mécanique reliant les modifications de la microstructure aux modifications mécaniques des polymères semi-cristallins. En dehors du cadre des polymères semi-cristallins on peut noter le modèle de comportement mécanique d'Al-Rub [65] qui étudie les conséquences du vieillissement oxydant des enrobés bitumineux et l'évolution de son endommagement induit par le vieillissement. Ici on présente notamment le modèle de El Mazry.

Le modèle cinétique de El Mazry [49]

Ce modèle est dérivé d'une complexification du schéma mécanistique montré dans la partie 1.2.2 a) en utilisant les concepts de la cinétique chimique. Ce modèle permet d'obtenir l'évolution de M_n et M_w en fonction du vieillissement thermo-oxydant.

Les évolutions de masses molaires s'écrivent :

$$M_n = \frac{M_n0}{M_n0 (S - X) + 1}$$

Equation 1-13

$$M_w = \frac{M_{w0}}{M_{w0}(S - 4X) + 2}$$

Equation 1-14

où M_{n0} , M_{w0} , M_n et M_w sont respectivement les masses molaires moyennes en nombre et en poids avant et après vieillissement thermo-oxydant. S et X sont respectivement les coupures de chaînes et les actes de réticulations qui dépendent de l'évolution des concentrations d'amides, ainsi que des différents radicaux présents lors de l'oxydation.

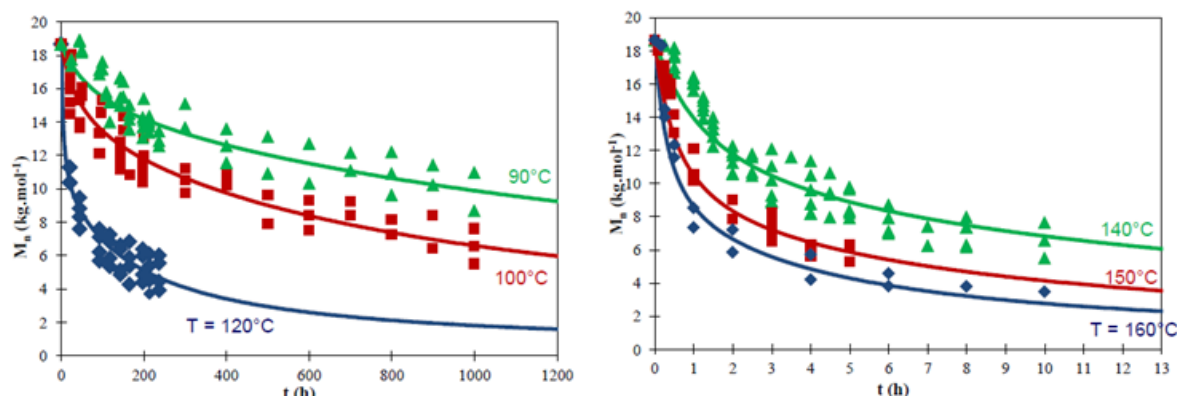


Figure 1-29 Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 160°C. Comparaison entre la théorie (traits continus) et de l'expérience (symboles) [53]

L'équation 1-13 a été utilisée pour modéliser les données expérimentales. Le modèle prédit correctement les résultats expérimentaux en M_n à chaque température de vieillissement (**Figure 1-29**).

De la même manière, Okamba-Diogo [61] part du schéma mécanistique classique en introduisant le phénomène de post-polycondensation en phase solide qui permet de préparer des polyamides possédant des masses moléculaires élevées. Ce processus génère une augmentation de la masse moléculaire au début de l'exposition à l'air pour des températures plutôt basses, entre 90°C et 110°C, quand l'oxydation est lente.

1.2.3 Vieillessement thermo-hydrique du polyamide

Il a été vu auparavant que les polyamides sont sensibles à l'oxygène ainsi qu'à la température. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux effets de l'eau sur le polyamide. La diffusion d'eau dans le polyamide 11 induit un mécanisme de scissions de chaînes caractéristique de l'hydrolyse. Cependant, en plus du vieillissement chimique par hydrolyse, l'eau va diffuser dans le matériau et générer du vieillissement physique (plastification, gonflement) [66].

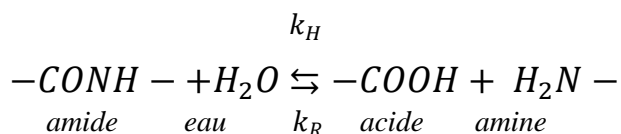
a) Mécanismes

L'hydrolyse

En environnement aqueux, le PA11 peut s'hydrolyser. Le mécanisme de l'hydrolyse dans le polyamide est plus simple que le mécanisme d'oxydation. Le vieillissement chimique se caractérise par des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires. Ces coupures de chaînes se produisent entre les sites amides et les molécules d'eau. La réaction induit des modifications sur la structure chimique qui se répercutent sur les propriétés mécaniques [12], [47]. Il est important de noter que la

température ainsi que les milieux acides [11], [13] jouent le rôle d'accélérateur de la réaction chimique.

Plus précisément, l'équation chimique correspondant à l'hydrolyse est la suivante :



Elle est caractérisée par deux constantes cinétiques k_H et k_R qui peuvent être dépendantes de la température et du pH de l'eau [13], [54].

La reprise en eau aux temps longs

D'après la littérature, le PA11 peut être amené à subir une reprise en eau importante bien après l'étape de diffusion fickienne [13]. L'absorption d'eau acidifiée par le PA11 en fonction du temps d'immersion (**Figure 1-30**) est très différente de celle en milieu neutre. Elle peut se décomposer en trois étapes successives :

- une absorption rapide présentant un palier d'équilibre,
- une reprise de masse,
- une décroissance du poids humide de l'échantillon associée à l'apparition de fissures à la surface de l'échantillon.

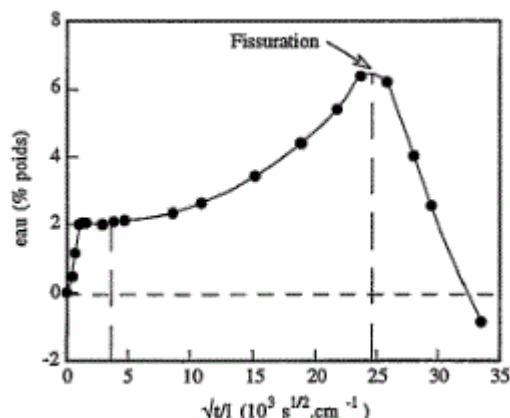


Figure 1-30 Absorption d'eau par le PA11 (1mm) à pH4-120°C [67]

La durée de ces étapes et l'amplitude des variations de masse dépendent du mode opératoire, des conditions d'immersion (température, pH et temps) ainsi que de la nature du polyamide.

La perte de masse par migration d'adjuvants

Comme déjà évoqué plus haut, les PA11 commerciaux contiennent généralement des adjuvants permettant de rendre plus souple le polymère : il s'agit d'agents plastifiants. Certains grades de PA11 peuvent en contenir jusqu'à 13% en masse. Dans le cas du PA11, on peut mesurer une perte progressive de masse due à une perte du plastifiant par extraction lors d'une exposition prolongée dans l'eau.

La plastification par l'eau

En environnement aqueux, une migration de l'eau dans le matériau peut également se produire. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent les interactions secondaires entre groupes polaires et les chaînes voisines pour établir des interactions préférentielles avec eux (**Figure 1-31**), ce qui va engendrer une augmentation de la mobilité moléculaire du polymère. A noter que, dans ce cas, l'eau ne réagit pas chimiquement (pas d'hydrolyse).

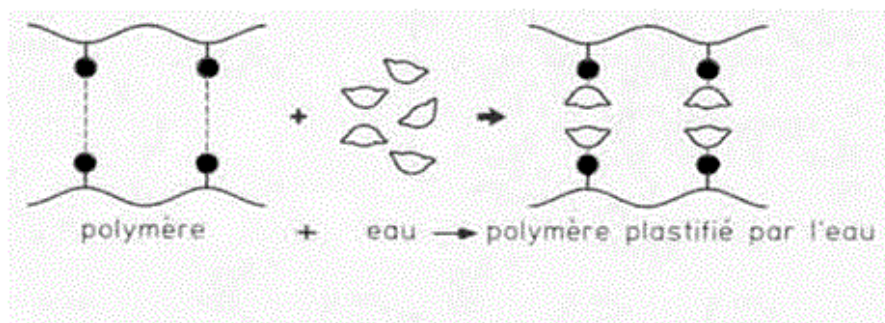


Figure 1-31 Représentation de l'effet plastifiant de l'eau [66]

b) Conséquences sur les propriétés physico-chimiques

L'évolution de la température de transition vitreuse (T_g), du taux de cristallinité, de la masse molaire, et de la viscosité sont des grandeurs physiques généralement suivies pour caractériser l'impact du vieillissement dans l'eau sur les matériaux polymères.

La température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse (T_g) caractérise un changement de mobilité des chaînes du polymère. Plus précisément, elle délimite l'état solide (vitreux) et l'état caoutchoutique. L'eau absorbée réduit les interactions entre les chaînes et fait chuter la T_g .

Comme indiqué précédemment, l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer la T_g . Dans certains cas, lorsque les transitions thermiques sont peu marquées, on peut être amené à utiliser la DMTA (Dynamic Mechanical & Thermal Analysis). Le principe est de soumettre le matériau à une déformation sinusoïdale au cours d'une rampe de température, et de mesurer simultanément sa réponse mécanique. Au cours de la rampe thermique, on s'intéresse notamment au déphasage temporel existant entre la déformation imposée et la charge mesurée, marqueur de la viscosité du matériau et donc de son état caoutchoutique.

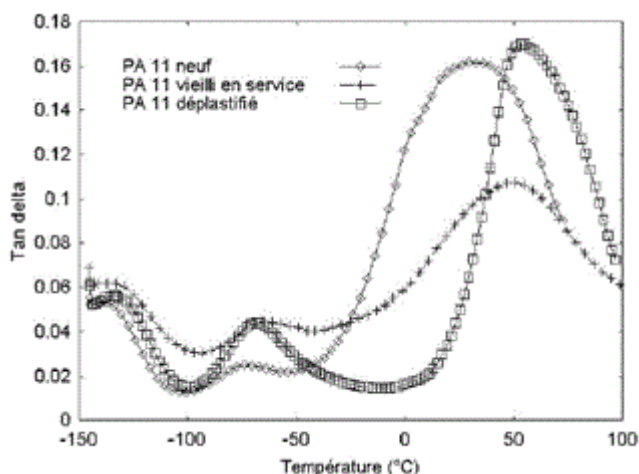


Figure 1-32 Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température du PA11 neuf, déplastifié et vieilli en service [3]

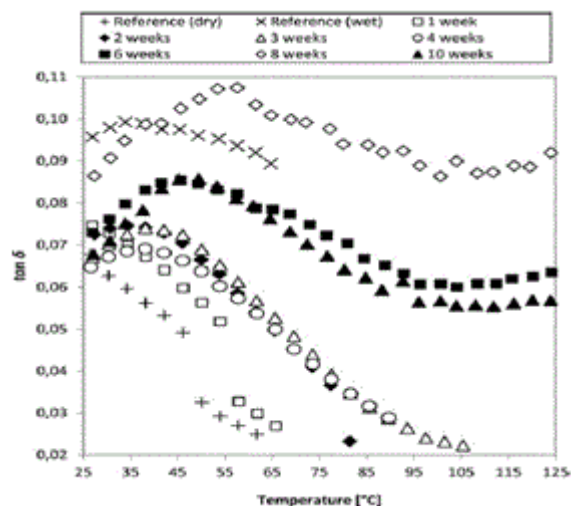


Figure 1-33 $\tan(\delta)$ du PA11 (plastifié) à différents temps de vieillissement en fonction de la température, dans de l'eau désoxygénée à pH7 et 120°C. Les analyses présentées sont faites sur des échantillons saturés en eau [12]

Cette technique permet de remonter indirectement, par sa réponse mécanique, aux transitions thermiques du matériau. Au cours de l'essai, on mesure E' et E'' qui sont respectivement le module de conservation et le module de perte. Le module de conservation caractérise la partie d'énergie accumulée par le matériau sous forme élastique (réversible). Quant au module de perte, il caractérise l'énergie dissipée dans le matériau par frottements internes, résultant de la viscosité (irréversible). Ainsi, on introduit $\tan \delta = E'/E''$ qui est une mesure de la capacité d'amortissement du matériau. Chaque pic de $\tan \delta (T)$ correspond à une température de transition. La **Figure 1-32** illustre l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour différents états du PA11 (neuf avec plastifiant, vieilli en service et déplastifié). Le 1er pic centré sur une température de -70°C correspond à une transition due à la présence d'eau. Par cette technique, on peut s'apercevoir que le PA11 neuf plastifié a une T_g mesurée à 28°C alors que le matériau déplastifié a une T_g de 54°C .

La **Figure 1-33** présente également l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour plusieurs temps de vieillissement. En comparant le matériau témoin saturé en eau et le matériau témoin séché, on s'aperçoit que la T_g est bien plus basse pour un matériau saturé en eau ($T_g = 27^\circ\text{C}$) que pour un matériau sec ($T_g = 46^\circ\text{C}$). Ce qui est cohérent avec le caractère plastifiant de l'eau. Au cours du vieillissement, et malgré la présence d'eau, la T_g augmente jusqu'à atteindre environ 50°C au bout de 10 semaines.

La T_g varie peu en fonction du vieillissement si on exclut l'effet plastifiant de l'eau (**Figure 1-34**). Quand le vieillissement se fait important, l'hydrolyse induit une augmentation de la T_g malgré la plastification de l'eau. Cependant, dans ce cas précis, il est difficile de dire si c'est la migration du plastifiant ou bien la diffusion d'eau qui est caractérisée.

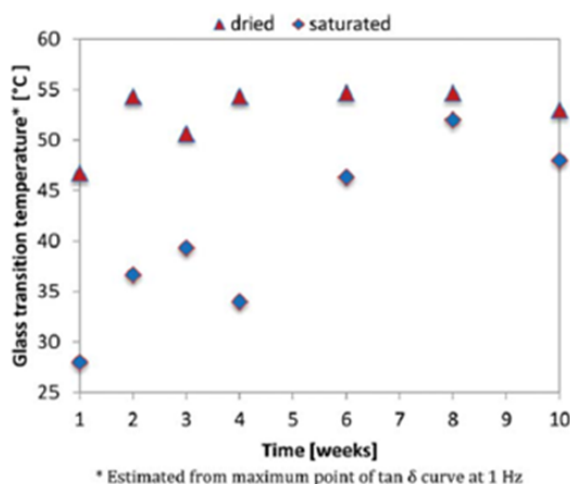


Figure 1-34 Evolution de la T_g pour des échantillons de PA11 plastifié secs et saturés en eau en fonction du temps de vieillissement [12]

La cristallinité

Les **Figure 1-35** et **Figure 1-36** montrent une augmentation notable du taux de cristallinité du PA11 non plastifié vieilli dans de l'eau à pH neutre à 120°C et à pH4 à 140°C. On observe un saut au niveau de la cristallinité lié au recuit thermique. Par mesure de densité, il est possible de montrer que la cristallinité croît légèrement jusqu'à 34% (**Figure 1-35**). Ceci peut être causé par le phénomène de chimio-cristallisation. Ce phénomène est proposé par Fayolle qui l'explique par le mécanisme d'hydrolyse (ou d'oxydation) à l'origine des chaînes macromoléculaires [50]. Les segments de chaînes libérés auront tendance à intégrer la phase cristalline si elles ont une mobilité suffisante, ce qui peut être le cas dans l'état caoutchoutique (au-dessus de T_g) au cours du vieillissement. Ce phénomène a été observé dans du PET [68] et dans les polyoléfines oxydées [69].

Sur la , le taux de cristallinité est mesuré par DSC au cours d'une chauffe de 20°C à 250°C à la vitesse de 10°C/min. Le matériau témoin possède un taux de cristallinité de 25%. Il augmente de manière conséquente en début de vieillissement et semble se stabiliser autour de 50%.

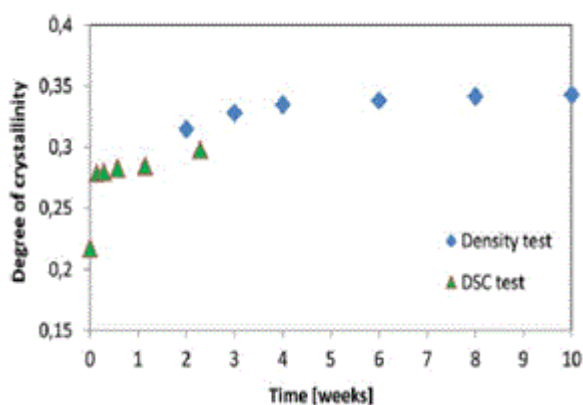


Figure 1-35 Evolution des cristallinité des échantillons de PA11 plastifié vieillis 120°C à pH7 par DSC et par mesure de densité [12]

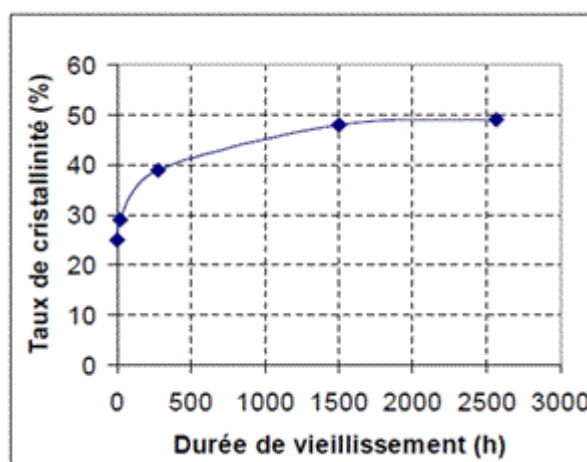


Figure 1-36 Evolution du taux de cristallinité du PA11 plastifié au cours du vieillissement (pH4-140°C) [70]

L'allure de la courbe présentée **Figure 1-35** est similaire, mais le taux de cristallinité stabilisé n'est que de 35%. En effet, si la température est un peu plus faible que sur la **Figure 1-36**, on peut supposer que l'effet de chimio-cristallisation est plus fort lors d'un vieillissement en pH acide.

Masses moléculaires et viscosité en solution

Le suivi de la masse moléculaire en nombre permet de déterminer quantitativement l'évolution des longueurs de chaînes pendant l'hydrolyse, et d'en déduire un nombre de coupures de chaînes. En revanche, la masse moléculaire ne donne pas d'informations sur la localisation des chaînes hydrolysées dans la microstructure sphérolitique.

La masse moléculaire peut être déterminée par Chromatographie par Perméation au Gel (GPC) aussi appelée Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC). Cette technique permet d'obtenir l'allure de la distribution des masses moléculaires. Le calcul des masses molaires par GPC est fondé sur un fractionnement des macromolécules en fonction de leur taille [71].

L'hydrolyse se caractérise par la chute importante de la masse moléculaire les premiers jours de vieillissement (**Figure 1-37** à **Figure 1-40**). La décroissance est ensuite plus lente et semble se stabiliser d'après la **Figure 1-38**. Sur les autres figures, la masse moléculaire semble ne pas se stabiliser à une valeur d'équilibre. D'ailleurs, une utilisation d'une échelle de temps logarithmique pour les résultats présentés dans les **Figure 1-38** à **Figure 1-40** pourrait probablement le confirmer. La stabilisation ou non de la masse moléculaire peut-être liée à plusieurs facteurs comme le renouvellement du fluide, le confinement lors du vieillissement, le type d'acidité (acides faibles ou acides forts) etc...

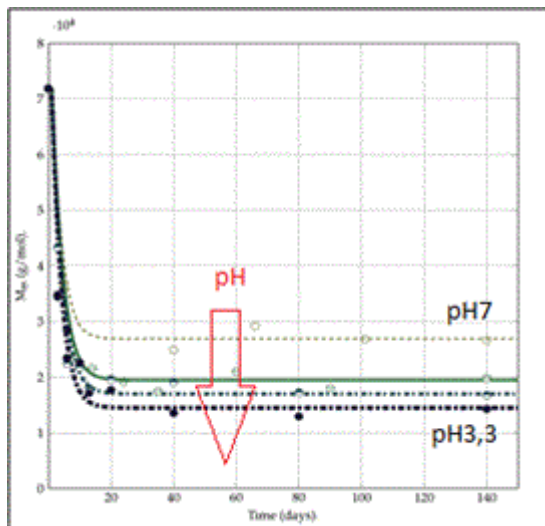


Figure 1-37 Chute de la masse en poids du PA11 plastifié au cours du temps de vieillissement à 120°C [11]

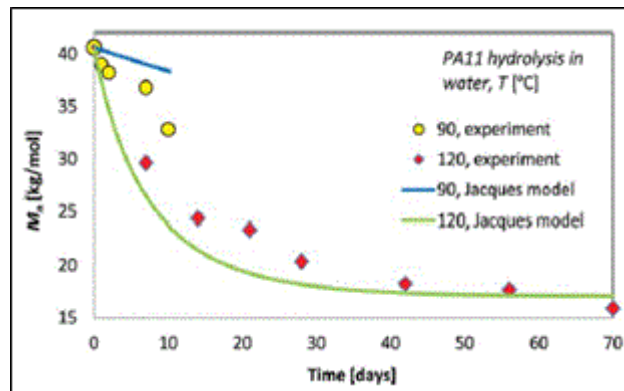


Figure 1-38 Chute de la masse moléculaire en nombre pour un PA11 plastifié (pH7 à 90°C et 120°C) [12]. Les traits pleins correspondent aux calculs effectués par le modèle de Jacques et al., 2002

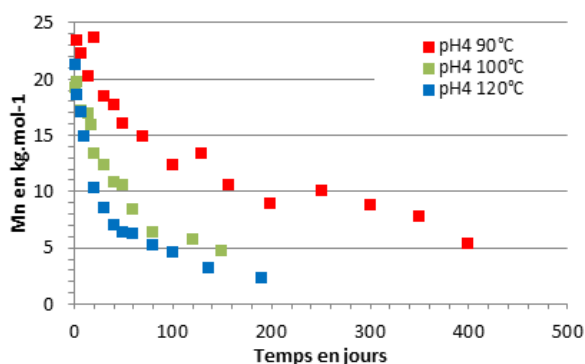


Figure 1-39 Evolution de la masse moléculaire en nombre à pH4 à différentes températures [67]

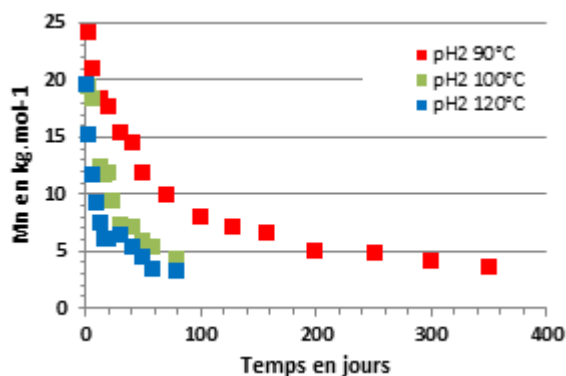


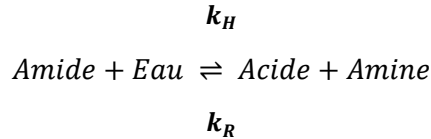
Figure 1-40 Evolution de la masse moléculaire en nombre à pH2 à différentes températures [67]

c) Les différents modèles associés au vieillissement thermo-hydrique

La diffusion d'eau dans le polyamide 11 induit un mécanisme de scissions de chaînes caractéristique de l'hydrolyse. Ceci a été étudié en détail dans le cas d'une diffusion d'eau suivi d'une réaction d'hydrolyse à pH7 [53], [54], [72]. Les résultats expérimentaux ont été décrits par un modèle cinétique dérivé de la réaction chimique du PA 11 dans l'eau. Ce modèle permet de prédire l'évolution de la masse moléculaire en nombre durant l'hydrolyse du PA 11, uniquement dans un milieu neutre.

Le modèle diffusio-réactif dans l'eau en milieu neutre

Dans le cas général, l'hydrolyse est un mécanisme équilibré selon lequel une fonction amide du polyamide peut réagir avec l'eau absorbée par le matériau pour créer une fonction acide et une fonction amine :



On nomme E, W, A, B respectivement la concentration en amide, eau, acide et amine. Dans le cas où la masse moléculaire en nombre (M_n) diminue, elle caractérise une diminution des longueurs de chaînes. Si n est le nombre de scissions de chaînes dans le polymère au temps t, on peut écrire :

$$n = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}}$$

Equation 1-15

Avec $n = E_0 - E = A - A_0 = B - B_0$

Où M_n est la masse moléculaire en nombre au temps t, M_{n0} la masse moléculaire en nombre du polymère avant vieillissement, et l'indice zéro correspondant à l'état initial de chaque concentration.

L'équation de la cinétique de réaction s'écrit :

$$r = \frac{dn}{dt} = k_H EW - k_R AB$$

Equation 1-16

$$r = k_H(E_0 - n)W - k_R(A_0 + n)(B_0 + n)$$

Equation 1-17

Dans le cas général, la distribution de l'eau dans le polymère n'est pas homogène de sorte qu'il est nécessaire de prendre en compte les vitesses de diffusion ou de consommation de l'eau au sein du matériau.

En couplant la diffusion fickienne (Equation 1-2) et la réaction chimique (Equation 1-17), on peut alors déterminer la variation de la concentration d'eau dans le temps. Par exemple dans le cas d'une diffusion-réaction unidirectionnelle selon la direction x, on obtient l'équation suivante (Equation 1-18):

$$\begin{array}{c}
 \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - r(W) \\
 \\
 \text{Avec : } r(W) = \frac{dW}{dt} = k_H(E_0 - n)W - k_R(A_0 + n)(B_0 + n)
 \end{array}$$

Equation 1-18

Avec D, le coefficient de diffusion de l'eau dans le PA 11 qui dépend de la température.

- Simplifications du modèle par Jacques *et al* [54]

Des observations expérimentales réalisées par [73] ont montré une forte chute des propriétés mécaniques à partir d'une masse moléculaire de 15 kg/mol. De cette valeur, et de la masse moyenne initiale du polymère étudié (30 Kg/mol), on peut déduire un nombre de scissions de chaînes critique associé à ce phénomène se définissant comme suit :

$$n_c = \frac{1}{M_{nc}} - \frac{1}{M_{n0}} \sim \frac{1}{30} \text{ mol/kg}$$

Equation 1-19

D'autre part, le nombre total des groupes amides vaut initialement $E_0 = \frac{1}{m} = 5.46 \text{ mol.kg}^{-1}$, où m est la masse molaire du motif monomère ($0.183 \text{ kg.mol}^{-1}$). Etant donné que le rapport n_c/E_0 est égal à 0.005, Jacques *et al.* considèrent que le nombre de scissions de chaînes critique peut être négligé et, en première approximation, le terme « $E_0 - n$ » dans l'Equation 1-17 peut être réduit à E_0 .

D'après la réaction chimique, nous pouvons constater que l'évolution de l'hydrolyse crée de manière égale une fonction acide et une fonction amine. La concentration en acide et en amine suivent donc le même ratio stœchiométrique : $A = B$.

Ainsi, le modèle qui prend en compte les simplifications décrites ci-dessus s'écrit :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - r(W)$$

Avec : $r(W) = \frac{dW}{dt} = k_H E_0 W - k_R n^2$

Equation 1-20

Cependant, comme nous venons de le voir, Jacques *et al.* proposent des coefficients cinétiques spécifiques à un milieu neutre (pH = 7). Or dans le cas d'un vieillissement en milieu acide, l'hydrolyse est accélérée (**Figure 1-41**). Le modèle de Chaupart [67] étend la modélisation au cas d'un milieu acide. Ce modèle est détaillé plus spécifiquement dans le paragraphe suivant.

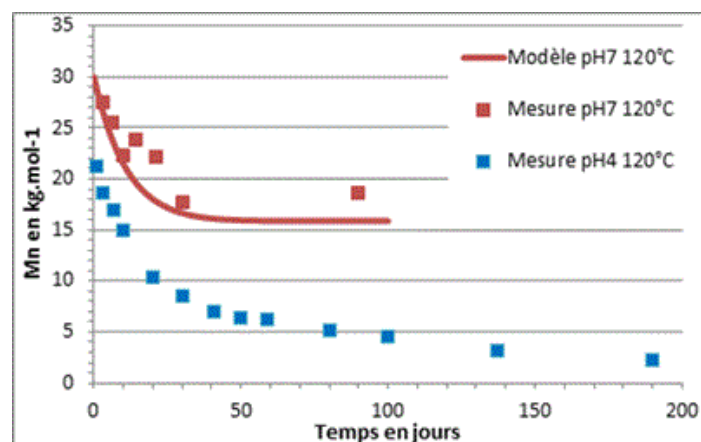


Figure 1-41 Mesures de Mn en fonction du vieillissement à 120°C dans un milieu acide et un milieu neutre. Le modèle utilisé correspond au jeu d'équations (1.20)

Le modèle diffusio-réactif de Chaupart

Chaupart, dans sa thèse [67], propose un mécanisme dans lequel la paire acide-amine résultant d'une hydrolyse se trouve dans une « cage moléculaire », et considère la faible mobilité locale (**Figure 1-42**). Celle-ci favorise fortement la recombinaison de la chaîne préalablement coupée (condensation).

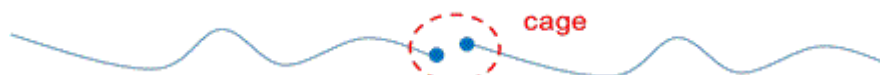
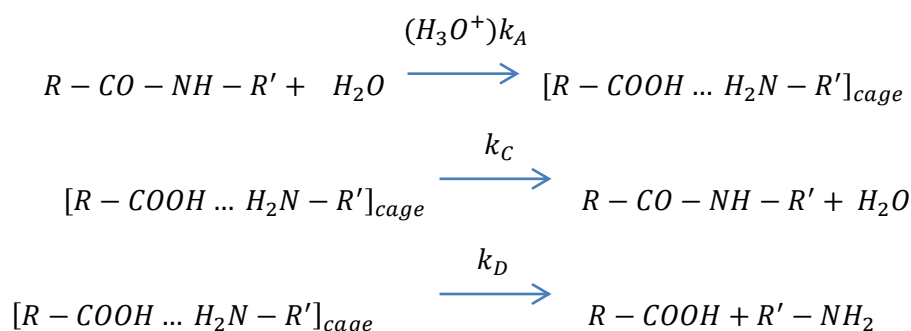


Figure 1-42 Schématisation de la "cage" moléculaire créée

Cependant il existe une compétition entre la condensation et la diffusion des fonctions formées hors de la « cage » :

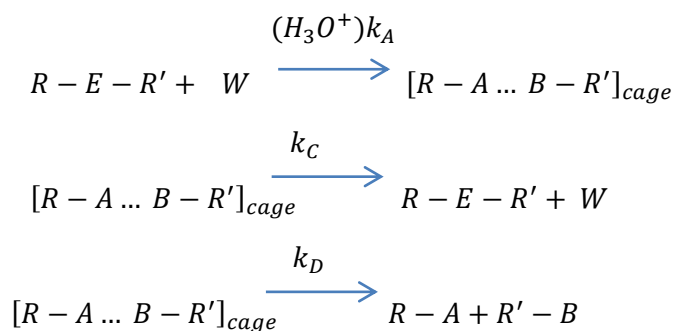


Avec k_A : Constante de vitesse de création de la cage catalysée par les protons

k_C : Constante de vitesse de recombinaison des terminaisons de chaînes

k_D : Constante de diffusion des terminaisons de chaînes hors de la cage

Avec les notations utilisées précédemment, ces réactions peuvent se réécrire de la manière suivante :



Dans un milieu acide, la réaction est catalysée par les protons de la solution et autocatalysée par les acides terminaux créés sur la chaîne macromoléculaire. Des mesures GPC mettent en évidence que la réaction est thermoactivée puisque l'augmentation de la température accroît la vitesse d'apparition des coupures (**Figure 1-43**).

Dans ce modèle, la cinétique de réaction est donc scindée en 2 parties : la cinétique catalysée par les protons présents dans la solution de vieillissement (concentration en ions H_3O^+ , c'est-à-dire le pH), et la catalyse par les bouts de chaînes créés (fonctions acides COOH créées par l'hydrolyse).

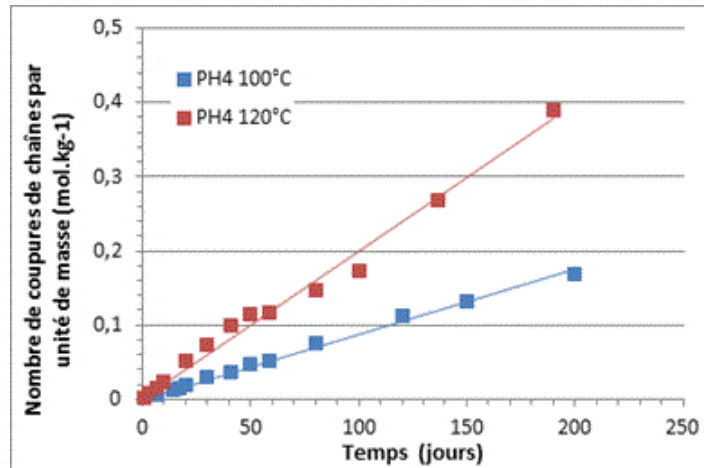


Figure 1-43 Mesures de l'évolution de la vitesse des coupures de chaînes en fonction du temps à pH4 - 100°C et 120°C [67]

Le modèle de Mazan [74][72]

Plus récemment, Mazan tente de relier les évolutions de la microstructure du PA11 aux évolutions des propriétés mécaniques comme par exemple le coefficient de Poisson, le Module d'Young, ou le module de cisaillement.

La masse moléculaire est écrite selon le modèle de Jacques [54] de la manière suivante :

$$M_n = M_{ne} \frac{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} + (M_{ne}^{-1} - M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} - (M_{ne}^{-1} - M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}$$

Equation 1-21

Où M_{ne} est la masse moléculaire à l'équilibre, M_{n0} la masse moléculaire initiale et K une constante de cinétique expérimentale.

Cette écriture de M_n est reprise pour l'hydrolyse du PA11 plastifié en milieu neutre [54]. A partir de la masse moléculaire et en faisant l'hypothèse de chimio-cristallisation dans le PA11, Mazan introduit le modèle de Fayolle [53] pour prédire l'évolution de la cristallinité au cours du vieillissement. Afin de calculer l'évolution de la cristallinité, le modèle a besoin du taux de cristallinité initial χ_{c0} , de la masse moléculaire M_n ainsi que de la masse moléculaire d'enchevêtrement M_e .

$$\chi(t) = \chi_{c0} + \frac{1 - \chi_{c0}}{[(\frac{M_{n0}}{M_e})^{0.5} - 1]} [(\frac{M_{n0}}{M_e})^{0.5} - 1]$$

Equation 1-22

Afin d'effectuer le changement d'échelle, la T_g est calculée grâce à l'équation de Fox et Flory [75] :

$$T_g \approx T_g^\infty - 0.002715 \frac{(T_g^\infty)^3}{M_n}$$

Equation 1-23

Où T_g^∞ est la température associée à une masse moléculaire infinie.

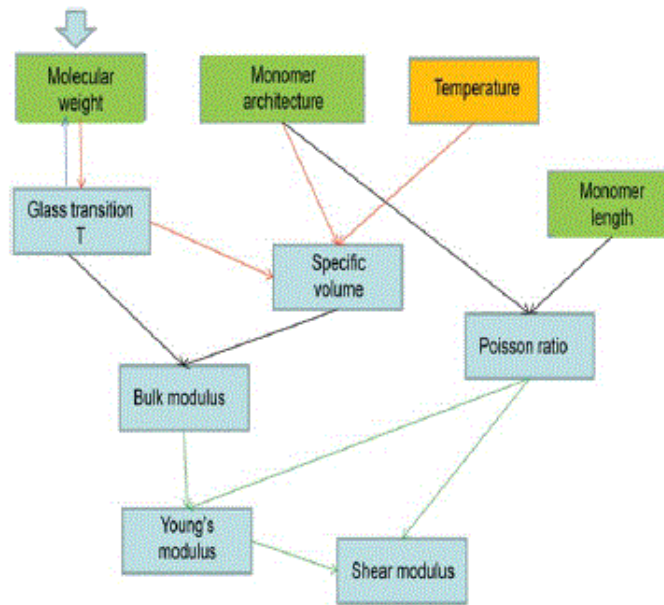


Figure 1-44 Arborecence pour le calcul des paramètres mécaniques. Les cases vertes sont relatives à la microstructures et les cases bleues correspondent aux propriétés macroscopiques [74]

La **Figure 1-44** résume le calcul des propriétés élastiques sous forme d'organigramme. Il montre qu'à partir de l'architecture de la macromolécule (vert), de la température (orange) et de la T_g initiale, il est possible de calculer une large gamme de propriétés du PA11 (bleu).

Bilan des modèles diffuso-réactifs proposés dans la bibliographie pour le vieillissement thermo-hydrique

- Le modèle de Mazan est le seul modèle trouvé dans la bibliographie qui relie l'évolution de la microstructure au cours d'un vieillissement hydrolytique avec les évolutions des grandeurs mécaniques. Le modèle fournit les valeurs des propriétés mécaniques élastiques en fonction du vieillissement mais ne propose pas l'évolution globale du comportement mécanique (courbe de traction). Il existe donc un vrai manque en termes de modélisation mécanique au cours du vieillissement.
- Le modèle de Chaupart ne reproduit pas la reprise en eau mesurée expérimentalement aux temps longs (**Figure 1-45**). Cela est dû au fait que le mécanisme d'hydrolyse modélisé ne traduit pas de reprise en eau supplémentaire à celle apportée par la diffusion, limitée à 2%. Or les observations expérimentales mettent en évidence une reprise en eau importante au-delà de 2%, et jusqu'à plus de 10%, pour les temps longs. Il serait intéressant d'étudier cette reprise en eau car elle peut jouer sur des propriétés mécaniques (module de Young, déformation volumique notamment).

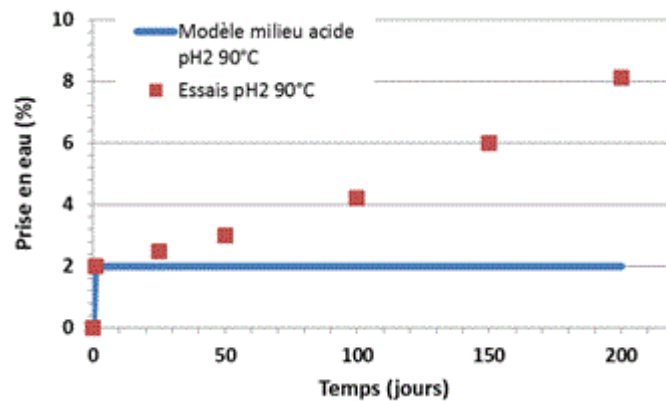


Figure 1-45 *Prise en eau pour un échantillon de 2mm à pH2/90°C. Points expérimentaux [13]*

- Le modèle de Chaupart qui décrit la cinétique de l'hydrolyse en milieu acide demande un nombre important de constantes de cinétique intermédiaires. Ces constantes sont difficiles à mesurer expérimentalement et demandent des moyens importants pour cela.
- Il n'existe pas dans la littérature d'étude précise qui dissocie le vieillissement thermique en tant que tel du vieillissement hydrique. En effet, la plupart des vieillissements couplent le vieillissement physique lié à la température et à la diffusion d'eau avec le vieillissement chimique lié à l'hydrolyse. Il est donc difficile de dissocier les conséquences du vieillissement physique et les conséquences du vieillissement chimique. La température est souvent associée à un phénomène de recuit via des vieillissements en milieu neutre (sans oxygène ni eau) sur des durées de plusieurs heures à 24h. Or, il serait intéressant d'étudier l'effet des vieillissements thermiques longs.

1.3 Conséquences des vieillissements sur les propriétés mécaniques

Cette partie est consacrée à l'analyse de la bibliographie en termes d'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement thermo-oxydant et du vieillissement thermo-hydrigue.

1.3.1 Evolution des propriétés mécaniques

a) La déformation à la rupture ϵ_R

On peut penser qu'il existe une relation claire entre évolution des coupures de chaînes et fragilisation. Dans le cas des polymères amorphes, il existe une masse critique M_c' qui va gouverner la fragilisation [76].

- Quand $M_c' < M_w$, le comportement est ductile, le réseau d'enchevêtrements permet l'étirement des chaînes.
- Quand $M_c' > M_w$, le polymère devient fragile car les coupures de chaînes ont fortement diminué la densité d'enchevêtrements. Les chaînes ne s'étirent plus, et la rupture est anticipée.

Cette interprétation est moins évidente dans le cas des polymères semi-cristallins car il faut prendre en compte que la cristallinité influence le comportement mécanique.

Cependant le rapprochement entre masse moléculaire et fragilisation reste plutôt pertinent même pour un semi-cristallin (**Figure 1-46**). La figure montre l'évolution de la déformation à la rupture du PA6 pour un vieillissement thermo-oxydant entre 100 et 120°C. L'augmentation de la température accélère la chute de la déformation à la rupture. Cela a été observé avec les mêmes conséquences sur du PA11 [12], [48], [53], [54], [61], [77].

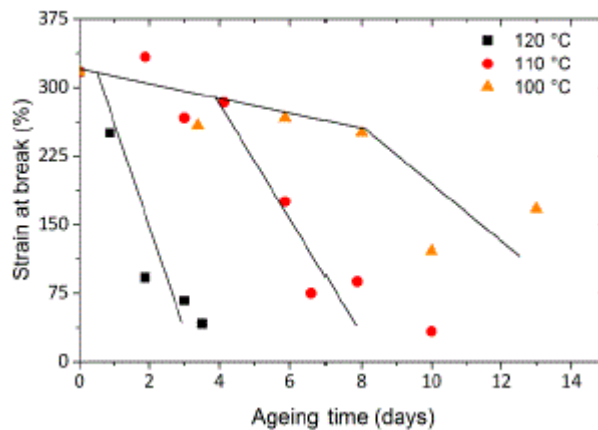


Figure 1-46 Déformation à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour le PA 6 dans le cas d'un vieillissement thermo-oxydant entre 100°C et 120°C [78]

b) La contrainte seuil de plasticité σ_Y

Une autre propriété mécanique habituellement suivie au cours du vieillissement est la contrainte au seuil plastique en traction uniaxiale, ce seuil de plasticité est noté σ_Y . De nombreuses études ont montré l'évolution du seuil de plasticité lors du vieillissement [15], [25], [17], [18], [50]–[53]. L'évolution du seuil plastique est souvent attribuée à l'évolution de la microstructure du matériau.

Dans de nombreux polymères semi-cristallins, le seuil n'est pas suivi par une striction mais par une consolidation qui se termine par un second seuil. Ce n'est qu'après ce second seuil que la striction se développe dans le matériau. Ces deux crochets sont apparents quand la phase amorphe est à l'état vitreux (sous T_g) [28]. En effet, la disparition des deux crochets au-dessus de T_g serait dû au fait que l'amorphe à l'état caoutchoutique permet les mouvements de la phase cristalline.

De la même manière que la thermo-oxydation des polyamides, le vieillissement thermo-hydrrique influe de manière importante sur l'évolution du seuil. Le seuil augmente par l'augmentation du taux de cristallinité dû au phénomène de recuit thermique et de la chimio-cristallisation. Les résultats de Mazan montrent que la contrainte seuil augmente avec le temps de vieillissement (**Figure 1-47**). En effet, celle-ci passe de 30 MPa à 45 MPa en une semaine. Ensuite, il semble que la contrainte seuil évolue peu puis, pour des vieillissements très longs, il semble que la contrainte seuil est plus importante mais le matériau est trop fragile pour l'atteindre.

Sur du PA11 plastifié [12], on note l'accentuation caractéristique du double crochet au niveau de la contrainte seuil au cours du vieillissement de ce matériau. Ce double crochet n'existe pas pour un matériau témoin car il contient du plastifiant qui vient se loger dans la phase amorphe. Le plastifiant va permettre à la phase amorphe de se déformer ce qui va masquer ce double seuil. Au cours du vieillissement, le double seuil apparait et reste pratiquement stable tout au long du vieillissement. Cela est dû au lessivage du plastifiant au cours du vieillissement couplé à un phénomène de recuit qui entraîne une recristallisation.

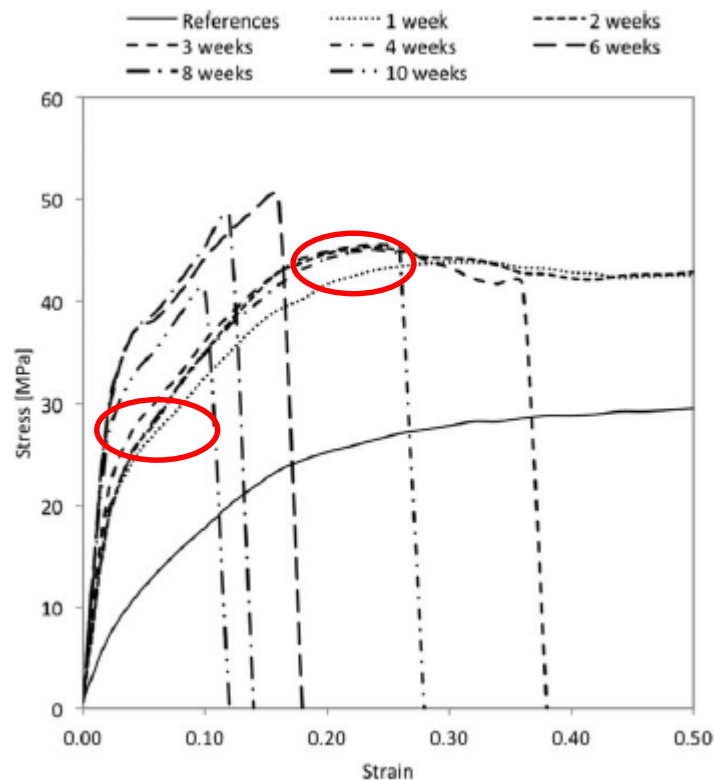


Figure 1-47 Courbes de traction uniaxiale obtenues sur du PA11 plastifié (pH7/120°C), et vieilli pendant 10 semaines. En rouge : Double seuils. [12]

c) Le module d'Young

Sur **Figure 1-48**, on note une augmentation très rapide du module de Young dès 1 semaine de vieillissement suivi d'une stabilisation. L'extraction du plastifiant ainsi que le recuit thermique sont

responsables de la forte augmentation du module d'Young. En s'appuyant sur les courbes de traction de la **Figure 1-47**, on peut également penser que la chimio-cristallisation influe sur le module d'Young. En effet, le phénomène de recuit thermique intervient au début du vieillissement. Or, la courbe de traction de l'échantillon vieilli 6 semaines montre que le module continue d'augmenter. Dans ce cas, l'évolution du module d'Young aux temps long est attribuée à la chimio-cristallisation.

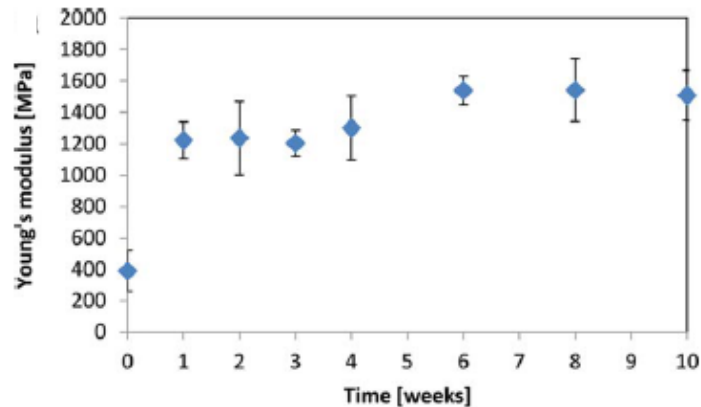


Figure 1-48 Evolution du module d'élasticité en fonction du temps de vieillissement pour un PA11 plastifié, dans l'eau à pH7/120°C [12]

Au niveau des propriétés mécaniques, on retiendra donc de la bibliographie que la déformation à rupture et la contrainte seuil en traction uniaxiale sont les seules grandeurs généralement suivies au cours du vieillissement. Les phénomènes suivants sont à souligner principalement :

- diminution de la déformation à la rupture.

L'hydrolyse entraîne une coupure des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe, générant une fragilisation du matériau c'est à dire une diminution de la déformation à rupture avec le vieillissement

- augmentation puis dédoublement de la contrainte seuil.

Cela est dû à un effet de recuit thermique qui réorganise la microstructure du matériau. Le second crochet peut être interprété par un épaissement des lamelles cristallines ou alors un perfectionnement des cristaux.

- augmentation du module d'Young

Elle est due à une augmentation du taux de cristallinité par recuit thermique et par chimio-cristallisation.

On peut constater un manque de données sur l'impact de l'hydrolyse sur le comportement visqueux intrinsèque du matériau initial, et de manière plus large, un manque de données en dehors d'un trajet de chargement uniaxial.

1.3.2 Liens entre mécanique et microstructure étudiés dans la littérature

a) Etude du couple « Déformation à la rupture/ Masses moléculaires »

Au cours du vieillissement, la déformation à la rupture décroît. C'est un des marqueurs de la fragilisation du matériau. La chute de la masse molaire étant le résultat de coupures de chaînes, elle est souvent reliée à la déformation à la rupture. Comme indiqué au §1.3.1.a, dans le cas des polymères amorphes, si la masse molaire est en-dessous d'une masse molaire critique M_c' , le polymère est fragile. Cette masse molaire est reliée à la présence d'enchevêtrements mécaniquement actifs. Le cas des polymères semi-cristallins est plus compliqué car la transition ductile - fragile est étroitement

reliée à la microstructure semi-cristalline. Cependant, la relation masse molaire - déformation à rupture peut être une première approche pour relier la physico-chimie à la mécanique (**Figure 1-49**).

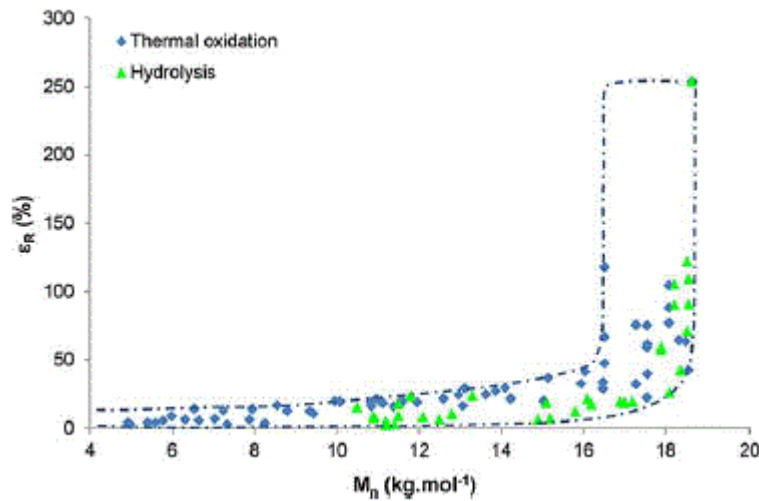


Figure 1-49 Déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire en nombre au cours de vieillissement hydrolytique et thermo-oxydant sur le polyamide 6-6 [49]

b) Etude du couple « Déformation à la rupture/ Viscosité inhérente corrigée (CIV)»

La viscosité inhérente corrigée (CIV) qui correspond à la viscosité inhérente d'une solution diluée du matériau dans le m-crésol à une concentration donnée ($C_{PA} = 4,9 \text{ mg/mL}$), corrigée par la teneur en plastifiant (%plastifiant) est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) [70] :

$$CIV = \left(\frac{1}{C_{cor}} \right) \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) \text{ avec } C_{cor} = C_{PA}(1 - \% \text{ plastifiant})$$

Equation 1-24

La **Figure 1-50** montre que la déformation à la rupture décroît au cours du vieillissement thermo-hydrique avec la CIV. On constate 2 régimes de CIV :

- Au-dessus de $CIV=1,6 \text{ dl.g}^{-1}$, les déformations dans le matériau sont encore très importantes.
- Quand la valeur atteint 125 dl.g^{-1} , la déformation à la rupture chute brutalement et passe en dessous de 50%.

La CIV étant un autre indicateur de la masse moléculaire, la tendance est donc identique.

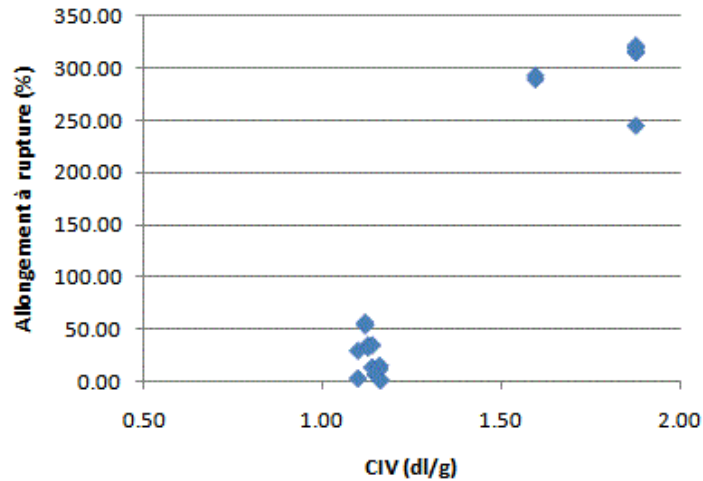


Figure 1-50 Corrélation déformation à la rupture VS CIV du PA11 plastifié lors d'un vieillissement thermo-hydrique à pH4-140°C [70]

c) Etude du couple « Cristallinité-Masse moléculaire »

Fayolle [83] propose de faire le rapprochement entre la cristallinité et la masse molaire. Cette étude propose en première approximation que la cristallinité est un paramètre que l'on peut utiliser pour suivre l'évolution de l'hydrolyse par l'intermédiaire de la chute de la masse molaire (**Figure 1-51**). De nombreuses études ont repris ces paramètres.

A partir d'une analyse théorique, Robelin-Souffache [84] ont proposé de définir la cristallinité χ_c de la manière suivante:

$$\chi_c = 1 - \psi \left(\frac{1}{r_{WE}} - \frac{1}{r_W} \right)$$

Equation 1-25

Où r_W et r_{WE} sont les poids moyens des rayons de giration respectivement pour le polymère étudié au cours du vieillissement et le polymère dont la masse molaire est proche du seuil d'enchevêtrement. ψ est un paramètre fonction des conditions de cristallisation et de la structure chimique.

En première approximation :

$$r_W \propto M_w^{1/2}$$

Equation 1-26

L'équation (15) devient :

$$\chi_c = a + b M_w^{1/2}$$

Equation 1-27

Où a et b dépendent des conditions de cristallisation et de la structure chimique.

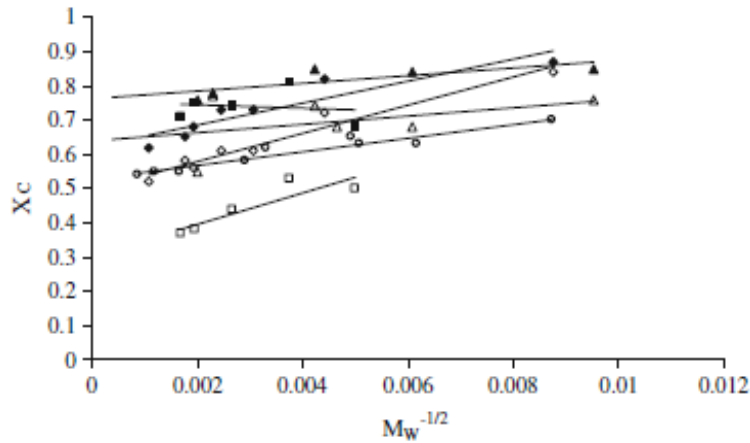


Figure 1-51 Evolution de la cristallinité en fonction de la masse molaire. Les données sont récupérées à partir de la littérature sur des échantillons de HDPE [83]

Fayolle a relié l'augmentation de la cristallinité avec la masse moléculaire afin d'expliquer la chimio-cristallisation [83]. Plus précisément, des études SAXS ont montré que lors du vieillissement, l'espace interlamellaire diminuait pendant l'oxydation et pouvait être relié à une baisse de la masse moléculaire (Figure 1-52).

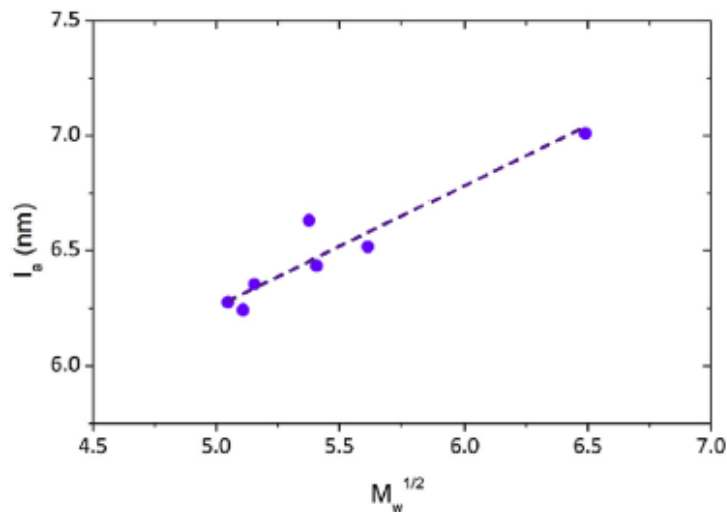


Figure 1-52 Espace interlamellaire l_a en fonction de la racine carrée de la masse moléculaire en nombre. (Data compilés de la littérature)[83]

Cette partie a mis en exergue les différentes conséquences du vieillissement sur le comportement mécanique. En résumé, cela se traduit par une diminution de la déformation à rupture, une augmentation de la contrainte au second seuil et de la contrainte au premier seuil qui n'est visible que pour l'état le plus vieilli.

1.4 Synthèse : Problématique de la thèse et stratégie adoptée

1.4.1 Bilan

Ce chapitre a permis de présenter le vieillissement des polymères semi-cristallins et plus particulièrement celui du Polyamide 11. Après avoir présenté la structure d'un semi-cristallin et plus particulièrement celle du PA11, nous avons défini la notion de vieillissement. Dans le cas du PA11, nous sommes en présence d'un couplage de différents types de vieillissement (physique et chimique).

- Le vieillissement physique qui est dû à la migration des additifs du PA11, à la plastification par l'eau et au vieillissement thermique.
- Le vieillissement chimique qui se caractérise par des coupures statistiques dans la phase amorphe du matériau. Dans notre cas, le phénomène présent est principalement l'hydrolyse.

Les deux types de vieillissement engendrent des conséquences au niveau de la microstructure du matériau et au niveau de son comportement mécanique. En suivant l'évolution des tendances de ces grandeurs, le vieillissement physique et le vieillissement chimique peuvent avoir des effets cumulatifs ou opposés (**Tableau 1-3**). Il est donc difficile d'isoler l'impact de chaque mécanisme isolé.

	Module d'Young	Déformation à la rupture	Contrainte seuil	Tg	Masses moléculaires	Cristallinité
Recuit thermique	↗	=	↗	↗	=	↗
Déplastification (Pour les grades plastifiés)	↗	↘	↗	↗	=	=
Plastification par l'eau	↘	↗	↘	↘	=	=
Hydrolyse	↗	↘	↗	↘	↘	↗
Oxydation	↗	↘	↗	↘	↘	↗

Tableau 1-3 Bilan : mise en relation des grandeurs mécaniques et physico-chimiques étudiées avec les différents vieillissements

La littérature décrit bien les mécanismes de diffusion et de réactions chimiques dans les polymères semi-cristallins et notamment dans le PA11. La reprise en eau observée dans la thèse de Chaupart [67] a été étudiée dans d'autres matériaux mais peu d'attention a été porté concernant le PA11.

Afin de caractériser la transition ductile fragile du polyamide, la littérature effectue des rapprochements entre propriétés macroscopiques et propriétés microstructurales. Peu d'attention a été portée sur la modélisation du comportement mécanique avec prise en compte du vieillissement. Mazan [74] remonte aux propriétés élastiques du matériau grâce aux propriétés microstructurales. La modélisation du comportement elastoviscoplastique au cours du vieillissement est donc un réel manque dans la littérature.

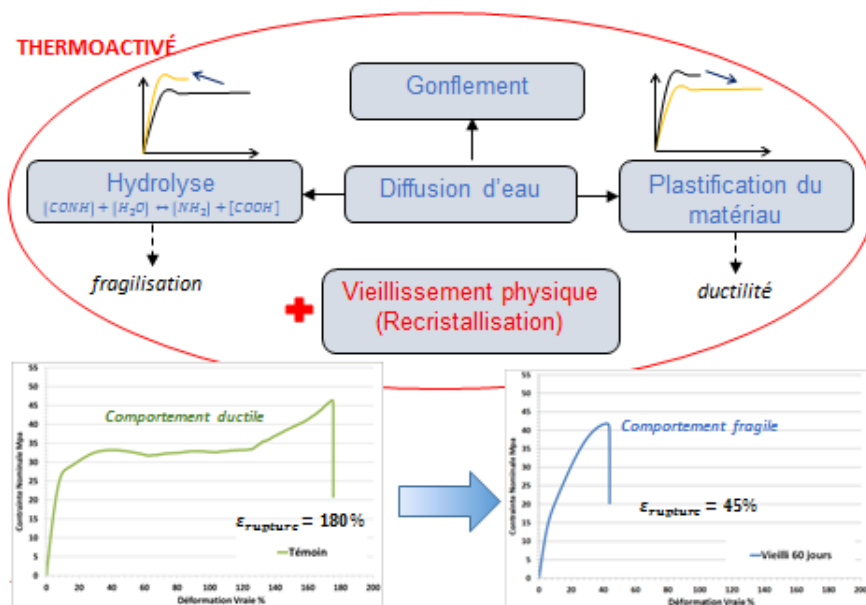


Figure 1-53 Organigramme de synthèse

La **Figure 1-53** résume les phénomènes présents lors d'un vieillissement hydrolytique avec les conséquences sur le comportement mécanique macroscopique, en traction uniaxiale. Lors d'un vieillissement hydrique, la diffusion d'eau a pour effet un gonflement du matériau ainsi que sa plastification. La plastification par l'eau est en partie à l'origine du comportement ductile du polymère. L'eau réagit également chimiquement avec le polymère par réaction d'hydrolyse ce qui a pour conséquence sa fragilisation. L'ensemble de ces phénomènes sont dépendants de la température. La microstructure évolue également avec celle-ci par recristallisation associée à un vieillissement physique.

1.4.2 Stratégie et démarche

L'enjeu de la thèse consiste à développer un module d'endommagement et à l'intégrer dans un modèle de comportement mécanique existant, dans l'objectif de pouvoir décrire la transition ductile-fragile des polyamides au cours du vieillissement en milieu humide.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur deux axes afin de comprendre les différents mécanismes présents lors du vieillissement hydrolytique du PA11.

- Un de nos objectifs est de proposer un modèle numérique par éléments finis permettant de décrire les évolutions physico-chimiques observées lors du vieillissement du PA11. Plus précisément, l'idée est de proposer un modèle diffuso-réactif couplant les mécanismes d'hydrolyse et de prise en eau du PA11 au cours du vieillissement. Ce modèle nous permettra de décrire la teneur en eau ainsi que la cinétique de coupures de chaînes en tout point du matériau.
- Ensuite, il s'agira d'intégrer ces descripteurs physico-chimiques dans le formalisme du modèle mécanique des polymères semi-cristallins développé à IFPEN (modèle Viscopol). Ce modèle est issu d'une approche phénoménologique tirée de la mécanique des sols. Il permet de rendre compte du comportement élastoviscoplastique des polymères semi-cristallins dans les calculs de structure. La variabilité du comportement mécanique est captée par les paramètres du

modèle. Ceux-ci sont en lien plus ou moins explicites avec l'état microstructural du matériau. Dans le contexte du vieillissement humide, il s'agira de faire évoluer ces paramètres mécaniques avec le degré de vieillissement du matériau au travers des descripteurs identifiés précédemment.

Dans le but de caractériser et de comprendre l'évolution des grandeurs physicochimiques et mécaniques, nous allons proposer de découpler les effets de température et d'hydrolyse sur du PA11 non plastifié. Le PA11 non plastifié permettra de s'affranchir des effets sur la microstructure du plastifiant.

La première étape consiste à rechercher une épaisseur d'éprouvette optimale pour limiter les gradients de vieillissement dans l'épaisseur. Cela permettra de définir les conditions de vieillissement optimales afin d'avoir des temps de vieillissement raisonnable mais qui soient suffisamment longs pour observer une évolution de la dégradation du matériau. Pour cela, il est proposé dans ce travail un enrichissement du modèle diffusio-réactif de Chaupart pour prendre en compte la reprise en eau au-delà du mécanisme de diffusion fickien classique.

La seconde étape a pour objectif d'étudier les conséquences de l'hydrolyse et de la température sur les propriétés d'utilisations du PA11. Pour cela nous allons effectuer deux protocoles de vieillissement. Le premier est en température uniquement, à 110°C, dans un milieu inerte. Le second protocole est en température, à 110°C, et avec de l'eau acidifiée au moyen d'une pression de CO₂ de l'ordre de 21 bar pour atteindre un pH4. Après avoir fait vieillir les échantillons de PA11, des mesures des propriétés physico-chimiques ainsi que des essais mécaniques sont réalisées. Le travail d'interprétation des résultats et de mise en relation des grandeurs à différentes échelles constitue l'étape clé de cette partie.

La dernière étape est de modéliser la transition ductile-fragile des polyamides au cours du vieillissement en milieu humide. Pour cela, nous allons intégrer les descripteurs physico-chimiques identifiés précédemment dans un modèle mécanique basé sur une représentation biphasique de la microstructure (VIScoPOL). Ce modèle permet de rendre compte du comportement élastoviscoplastique des polymères semi-cristallins dans les calculs de structure.

2 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Comme vu dans le Chapitre 1, il est difficile de dissocier les impacts des mécanismes liés au vieillissement physique de ceux liés au vieillissement chimique. En suivant l'évolution des tendances de ces grandeurs, le vieillissement physique et le vieillissement chimique peuvent avoir des effets cumulatifs ou opposés ou de natures différentes quant aux effets sur le comportement. Il est donc difficile d'isoler l'impact de chaque mécanisme isolé.

Ainsi, il s'est avéré nécessaire de bâtir un plan d'expérience pour acquérir des données expérimentales dans des conditions ciblées, complémentaires aux données existantes dans la littérature, et nécessaires à la compréhension des mécanismes.

Le matériau étudié est le PA 11 BESNO TL+, fourni sous forme de granulés. C'est un grade de PA11 non plastifié, contenant une teneur en antioxydant de 0,8%. Il possède une densité de $1,03 \text{ g.cm}^{-3}$. Sa température de fusion se situe à 188°C .

L'absence de plastifiant permet de nous affranchir des effets plastifiants inhérents à ce grade, et de faciliter par conséquent l'interprétation des différents résultats d'essais.

Ce chapitre porte tout d'abord sur la détermination de l'épaisseur idéale des éprouvettes afin de s'assurer d'une dégradation homogène des éprouvettes dans leur volume dans des temps de vieillissement suffisamment courts. Afin de justifier le choix de l'épaisseur des éprouvettes, un modèle diffusio-réactif qui prend en compte les différents phénomènes de diffusion ainsi que la réaction d'hydrolyse sera proposé. Il sera utilisé pour prédire les champs de concentrations de l'espèce diffusive.

Ensuite, seront présentées les conditions de vieillissement retenues afin de découpler les impacts d'un vieillissement purement hydrique d'un vieillissement purement thermique.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre les évolutions structurales et physico-chimiques du PA11 consécutives aux différentes conditions et temps de vieillissement sont passées en revue.

2.1 Epaisseur caractéristique des éprouvettes

La détermination de l'épaisseur des éprouvettes qui seront testées à différents temps de vieillissement en eau et en température repose sur un modèle diffusio-réactif. La modélisation construite à partir des modèles existants décrits auparavant dans l'analyse bibliographique (Chapitre 1-§2.3c) est en premier lieu présentée.

2.1.1 Recours à un modèle diffusio-réactif simplifié

Pour décrire l'ensemble des mécanismes observés (diffusion, hydrolyse, reprise en eau), il est choisi d'utiliser un modèle diffusio-réactif avec piégeage d'eau. En effet, l'impact de l'hydrolyse se traduit expérimentalement par une forte reprise en eau après le plateau d'équilibre situé à 2 % lorsque le pH est acide (Chapitre 1 - §2.3).

Chaupt a développé un modèle diffusio réactif qui ne prenait pas en compte cette reprise en eau. Afin d'anticiper des évolutions de propriétés mécaniques dues à cette reprise en eau, le choix a été fait de prendre en compte ce phénomène. Le modèle de Chaupt nécessite une campagne expérimentale importante afin de caractériser les nombreux coefficients de cinétiques chimiques présents, ce qui sort

du cadre de cette thèse. Pour cela, le choix a été fait de simplifier les réactions chimiques avec deux coefficients comme proposé dans la littérature [54].

Le modèle construit intègre simultanément les trois phénomènes associés décrits dans le Chapitre 1, à savoir: la diffusion fickienne, la réaction d'hydrolyse et le mécanisme de piégeage d'eau. Il permet de déterminer à chaque instant la concentration en eau ainsi que le nombre de coupures de chaînes en tout point du matériau. Ainsi, ce modèle permet d'appréhender le vieillissement chimique lié à l'hydrolyse et une partie du vieillissement physique lié à la présence d'eau dans le polymère semi-cristallin.

a) Diffusion fickienne

Dans notre cas, nous utiliserons la loi de Fick (cf. Chapitre 1- Équation 1.2) avec comme paramètres caractéristiques les coefficients de diffusion qui existent dans la littérature (**Tableau 2-1**) [54]. La thermoactivation par une loi d'Arrhenius pouvant aisément être intégrée au modèle (cf. Chapitre 1- Équation 1-3) avec $D_0 = 1.32 \times 10^9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $E = 61639 \text{ J.Kg}^{-1}$

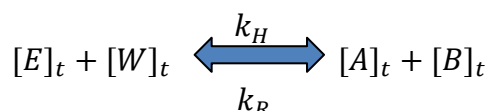
T en (°C)	140	120	110	100	90
D ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	21.29	8.55	5.22	3.11	1.8

Tableau 2-1 Coefficients de diffusion de l'eau dans le PA11 en fonction de la température.

b) Hydrolyse

Cinétique d'hydrolyse et simplification

Sur la base du modèle de Verdu décrit au chapitre précédent, partie 1.2.3-c [54], la réaction d'hydrolyse peut être schématisée de la façon suivante :



On rappelle que $[E]_{(t)}$, $[W]_{(t)}$, $[A]_{(t)}$, $[B]_{(t)}$, désignent respectivement la concentration d'amide, d'eau, d'acide et d'amine.

$[E]_t$, $[A]_t$ et $[B]_t$ s'écrivent respectivement : $[E]_0 - n$, $[A]_0 + n$ et $[B]_0 + n$.

L'équation qui régit la cinétique des coupures de chaînes s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = k_H([E]_0 - n)[W]_t - k_R([A]_0 + n) * ([B]_0 + n)$$

Équation 2-1

On peut faire la simplification suivante : $[A]_0 = [B]_0$ car le ratio stœchiométrique vaut 1. De plus, si on considère que $[A]_0 \sim 0$, c'est-à-dire qu'on néglige la concentration de fonction acide dans le matériau par rapport aux fonctions acides créées par coupures de chaînes alors une équation sous forme réduite est obtenue :

$$\frac{dn}{dt} = k_H([CONH]_0 - n) - k_R n^2$$

Équation 2-2

Identification des paramètres de cinétiques d'hydrolyse

En utilisant les mesures de masses moléculaires reportées dans la thèse de Chaupart, il est possible de déduire un nombre de coupures de chaînes grâce à l'Equation 1.15 (cf Chapitre 1). Ces données permettent d'identifier k_H et k_R qui sont respectivement les coefficients de cinétique d'hydrolyse et de polycondensation pour chaque température et chaque pH. Les résultats sont obtenus en intégrant les équations 1.2 et 2.2 dans un code de calculs par éléments finis en ajustant les constantes cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation à chaque pH.

Les **Figure 2-1** à **Figure 2-3** montrent les résultats obtenus pour des échantillons de 2 mm d'épaisseur, en utilisant une modélisation 1D dans l'épaisseur des échantillons (direction principale de diffusion du fait des élargissements de la zone utile). Sur ces figures, sont tracées l'évolution du nombre de coupures de chaînes pour pH2, pH4 et pH7. Le nombre de coupures de chaînes expérimentales est calculé grâce à l'Équation 1-15 vue au Chapitre 1. Les masses moléculaires sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), cette technique étant décrite par la suite.

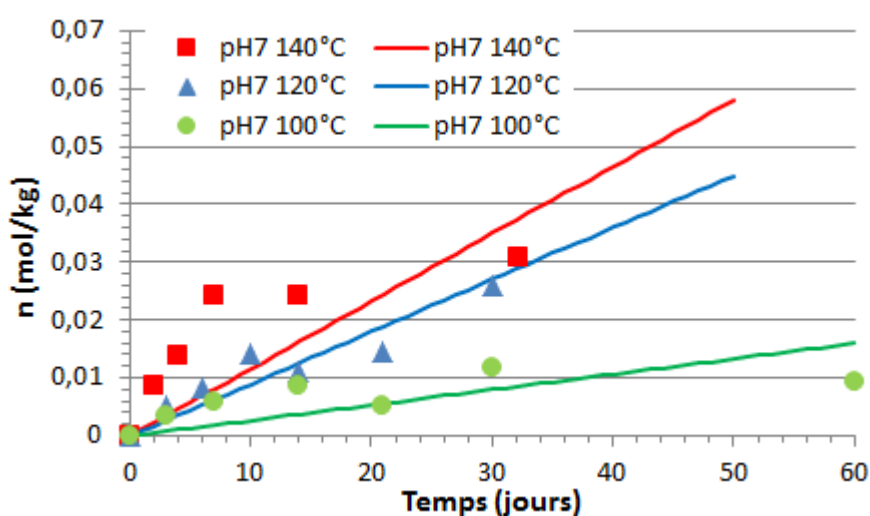


Figure 2-1 Identification des paramètres d'hydrolyse :

Nombre de coupures de chaînes en fonction du temps de vieillissement à pH7 pour 100°C, 120°C et 140°C (traits continus). Points expérimentaux (motifs): Essais IFPEN [85]

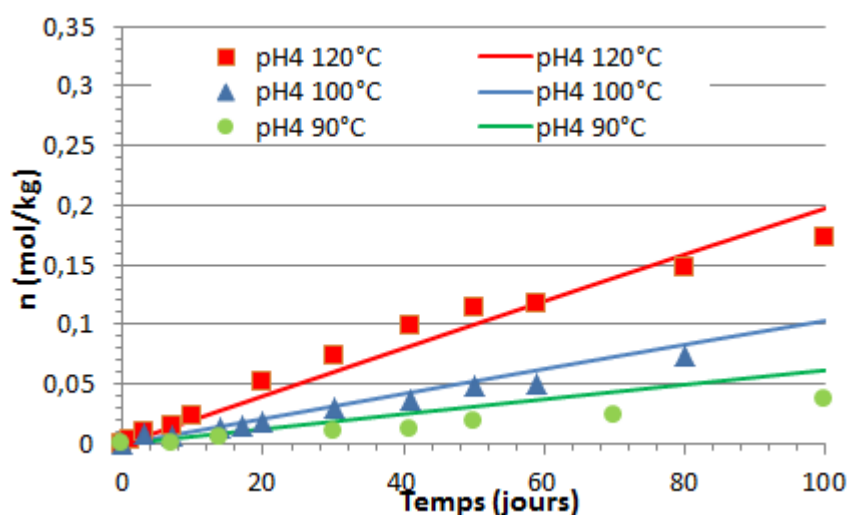


Figure 2-2 Identification des paramètres d'hydrolyse :

Nombre de coupures de chaînes en fonction du temps de vieillissement à pH4 pour 90°C, 100°C et 120°C (traits continus). Points expérimentaux (motifs) [67]

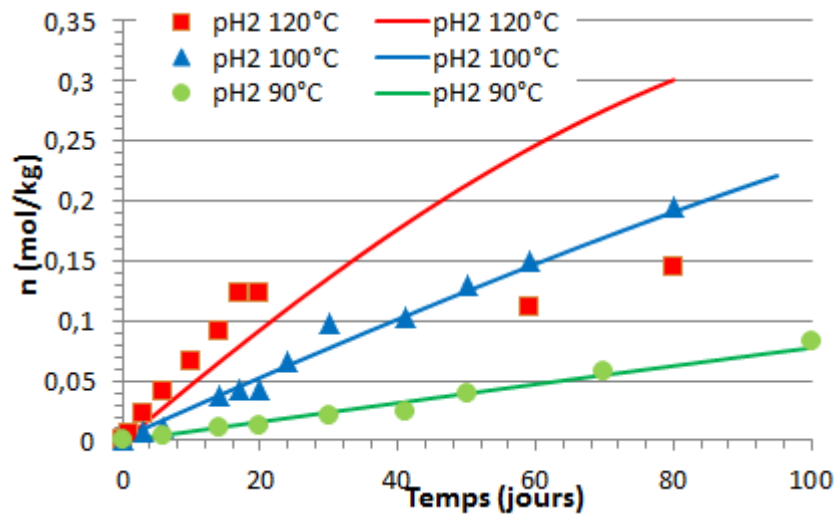


Figure 2-3 Identification des paramètres d'hydrolyse :

Nombre de coupures de chaînes en fonction du temps de vieillissement à pH2 pour 90°C, 100°C et 120°C (traits continus). Points expérimentaux (motifs) [67]

L'optimisation des paramètres à partir des résultats expérimentaux permet d'identifier les constantes cinétiques k_H et k_R pour toutes les conditions de vieillissement (**Figure 2-4** et **Figure 2-5**).

On peut alors en déduire une loi de type Arrhenius, analogue à celle utilisée par Chaupart, de la forme :

$$k_H = k_H^0 \exp\left(\frac{-\Delta E_H}{RT}\right) \text{ et } k_R = k_R^0 \exp\left(\frac{-\Delta E_R}{RT}\right)$$

Équation 2-3

Avec k_H^0 et k_R^0 les constantes de vitesse de réactions de l'hydrolyse et de la condensation, ΔE_H et ΔE_R étant les énergies d'activation liée à chacune des réactions. Les valeurs identifiées sont reportées dans le **Tableau 2-2** Constantes k_H^0 et k_R^0 et énergies d'activation à pH7, pH4 et pH2

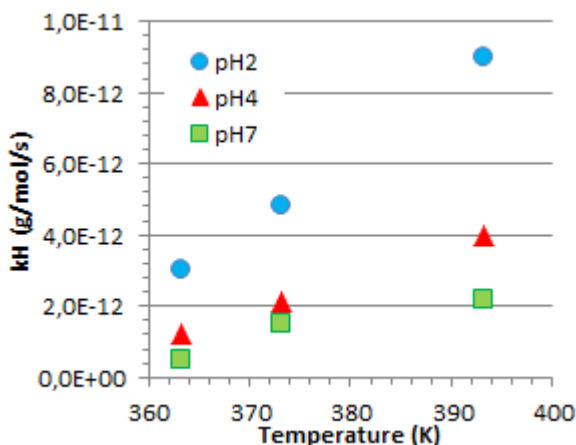


Figure 2-4 Evolution de k_H en fonction de la température à pH2, pH4 et pH7

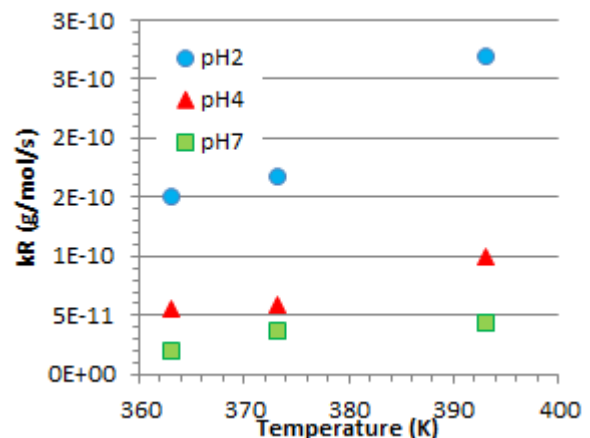


Figure 2-5 Evolution de k_R en fonction de la température à pH2, pH4 et pH7

A noter que la prise en compte de l'acidité du milieu est caractérisée par la dépendance de k_H^0 et k_R^0 au pH avec les expressions suivantes :

$$k_H^0 = -Kh \log(H_3O^+)$$

Équation 2-4

$$k_R^0 = -Kr \log(H_3O^+)$$

Équation 2-5

	pH7	pH4	pH2
k_H^0 (g/mol/s)	$2.74 \cdot 10^{-6}$	$4.13 \cdot 10^{-6}$	$4.49 \cdot 10^{-6}$
k_R^0 (g/mol/s)	$7.94 \cdot 10^{-8}$	$1.87 \cdot 10^{-7}$	$4.05 \cdot 10^{-7}$
ΔE_H (J/mol)	47823	45178	42827
ΔE_R (J/mol)	25497	24742	23967

Tableau 2-2 Constantes k_H^0 et k_R^0 et énergies d'activation à pH7, pH4 et pH2

Les constantes k_H et k_R augmentent avec le pH et la température, ce qui semble cohérent. Dans la littérature, pour un pH de 7 [54], les valeurs de k_H sont du même ordre de grandeur. En revanche, pour k_R , les valeurs de la littérature sont plus élevées. Cela signifie que dans notre cas, suite à notre identification, la cinétique de polycondensation est plus forte que dans la littérature.

Les constantes cinétiques évoluent avec la température selon une loi d'Arrhenius comme représentées sur les **Figure 2-6** et **Figure 2-7**. Les ordonnées à l'origine donnent les valeurs de k_H^0 , k_R^0 dans chaque cas. Le coefficient directeur de chacune des droites permet d'obtenir les énergies d'activation ΔE_H , et ΔE_R , qui sont répertoriées dans le **Tableau 2-2** Constantes k_H^0 et k_R^0 et énergies d'activation à pH7, pH4 et pH2

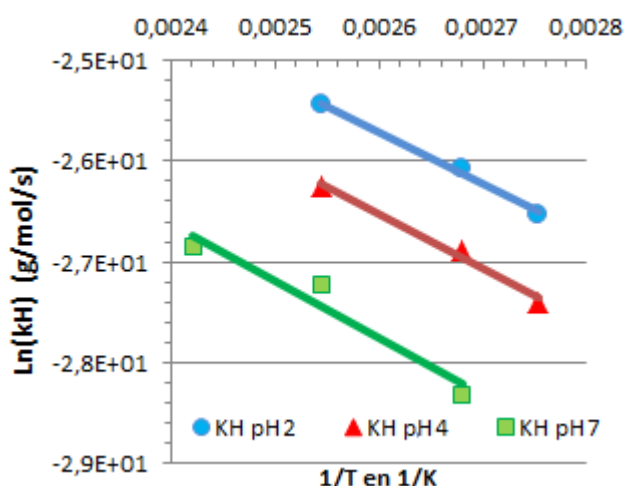


Figure 2-6 Diagramme d'Arrhenius pour la constante k_H à pH7, pH4, pH2

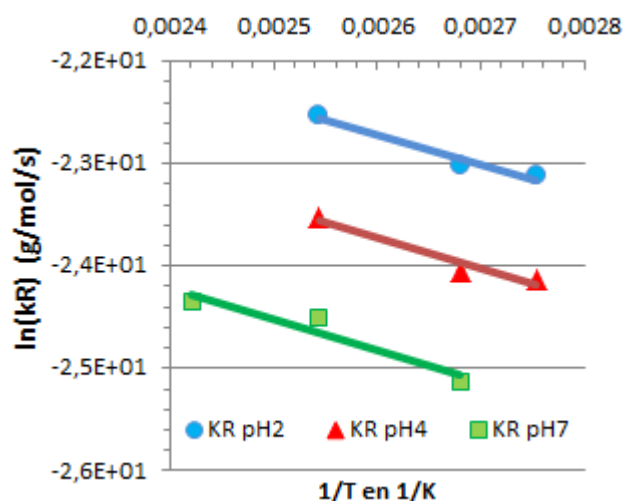


Figure 2-7 Diagramme d'Arrhenius pour la constante k_R à pH7, pH4, pH2

D'après le **Tableau 2-2** Constantes k_H^0 et k_R^0 et énergies d'activation à pH7, pH4 et pH2

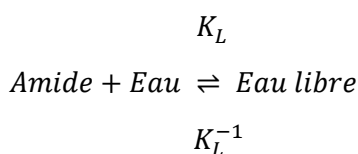
, les valeurs obtenues pour les énergies d'activations diminuent avec l'acidité du milieu, ce qui semble également cohérent. Plus le pH est faible et moins il faut d'énergie nécessaire à l'hydrolyse.

Dans la littérature, l'énergie d'activation associée à l'hydrolyse des PAs est comprise entre 67 et 120 kJ.mol⁻¹ [86], [87]. Les valeurs obtenues ici par le modèle sont plus faibles et sont comprises entre 40 et 50 kJ.mol⁻¹.

c) Mécanisme de piégeage de l'eau

Afin de modéliser la prise en eau dans les sites actifs générés par l'hydrolyse (Chapitre 1 – partie 2-3), il est proposé un mécanisme de piégeage d'eau. Cette loi permet de représenter correctement la reprise en eau évoquée précédemment à des temps longs [13]. Ce type de loi est souvent rencontrée lors de prise d'eau dans d'autres matériaux [88].

Equilibre chimique :



$$\frac{\partial W_L}{\partial t} = K_L [\text{CONH}]_t [W]_t - K_L^{-1} [W_L]_t$$

Équation 2-6

L'eau $[W]_t$ est apportée par la diffusion. Elle est consommée en partie ici afin de créer des sites de volume libre par l'intermédiaire de la réaction chimique d'hydrolyse. W_L correspond à de l'eau qui va venir remplir ces volumes libres. On parle d'eau libre dans le sens où elle ne réagit pas chimiquement avec ce qui l'entoure. En effet, ces sites sont des sites amides déjà hydrolysés. Cette eau pourrait être présente sous forme d'agrégats.

Au final, en intégrant les trois mécanismes décrits ci-dessus, le modèle diffusio-réactif avec piégeage d'eau complet sous une forme 1D s'écrit comme suit:

$$\begin{array}{c} \frac{\partial [W]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [W]}{\partial x^2} - r(W) - \frac{\partial W_L}{\partial t} \\ \text{Avec : } r(W) = \frac{dn}{dt} = k_H ([E]_0 - n) [W]_t - k_p ([A]_0 + n)^2 \\ \text{Et : } \frac{\partial W_L}{\partial t} = K_L [A]_t [W]_t - K_L^{-1} [W_L]_t \end{array}$$

Équation 2-7

2.1.2 Validation du modèle sur des mesures de prise en eau

Le modèle diffusio-réactif dont les équations sont décrites (Équation 2-7) a été appliqué à plusieurs épaisseurs d'échantillon. Les valeurs de prise en eau ont été ensuite comparées à des données expérimentales obtenues par pesée, disponibles notamment dans la thèse de Chaupart [67].

Des données expérimentales de prise en eau à pH4/120°C et à pH2/90°C pour un échantillon de 1 mm, et les résultats de la simulation numérique par éléments finis avec le modèle proposé sont comparés

(Figure 2-8). La reprise en eau semble être gouvernée par la température en première approximation. En effet, malgré un milieu très acide, la reprise en eau est moins importante à pH2/90°C (courbe rouge) qu'à pH4/120°C (courbe bleue).

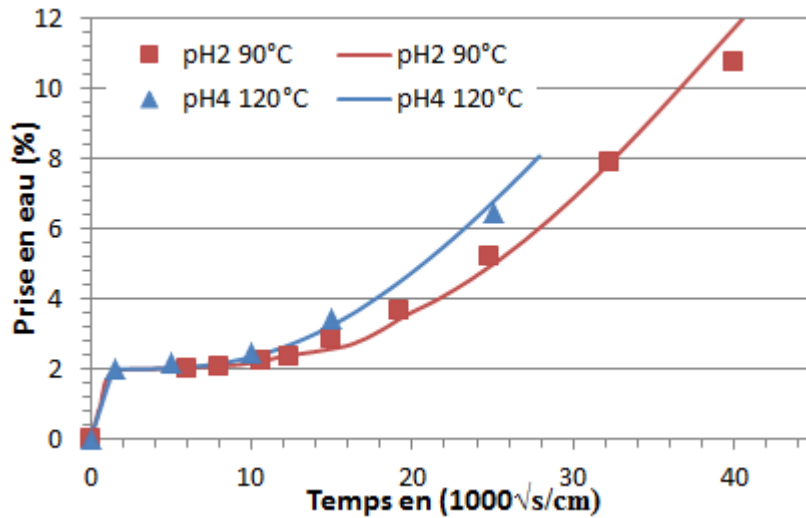


Figure 2-8 Prise en eau du PA11 à pH4/120°C et à pH2/90°C (épaisseur : 1mm)
 Traits pleins : résolution des équations 2.6 par éléments finis
 Points expérimentaux : mesure de la prise en eau par pesée [67]

De la même manière, les valeurs de prise en eau obtenues expérimentalement par Chaupart [67] pour différentes épaisseurs à pH2/90°C sont également comparées au modèle (Figure 2-9). On peut constater que pour différentes épaisseurs d'échantillons, le modèle complet intégrant diffusion, hydrolyse et piégeage (Équation 2-7) reflète correctement la prise en eau fickienne (temps courts) ainsi que la reprise en eau aux temps longs. En particulier, il apparaît clairement sur cette figure, la reprise en eau introduite dans la modélisation grâce au mécanisme de piégeage d'eau. La reprise en eau est activée par le nombre important de sites générés par l'hydrolyse où l'eau peut être présente sous forme d'agrégats, d'où la prise en eau importante aux temps longs.

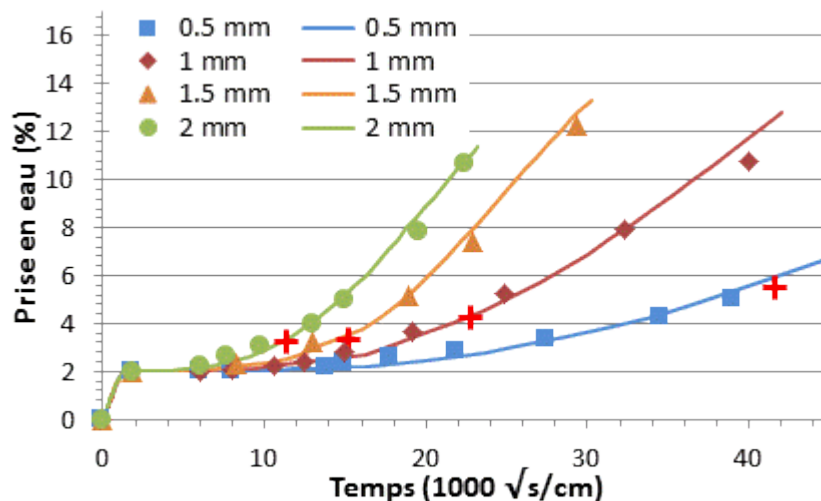


Figure 2-9 Prise en eau du PA11 à pH2/90°C
 Traits pleins : Résolution des équations (2.6) par éléments finis
 Points expérimentaux : mesure de la prise en eau par pesée [67]
 A titre indicatif : Les croix rouges représentent 60 jours de vieillissement

2.1.3 Détermination d'une épaisseur d'échantillons pour les essais

Il est important de souligner que pour élaborer un modèle couplé, il est nécessaire d'appréhender les phénomènes dans le contexte d'une dégradation homogène. En effet, si la cinétique de réaction est gouvernée par la diffusion de l'eau, alors la dégradation sera hétérogène à l'échelle macroscopique (**Figure 2-10**). Cela se produit obligatoirement pour des échantillons de fortes épaisseurs. Dans notre cas, nous souhaitons choisir des échantillons de faible épaisseur qui permettent de nous affranchir des problèmes de diffusion d'espèces réactives. On s'attend ainsi à ce que le comportement mécanique soit lui aussi homogène dans l'épaisseur des échantillons.

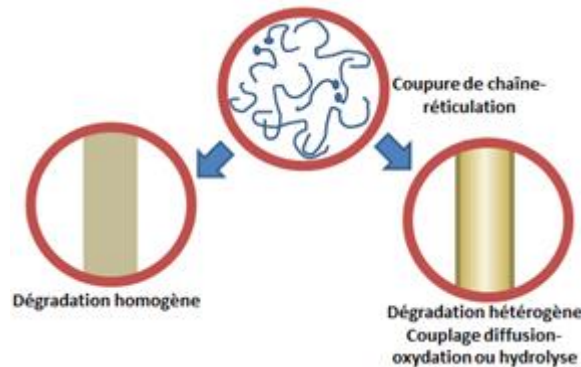


Figure 2-10 Schématisation de la dégradation homogène ou hétérogène à une échelle macroscopique

D'après la littérature [89], la diffusion de l'eau est considérablement plus rapide que l'hydrolyse pour des faibles épaisseurs d'échantillons.

La réaction d'hydrolyse du 1^{er} ordre couplée avec la diffusion d'eau s'écrit alors :

$$D \frac{\partial^2 [W]}{\partial x^2} - kW = 0$$

Équation 2-8

W : concentration en eau dans l'épaisseur,

D : coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau,

k : constante de cinétique d'hydrolyse.

La réaction d'hydrolyse est considérée lente pour $\sqrt{\frac{k}{D}}x \ll 1$. Plus précisément il est admis de considérer une réaction lente face à la diffusion pour un ratio inférieur à 0.3 [89]. A l'inverse, une réaction d'hydrolyse est rapide pour $\sqrt{\frac{k}{D}}x \gg 1$ et la littérature considère que ce ratio doit être supérieur à 3.

Epaisseur x (mm)	$\sqrt{\frac{k}{D}x}$
1.4	0.25
1.6	0.29
1.8	0.33
1.9	0.34

Tableau 2-3 Evolution du ratio déterminant la vitesse de diffusion face à la vitesse d'hydrolyse avec l'épaisseur potentielle des éprouvettes

Nous avons donc vérifié ce ratio dans le cas d'un vieillissement à pH4 et 110°C, ce qui correspond à nos conditions de vieillissement. Dans le **Tableau 2-3** Evolution du ratio déterminant la vitesse de diffusion face à la vitesse d'hydrolyse avec l'épaisseur potentielle des éprouvettes

, on montre que le ratio est compris entre 0.25 et 0.34 pour des épaisseurs comprises entre 1,4mm et 1,9mm. Même si on se situe proche voir légèrement au-dessus de la borne limite de 0.3, nous allons considérer par la suite que la diffusion est rapide face à l'hydrolyse. Les coefficients de diffusion et de cinétiques de réaction utilisés pour ce calcul valent :

$$D = 5.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} ; k_H = 2.8 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; k_r = 4.21 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'évolution de la concentration en eau calculée dans l'épaisseur du matériau en fonction du temps est représentée **Figure 2-11** grâce à la modélisation 1D de l'épaisseur de l'échantillon. D'après les fabricants [13], la prise en eau est d'environ 2 % à saturation pour le PA11, à 23°C. Les calculs montrent que l'échantillon d'une épaisseur de 1,9 mm est complètement saturé en environ 10 heures pour une température de 110°C.

Sur la **Figure 2-12** à partir de cette même modélisation, le nombre de coupures de chaînes est représenté en fonction du temps au cours du 1^{er} jour de vieillissement, sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Au bout de 10 heures de vieillissement, la valeur de coupures de chaînes est faible par rapport aux valeurs déduites des essais. D'après la **Figure 2-2**, au bout de 24h le nombre de coupures de chaînes atteint est d'environ $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pour des températures comprises entre 100 et 120°C. Ceci montre que le nombre de coupures de chaînes peut être considéré comme faible, après 10 h en immersion dans l'eau. Cela confirme l'hypothèse que l'avancée de la dégradation chimique ne dépend pas de la diffusion.

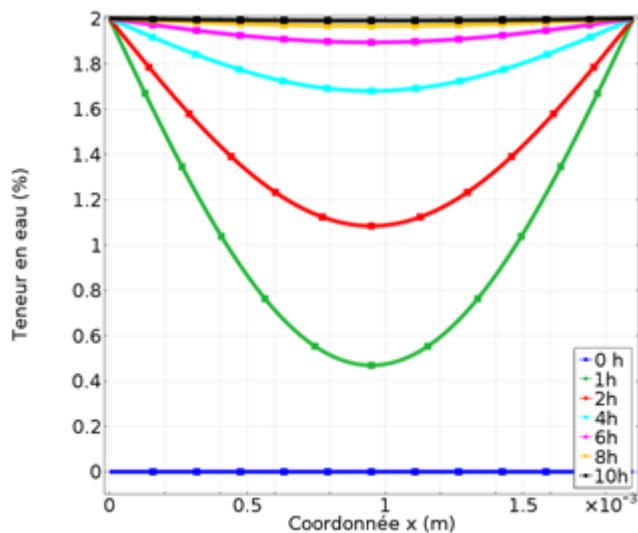


Figure 2-11 Evolution de la teneur en eau dans une éprouvette d'épaisseur 1.9 mm à une température de 110°C

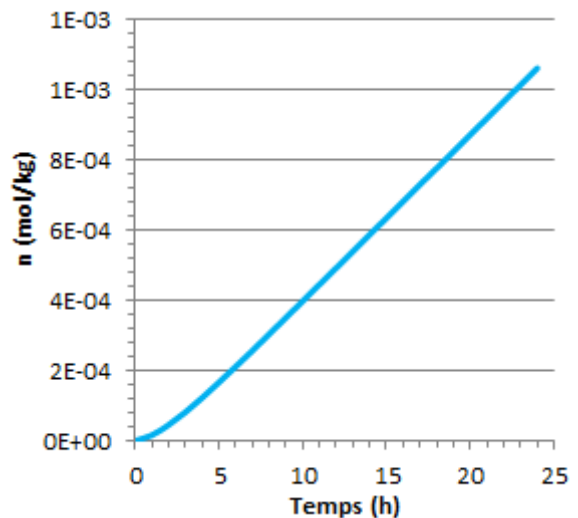


Figure 2-12 Nombre de coupures de chaînes fourni par le modèle en fonction du temps de vieillissement à pH4 pour 110°C

2.1.4 Conclusion

D'après le modèle diffusio-réactif simplifié, la cinétique de diffusion d'eau est négligeable devant la cinétique de réaction chimique pour une épaisseur de 2 mm. Le choix d'une épaisseur d'éprouvette allant jusqu'à 2 mm permet de s'assurer que la dégradation pourra être considéré comme homogène dans l'épaisseur de l'échantillon à l'issue d'un temps de saturation en eau raisonnable de 10h.

On peut donc s'attendre à ce que le comportement mécanique soit en conséquence homogène dans l'épaisseur des éprouvettes et ne soit pas influencé par des gradients générés par une diffusion d'eau hétérogène ou par une dégradation chimique hétérogène.

La mise en forme de ces éprouvettes a été réalisée par ISPA (Institut Supérieur de Plasturgie d'Alençon). Les granulés ont été préalablement séchés sous vide à 80°C afin d'éviter l'absorption d'eau ainsi que la réaction d'hydrolyse qui peut s'en suivre pendant cette étape. Ensuite, les bandes ont été extrudées dans une extrudeuse monovis en extrusion filière plate par l'ISPA. La filière de l'extrudeuse a été maintenue à une température de 220°C environ.

A noter que la nature du matériau, non plastifiée et par conséquent plutôt rigide, a limité le gonflement de la matière. Ainsi, l'épaisseur des bandes extrudées est comprise finalement entre 1.5 et 1.9 mm d'épaisseur. La largeur des bandes vaut 75 mm.

2.2 Conditions de vieillissement

Cette partie est consacrée à la présentation des protocoles de vieillissement. Afin de mieux comprendre l'ensemble des processus présents nous proposons de réaliser un vieillissement thermique en température (sous gaz inerte) et un vieillissement hydrolytique en température. L'objectif est d'isoler les phénomènes liés à la température uniquement des phénomènes liés à la présence d'eau. Les conditions de vieillissement ont été choisies de sorte que la durée de vieillissement soit suffisamment rapide pour être compatible avec la durée de la thèse et suffisamment lente pour observer une évolution progressive du comportement mécanique macroscopique.

2.2.1 Vieillessement thermique sous gaz inerte

a) Séchage préalable des échantillons

Les polyamides sont par nature hydrophiles. La quantité d'eau présente initialement dans le matériau est déterminée en lui faisant subir un séchage en dessous de T_g et sous vide (pour ne pas perturber la structure du matériau). Pour cela, plusieurs échantillons témoins ont été mis à sécher en étuve à 40°C sous vide pendant plusieurs jours. Des pesées ont été régulièrement réalisées jusqu'à une stabilisation des valeurs mesurées comme l'indique la **Figure 2-13**.

Les mesures par pesée vont permettre de suivre l'évolution de la perte de masse au cours du séchage. La perte de masse représente $(m_0 - m_{0s}) / m_{0s}$ avec m_{0s} la masse de l'échantillon témoin, dans un état « séché ».

La stabilisation de la variation de masse est atteinte au bout de 27 jours. Le matériau présente un comportement à peu près fickien. On peut déduire de cette figure que la perte de masse présente dans le matériau témoin vierge est de 0,5%.

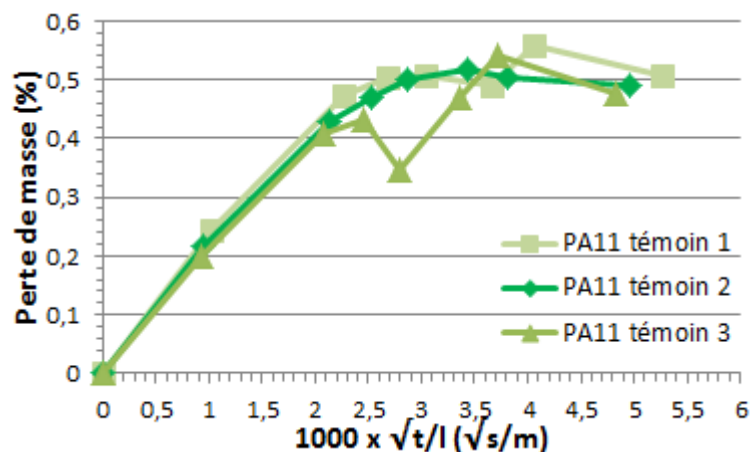


Figure 2-13 Perte de masse au cours d'un séchage à 40°C sous vide d'éprouvettes témoins vierges

Un coefficient de diffusion peut être évalué à partir de ces pesées. D'après Crank [90] le coefficient de diffusion peut être identifié de la manière décrite à la **Figure 2-14**.

Un coefficient de $1,25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ est ainsi déterminé pour une température de 40°C . Cette valeur est du même ordre de grandeur que dans la littérature à 53°C [13] qui est de $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les coefficients de diffusion étant équivalents, cela suggère fortement que l'espèce qui désorbe est bien l'eau.

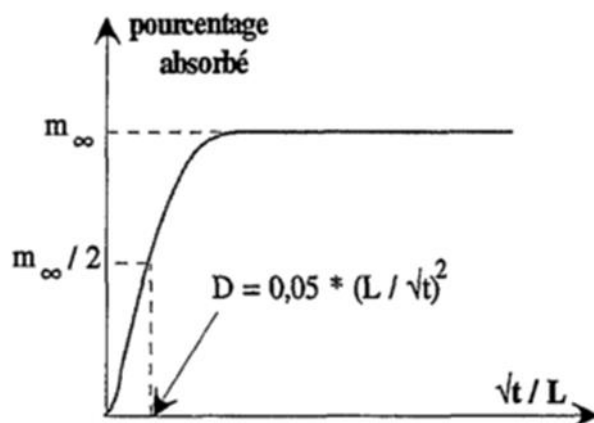


Figure 2-14 Courbe d'absorption type [90]

Dans notre cas, le coefficient de diffusion est calculé en désorption. En dessous de 90°C, l'absorption et la désorption sont des processus symétriques (Figure 2-15) [67].

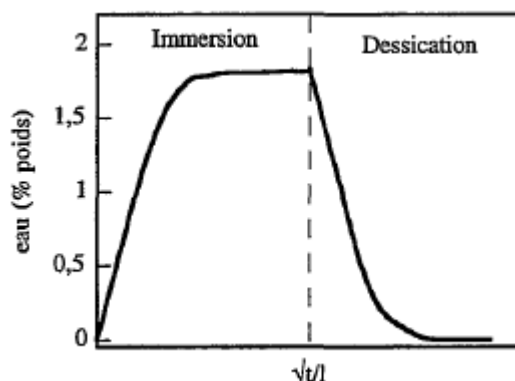


Figure 2-15 Absorption et désorption du PA11 à 70°C [67]

Nous avons mesuré la teneur en eau par Karl Fischer (cf. §2.3.1.b) sur plusieurs échantillons de PA11 témoins et séchés pendant 27 jours, chacune des conditions étant répétée trois fois. Les résultats sont reportés dans le **Tableau 2-1**. Il apparaît que malgré le séchage, il reste toujours un peu d'eau dans le PA11. Ce phénomène a déjà été observé dans du PA6 et se justifie par la forte interaction des liaisons hydrogènes entre l'eau et les groupements CONH [91].

	PA11 Témoin initial	PA11 Témoin séché 27 jours
Teneur en eau	0.76 %	0.33 %

Tableau 2-1 Teneurs en eau mesurées par Karl Fischer dans le PA11 étudié

b) Protocole du vieillissement thermique

Après séchage, les échantillons ont été placés dans des réacteurs de vieillissement d'une capacité de un litre (Figure 2-16). Ensuite la procédure suivante est effectuée :

- Fermeture du réacteur et balayage en azote pur à une pression de 2 bars pendant 4h afin de chasser l'oxygène de la cellule.
- Isolement du réacteur.
- Mise en chauffe du réacteur pour atteindre la température de vieillissement (110°C)
- La pression d'azote à 110°C est d'environ 4.5 bar par dilatation thermique de l'azote

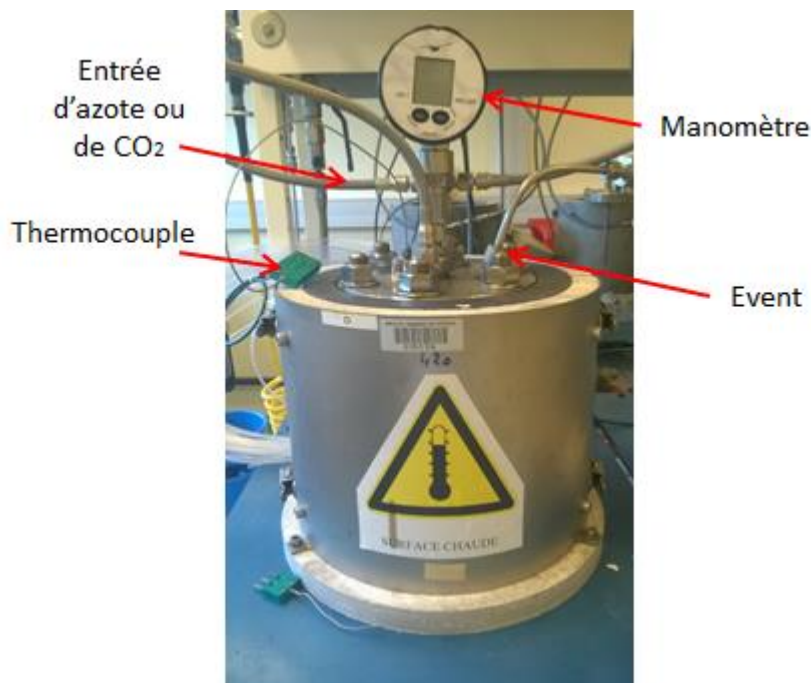


Figure 2-16 Réacteur d'un litre utilisé pour le vieillissement thermique et le vieillissement hydrolytique

Les échantillons ont été vieillis pendant 60 jours. Deux prélèvements ont été effectués : le premier à 10 jours de vieillissement et le second à 60 jours de vieillissement. Pour chaque prélèvement, un réacteur est prévu.

Par la suite, les échantillons ayant subi le vieillissement thermique seront notés « T ».

2.2.2 Vieillissement hydrolytique

Dans le cas du vieillissement hydrolytique en température, les échantillons n'ont pas été séchés du fait de la présence d'eau dans le milieu de vieillissement. Trois réacteurs ont été utilisés pour obtenir 3 temps de vieillissement (10 jours, 30 jours et 60 jours). La procédure est la suivante :

- 800 mL d'eau (Volvic) est versée dans la cellule
- Inertage à l'azote pur pendant une nuit (10 h environ)
- Mise en chauffe du réacteur à la température de 110°C
- Après vérification de la valeur de pression de vapeur saturante en fonction de la température (1,5 bar à 110 °C), injection de CO₂ à la pression de 19 bar pour atteindre l'acidité du milieu voulue (pH4). La pression totale dans le réacteur est de 20.5 bar.

L'eau Volvic révèle une concentration stable et faible d'ion dissous (très peu d'espèce de carbonate). Cette eau permet d'atteindre un pH plus bas et permet de limiter la pression de CO₂ pendant le vieillissement. A titre d'exemple, pour atteindre un pH4 à 110 °C avec l'eau de distribution de la ville,

il aurait fallu imposer une pression de CO₂ de 75 bar. Ces pressions de CO₂ plus élevées, n'ont pas été expérimentées et peuvent avoir d'autres effets néfastes sur le matériau.

A la suite de ce vieillissement, les échantillons seront extraits de la cellule. Une partie des échantillons sera conservée dans l'eau de vieillissement le temps des caractérisations physico-chimiques et des essais mécaniques. Cela permettra d'observer les effets physiques de l'eau sur les échantillons saturés. L'autre partie des échantillons sera séchée afin de s'affranchir des effets physiques de l'eau. En conséquence, cela permettra de mesurer les effets de la température et de l'hydrolyse post-vieillessement sur le matériau. Cette étape va permettre la dissociation des phénomènes physiques (plastification notamment), des effets de la chimie (hydrolyse) et de l'eau. Les effets physiques de l'eau seront suivis par les échantillons saturés en eau. Pour s'affranchir des effets physiques de l'eau, une partie des échantillons sera séchée sous la T_g pour étudier les conséquences de l'hydrolyse.

Par la suite, les échantillons ayant subis le vieillissement thermohydrique puis séchés seront notés « H+T sec » et les échantillons saturés en eau seront notés « H+T saturé ».

2.3 Techniques de caractérisation

Il existe des techniques de caractérisation poussées aux différentes échelles du matériau polymère. Certaines d'entre-elles telles que le SAXS, la RMN permettent d'accéder à une caractérisation fine à l'échelle moléculaire, mais nécessitent un investissement important et chronophage [63]. Le but étant d'identifier un ou des descripteurs physicochimiques transposables dans un modèle mécanique microscopique, nous avons fait le choix de techniques de caractérisation assez courantes, qui permettent toutefois la caractérisation du polymère à l'échelle moléculaire (FTIR, GPC, viscosimétrie), ainsi qu'à une échelle intermédiaire par rapport à l'échelle macroscopique (DSC, MEB, ...). Un certain nombre de tests et mesures a été réalisé afin de caractériser les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement mécanique du PA 11 vieilli sous les conditions précisées dans le paragraphe précédent. Dans ce travail, l'intention n'est pas forcément d'être exhaustif mais d'étudier les paramètres matériaux influencés par la diffusion des espèces et la(les) réaction(s) chimiques(s) mises en jeu lors du vieillissement hydrolytique. Les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées en partant de la plus grande échelle jusqu'à l'échelle moléculaire sont présentées ici. Cette logique sera conservée également dans le Chapitre 3 lors de la présentation des résultats. Enfin, on présentera les différents essais mécaniques utilisés pour caractériser les propriétés mécaniques à différents temps et conditions de vieillissement.

2.3.1 Caractérisations physico-chimiques

a) Suivi des transferts de masse dans le matériau

Par pesée

Des disques de PA11 de diamètre 62 mm sont pesés avant et après vieillissement afin de mesurer la quantité d'eau absorbée pendant le vieillissement (**Figure 2-17**). Les pesées sont faites à l'aide d'une balance de précision METTLER TOLEDO XS205 avec une incertitude de 8×10^{-4} g.



Figure 2-17 Disque de diamètre 62 mm de PA11 utilisé pour le suivi par pesée

Cette mesure fournit $(m_{(t)} - m_{0s}) / m_{0s}$, avec $m_{(t)}$ la masse de l'échantillon à l'instant t et m_{0s} la masse initiale de l'échantillon, c'est-à-dire avant vieillissement (matériau témoin vierge). $m_{(t)} - m_{0s}$ représente donc la perte de masse du matériau pendant le vieillissement.

Coulométrie par Karl-Fischer

Le titrage coulométrique de Karl Fischer est basé sur une réaction selon laquelle l'iode en présence d'eau réagit avec le dioxyde de soufre (**Figure 2-18**). Cette méthode d'analyse est basée sur la mesure de l'intensité d'un courant électrique. Le réactif (l'iode) est produit sur place par électrolyse. Ce réactif réagit stoechiométriquement avec l'eau. La quantité d'eau est calculée à partir de la quantité de charge électrique Q en Coulomb. Par conséquent, la quantité d'électricité consommée va être proportionnelle à la concentration de l'eau à doser dans le polymère.

A la fin du titrage, la masse d'eau m contenue dans l'échantillon va être calculée de la manière suivante :

$$Q = It \quad m = \frac{QM}{96500n}$$

Avec : Q , la charge électrique ;
 I , l'intensité du courant ;
 t , le temps de réaction ;
 M , la masse molaire de l'eau ;
 n , le nombre d'électrons.

Les mesures sont effectuées à l'aide du coulomètre METTLER TOLEDO C30. Le coulomètre est relié à un four à la température de 150°C afin d'extraire l'eau présente dans l'échantillon. Ensuite, le traitement des résultats est effectué par le logiciel LabX fourni par le constructeur.

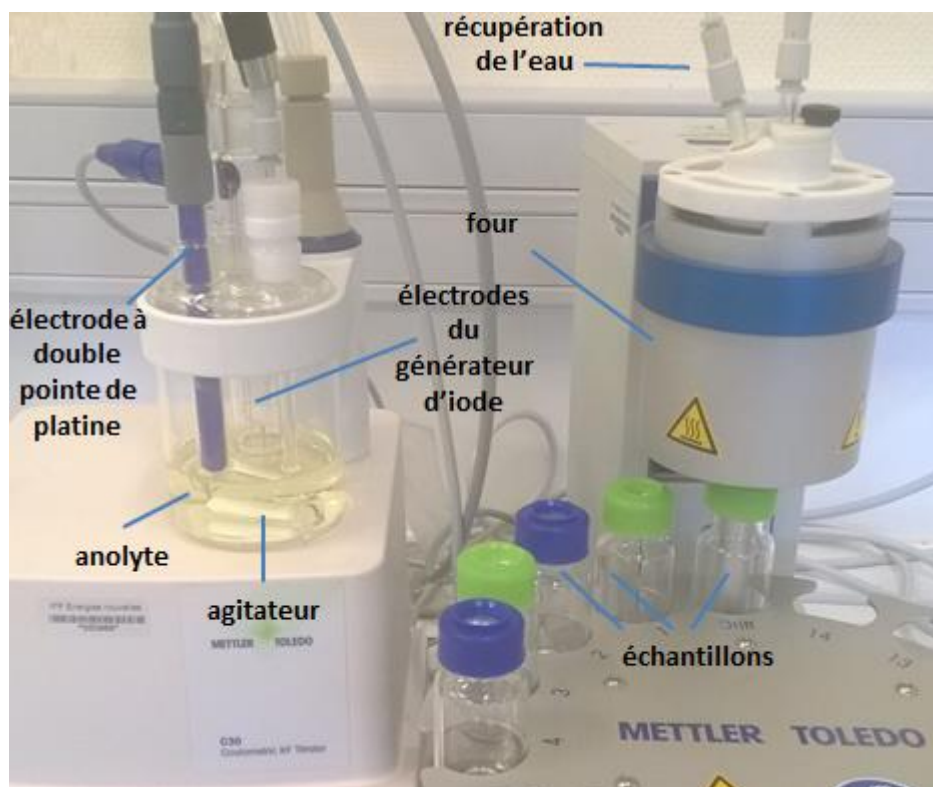


Figure 2-18 Dispositif du coulomètre Karl Fischer

b) Suivi de la cristallinité par DSC

La détermination des changements de structure morphologique est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cela va permettre d'étudier l'influence de la température et des dégradations chimiques au cours du temps de vieillissement (T et H+T). Les mesures de DSC sont effectuées à l'aide d'un appareil METTLER TOLEDO STU SYSTEM®.

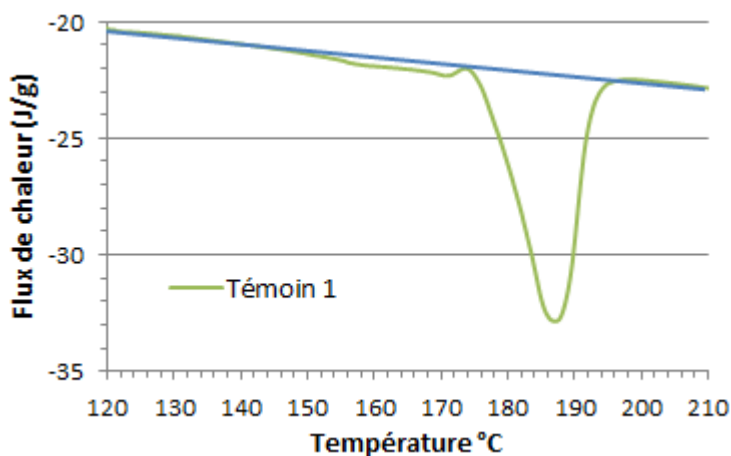


Figure 2-19 Thermogramme du PA11 lors de la chauffe. En bleu : ligne de base utilisée pour le calcul du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité a été mesuré avant et après vieillissement. Les échantillons ont été analysés au cours d'une rampe en température à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20°C à 250°C . Le taux de cristallinité de l'échantillon s'obtient en calculant l'aire sous la courbe de chauffe (**Figure 2-19**), et en la normalisant avec la valeur d'enthalpie de fusion d'un PA11 100% cristallin ($226,4 \text{ J/g}$ pour le PA11) [92]).

Comme le taux de cristallinité évolue avec la température, le temps de vieillissement et les modifications chimiques, plusieurs tests doivent être réalisés pour séparer les différents effets.

c) Suivi de l'évolution des coupures de chaînes

L'évolution des coupures de chaînes a été suivie grâce à deux techniques de caractérisation différentes : la Chromatographie de Perméation de Gel (GPC) et la rhéologie sur polymère fondu.

Par Chromatographe à Perméation de Gel (GPC)

La masse moléculaire est mesurée à l'aide de la GPC. Le principe consiste à introduire une solution diluée du polymère dans une colonne. A cause de la différence de taille, les grandes macromolécules ne peuvent pénétrer alors que les petites macromolécules y diffusent librement. Les macromolécules de tailles différentes, qui sont mélangées à l'injection, subissent une séparation après passage à travers la colonne. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un chromatographe GPC50 (Varian) dans des colonnes PL-Gel mixed-C avec une détection à indice de réfraction (RI). L'étalonnage est fait en standards polyméthylméthacrylate (PMMA). En effet, il est nécessaire de calibrer l'instrument avec des étalons de poids moléculaire connu. La masse moléculaire du PA11 est obtenue par mesure indirecte. En effet, la masse moléculaire de PMMA est calculée avant de déduire la masse du PA11.

Le PA11 n'est pas soluble dans les solvants usuels utilisés pour cette technique. Une modification chimique préalable est nécessaire avant l'analyse par GPC. Le principe de la modification des polyamides consiste à rompre les liaisons hydrogènes interchaines en faisant réagir les fonctions amide de la chaîne avec de l'anhydride trifluoroacétique (ATFA) suivant le schéma réactionnel de la **Figure 2-20**.

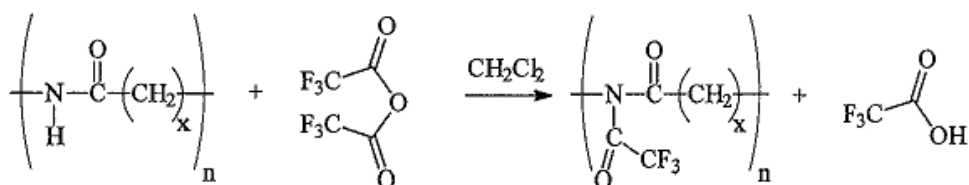


Figure 2-20 Réaction de trifluoroacétylation d'un polyamide en vue d'une analyse GPC

Environ 20mg de PA (étuvé 1h à 80°C) sont ajoutés à 2ml de CH₂Cl₂ sec. Un large excès d'ATFA (environ 2mg) est introduit. Après 24h sous agitation, une solution limpide est obtenue. Le solvant, l'excès d'ATFA et l'acide trifluoroacétique formé sont évaporés sous vide. Le PA trifluoroacétylé est solubilisé dans 2ml de CH₂Cl₂ puis analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

Par la mesure de la viscosité à l'état fondu

L'évolution des coupures de chaînes au sein du matériau a été suivie par rhéométrie à l'état fondu. En règle générale, les mouvements des chaînes sont de faible amplitude et les temps de relaxation sont courts. Afin de les détecter, les mesures sont faites à faible déformation, ce qui permet de rester dans le domaine des déformations viscoélastiques linéaires.

L'appareil est un Rhéomètre DHR3 de TA instrument et le logiciel de traitement de données est Trios. Les détails des conditions d'essais sont les suivantes :

- Température : 200°C
- Plateaux parallèles de 25 mm de diamètre
- Gap : 1 mm

- Fréquence d'oscillation entre 10^{-3} et 50 Hz
- Amplitude maximale en déformation : 0,25%

La masse moléculaire en poids M_w influe sur la viscosité newtonienne η qui s'exprime par une loi d'échelle (loi de Bueche) :

$$\eta = KM_w^\alpha$$

Équation 2-9

où α est une constante universelle $\alpha = 3,4 \pm 0,1$, K dépend de la rigidité de la chaîne et diminue lorsque la température augmente [93].

La constante K est déterminée à partir de la valeur initiale de la viscosité à l'état vierge du PA11 et en connaissant la valeur initiale de la masse moléculaire M_{w0} :

$$K = \frac{\eta_0}{M_{w0}^\alpha}$$

Équation 2-10

Avec $M_{w0} = 100,4 \text{ kg.mol}^{-1}$

d) Observations au Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de mettre en évidence la topologie de la surface du polymère. La tension d'utilisation du MEB est de 5kV afin d'accélérer le faisceau d'électrons qui balaye la surface observée. La résolution va jusqu'à 2 microns et un grossissement allant jusqu'à 5000 X.

Nous avons observé par MEB les faciès de rupture des éprouvettes de PA11 sur un matériau témoin et un matériau vieilli H+T sec pendant 60 jours. Les échantillons sont métallisés auparavant par une couche de platine/palladium d'une épaisseur de 4 nm (**Figure 2-21**).



Figure 2-21 *Echantillons PA11 témoin (à gauche) et vieilli H+T sec 60 jours (à droite) pour l'observation des faciès de rupture.*

e) La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Après vieillissements, les échantillons du PA 11 ont été analysés par spectrophotométrie IR (Bruker IFS 28 spectrometer) du laboratoire PIMM de l'ENSAM, entre 600 et 4000 cm^{-1} en mode transmission. Le spectre étant une accumulation de 16 scans. Les spectres sont collectés puis analysés sur le logiciel Spectrum 10TM (PerkinElmer).

Cette technique permet de caractériser les propriétés vibrationnelles des molécules et, en particulier, les liaisons chimiques. Elle apporte des informations qualitatives et quantitatives en termes de composition des liaisons interatomiques. Elle peut donc être utilisée pour caractériser la cinétique de dégradation chimique par suivi des bandes d'absorption associées aux groupements fonctionnels impliqués dans la dégradation.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : un échantillon irradié par un faisceau infrarouge polychromatique subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure entière du produit.

2.3.2 Caractérisation mécanique

a) La DMTA

L'analyse mécanique dynamique (DMTA pour *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) est dédiée à l'étude des propriétés mécaniques d'un matériau visco-élastique, comme c'est le cas des polymères. Au cours de la mesure, on applique une déformation oscillatoire contrôlée ainsi qu'une rampe de température à un échantillon dont la géométrie est connue, et on mesure la variation des différents modules :

- Les modules de conservation E' représentent respectivement la rigidité et la composante élastique du matériau,
- Le module de perte E'' correspond à la composante visqueuse du matériau,
- Le facteur de perte $\tan \delta$ mesure la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur (amortissement au cours de la déformation).

La sollicitation appliquée est de type simple encastrement à 1 Hz sur des barreaux rectangulaires extraits des plaques en utilisant un emporte-pièce mesurant 38 x 8 mm.

b) Traction jusqu'à rupture

Les essais de traction uniaxiale jusqu'à rupture sont réalisés sur une machine de traction Instron® (unité T527 à IFPEN) avec une cellule de force de 5 kN. Une vitesse de traction de 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $3,3\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) est imposée par le déplacement de la traverse. Pour chaque temps de vieillissement, 3 éprouvettes sont testées et analysées afin de prendre en compte la dispersion des résultats.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes reliant la contrainte nominale avec la déformation axiale nominale. La contrainte nominale correspond à la force mesurée par le capteur de l'Instron rapportée à la section initiale de l'éprouvette. La déformation axiale nominale correspond au déplacement de la traverse rapporté à la longueur utile des éprouvettes.

Les éprouvettes lisses ont été prélevées dans les plaques extrudées, dans le sens de l'extrusion, à l'aide d'un emporte-pièce. La géométrie correspond à la norme ASTM D638 IV (**Figure 2-22**).



Figure 2-22 Géométrie des éprouvettes plates de traction

c) Fluage

Les essais de fluage sont réalisés sur une machine de traction Instron® au laboratoire P'. Cette machine présente la particularité d'être équipée d'une enceinte thermostatée permettant le contrôle de la température au cours de l'essai. Dans notre cas, les essais de fluage sont effectués à 20°C. L'incertitude sur la mesure est de $\pm 0.85^\circ\text{C}$ (sonde Pt100 classe B). Les éprouvettes haltères sont fixées dans des mors équipés de plaquettes. Le montage expérimental est équipé d'une caméra de suivi de déformation qui analyse le déplacement de 4 points d'un diamètre d'environ 1 mm dessinés sur l'éprouvette (**Figure 2-23**).

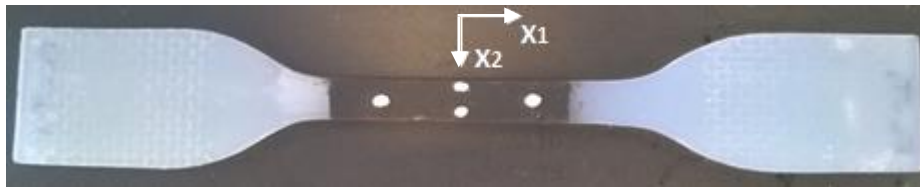


Figure 2-23 Eprouvette de fluage avec les 4 tâches pour le suivi des déformations axiales et transverses

Les essais sont effectués sur des éprouvettes témoins séchés ainsi que sur des éprouvettes vieilles H+T 60 jours et séchées. Nous avons fait le choix de ne pas faire ces essais sur des échantillons saturés en eau pour s'affranchir de l'effet plastifiant de l'eau.

L'essai se déroule en trois temps selon le cycle suivant :

- Montée en charge jusqu'à 15 MPa en équivalent force avec un pilotage en vitesse de déformation égal à $0,001 \text{ s}^{-1}$. Bascule en pilotage en force pour effectuer le maintien à 15 MPa pendant 24h.
- Après les premières 24h, on monte la charge jusqu'à 25 MPa en équivalent force avec i, pilotage en vitesse de déformation égal à $0,001/\text{s}$. De la même manière, on bascule en pilotage en force pour effectuer le maintien à 25 MPa pendant 24h.
- Enfin, on augmente la charge jusqu'à 85% de la contrainte seuil de chaque état du matériau, toujours à $0,001/\text{s}$. On bascule en pilotage en force pour un dernier maintien pendant 48h.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes reliant la contrainte nominale ou la contrainte vraie en fonction du temps. La déformation axiale nominale est acquise grâce au suivi des tâches de peinture. Pour rappel, la contrainte vraie σ_v et la déformation volumique ε_{vol} se calculent de la manière suivante, en prenant compte l'hypothèse d'isotropie transverse :

$$\sigma_v = \sigma_0 / (1 - \nu \varepsilon_0)^2$$

Équation 2-11

$$\varepsilon_{vol} = \varepsilon_0 + 2\varepsilon_2$$

Équation 2-12

Avec ε_0 la déformation nominale axiale, ε_2 la déformation transverse et ν le coefficient de Poisson.

2.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de bâtir un plan d'expérience pour acquérir des données expérimentales dans des conditions ciblées et nécessaires à la compréhension d'un mécanisme donné.

La détermination de l'épaisseur idéale des éprouvettes a permis de s'assurer d'une dégradation homogène des éprouvettes dans leur épaisseur. Un modèle diffusio-réactif qui prend en compte les différents phénomènes de diffusion ainsi que la réaction d'hydrolyse a été proposé pour justifier le choix de l'épaisseur des éprouvettes.

Les conditions de vieillissement retenues ont été présentées afin de découpler les impacts d'un vieillissement purement hydrique d'un vieillissement purement thermique. Les différentes techniques expérimentales (physico-chimiques & mécaniques) ont été présentées. Cette démarche expérimentale est résumée **Tableau 2-2**.

		H+T saturé			H+T sec			T		Témoin initial	Témoin sec
		10 jours	30 jours	60 jours	10 jours	30 jours	60 jours	10 jours	60 jours	0 jours	0 jours
CARACTERISATIONS PHYSICO CHIMIQUE	Karl Fischer & pesée										
	DSC										
	MEB										
	FTIR										
CARACTERISATIONS MECANIQUE	Traction à rupture										
	DMTA										
	FLUAGE										

Tableau 2-2 Récapitulatif de la démarche expérimentale

En vert : essais & mesures effectuées

En rouge : essais & mesures non effectuées

3 VIEILLISSEMENT

THERMOHYDRIQUE (pH4/110°C) ET THERMIQUE (N₂/110°C) DU PA11

Ce chapitre étudie l'évolution physico-chimique et mécanique du PA 11 non plastifié, exposé à l'eau ou à l'azote, et en température.

Comme reporté dans le Chapitre 2, un vieillissement thermohydrique d'échantillons de PA11 à pH4/110°C dans de l'eau sous pression de CO₂ a été réalisé (échantillons notés « H+T secs » et « H+T saturés »). Ces deux états vont permettre de caractériser les effets physiques de l'eau (prise en eau, plastification). Ces échantillons ont été prélevés à différents temps de vieillissement et ont été caractérisés à différentes échelles par plusieurs techniques. Dans le but de dissocier les effets de température des effets de l'eau, un vieillissement thermique à 110°C en milieu neutre a été réalisé en parallèle (échantillons notés « T »). De la même manière, ces échantillons ont été caractérisés afin d'observer l'évolution de certaines propriétés physico-chimiques ainsi que l'évolution du comportement mécanique. Précisons que les conditions de vieillissement choisies ont pour objectif d'accélérer l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Elles n'ont pas vocation à être représentatives de conditions d'utilisation industrielle.

Ce chapitre présente tout d'abord les résultats des différentes observations et analyses physico-chimiques effectuées sur les matériaux à l'issue des deux conditions de vieillissement (H+T et T). Le second paragraphe décrit le résultat des essais mécaniques. Enfin, dans le troisième paragraphe, l'ensemble des résultats obtenus est analysé pour mettre en évidence les interactions entre la microstructure évolutive du PA11 en environnement H+T avec son comportement mécanique macroscopique. L'objectif final étant de nourrir un modèle de comportement mécanique que nous mettrons en place dans le chapitre suivant.

3.1 Evolutions des propriétés physico-chimiques

3.1.1 Etude de la prise en eau

L'eau jouant un rôle important dans le comportement mécanique du PA11, cette section est consacrée à l'étude de la quantité d'eau présente dans les échantillons. Les échantillons concernés par l'étude de prise en eau à pH4 et à une température de 110°C sont les échantillons « H+T saturés ».

a) Suivi par pesée

Le suivi de l'absorption d'eau, réalisé par gravimétrie, est exprimé sous la forme d'un pourcentage en masse du polymère pesé avant immersion (cf. §2.3.1.a). Les résultats expérimentaux sont présentés sur la **Figure 3-1**. Le temps d'immersion est normalisé par l'épaisseur de l'échantillon (1,65 mm). La prise en masse permet d'observer une augmentation de la masse de l'échantillon autour de 1,9 % dès 10 jours de vieillissement. La perte de poids observée à 30 jours de vieillissement H+T est justifiée par

le fait d'utiliser 3 cellules de vieillissement, des variations de température ou de pression de CO₂ pouvant justifier les variations en terme de prise en masse.

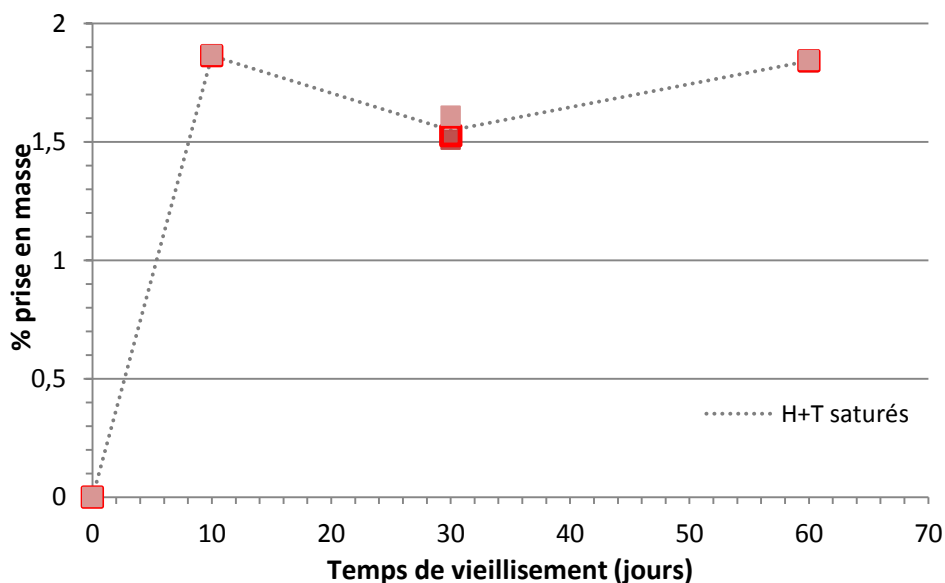


Figure 3-1 Evolution de la prise en masse des échantillons « H+T saturés » en fonction du temps de vieillissement

Cette mesure étant plutôt pauvre et pouvant être faussée par la présence d'adjuvants dans le polymère, la sorption d'eau a été suivie à l'aide de la méthode Karl Fischer. Ce dispositif permet de doser uniquement eau, et donc de relier prise (ou perte) en masse et une prise (ou perte) en eau.

b) Suivi de la teneur en eau par méthode Karl Fischer

Pour le suivi de la teneur en eau par Karl-Fischer, deux disques de 14 mm de diamètre ont été découpés dans le disque de PA11 de 62 mm qui a servi aux pesées, pour chaque temps de vieillissement. Il est à noter que ces échantillons ont été conservés dans l'eau de vieillissement, à l'abri de la lumière et à température ambiante. La **Figure 3-2** présente la teneur en eau déterminée par Karl-Fischer en fonction du temps de vieillissement.

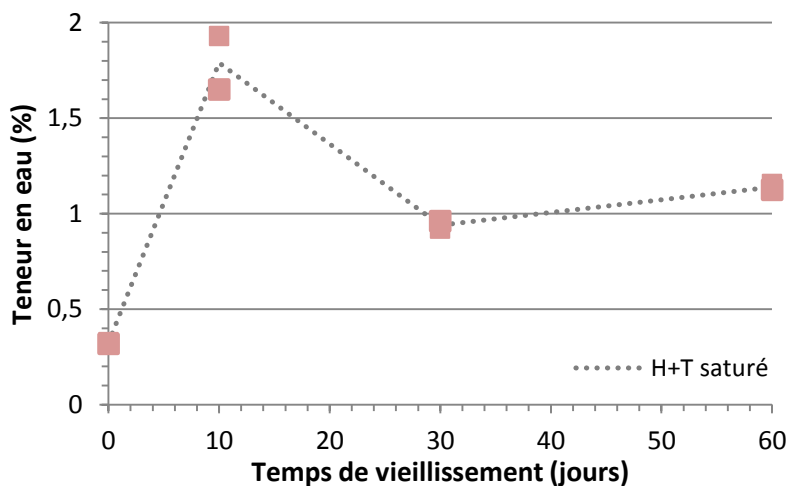


Figure 3-2 Teneur en eau des échantillons de PA11 « H+T saturés » en fonction du temps de vieillissement en jours

La première observation est la présence d'eau initiale (environ 0.35 %) dans le matériau. On observe ensuite des similitudes de comportement avec l'analyse gravimétrique. Le matériau contient environ 1,8% d'eau dès 10 jours de vieillissement puis la teneur en eau baisse autour de 1,2 %. La comparaison quantitative avec d'autres résultats de la bibliographie est difficile (condition d'essai, dépouillement et techniques différentes). Toutefois, des similitudes avec [12], [13] par exemple à pH neutre sont à souligner. Plus précisément, on observe une diffusion fickienne dès les premiers jours de vieillissement avec une légère baisse sur les temps de vieillissement plus longs. En revanche, sur notre échelle de temps, on ne note aucune reprise en eau supplémentaire au mécanisme fickien, contrairement à ce qui a été révélé par Chaupart en milieu acide [13] pour des temps longs. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par le protocole de préparation du milieu de vieillissement acide. En effet, dans notre travail, le pH4 est atteint via une pression de CO₂, or Chaupart atteint cette même valeur de pH grâce à une solution constituée d'une dilution de 10,12 g d'hydrogénéphthalate de potassium dans 1 L d'eau déminéralisée. Certaines études ont mis en évidence des différences de vieillissement selon le mode d'obtention du pH [11], [67].

c) Comparaison au modèle diffuso-réactif

La prise en eau expérimentale obtenue par Karl Fischer a été comparée au modèle diffuso-réactif simplifié utilisé dans le Chapitre 2. Comme les résultats d'essais n'ont pas révélé de reprise en eau dans les conditions et durées de vieillissement étudiées, la composante du modèle associée au piégeage d'eau a été considérée nulle ($W_L = 0$). Le modèle s'écrit donc :

$$\frac{\partial[W]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [W]}{\partial x^2} - r(W)$$

Avec : $r(W) = \frac{dn}{dt} = k_H([E]_0 - n)[W]_t - k_p([A]_0 + n)^2$

Équation 3-1

Une identification des paramètres lors d'un vieillissement à pH 4 et 110°C a permis d'obtenir le coefficient de diffusion ainsi que les paramètres de cinétiques de réactions qui sont reportés dans le **Tableau 3-1**.

Coefficient de diffusion D (m ² s ⁻¹) à 110 °C	Coefficient de cinétique d'hydrolyse à pH 4 / 110 °C (g.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Coefficient de cinétique de polycondensation à pH 4 / 110 °C (g.mol ⁻¹ s ⁻¹)
5.22 x 10 ⁻¹¹	2.2 x 10 ⁻¹²	7 x 10 ⁻¹¹

Tableau 3-1 Paramètres du modèle diffuso-réactif (pH4/110°C)

A partir de l'Equation 3.1, et en utilisant une modélisation par éléments finis 1D sur un échantillon d'une épaisseur de 1,65 mm, on obtient l'évolution temporelle de la concentration en eau dans le polymère (**Figure 3-3**).

Le modèle prédit bien la teneur à l'équilibre (~1.8 %), mais reproduit mal la perte d'eau par la suite. La diffusion fickienne est visible sur la **Figure 3-3**, où le plateau est atteint au bout de 10 h de vieillissement. Le premier prélèvement n'étant qu'à partir de 10 jours, il est normal de ne pas avoir de

correspondance avec le modèle pour des temps très courts. Pour cela, il aurait fallu faire des prélèvements dès quelques heures de vieillissement.

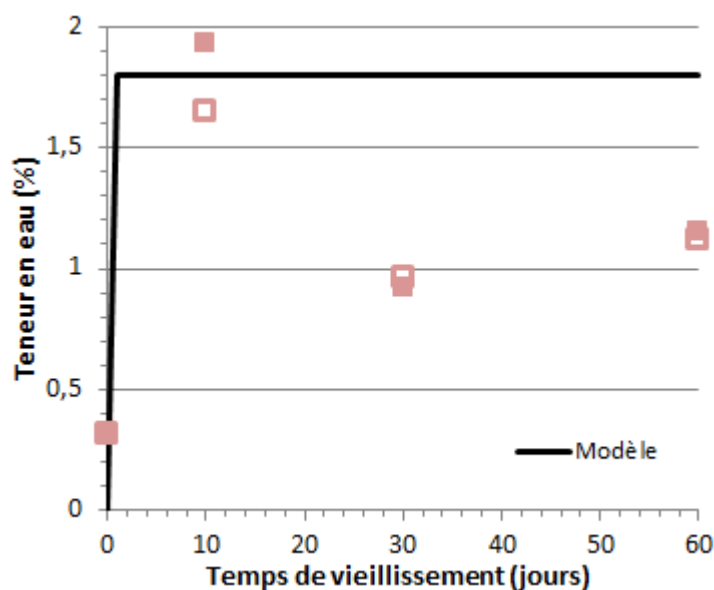


Figure 3-3 Evolution de la prise en eau du PA11 en fonction du temps de vieillissement. En noir : modèle diffusio-réactif (pH4/110°C). En rose : Mesures Karl Fischer

3.1.2 Evolution de la cristallinité

a) Par DSC

Afin d'étudier l'impact du vieillissement sur la microstructure du PA11, la cristallinité a été étudiée par analyse DSC. Ici, le choix est porté sur l'étude des échantillons « H+T secs » et des échantillons « T » (secs du fait de la méthode de vieillissement). En effet, les échantillons saturés en eau ne sont pas ciblés car l'eau pourrait modifier le signal DSC lors de son évaporation. De plus, le but étant de comprendre l'effet de l'hydrolyse sur la cristallinité, la comparaison des échantillons « T » et « H+T secs » est pertinente pour cette analyse.

Evolution du taux de cristallinité global

A partir des thermogrammes DSC, le taux de cristallinité du matériau est déterminé de la manière décrite dans le Chapitre 2 (cf. §2.3.1.b). Les résultats sont présentés **Figure 3-4** : 2 échantillons par conditions d'essais ont été utilisés. Le taux de cristallinité augmente au cours du vieillissement passant de 17 % à l'état sain (non vieilli) à environ 30 % au bout de 60 jours de vieillissement, dans les deux configurations (T et H+T).

Cependant la cinétique semble légèrement différente au début du vieillissement à 10 jours notamment, avec un taux de cristallinité plus faible pour le vieillissement T par rapport à H+T.

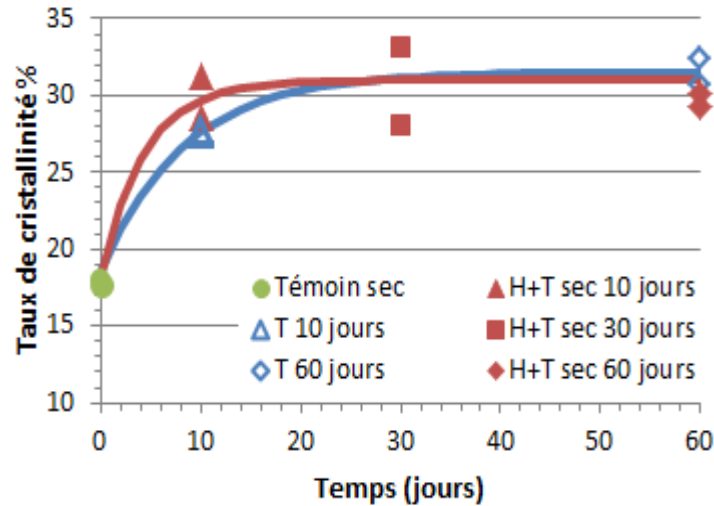


Figure 3-4 Evolution du taux de cristallinité dans le cas d'un vieillissement thermique (en bleu) d'un vieillissement thermohydrique (en rouge). Les points verts correspondent au matériau témoin.

Evolution de la structure cristalline

L'analyse du pic de fusion de la phase cristalline du PA11 montre que le PA11 subit une recristallisation, aussi bien lors d'un vieillissement purement thermique que thermohydrique (**Figure 3-4**). Une observation plus fine des thermogrammes révèle un pic principal de fusion à ~ 186 °C, correspondant à la phase cristalline α du PA11, et l'apparition d'un halo de fusion plus diffus apparaissant à une température inférieure, pour les deux configurations de vieillissement (**Figure 3-5**). Ce halo traduit la présence d'une seconde phase cristalline moins organisée que la famille cristalline correspondant au pic principal. Cependant dans le cas de vieillissement purement thermique « T », ce second pic est moins diffus autour de 178°C. C'est la signature d'une phase métastable, smectique pseudo-hexagonale δ' [94], [95].

Afin de quantifier la recristallisation, une dissociation des pics de fusion a été faite selon **Figure 3-6**. On nommera « famille 1 », la structure cristalline correspondant au pic principal de fusion et « famille 2 », la structure cristalline correspondant au halo de fusion. L'aire sous la courbe de chaque famille a été calculée, afin de déterminer l'enthalpie de fusion massique associée.

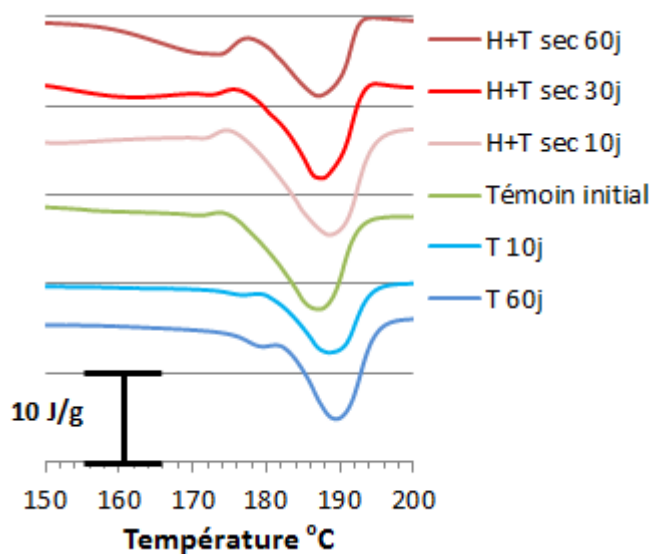


Figure 3-5 Thermogrammes DSC pour des échantillons « T » et « H+T sec » à différentes durées de vieillissement (1ère chauffe)

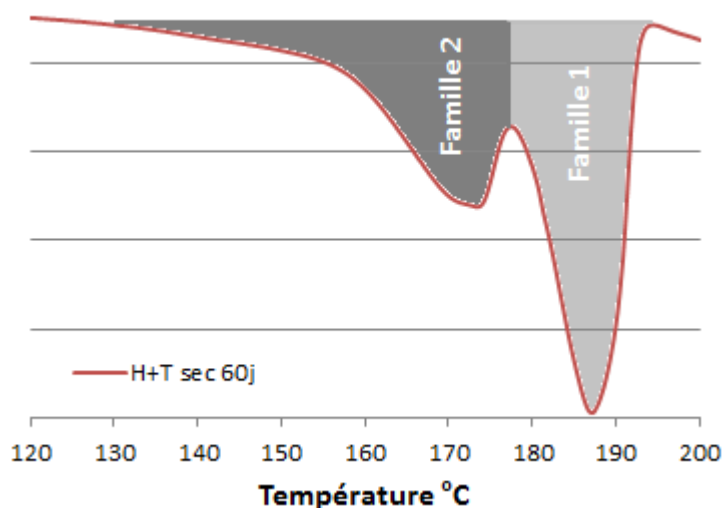


Figure 3-6 Méthode de dissociation du pic de fusion et du pic 2ndaire (exemple sur H+T sec 60 jours)

La **Figure 3-7** présente les résultats de cette analyse. En trait plein l'évolution de l'enthalpie massique globale (famille 1 + famille 2) pour les 2 vieillissements.

- A l'état initial (échantillon Témoign initial), la seconde famille est à peine perceptible.
- Entre l'état initial et 10 jours, le taux de cristallinité global (**Figure 3-4**) augmente par effet de recuit thermique. Pour la condition H+T, la **Figure 3-7** révèle plus précisément que cette augmentation du taux de cristallinité global résulte d'une augmentation de la famille cristalline principale (famille 1) et de l'apparition d'une seconde famille cristalline (famille 2). En condition T, contrairement à la condition H+T, la famille 1 décroît. Quant à la famille 2, elle augmente mais de manière plus significative qu'en condition H+T. La disparition de la famille 1 peut être interprétée comme une transition de phase entre la phase α et la phase smectique δ' .

- Après cette première phase de recuit, l'analyse présentée à la **Figure 3-7** montre que la population des cristaux initialement présents dans le matériau (famille 1) tend à décroître au profit de la création d'une 2^{de} population (famille 2), alors que le taux de cristallinité global reste stable. La chute de la famille 1 semble d'ailleurs plus significative en condition H+T que T seule. Cela pourrait démontrer une contribution non négligeable des coupures de chaînes en H+T sur l'évolution de la structure cristalline du PA11. Il semblerait en effet que la structure cristalline initiale diminue progressivement sous l'effet des coupures de chaînes par hydrolyse au profit de la création d'une seconde famille moins bien structurée.

Cette recristallisation consécutive à la présence de coupures de chaînes au sein du matériau [48], [53] est appelée « chimicristallisation » dans la littérature. La température contribue à augmenter la mobilité moléculaire, les courtes chaînes générées ont la possibilité de bouger et de recristalliser. Comme le halo signalant la recristallisation se situe à une température plus basse que le pic de fusion, on peut supposer que les cristaux créés par les courtes chaînes ne sont pas aussi perfectionnés que les cristaux présents au départ au sein du matériau. Il aurait été intéressant de mener des analyses de diffraction des rayons X pour déterminer plus précisément la nature cristalline de cette famille 2.

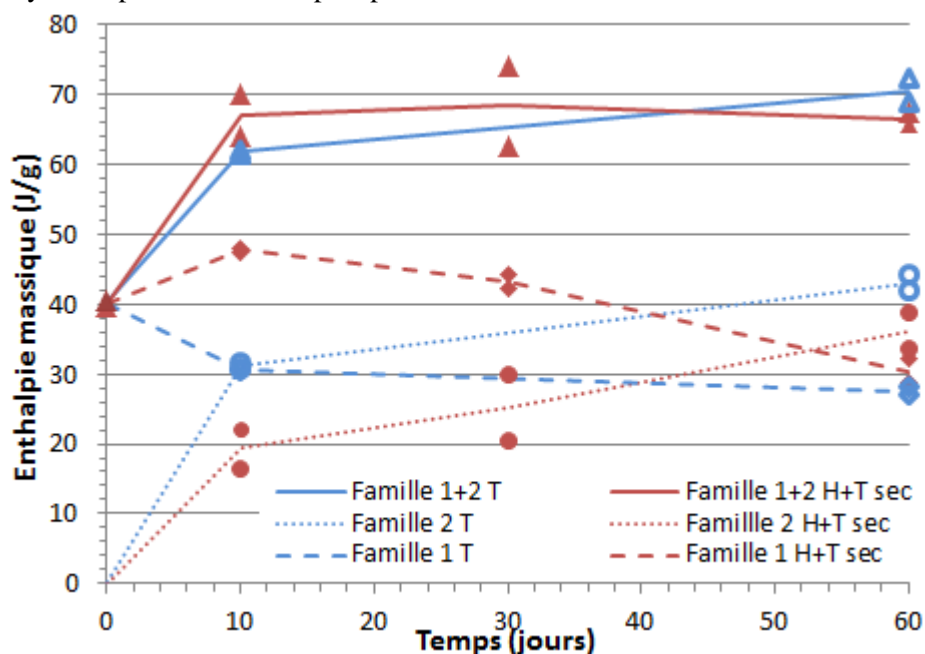


Figure 3-7 Evolution des familles cristallines en fonction de la durée de vieillissement
 Famille 1 : pic principal d'enthalpie de fusion
 Famille 2 : halo secondaire d'enthalpie de fusion

b) Par FTIR

Dans la littérature, il a été possible de mesurer et de suivre l'évolution de la cristallinité du PA11 au cours du vieillissement avec la FTIR [96]. Dans ce travail, la démarche a été suivie pour tenter de mesurer la recristallisation.

Pour commencer l'interprétation des spectres FTIR, une étape préliminaire consiste à normaliser les différents spectres (échantillons témoin et vieillis), et cela afin de limiter la dispersion sur la ligne de base. Pour la normalisation des courbes, nous utilisons la valeur d'absorption du pic à 720 cm^{-1} , attribuée à l'oscillation des liaisons CH_2 , et qui n'est pas affectée par les vieillissements comme on peut le voir sur la **Figure 3-8**.

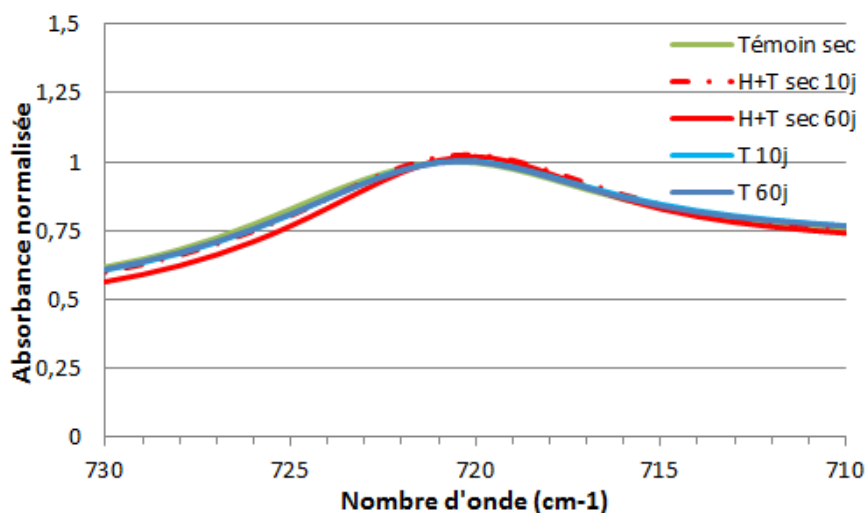


Figure 3-8 Pic IR attribué à l'oscillation des CH_2

Certaines bandes d'absorption comme les pics à 580 et 690 cm^{-1} sont attribués à la phase cristalline triclinique. Le pic à 690 cm^{-1} est représenté à la **Figure 3-9**.

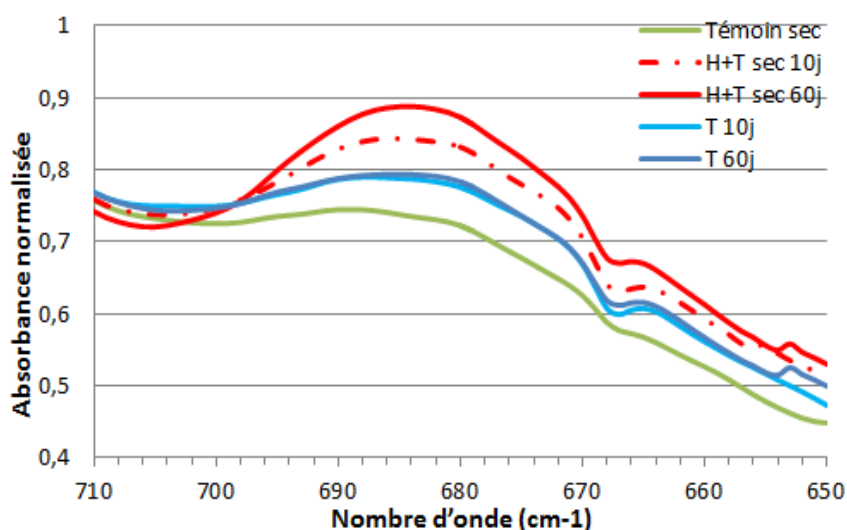


Figure 3-9 Evolution de l'absorbance du pic IR de la phase cristalline après vieillissement *T* et *H+T*.

La **Figure 3-9** montre les changements d'absorbance du pic situé à environ 688 cm^{-1} . Cette augmentation du pic traduit une recrystallisation du matériau. Le niveau de détail est plus élevé entre *H+T* 10 jours et *H+T* 60 jours que par DSC (cf. **Figure 3-4**). Les pics IR correspondant aux vieillissements *H+T* montrent une recrystallisation plus importante que les vieillissements *T*. Néanmoins, comme il nous manque une partie de l'information concernant la cristallinité par l'intermédiaire de la bande d'absorption à 580 cm^{-1} , il est impossible de convertir ces évolutions en un taux de cristallinité. Nous n'avons donc pas pu faire de corrélations avec les résultats obtenus par DSC concernant notamment l'évolution des deux familles cristallines.

3.1.3 Evolution de la masse moléculaire

a) Chromatographie à Exclusion Stérique (CES)

L'influence de chaque vieillissement (T et H+T) sur la longueur des chaînes macromoléculaires et en particulier sur la masse moléculaire en nombre (Mn) et en poids (Mw) a été analysée. L'évolution de la masse moléculaire en fonction de la durée de chaque vieillissement est représentée **Figure 3-10**.

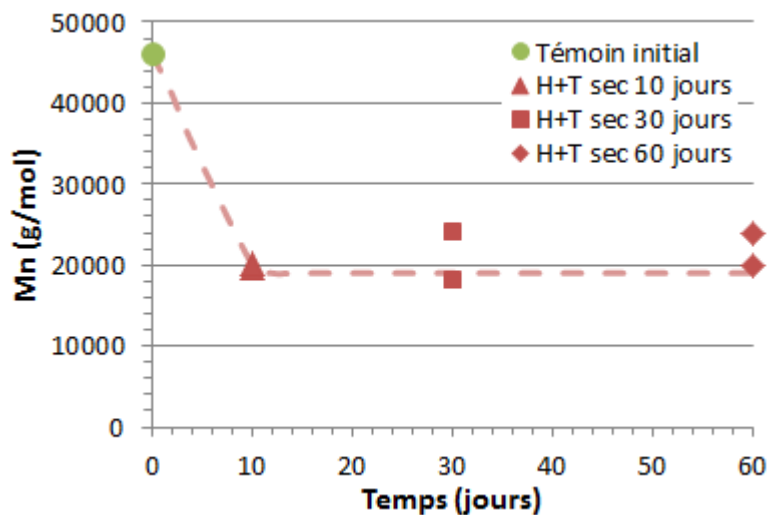


Figure 3-10 Diminution de la masse moléculaire en fonction de la durée de vieillissement pour des échantillons H+T

Echantillons	Mp (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I
Témoign sec	64828	46192	100408	1.95
H+T sec 10 jours	35328	20192	40447	2.00
H+T sec 30 jours	33549	24181	53830	2.01
H+T sec 60 jours	32367	23762	55121	2.02

Tableau 3-2 Résultats des mesures CES sur les différents échantillons de PA11 vieillis H+T

Pour rappel :

Mp = Masse moléculaire au pic des chromatogrammes d'analyses CES

Mn = Masse moléculaire en nombre

Mw = Masse moléculaire en poids

I = Indice de polydispersité qui s'écrit : Mw/Mn

Sur échantillons vieillis H+T, la masse moléculaire est réduite de moitié dès 10 jours de vieillissement, puis elle se stabilise à environ 20000 g/mol. Les mesures par CES confirment bien une dégradation par coupures de chaînes. Par rapport à la littérature [10], la dégradation observée ici est très rapide. Dans son étude, Merdas *et al*, montre que la masse moléculaire est divisée par deux à partir de 15 jours

environ à pH4 et 130°C. L'indice de polydispersité varie peu, ce qui est un marqueur de l'homogénéité du processus d'hydrolyse au sein du matériau.

b) Rhéologie à l'état fondu

Afin de compléter les mesures par CES, des mesures rhéologiques sur polymère fondu ont été effectuées. L'influence de chaque vieillissement (T et H+T) sur le comportement rhéologique a été analysée.

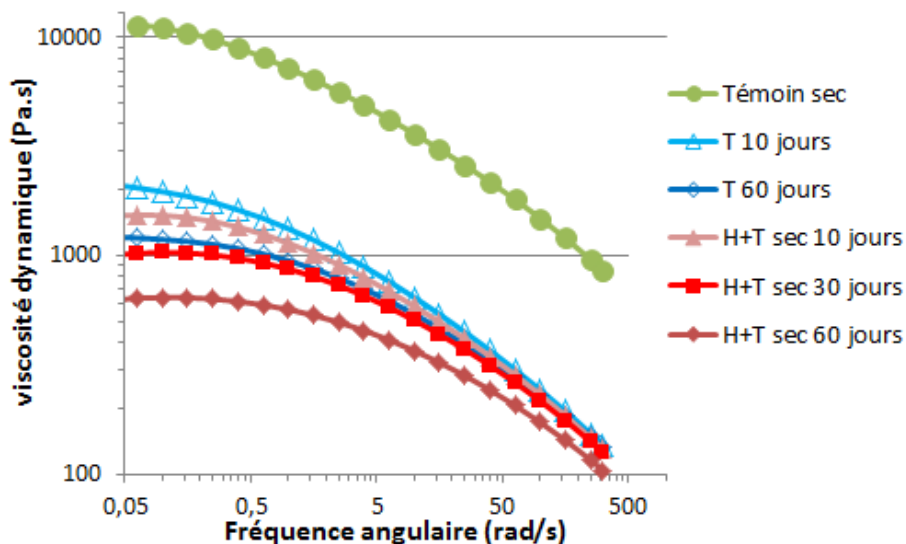


Figure 3-11 Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement au cours du vieillissement T et H+T

La **Figure 3-11** montre l'évolution de la viscosité dynamique pour des vitesses angulaires comprises entre 100 et 0,05 rad.s^{-1} . La viscosité du polymère fondu devient constante aux faibles vitesses de cisaillement. La viscosité dans cette région est appelée viscosité à cisaillement nul ou encore viscosité newtonienne (η_0). La viscosité newtonienne diminue avec le vieillissement. En outre, nous observons que la largeur du plateau newtonien augmente lorsque la masse moléculaire diminue. Les valeurs de viscosité dynamique au plateau newtonien sont reportées sur le **Tableau 3-3**.

La valeur initiale de viscosité est de plus de 11000 Pa.s pour un échantillon témoin sec. La viscosité newtonienne chute brutalement dès 10 jours de vieillissement thermique et thermohydrrique. Toutefois, si on compare à un même temps de vieillissement, la viscosité des échantillons T est presque deux fois plus élevée que celle des échantillons H+T.

Viscosité newtonienne à l'état fondu (Pa.s)				
Temps de vieillissement (jours)	0	10	30	60
Témoin séché	11152	X	X	X
H+T	X	1431	958	601
T	X	2184	X	1233

Tableau 3-3 Evolution de la viscosité dynamique sur le plateau aux basses vitesses de cisaillement

Comme vu précédemment (Chapitre II-§3-1-c- Equation 2-8), la viscosité à l'état fondu au moment du plateau newtonien peut être reliée à la masse moléculaire en poids. La masse moléculaire en poids calculée à partir des mesures rhéologiques diminue fortement dès 10 jours de vieillissement, puis tend à se stabiliser pour des faibles valeurs de masse (**Figure 3-12**).

Pour pouvoir comparer cette masse moléculaire avec celle mesurée par CES, on calcule la masse moléculaire en nombre via l'indice de polydispersité défini plus haut. On a vu que l'indice de polydispersité variait peu avec le vieillissement. De manière arbitraire, nous avons donc choisi de prendre un indice de polydispersité de 2. Finalement, la masse moléculaire en nombre calculée à partir des mesures rhéologiques est présentée **Figure 3-13** en fonction de la durée de vieillissement.

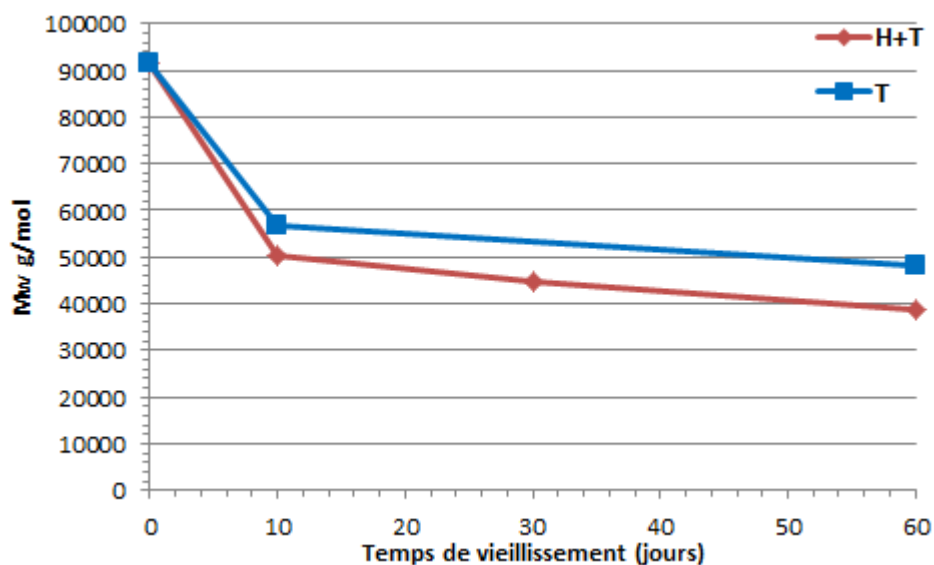


Figure 3-12 Masse moléculaire en poids en fonction de la durée de vieillissement pour les échantillons H+T et T

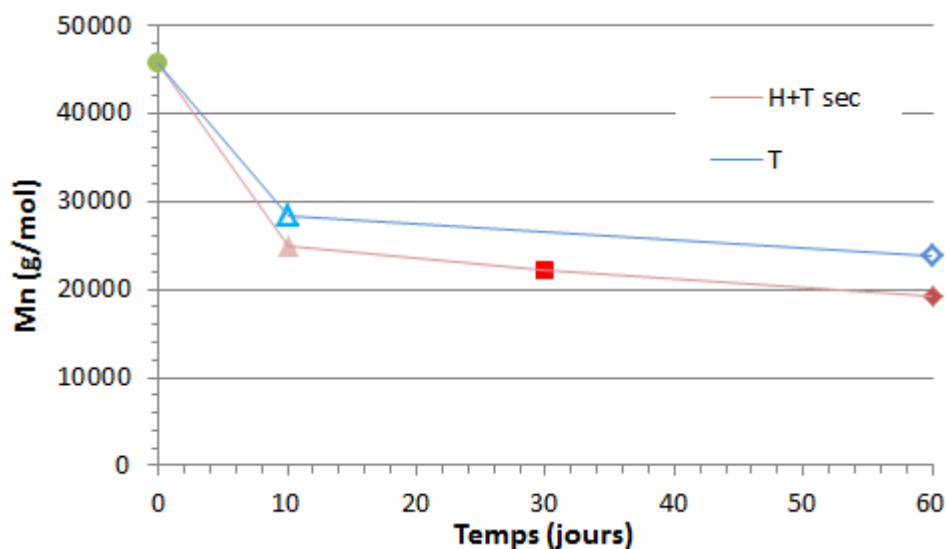


Figure 3-13 Masse moléculaire en nombre calculée à partir de la viscosité dynamique

Il est observé une diminution importante de la masse moléculaire, signe de coupures de chaînes présentes dans le matériau aussi bien pour un vieillissement purement thermique T que pour un vieillissement thermohydrique H+T. Par déduction, la diminution de M_n dans un échantillon purement thermique, peut être attribuée à de l'oxydation.

Afin de montrer la cohérence de l'approche par mesures rhéologiques nous avons comparé les masses moléculaires obtenues par CES et par mesure de viscosité (**Figure 3-13**). Nous constatons que les deux techniques fournissent des informations similaires.

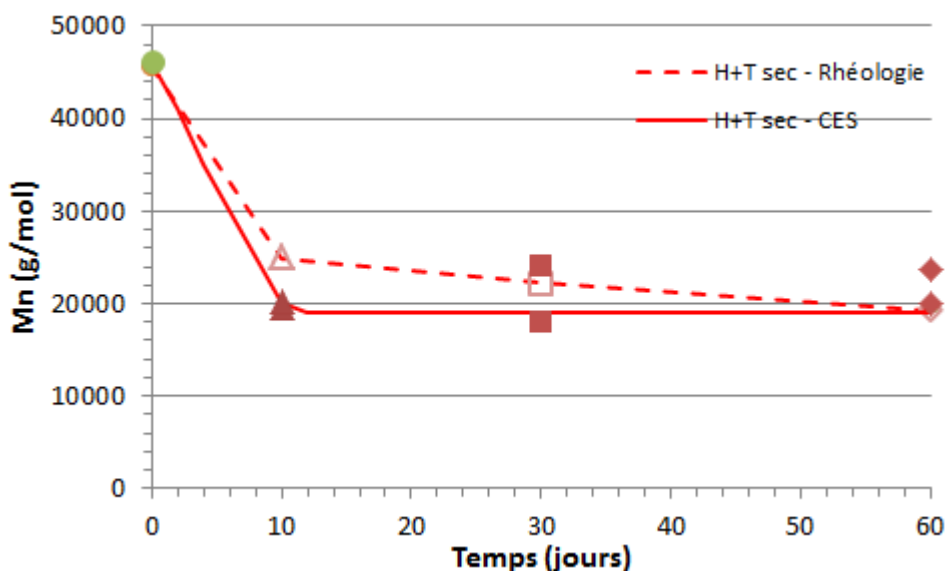


Figure 3-14 Comparaison des masses en nombre mesurées par CES (traits pleins) et déduites de la mesure de viscosité à l'état fondu (traits discontinus)

Dans le but de confirmer la présence d'oxydation dans le matériau vieilli thermiquement (T) et/ou dans le matériau H+T, nous allons utiliser la FTIR pour localiser les coupures de chaînes.

3.1.4 Modification de certaines fonctions chimiques

Les deux techniques précédentes (CES et rhéologie) ont permis de déterminer l'évolution quantitative des coupures de chaînes dans le matériau. Grâce à la FTIR, la localisation des coupures de chaînes peut être précisée.

a) PA11 sain

Le spectre correspondant au PA11 sain est représenté sur la **Figure 3-15**. Celui-ci est conforme à la littérature [67], [97]. Chaque pic d'absorption correspond à une liaison moléculaire. L'attribution des bandes FTIR du PA11 est présentée dans le **Tableau 3-4**. Ces liaisons moléculaires sont susceptibles d'être impactées par le vieillissement. La zone comprise entre 1900 et 1500 cm^{-1} et la zone comprise entre 750 et 650 cm^{-1} dans les cadres en pointillés ont été étudiées pour caractériser le vieillissement dans nos conditions d'étude.

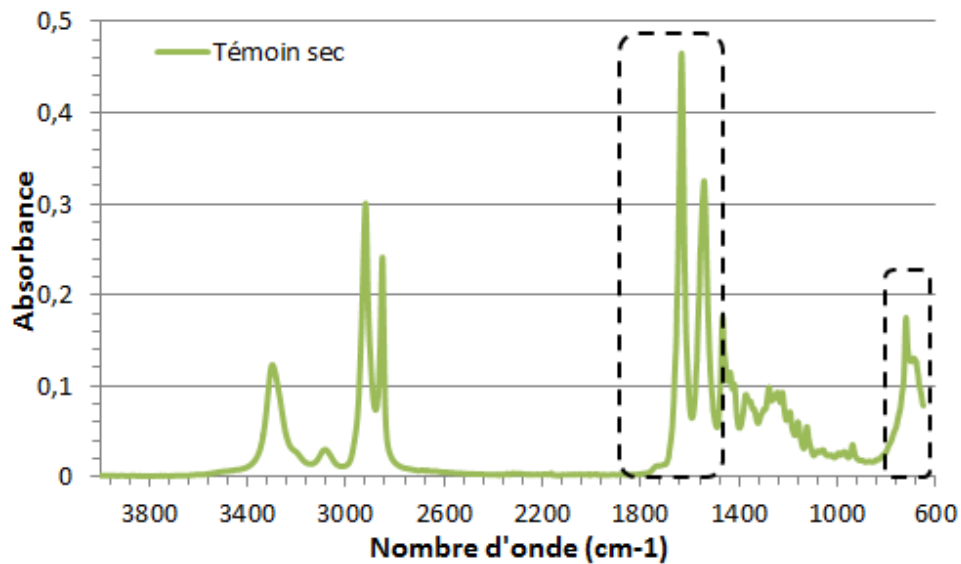


Figure 3-15 Spectre IRTF du PA11 sain.

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
3302	Liaison NH
3082	Résonance de Fermi (δ NH amide II)
2918	Étirement asymétrique CH ₂
2848	Étirement symétrique CH ₂
1756 & 1711	Acides carboxyliques (isolés et liés)
1734	Imides
1634	Amide I étirement (C=O)
1541	Amide II groupe -NH-CO-
1161	Interaction entre étirement et déformation (O=C-N)
937	Amide IV δ CONH
720	Oscillation CH ₂
688	Phase cristalline (triclinique)
580	Phase cristalline (triclinique)

Tableau 3-4 Principales attributions des bandes FTIR du PA11 [61], [67]

b) Effet de l'hydrolyse et l'oxydation

Dans ce travail, l'évolution de l'hydrolyse dans le PA11 de notre étude a tenté d'être caractérisé. Pour cela, les évolutions des fonctions carbonyles (pics entre 1690 et 1770 cm⁻¹) ont été suivies (**Figure 3-16**) comme déjà fait dans la littérature sur des polyamides [61], [96].

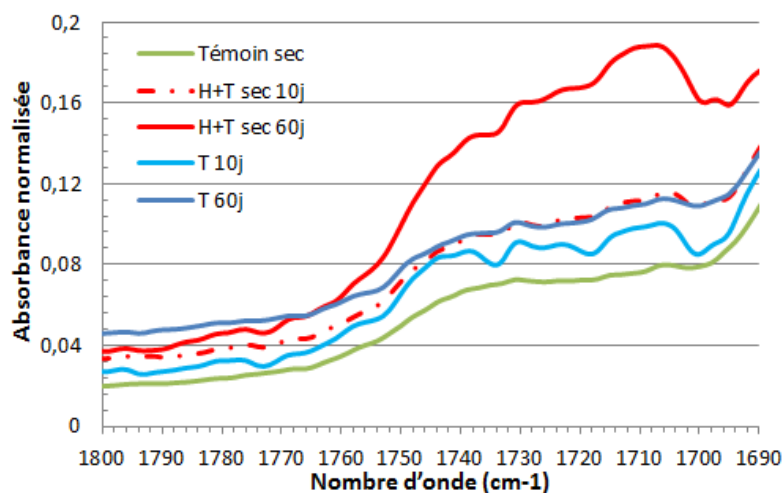


Figure 3-16 Evolutions de l'absorbance du pic IR attribué aux carbonyles

Une augmentation du signal d'absorption entre 1700 et 1790 cm^{-1} est observée pour le vieillissement thermique (T) et thermohydrique (H+T). Le matériau témoin semble également avoir une augmentation de l'absorbance autour de 1740 cm^{-1} . Cela est attribué à la présence d'hydroperoxydes dans le matériau. Lors de la mise en œuvre, le PA11 a été chauffé de manière importante pour autoriser son extrusion. Ces températures élevées dans l'air peuvent provoquer l'oxydation du PA11 [99] avec la décomposition des hydroperoxydes. Ces courtes chaînes ne réagissent pas chimiquement avec l'environnement à température ambiante (cf. Chapitre 1- § 1.2.2). Cependant, lors du vieillissement thermique ou thermohydrique, une augmentation du pic d'absorption associée à la fonction imide confirme bien la présence d'oxydation [61], [100]. Il s'avère alors que le protocole de vieillissement mis en place en environnement neutre (T), n'a pas permis d'éliminer un phénomène d'oxydation malgré les précautions prises (évacuation de l'air présent dans la cellule avec de l'azote pur puis vieillissement sous azote pur).

Un autre pic d'absorption se manifeste autour de 1710 cm^{-1} . Ce pic correspond à la présence de la fonction acide carboxylique. Ce pic, peu visible dans le cas d'un matériau sain, se manifeste lors du vieillissement (T) et (H+T). La présence de la fonction acide carboxylique est très importante dans le cas du vieillissement H+T 60 jours. Au cours d'un vieillissement H+T, l'acide carboxylique peut être attribué principalement à l'hydrolyse. Dans le cas du vieillissement T, l'absorbance associée à l'acide est bien moins importante. Par rapport à la littérature [61], l'absorbance attribué aux acides carboxyliques isolés (1756 cm^{-1}) est faible et ne permet pas de caractériser cette espèce chimique dans notre cas.

La **Figure 3-17** décrit les évolutions du pic d'absorbance autour de 1540 cm^{-1} dans le cas du PA11 de cette étude. Un pic d'absorbance plus élevé et décalé pour les échantillons hydrolysés par rapport au matériau témoin ainsi que les échantillons vieillis thermiquement, et cela dès 10 jours de vieillissement (**Figure 3-17**).

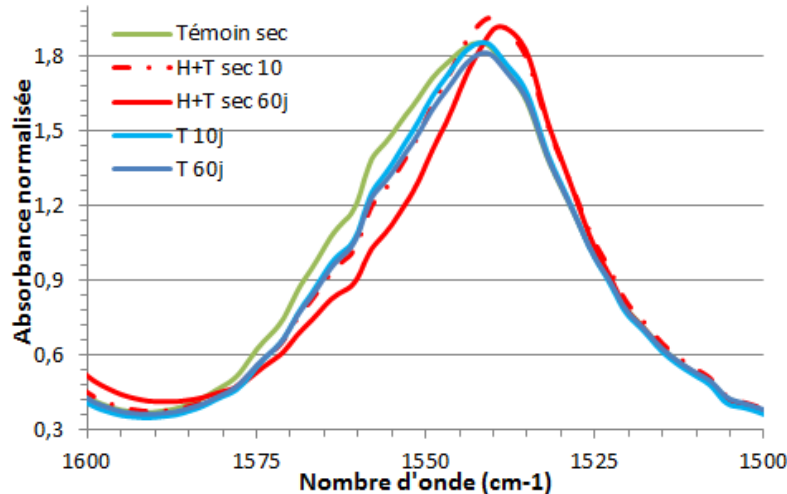


Figure 3-17 Evolution du pic IR attribués à l'Amide II (groupe $-NH-CO-$) avec le vieillissement thermohydrique (H+T)

La technique FTIR a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les vieillissements purement thermiques (T) induisent des modifications de fonctions prouvant la présence d'oxydation dans ces échantillons (augmentation de l'absorption autour de 1740 et 1756 cm^{-1}).
- Les vieillissements thermohydriques (H+T) induisent en plus un phénomène de coupures de chaînes par hydrolyse, caractérisée par le pic d'absorbance de l'acide carboxylique.

3.2 Evolution des propriétés mécaniques

Après avoir caractérisé l'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du vieillissement, nous présentons ici les résultats obtenus en terme de réponse mécanique sur du PA11 non plastifié, vieilli T et H+T à différents stades. La caractérisation a été réalisée en traction uniaxiale à température ambiante sur des éprouvettes lisses, sur des trajets faisant intervenir des séquences révélant le comportement visqueux du matériau.

L'objectif est de déterminer l'impact du vieillissement sur le comportement macroscopique viscoplastique caractéristique du PA11 à l'état vierge, en tentant de dissocier les effets du vieillissement physique des effets purement liés à l'hydrolyse.

3.2.1 Résultats des essais de traction jusqu'à rupture

En raison des grandes déformations, notamment lorsque le matériau est peu ou pas vieilli, les résultats sont présentés en contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. La détermination précise de l'évolution des grandeurs vraies est en effet difficile d'accès notamment lors du développement d'une striction.

a) Matériau témoin

A 20°C, après une phase élastique, on distingue un premier seuil en contrainte à 6-8% de déformation puis l'apparition d'un 2nd crochet (**Figure 3-18a**). Lors du 2nd seuil, on observe le début du blanchiment du matériau, signe d'un endommagement conséquent (**Figure 3-18b**).

Dans le Chapitre 2 paragraphe 2.2.1.a, nous avons mis en évidence une quantité d'eau, faible mais non négligeable dans le PA11 à l'état vierge. Cette teneur en eau est d'environ 0,5 %.

Pour cette raison, les essais mécaniques ont été menés jusqu'à rupture sur :

- un matériau témoin, à l'état vierge
- un matériau témoin séché pendant une durée de 27 jours à 40°C sous vide pour s'affranchir de la présence d'eau à l'état vierge.

La **Figure 3-18** présente les résultats :

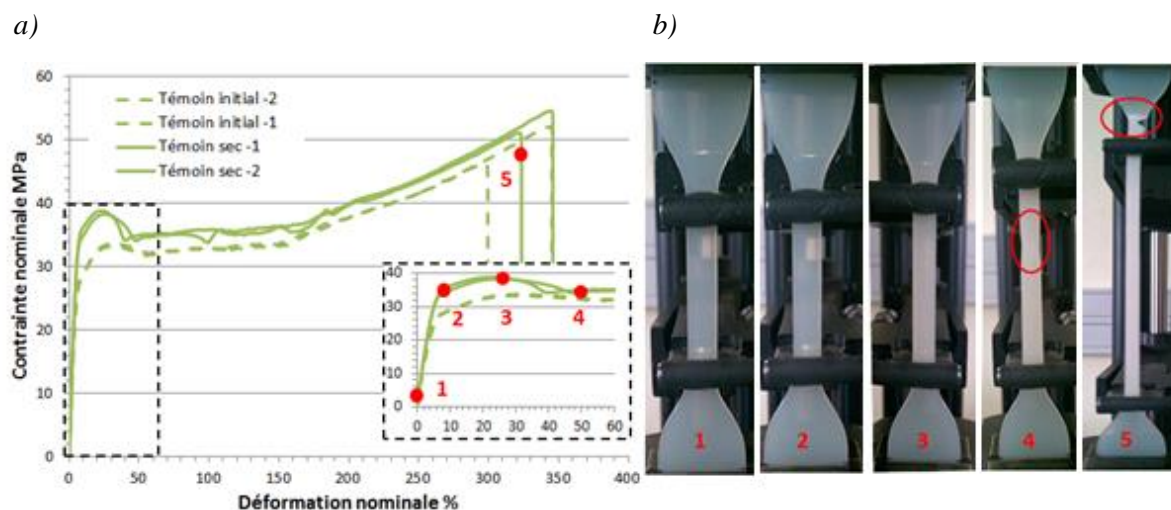


Figure 3-18 (a) Evolution du comportement mécanique à la rupture pour des échantillons témoins à l'état vierge (Témoin initial) et séchés au préalable (Témoin sec). (b) Photos d'un essai de traction d'une éprouvette témoin séchée à différents stades de l'essai

Le module d'élasticité et la déformation à rupture sont peu affectés par la présence d'eau. En revanche, la présence d'eau entraîne une diminution des contraintes d'une dizaine de MPa dès le premier crochet de traction. La présence d'eau dans le matériau tend à le plastifier.

Remarque : Quelques essais supplémentaires ont été effectués avec une double extensométrie (extensométrie axiale et extensométrie transverse à l'axe de l'éprouvette) afin de déterminer l'évolution caractéristique de la variation de volume de ce grade de PA11 au moins dans la gamme des déformations modérées. On présente ci-dessus le résultat obtenu, lors d'un pilotage d'un essai en vitesse de déformation localement sur la zone utile de l'éprouvette. Après une première phase de dilatance élastique, à partir de laquelle un coefficient de Poisson de 0.44 a pu être identifié, on note une phase de compaction plastique qui débute avant le premier seuil plastique, puis une dilatance plastique qui s'amorce avant le second seuil plastique (**Figure 3-19**). Il est important de noter qu'une telle évolution de la déformation volumique a déjà été révélée dans de nombreux polymères semi-cristallins [101], bien que la fiabilité de ce type de mesure soit complexe à obtenir.

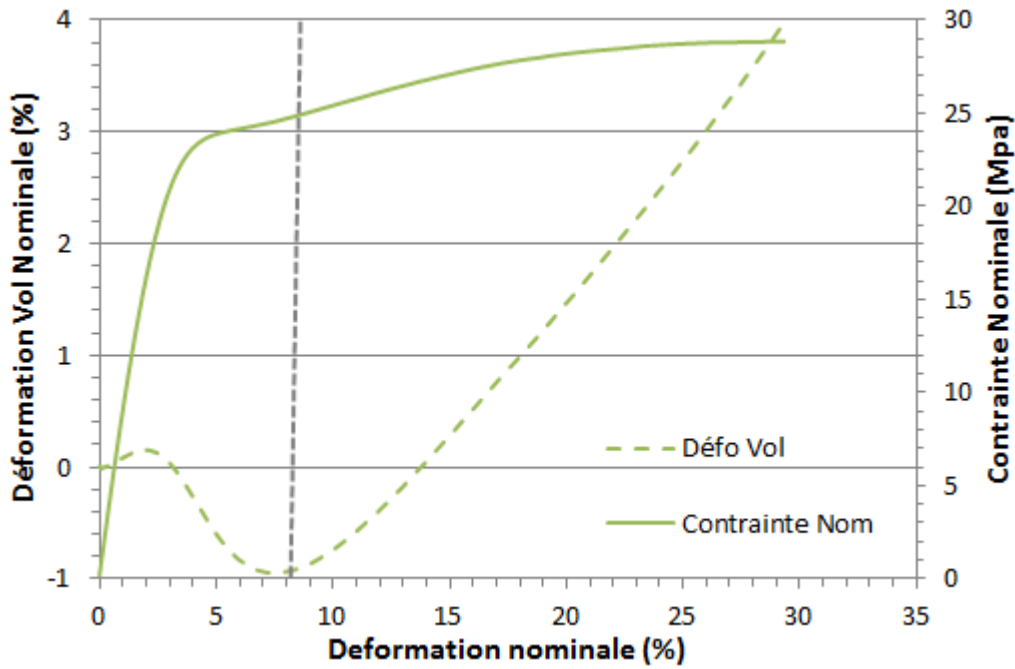


Figure 3-19 Evolution caractéristique de la déformation volumique du PA11 étudié en traction uniaxiale

b) Matériau vieilli « H+T »

Comme précédemment, sont présentés à la Figure 3-20 et à la Figure 3-21 les résultats d'essais sur échantillons vieillis:

- pour les matériaux vieillis 10 jours et 60 jours à pH4/110°C : les éprouvettes sont encore saturées en eau de vieillissement au moment des essais mécaniques,
- pour les matériaux vieillis 10 jours et 60 jours à pH4/110°C puis séchés pendant 27 jours à 40°C sous vide avant essai.

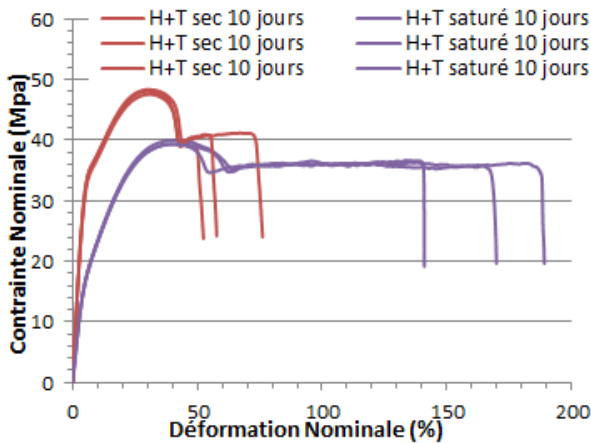


Figure 3-20 Effet de l'eau sur un essai de traction uniaxiale après 10 jours de vieillissement (H+T 10j)

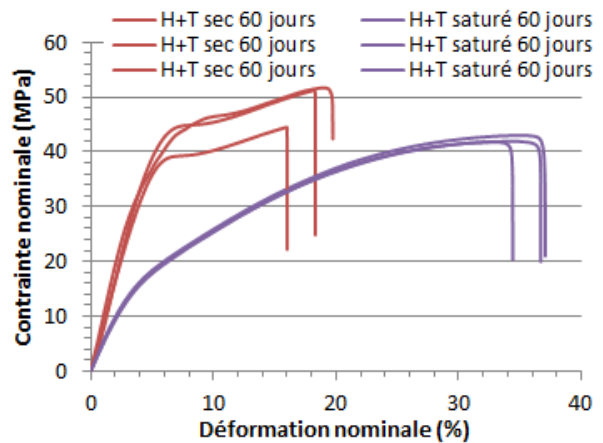


Figure 3-21 Effet de l'eau sur un essai de traction uniaxiale après 60 jours de vieillissement (H+T 60j)

Il apparaît clairement que la présence d'eau dans le matériau saturé affecte de manière importante la réponse globale du matériau vieilli : diminution du module de Young apparent et des contraintes aux seuils, augmentation de la déformation à rupture. Notons qu'il est probable que la localisation de cette eau dans le matériau diffère entre l'état initial et l'état vieilli en raison du « volume libre » supplémentaire créée par l'hydrolyse. Cependant il n'est pas possible d'avoir accès à la distribution de l'eau dans le matériau pour étayer davantage les résultats obtenus. Etant donné la stabilisation de la teneur en eau dans le matériau à 1,8 % (**Figure 3-2** et **Figure 3-3**), la différence de comportement observé aux **Figure 3-20** et **Figure 3-21** ci-dessus entre 10 jours et 60 jours peut-être raisonnablement attribué principalement aux coupures de chaînes (hydrolyse et oxydation).

c) Confrontation vieillissement (H+T) versus vieillissement (T)

Afin de s'affranchir de l'effet plastifiant de l'eau d'une part et de découpler les effets du vieillissement thermique des effets du vieillissement thermohydrique d'autre part, l'évolution globale du comportement en traction est présentée à la **Figure 3-22**. Sur 3 éprouvettes, la répétabilité est plutôt bonne pour chaque condition de vieillissement. La **Figure 3-23** est donc une figure allégée du comportement mécanique global, pour chaque état de vieillissement, l'éprouvette ayant le comportement moyen étant présentée.

La **Figure 3-24** montre plus particulièrement l'évolution du comportement mécanique dans la gamme des déformations modérées. Les chutes de contraintes observées après le 2nd seuil sont en réalité associées au développement d'une striction qui a été observée pendant les essais : les niveaux de contrainte vraie seraient donc beaucoup plus élevés que les niveaux de contrainte nominale reportés ici.

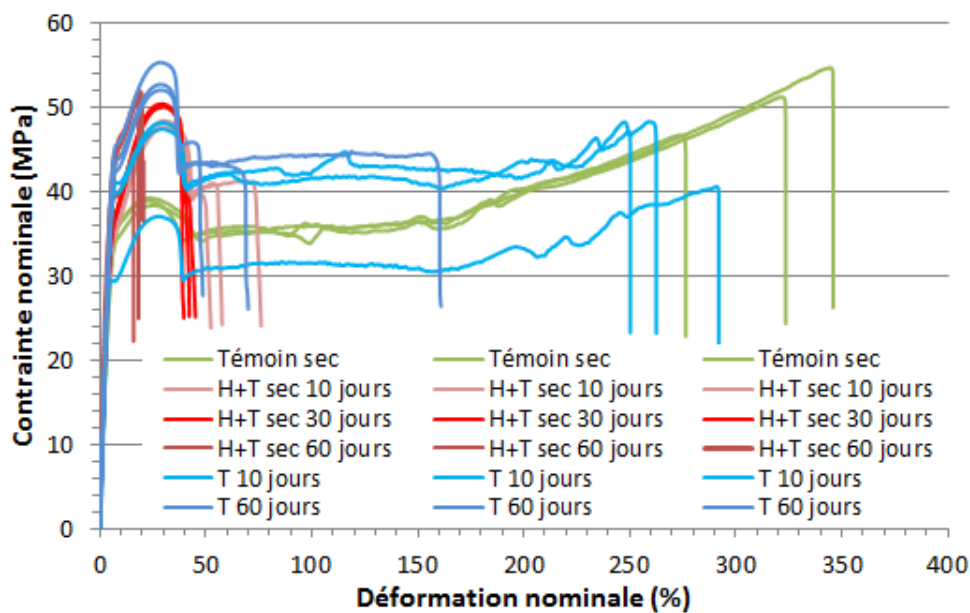


Figure 3-22 Evolution du comportement mécanique global des échantillons vieillis H+T & T au cours du vieillissement (3 éprouvettes par condition de vieillissement)

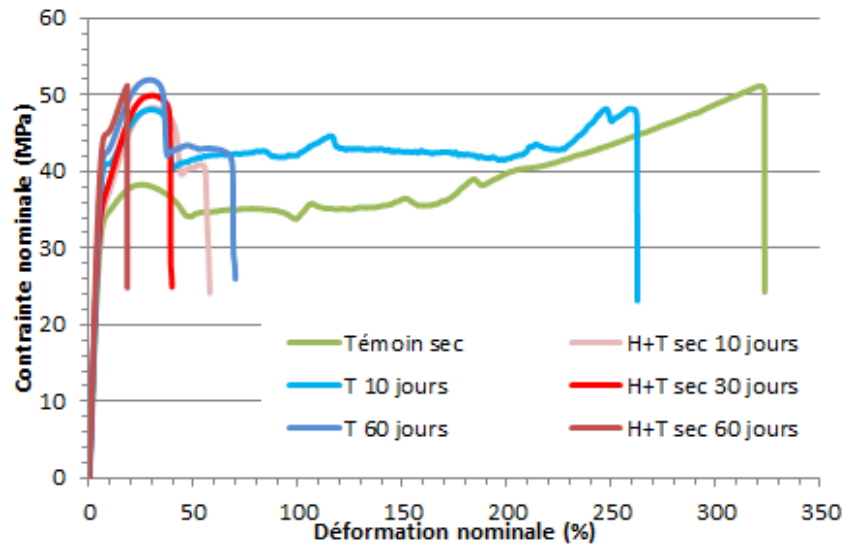


Figure 3-23 Evolution du comportement mécanique global des échantillons vieillis H+T & T au cours du vieillissement

Le matériau témoin sec possède une déformation à la rupture de 320 %. Au premier abord, on peut constater que les conditions de vieillissement aussi bien « H+T » que « T » induisent à la fois une diminution de la déformation à rupture, ainsi qu'une évolution des valeurs de contraintes au seuil. Ces évolutions sont d'autant plus marquées que la durée du vieillissement est importante, et mettent clairement en évidence la transition d'un comportement ductile (celui du matériau vierge) vers un comportement fragile pour un matériau vieilli (H+T) ou (T). Il est à noter qu'à 10 jours de vieillissement une différence s'observe sur le premier seuil entre l'échantillon vieilli « T » et l'échantillon vieilli « H+T ».

Ces résultats montrent également que même un vieillissement purement thermique (T) fragilise le matériau, l'oxydation étant le responsable de cette dégradation. D'après les résultats, l'ajout d'un mécanisme de coupure de chaîne par hydrolyse ne fait qu'accélérer la fragilisation.

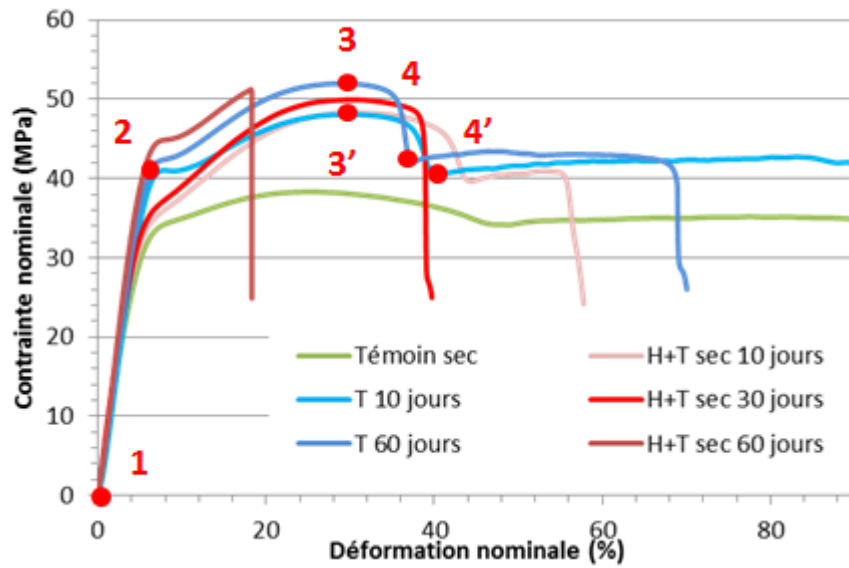


Figure 3-24 Evolution du comportement mécanique des échantillons T et H+T en fonction de la durée de vieillissement pour une gamme de déformations modérées. Les chiffres renvoient aux Figures 3-25 et 3-26

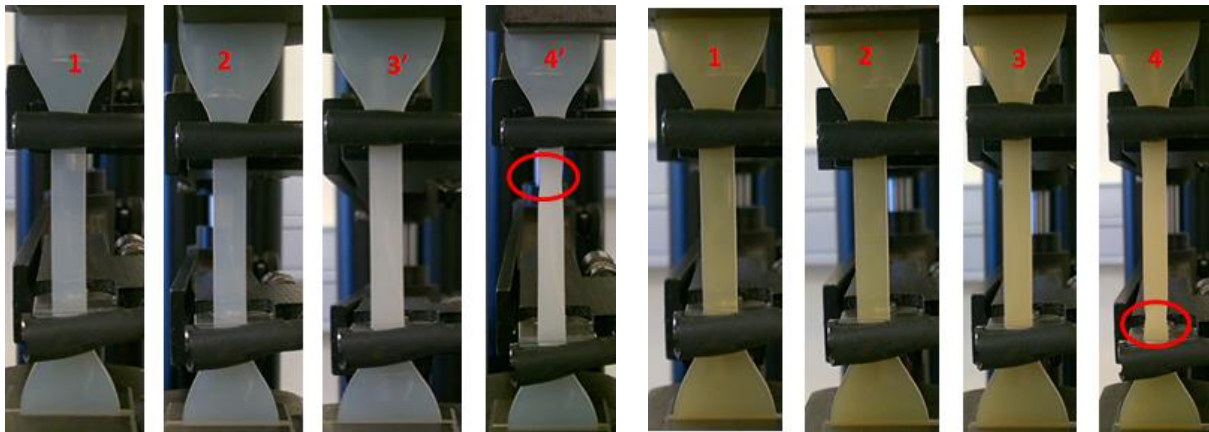


Figure 3-25 Apparition du blanchiment sur une éprouvette T 10 jours lors d'un essai de traction uniaxiale

Figure 3-26 Apparition du blanchiment sur une éprouvette T 60 jours lors d'un essai de traction uniaxiale

Les **Figure 3-25** et **Figure 3-26** montrent des éprouvettes en cours de traction à différents instants de l'essai. Le blanchiment de la zone utile de l'éprouvette pour un matériau témoin (**Figure 3-18b**) est également observé pour des éprouvettes vieillies thermiquement 10 et 60 jours. Le blanchiment a tendance à apparaître entre le premier et le second seuil en contrainte.

Concernant la déformation à rupture, il est observé sa chute dès 10 jours de vieillissement du fait des coupures de chaînes dans le matériau, aussi bien en condition H+T que T. Celle-ci chute à environ 60 % après 10 jours de vieillissement H+T. Elle ne vaut plus que 18 % environ après 60 jours de vieillissement H+T. Dans le cas des échantillons T, la déformation à la rupture diminue moins rapidement (~260 % à 10 jours puis 70 % après 60 jours).

On note également une augmentation significative de la contrainte au 2nd seuil entre l'état vierge et les états vieillis H+T & T ce que l'on voit de manière plus précise sur la **Figure 3-24**. Cela est dû au phénomène de recuit thermique lié à une cristallisation secondaire [24], [25]. De plus, le double « crochet » semble s'accroître après recuit. Entre 30 jours et 60 jours, d'autres mécanismes ont-ils pris place au niveau du réseau cristallin pour que l'on visualise une augmentation si importante du premier seuil.

L'évolution plus importante du 2nd crochet s'explique par un taux de cristallinité plus important, comme mis en évidence à la **Figure 3-4** par analyse DSC. Cette augmentation est présente aussi bien pour les matériaux vieillis T que H+T. La consolidation a été expliquée dans la littérature [28] par une phase cristalline plus organisée, par des lamelles cristallines plus épaisses que dans le cas du matériau témoin.

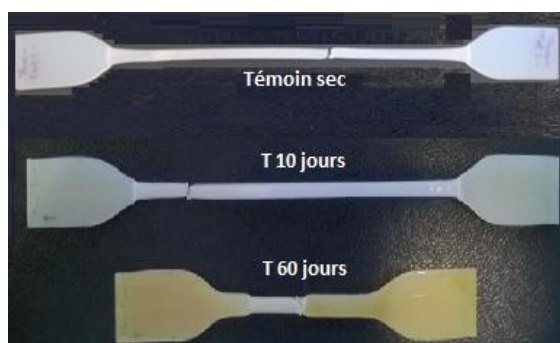


Figure 3-27 Jaunissement des éprouvettes vieillis T

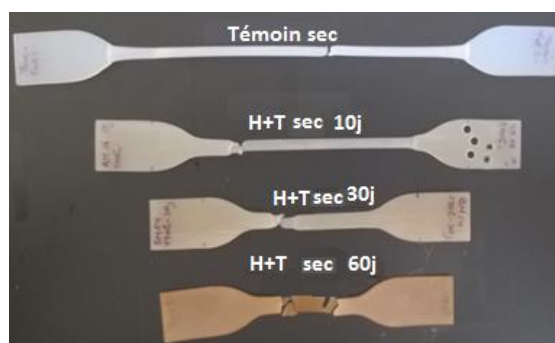


Figure 3-28 Jaunissement des éprouvettes vieillis H+T

Les photos (**Figure 3-27** et **Figure 3-28**) permettent d'illustrer l'évolution du comportement ductile du PA11 à l'état vierge, avec un blanchiment caractéristique d'un endommagement par cavitation dans la phase amorphe du matériau [16], vers un comportement fragile après 60 jours de vieillissement T ou H+T. Le jaunissement du matériau est une signature de la dégradation chimique du polymère. Plus le matériau est jauni, plus la fragilisation est importante. Pour l'éprouvette H+T 60 jours, le jaunissement est tellement important qu'on s'aperçoit que la rupture est très fragile. Concernant les échantillons T, le jaunissement de l'éprouvette à 60 jours confirme bien la réaction d'oxydation mis en évidence par l'analyse FTIR au §3.1.3.

3.2.2 Facies de rupture observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a) Evolution du facies de rupture

Des faciès de rupture d'éprouvettes rompues en traction ont été observés. Aucune attaque chimique n'a été effectuée auparavant. La comparaison a été effectuée entre un PA11 témoin (**Figure 3-29**) et un PA11 vieilli H+T sec 60 jours (**Figure 3-30**).

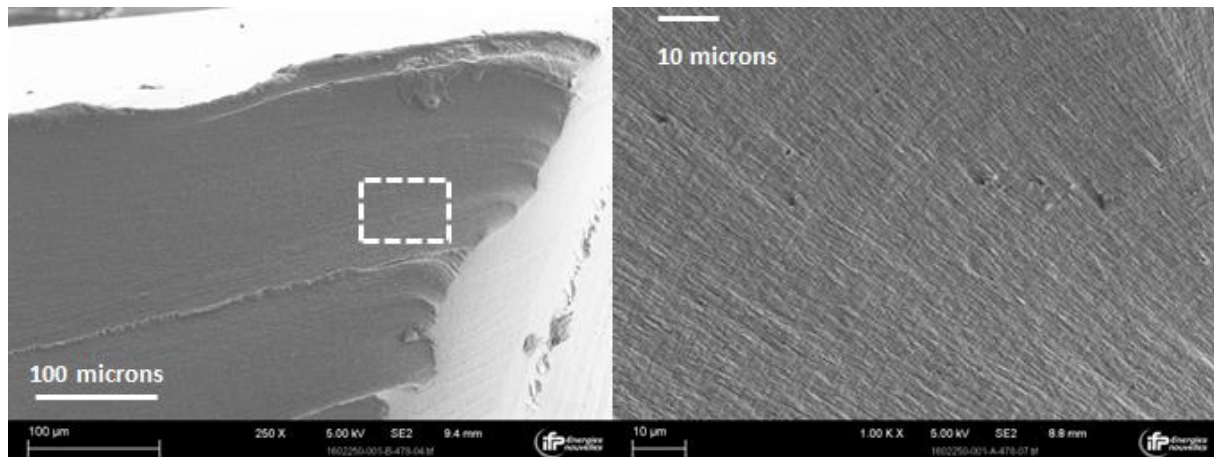


Figure 3-29 Observations MEB du matériau témoin

Le faciès de rupture de l'éprouvette témoin présente un aspect global plutôt fibrillaire et orienté. Ce type de faciès est caractéristique d'une rupture ductile, avec une matière très étirée.

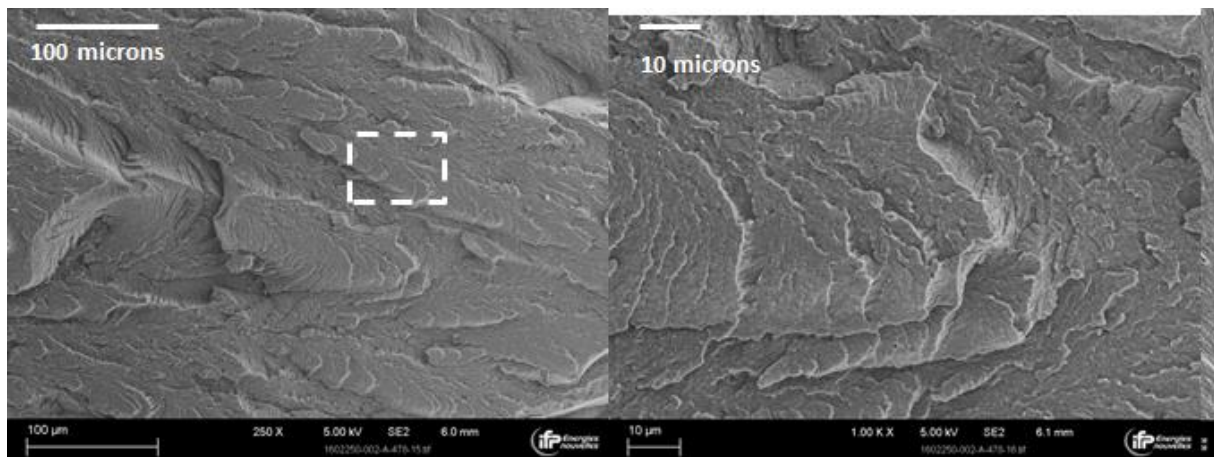


Figure 3-30 Observations MEB du matériau vieilli H+T 60 jours

En revanche, celui du matériau vieilli (ici H+T jours) semble indiquer qu'une rupture fragile s'est produite. En effet, on note une surface comportant plusieurs plans de clivage.

b) Evolution apparente des sphérolites

La **Figure 3-31** met en évidence les contours de structures sphérolitiques sur les faciès de rupture. La taille de ces structures varie entre 4 à 10 microns de diamètre environ. La taille de ces structures est cohérente avec la littérature [2], [3], [67].

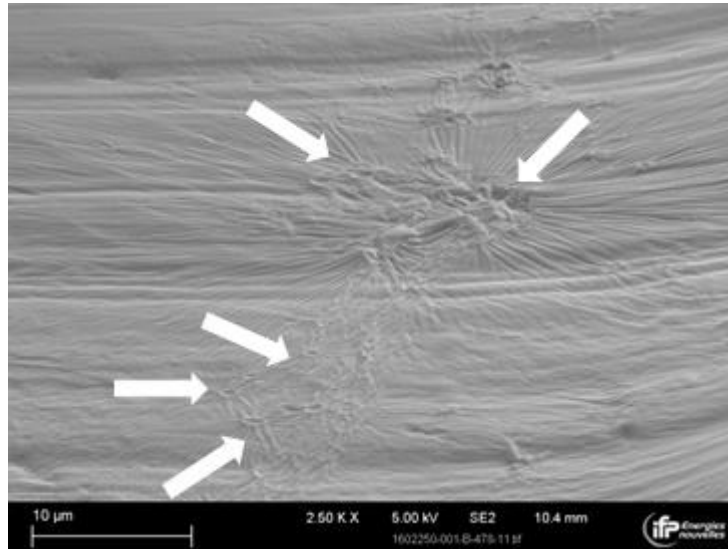


Figure 3-31 Observation au MEB du faciès de rupture du PA11 témoin (x 2500)

Sur un PA11 vieilli, les structures sphérolitiques sont plus visibles (**Figure 3-32**), elles sont intercalées entre des feuillets de matière dont il est difficile de préciser la nature. Des cavités de l'ordre de 1 micron sont observées dans la zone d'observation, même si elles sont peu nombreuses. La **Figure 3-33** montre des cavités de manière plus marquée, leur taille semble être comprise entre 1 et 5 microns.

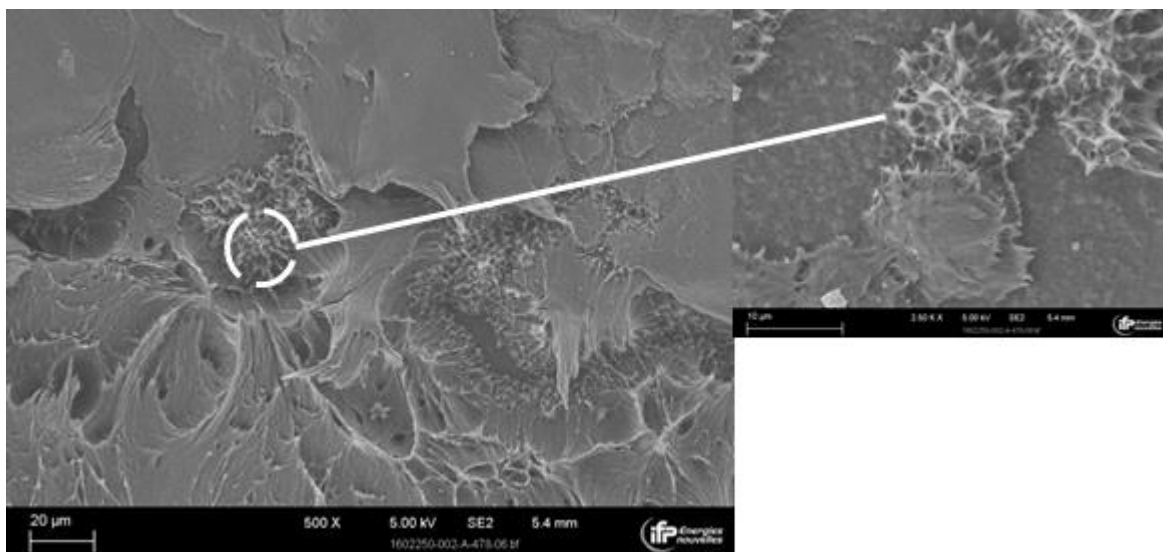


Figure 3-32 Observation du faciès de rupture du PA11 vieilli (H+T 60 jours).
A gauche : Observation x 500. A droite : Zoom x 2500

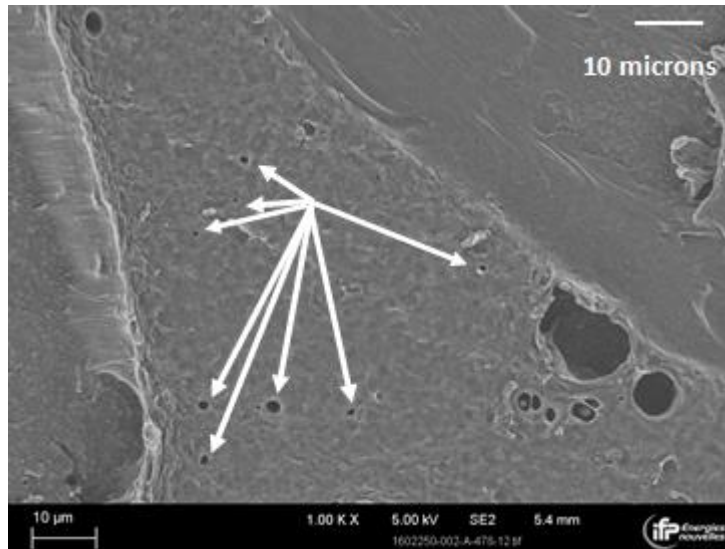


Figure 3-33 Observation de cavités dans la phase amorphe du PA11 vieilli (H+T 60 jours)

Les observations MEB montrent deux modes différents de rupture. La rupture fragile caractérisée par un faciès de rupture présentant plusieurs plans de clivage et la rupture ductile montrant une surface fibrillaire et très orientée. Ces observations n'ont pas décelées d'endommagement particulier, il est raisonnable de penser que l'endommagement responsable de la transition ductile-fragile se situe à une échelle plus petite (nanocavités).

3.2.3 Influence du vieillissement sur le comportement visqueux

a) La DMTA

La température de transition vitreuse (T_g) caractérise un changement de mobilité des chaînes du polymère, plus précisément, elle délimite l'état solide (vitreux) et l'état caoutchoutique.

Concernant les échantillons sans eau (T et H+T sec), les résultats d'essais présentés à la **Figure 3-34** montrent que la rigidité E' augmente avec la durée de vieillissement. Mazan *et al.* attribue ce phénomène à la chimicristallisation, la libération de courtes chaînes se réorganisant localement pour recristalliser [12]. Les résultats concernant la rigidité sont cohérents avec les essais de traction uniaxiaux (**Figure 3-24**).

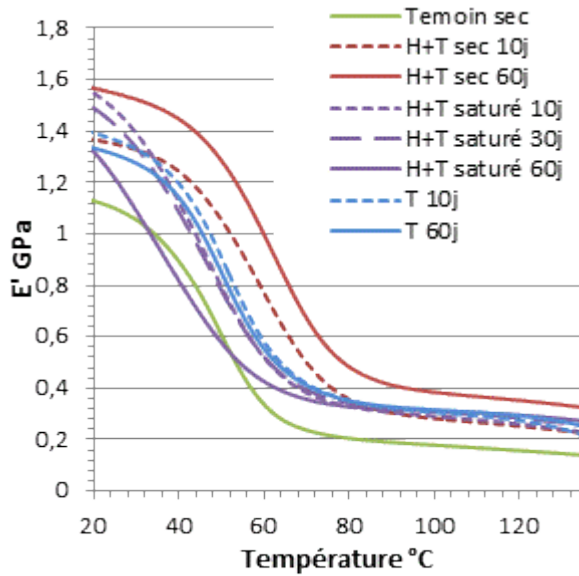


Figure 3-34 Evolution du module élastique avec le vieillissement

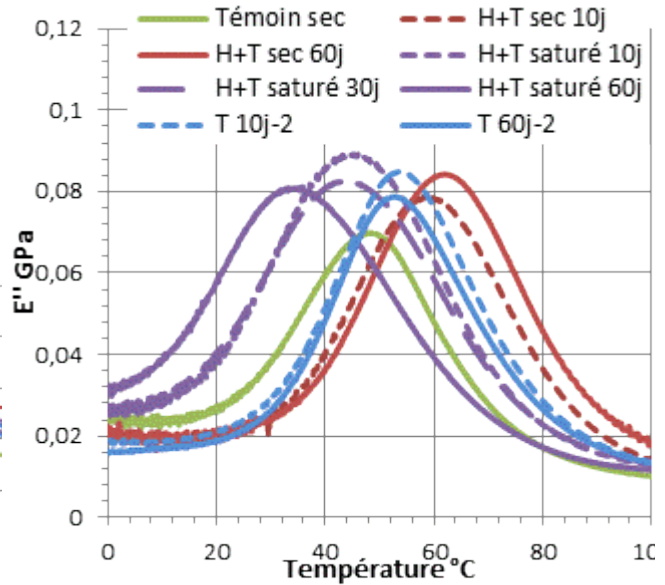


Figure 3-35 Evolution du module de perte avec le vieillissement

La **Figure 3-35**, présente les évolutions des modules de perte (E'') dans chaque configuration de vieillissement. Que le matériau soit vieilli thermiquement uniquement ou bien de manière thermohydrrique, la viscosité augmente par rapport au matériau témoin. Les matériaux « H+T sec » possèdent des niveaux de viscosités plus importantes que les matériaux « T ». L'eau dans le matériau « H+T saturé » semble limiter l'augmentation de la viscosité.

On s'aperçoit que T_g diminue au cours du vieillissement H+T, sur échantillons saturés en eau (**Figure 3-36**). On peut penser que la diminution de T_g observée ici résulte de la plastification par l'eau du matériau favorisant ainsi la mobilité des chaînes macromoléculaires [102]–[104]. L'impact de l'hydrolyse est moins important que l'effet plastifiant de l'eau dans ce cas. La T_g des échantillons H+T secs augmentent avec le temps de vieillissement. L'augmentation de T_g est liée à la recristallisation importante des échantillons. Dans le cas du vieillissement purement thermique, la raideur est impactée (par rapport au matériau témoin), cependant la T_g est quasi-constante (**Figure 3-36**) ce qui implique que la mobilité de la phase amorphe n'est pas impactée.

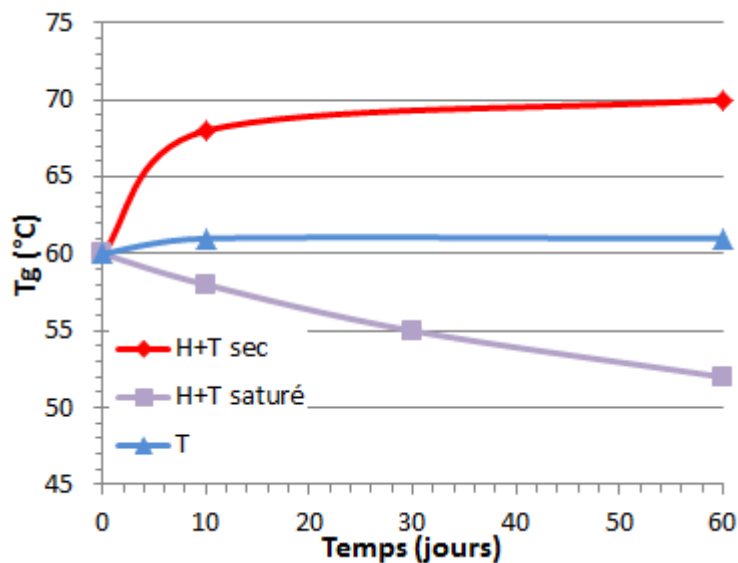


Figure 3-36 Evolution de T_g avec le vieillissement T, H+T sec et H+T saturé

b) Le fluage

Sont présentés ci-dessous sur la **Figure 3-37** à sur la **Figure 3-39** les résultats d'essais de fluage, réalisés afin de révéler l'influence du vieillissement H+T sur le comportement visqueux du PA11.

Le protocole est rappelé ci-dessous. L'essai se déroule en trois temps :

- Montée en charge jusqu'à 15 MPa en équivalent force avec un pilotage en vitesse de déformation égal à $0,001 \text{ s}^{-1}$. Bascule en pilotage en force pour effectuer le maintien à 15 MPa pendant 24h.
- Après les premières 24h, on monte la charge jusqu'à 25 MPa en équivalent force avec un pilotage en vitesse de déformation égal à $0,001 \text{ s}^{-1}$. De la même manière, on bascule en pilotage en force pour effectuer le maintien à 25 MPa pendant 24h.
- Enfin, on augmente la charge jusqu'à 85% de la contrainte seuil de chaque état du matériau, toujours à $0,001 \text{ s}^{-1}$. On bascule en pilotage en force pour un dernier maintien pendant 48 h.

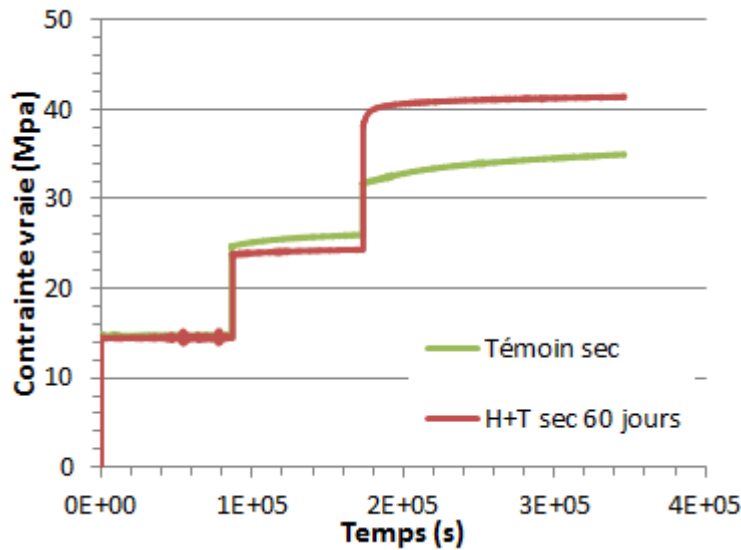


Figure 3-37 Evolution des contraintes vraies pour l'éprouvette témoin séchée et l'éprouvette H+T sec 60 jours

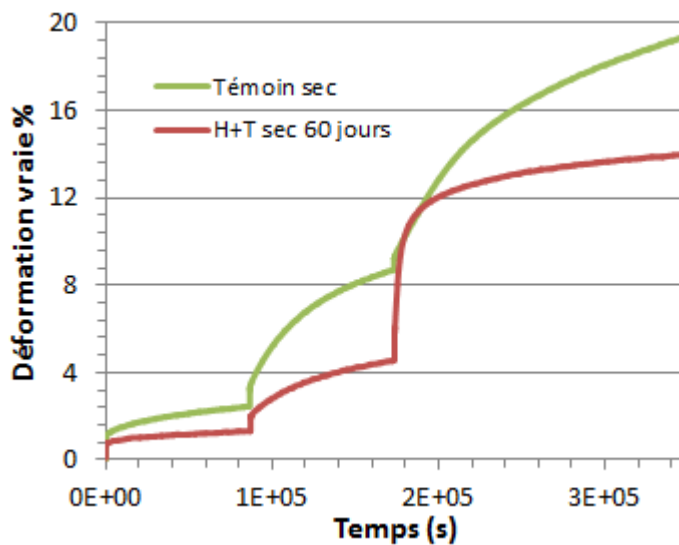


Figure 3-38 Evolution des déformations vraies pour l'éprouvette témoin séchée et l'éprouvette H+T sec 60 jours

On note tout d'abord que quatre jours de fluage ne sont pas suffisants pour rompre les éprouvettes dans les deux cas. Il aurait fallu laisser fluier plus longtemps ou imposer un niveau de contrainte plus élevé.

Les niveaux de contraintes à 15 MPa et 25 MPa (deux premières phases sur la **Figure 3-37**) ne montrent quasiment pas de différence entre le matériau témoin et le matériau vieilli, ce qui est cohérent avec le fait que ces niveaux sont inférieurs à la contrainte seuil (respectivement 33% et 50% de la contrainte seuil). En revanche, l'évolution de la contrainte vraie pour le 3^{ème} niveau révèle bien qu'on se rapproche du seuil d'écoulement viscoplastique.

L'évolution de la déformation axiale du PA11 témoin suggère la présence d'un fluage primaire alors que la déformation axiale du PA11 vieilli semble entrer dans la transition entre fluage primaire et fluage secondaire (c'est-à-dire dans une phase où la vitesse de déformation est constante). En effet, la pente de fluage semble plus faible pour un échantillon H+T sec que pour un échantillon témoin. Cette différence de pente est importante lors du troisième maintien en contrainte. D'après la **Figure 3-24**, la déformation à la rupture pour un échantillon vieilli 60 jours est de 18% environ. Dans le cas du fluage, la déformation axiale maximale captée est de l'ordre de 14% (**Figure 3-38 - en rouge**). L'éprouvette en fluage vieilli 60 jours est donc beaucoup plus proche de la rupture que l'éprouvette témoin séchée qui exhibe une déformation à rupture supérieure à 300% en traction uniaxiale. Ces essais mériteraient d'être reconduits sur des temps plus longs afin de conforter ou pas cette analyse.

Enfin, pendant ces essais, on peut noter que la déformation volumique du PA11 vieilli 60 jours est plus faible que la déformation volumique du PA11 témoin (**Figure 3-39**). Cela est en cohérence avec le comportement ductile du PA11 témoin par rapport au comportement de nature fragile du matériau vieilli 60 jours.

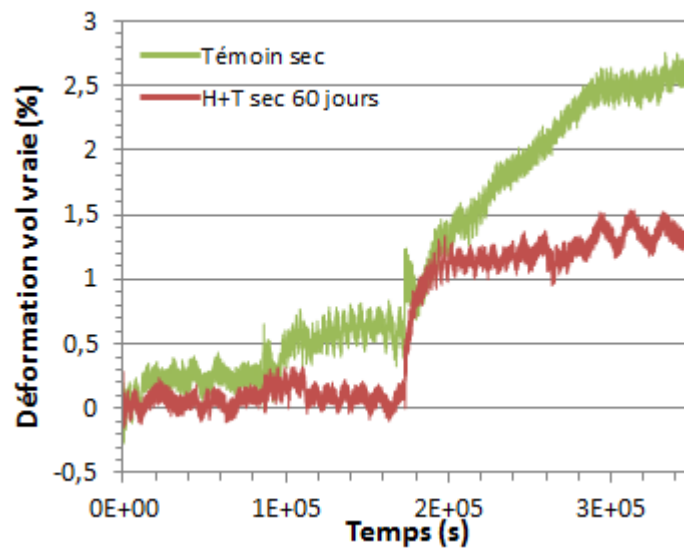


Figure 3-39 Evolution des déformations volumiques vraies pour l'éprouvette témoin séchée et l'éprouvette H+T séchée 60 jours

3.3 Conclusion

3.3.1 Apport des résultats obtenus par rapport à l'existant

Cette campagne d'essais expérimentaux a été mise en place afin de compléter la base de données étudiée dans la bibliographie. Tout l'enjeu est de pouvoir quantifier et découpler le rôle de l'eau, de la température ainsi que de l'hydrolyse sur le comportement mécanique et la résistance du matériau.

Après vieillissement thermique et thermohydrique, nous avons effectué une campagne de caractérisation physico-chimique. Les principaux points à retenir sont les suivants :

- Prise en eau

Le PA11 absorbe de l'eau à hauteur de 1.8% environ, confirmant que le PA11 est plutôt hydrophile. Dans ce travail, la reprise en eau après le plateau fickien n'est pas présente. Le modèle diffusio-réactif sans piégeage d'eau nous fournit la teneur à l'équilibre (~1.8 %), mais reproduit mal la perte d'eau après 10 jours de vieillissement. La reprise en eau dépend du protocole du vieillissement qui peut influencer les résultats.

- Augmentation de la cristallinité

Le suivi du taux de cristallinité a montré une recristallisation du matériau dans le cas d'un vieillissement thermohydrique ainsi que dans le cas d'un vieillissement purement thermique. La recristallisation est observée dès 10 jours puis se stabilise jusqu'à 60 jours de vieillissement. Un second pic au pied du pic de fusion principal a été observé sur les thermogrammes de DSC. Ce pic plutôt ordonné dans le cas d'un vieillissement purement thermique correspond à la phase cristalline δ qui se forme lors d'un recuit thermique. Dans le cas d'un vieillissement thermohydrique, ce second pic est moins bien organisé, les coupures de chaînes liées à l'hydrolyse perturbant sans doute cette seconde phase cristalline. La FTIR a montré également des résultats partiels sur la recristallisation car nous n'avons pas accès aux pics d'absorption pour de faibles nombres d'ondes (en dessous de 650 cm^{-1}). Malgré tout, le seul pic d'absorption correspondant à la phase cristalline a permis de mettre en évidence une recristallisation plus importante dans le cas d'un vieillissement H+T que dans le cas d'un vieillissement T.

- Diminution de la masse moléculaire

Conformément à des précédents travaux de la littérature [11], [12], [53], [54], [61], [67], la masse moléculaire diminue de manière importante au cours du vieillissement. Cette chute est la signature d'une dégradation chimique attribuée dans un cas à de l'oxydation (T) et dans l'autre à une superposition de l'oxydation et de l'hydrolyse (H+T). Cette grandeur permet ainsi de déterminer le nombre de coupures de chaînes au sein du matériau. La FTIR a permis de confirmer que les coupures de chaînes au sein du matériau ayant subi le vieillissement thermique sont dues à la présence d'oxydation.

- Evolution de la température de transition vitreuse (T_g)

La T_g diminue de manière importante au cours du vieillissement thermohydrique avec présence d'eau. En effet, le rôle plastifiant de l'eau fait diminuer les interactions entre les chaînes moléculaires [105]. Lorsque l'influence de l'eau est supprimée (séchage), la T_g augmente pour les 2 types de vieillissement, mais davantage pour le vieillissement H+T. Dans ce dernier cas, cela est dû à la recristallisation importante et notamment à l'apparition et au développement de la famille secondaire de cristaux observée par DSC.

Une campagne d'essais mécaniques a été réalisée dans l'objectif de déterminer l'impact du vieillissement sur le comportement macroscopique viscoplastique caractéristique du PA11 dans son état vierge et vieilli, en tentant de dissocier les effets du vieillissement physique de ceux des effets purement liés à l'hydrolyse. On retiendra les points suivants :

- L'évolution du comportement mécanique au cours du vieillissement T et du vieillissement H+T se traduit par une baisse importante de la déformation à rupture ainsi qu'une augmentation du module d'Young ainsi que par l'augmentation de la contrainte au 2nd seuil. Le second seuil est marqué de manière importante et il est attribué à la recristallisation [95]. Le premier seuil en contrainte n'est affecté que pour des temps longs dans les deux configurations de vieillissement. Ces résultats sont conformes à la littérature [12]. Le blanchiment de la zone utile des éprouvettes de tractions montre l'amorçage d'un endommagement par cavitation au sein du matériau entre le 1^{er} et le 2nd seuil, pour le matériau sain et le matériau vieilli.
- La diminution de la déformation à la rupture est bien plus marquée dans le cas d'un vieillissement thermohydrique que dans le cas d'un vieillissement thermique. De plus la diminution de la déformation à la rupture dans le cas d'un vieillissement thermique est bien due à la présence d'oxydation..
- L'eau au sein du matériau joue son rôle de plastifiant et fait baisser de manière importante le module d'Young apparent. La contrainte au 1^{er} et au 2nd seuil diminue de manière importante, la déformation à rupture quant à elle augmente de manière importante. L'eau masque donc en partie la fragilisation mécanique du matériau.
- En fluage, les effets visqueux sont impactés par le vieillissement avec une perte de ductilité et une augmentation de la viscosité générée par le vieillissement.
- Les observations MEB montrent deux modes différents de rupture. La rupture fragile est caractérisée par un faciès de rupture présentant plusieurs plans de clivage. Dans le cas contraire, le faciès de rupture ductile montre une surface fibrillaire et très orientée. Ces observations n'ont pas décelées d'endommagement particulier, il est raisonnable de penser que l'endommagement responsable de la transition ductile-fragile se situe à une échelle plus petite (nanocavités).
- Conformément à la littérature, la signature du vieillissement hydrolytique est franche sur le comportement mécanique, tout au moins en traction uniaxiale. En effet, le comportement ductile du PA11 sain avec endommagement par cavitation fait place à un comportement fragile suite aux mécanismes de coupure de chaîne par hydrolyse et ou par oxydation. La

littérature décrit l'endommagement par cavitation du PA11 sain [30]. A l'état vieilli, la caractérisation de l'endommagement est plus difficile. En effet, il est probable que des mécanismes d'endommagement se déroulent à une échelle difficilement accessible par les techniques de caractérisation usuelles [42]. Il serait intéressant de tenter de caractériser ces mécanismes d'endommagement par des mesures in situ (SAXS, microtomographie, etc...). A ce titre, une étude SAXS réalisée à l'IFPEN sur du PA11 vieilli en milieu acide ont confirmé un endommagement à très petite échelle.

3.3.2 Relations propriétés mécaniques /descripteurs physico-chimique

On propose dans cette dernière partie de ce chapitre expérimental une autre lecture des résultats expérimentaux en tentant d'établir des liens entre les évolutions de la microstructure et les évolutions des propriétés mécaniques macroscopiques, telles qu'elles ont pu être caractérisées jusqu'à présent.

Deux relations « micro/macro » sont proposées en particulier : la première relie l'évolution de la masse moléculaire et la déformation à la rupture ; la seconde relie l'évolution de la cristallinité avec le 2nd seuil de plasticité en traction uniaxiale.

a) Relation déformation à la rupture – Masse moléculaire

Au cours du vieillissement, la déformation à la rupture décroît. C'est un des marqueurs de la fragilisation du matériau. La chute de la masse molaire étant le résultat de coupures de chaînes, elle est souvent reliée à la déformation à la rupture. Comme on l'a vu dans le chapitre bibliographique, c'est une approche très utilisée pour des polymères amorphes mais qui peut être une première approche pour relier la physico-chimie à l'évolution des propriétés mécaniques dans le cas des polymères semi-cristallins.

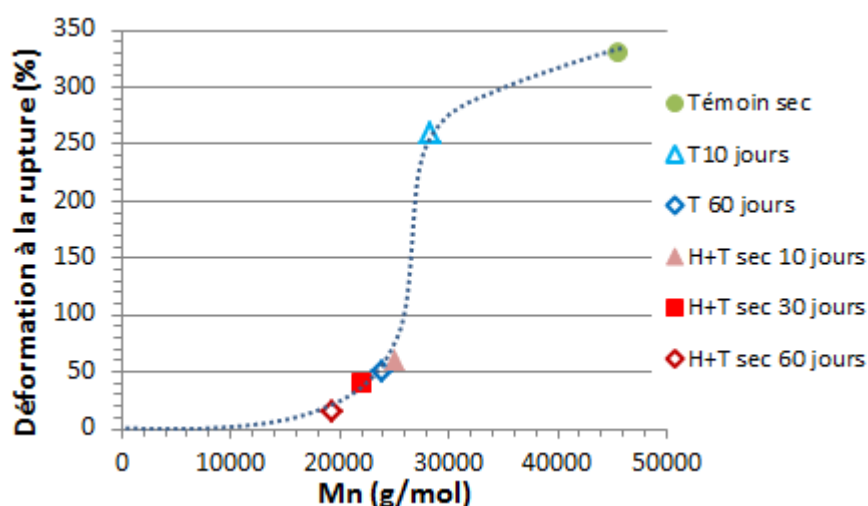


Figure 3-40 Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse moléculaire en nombre au cours des vieillissements T et H+T

La déformation à la rupture diminue fortement avec le vieillissement (**Figure 3-40**). Les coupures de chaînes liées à l'oxydation ou à l'hydrolyse ont la même conséquence c'est à dire une accélération de la ruine du matériau. On remarque que la transition ductile-fragile se fait quand $M_n \sim M_{n0}/2$ comme dans le cas d'un pH neutre [54].

b) Relation contrainte au 2nd seuil – Taux de cristallinité

La recristallisation est attribuée à deux phénomènes pouvant être couplés :

- une élévation de la température entraînant une augmentation de la mobilité des chaînes et une possible recristallisation (recuit thermique).
- Les coupures de chaînes pouvant libérer des segments courts, mobiles, qui peuvent enrichir la phase cristalline déjà présente.

On rappelle sur la **Figure 3-41**, l'évolution du 2nd seuil en contrainte avec les vieillissements T et H+T. Ces résultats sont issus de la campagne d'essais de traction jusqu'à rupture. A noter que la recristallisation n'a pas d'effet important sur le premier seuil. En effet, l'évolution du comportement mécanique jusqu'au premier seuil est relié au glissement des chaînes dans la phase amorphe [28].

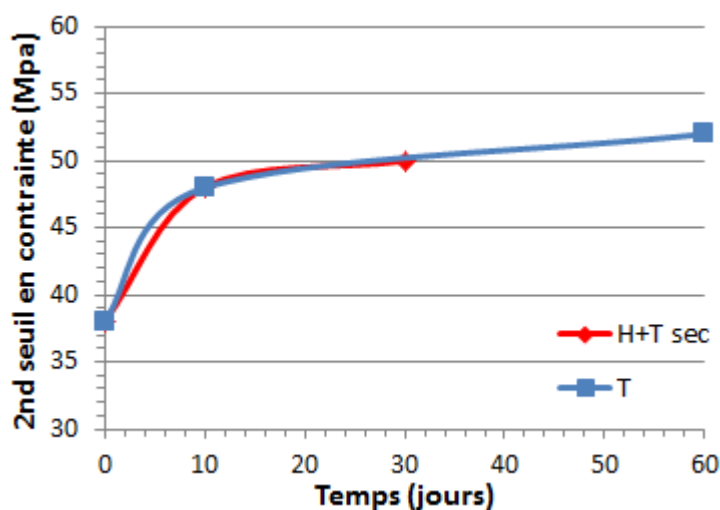


Figure 3-41 Evolution de la contrainte au 2nd seuil en fonction du temps de vieillissement

La contrainte évolue progressivement passant de 36 MPa à 52 MPa. Ici le type de vieillissement importe peu : les deux courbes se superposent. Il est important de rappeler que cette analyse est réalisée en contrainte nominale. Cependant les contraintes nominales et les contraintes vraies sont quasi-équivalentes à ce niveau de déformation. En effet, la striction ne s'est pas encore déclenchée et la section est encore très proche de la section initiale. On peut remarquer que l'évolution de la contrainte au 2nd seuil est très proche de celle du taux de cristallinité (cf. **Figure 3-4**).

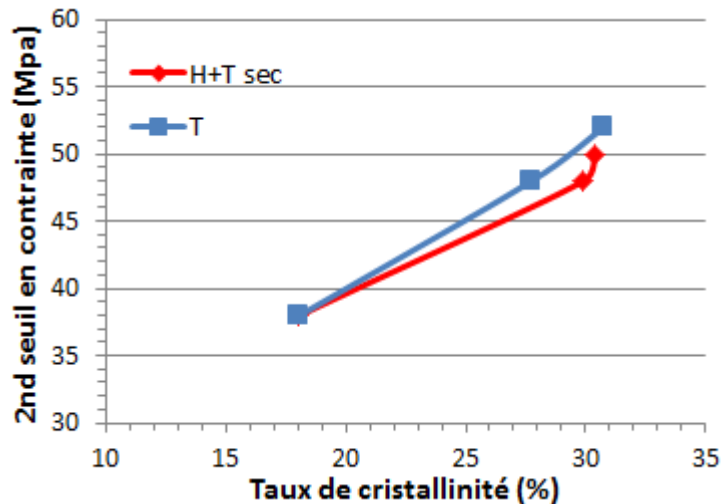


Figure 3-42 Relation entre le 2nd seuil en contrainte et le taux de cristallinité

Une relation proche de la linéarité apparaît lorsqu'on met en relation le taux de cristallinité et l'évolution de la contrainte au 2nd seuil de plasticité (**Figure 3-42**). Le recuit dû à la température va épaissir les cristallites. Comme le 2nd seuil disparaît au-dessus de la T_g [28], cela nous incite à penser que ce comportement est essentiellement lié à la déformation de la phase amorphe. Ces déformations dans la phase amorphe se traduisent par des micro bandes de cisaillements qui seront bloquées par les cristaux, ce qui entraîne le stade de consolidation en traction et l'augmentation de contrainte entre le 1^{er} et le 2nd seuil [28]. Il est donc cohérent de penser que plus la cristallinité est importante, plus les micro bandes de cisaillement dans la phase amorphe seront bloqués ; ce qui se traduit par l'augmentation importante du 2nd seuil. Les deux évolutions sont donc liées.

Pour conclure, nous avons relié des descripteurs physico-chimiques à des grandeurs mécaniques afin d'établir un lien entre microstructure et propriétés macroscopiques. Les déformations à la rupture sont intimement liées à la diminution de masses moléculaires. L'hydrolyse et l'oxydation entraînent des coupures de chaînes dans la phase amorphe qui vont fragiliser le matériau. La recristallisation par recuit ou par migration des bouts de chaînes (chimicristallisation) est responsable de la consolidation entre les seuils plastiques en contraintes et à l'augmentation du 2nd seuil. En effet, les cristaux vont empêcher la déformation de la phase amorphe ce qui va avoir pour conséquence l'augmentation du 2nd seuil en contrainte.

La dernière étape est d'intégrer ces relations dans le formalisme du modèle mécanique des polymères semi-cristallins disponible à IFPEN. La variabilité du comportement mécanique est captée par les paramètres du modèle. Ceux-ci sont en lien plus ou moins explicites avec l'état microstructural du matériau. Dans le contexte du vieillissement humide, il s'agira de faire évoluer ces paramètres mécaniques avec le degré de vieillissement du matériau au travers des descripteurs identifiés précédemment.

4 MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA11 AVEC LE VIEILLISSEMENT

Le chapitre précédent a montré qu'il y avait un lien de causalité entre l'évolution des grandeurs physicochimiques à l'échelle micro/mésoscopique et l'échelle macroscopique caractérisée par le comportement mécanique au cours du vieillissement thermique et thermohydrique. Même si les mécanismes d'endommagement n'ont pas pu être mis en évidence de manière explicite, l'étude expérimentale qui a été menée a mis en évidence deux principales corrélations entre la microstructure et les propriétés macroscopiques ; à savoir, une évolution de la masse moléculaire avec la déformation à la rupture et une évolution de la cristallinité avec le second seuil de plasticité.

Ce chapitre est consacré à la mise en place d'un modèle de comportement mécanique dans le but d'une part de décrire l'évolution du comportement ductile initialement élasto-viscoplastique du PA11 avec le vieillissement, et d'autre part de proposer une modélisation de la rupture par fragilisation.

La modélisation du comportement mécanique du PA11 repose sur le modèle VIScoPOL[®] développé initialement à IFPEN pour rendre compte du comportement biphasique des polymères semi-cristallins [101], [106]. Une modélisation de la transition ductile-fragile du PA11 au cours du vieillissement a été mise en place à partir de ce modèle.

4.1 Choix du modèle de comportement

La description de la microstructure du polymère semi-cristallin dans une modélisation dépend de l'échelle utilisée (**Figure 4-1**).

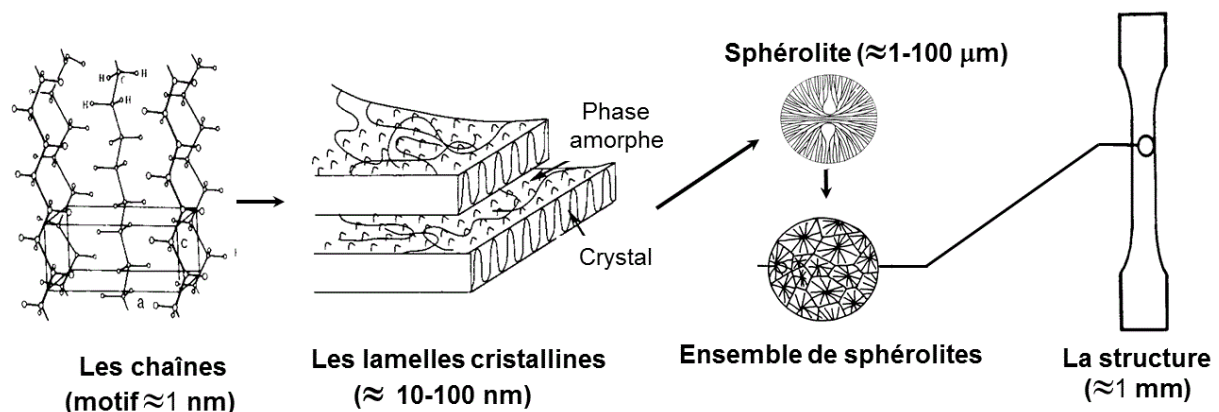


Figure 4-1 Représentation multi-échelle de la microstructure d'un polymère semi-cristallin

Peu de modèles mécaniques macroscopiques intègrent des informations relatives à la microstructure du matériau. Récemment Mazan a proposé des approches micromécaniques afin de décrire le comportement macroscopique à partir de certains descripteurs physico-chimiques [72], [74]. Bien que ces approches fournissent de manière rapides l'évolution de certaines propriétés mécaniques (Module d'Young relié au coefficient de poisson et au module de compressibilité, coefficient de Poisson relié à

la T_g et le module de compressibilité relié à des propriétés topologiques du monomère) avec le vieillissement, elles ne permettent pas de décrire l'évolution du comportement mécanique du polymère semi-cristallins. Afin de trouver un compromis entre une représentation fine de la microstructure aux différentes échelles (qui n'est pas évidente à déployer) et une modélisation macroscopique totalement décorrélée de la microstructure, le choix a été fait de se placer à une échelle mésoscopique 'représentative' intermédiaire. C'est ainsi que le choix s'est porté sur le modèle biphasique VIScoPOL[®].

4.1.1 Présentation du modèle biphasique VIScoPOL[®]

Ce modèle s'appuie sur une représentation biphasique particulière de la microstructure des polymères semi-cristallins. Cette représentation permet d'effectuer une transition continue entre l'échelle mésoscopique de l'agencement sphérolitique et l'échelle macroscopique en prenant en compte l'interaction entre un réseau cristallin et la phase amorphe libre grâce à l'amorphe lié ; cela sans connaître précisément leurs répartitions spatiales respectives au sein du matériau.

Cette notion de partition de l'amorphe en amorphe lié et amorphe libre introduite initialement par Struik [4], mentionné dans le Chapitre 1, a été confortée par des analyses récentes sur du Polyéthylène grâce aux techniques couplées SAXS et RMN [63]. Un modèle mathématique de reconstruction 3D a permis notamment de reconstruire la configuration spatiale de sphérolites sur la base des données SAXS dur du Polyéthylène (**Figure 4-2**).

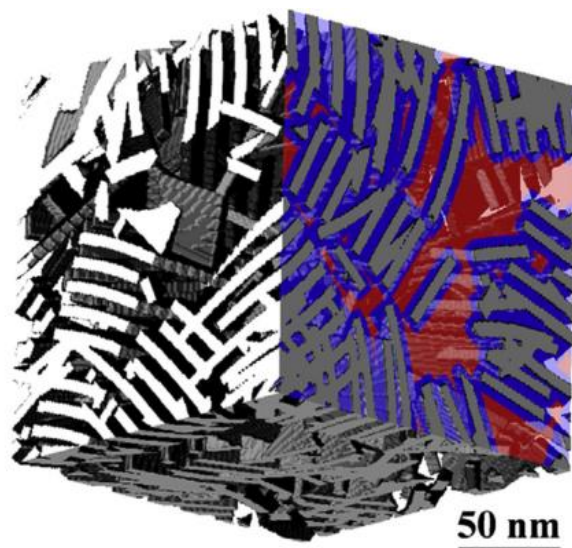


Figure 4-2 Coupe cubique de la morphologie lamellaire d'un sphérolite reconstituée numériquement. La distribution de la phase amorphe libre (rouge) et de la phase amorphe liée (bleue) est représentée sur une section transversale [63]

La présente représentation de la microstructure a conduit [101] à considérer qu'un polymère semi-cristallin immergé dans un environnement naturel est assimilable à un milieu poreux ouvert [107].

Par analogie aux milieux poreux, le réseau solide rigide est ici composé du réseau de lamelles cristallines circonscrites dans une phase amorphe « liée ». Dans cette représentation, l'amorphe libre est assimilée à une phase « fluide » de plus faible rigidité et de plus grande mobilité, saturant le réseau solide **Figure 4-3**. C'est au niveau de cette phase amorphe libre, qu'il est raisonnable de penser que

des espèces telles que les plastifiants, antioxydant, eau, gaz... sont susceptibles de diffuser de manière préférentielle en suivant leur propre cinétique de diffusion [108], [109]. Ainsi la phase amorphe et les espèces éventuellement diffusantes constituent un mélange au sens thermodynamique du terme.

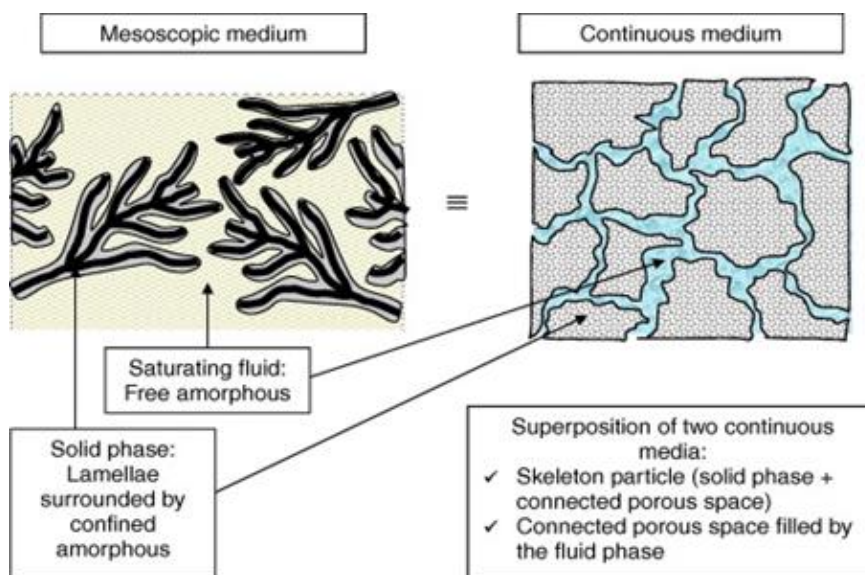


Figure 4-3 Représentation biphasique des polymères semi-cristallins à l'échelle mésoscopique [101]

Le modèle VIScoPOL[®] a permis jusqu'à présent de rendre compte fidèlement du comportement mécanique élastoviscoplastique et dépendant de la contrainte moyenne de plusieurs polymères semi-cristallins [101], [106], [110], [111].

Dans le paragraphe suivant, sont rappelées les équations constitutives du modèle VIScoPOL[®]. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer à [106], [112].

4.1.2 Equations constitutives du modèle mécanique VIScoPOL[®]

Les polymères semi-cristallins peuvent être soumis à des déformations importantes étant donné leur ductilité, notamment à l'état non vieilli.

En particulier, l'endommagement et le durcissement du matériau générés par de fortes interactions entre la phase solide et l'amorphe libre sont des phénomènes caractéristiques induits par des grandes déformations sur les PSC, qui sont pris en compte dans ce modèle.

Ainsi les équations constitutives du modèle ont été décrites aux grandes déformations à partir de l'approche thermodynamique décrite par *Dormieux et Maghous* [113], qui a permis d'étendre l'écriture des équations de couplage entre le réseau solide et la phase amorphe libre [101] en vitesse en prenant en compte l'effet des grandes transformations [111].

a) Décomposition des déformations

L'expression du tenseur des vitesses de déformation $\mathbf{D} = \left(\dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right)_s$ s'écrit à partir d'une décomposition en une partie élastique et une partie viscoplastique :

$$\mathbf{D} = \left(\dot{\mathbf{F}}^{(e)} \cdot \mathbf{F}^{(e)-1} \right)_s + \left(\mathbf{F}^{(e)} \cdot \dot{\mathbf{F}}^{(vp)} \cdot \mathbf{F}^{(vp)-1} \cdot \mathbf{F}^{(e)-1} \right)_s$$

Équation 4-1

Où \mathbf{F} est le tenseur du gradient des déformations, qui se décompose lui-même en une partie élastique (e) et viscoplastique (vp) :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{(e)} \cdot \mathbf{F}^{(vp)}$$

Équation 4-2

b) Equations de couplage entre le réseau solide et la phase amorphe libre

Comme évoqué plus haut, l'utilisation de la thermodynamique des systèmes ouverts a conduit à introduire une équation de couplage mécanique entre le réseau solide et la phase amorphe libre dite « molle ou fluide » (**Figure 4-3**).

Les équations de couplage généralisées du modèle s'écrivent en grandes déformations comme suit :

$$J_p \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s - \mathbf{B} \rho_a^0 G_a$$

Équation 4-3

$$\overset{\nabla}{(\boldsymbol{\sigma}_s)} = \mathbf{C}_s : \left[\mathbf{D} - \frac{1}{\eta} \Phi(f) \Lambda(\boldsymbol{\sigma}_s^{(vp)}) \right]$$

Équation 4-4

$$\dot{G}_a - \frac{\dot{M}_a}{M_a} G_a = - \frac{M_a}{\rho_a^0} [\mathbf{B} : \mathbf{D} + \dot{\mathbf{B}} : \mathbf{E}]$$

Équation 4-5

Où:

- $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur des contraintes de Cauchy,
- $\boldsymbol{\sigma}_s$ le tenseur des contraintes effectives (associées au réseau solide),
- $\rho_a^0 G_a$ l'enthalpie libre de la phase amorphe libre (équivalent à la pression de l'amorphe libre),
- $G_a = J_p g_a$ et $J_p \approx \det \mathbf{F}$
- \mathbf{C}_s représente le tenseur de rigidité de la phase solide
- La dérivée de Jaumann $\overset{\nabla}{(\boldsymbol{\sigma}_s)}$ peut être interprétée comme la dérivée temporelle du tenseur de contraintes de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$ par rapport au référentiel de rotation,
- \mathbf{E} est le tenseur des déformations. $\mathbf{E} = \ln \mathbf{V}$, où \mathbf{V} est le tenseur gauche de déformation pure.

Les interactions entre la phase amorphe libre et le réseau solide, dont \mathbf{B} et M_a sont des paramètres de couplage, sont décrits ci-dessus (Équation 4-3, Équation 4-4 et Équation 4-5). Les composantes du tenseur \mathbf{B} permettent de représenter l'évolution de l'intensité des interactions macromoléculaires entre la phase cristalline et la phase molle à travers la zone d'amorphe lié. Le paramètre M_a est lié à la compressibilité du « fluide » (amorphe libre) au sein du réseau solide.

A noter que les équations de couplage sont écrites ici en considérant que le système est fermé à son environnement, c'est-à-dire en supposant un transfert de masse nul au niveau de la phase amorphe (Équation 4-5).

c) Comportement viscoplastique du réseau solide

Seuil d'écoulement viscoplastique de la phase solide

Dans cette approche biphasique, le comportement de la phase amorphe libre est considéré comme étant purement élastique, alors que les mécanismes visqueux et les déformations plastiques sont supposés n'affecter que la phase cristalline (lamelles cristallines entourées d'amorphe lié). Une fonction de charge est introduite pour traduire à une échelle macroscopique l'activation des mécanismes viscoplastiques à partir d'une notion de seuil plastique.

Cette approche introduit la sensibilité du seuil plastique vis-à-vis de la pression hydrostatique grâce à une analogie avec les milieux poreux classiques. Une surface de charge de type «Cam-Clay» généralisée est proposée pour décrire le comportement viscoplastique du réseau cristallin qui dépend de la contrainte moyenne (p_s) et de la contrainte équivalente de Von Mises (σ_{eq}^s) :

$$f_s = \sigma_{eq}^s - \mu_s g(p_s) \quad \text{Équation 4-6}$$

avec
$$g = (p_s - c_s) \left(1 - b_s \ln \left[\frac{p_s - c_s}{p_c} \right] \right) r$$

où μ_s est un paramètre de friction qui gouverne la sensibilité à la pression, b_s contrôle la fermeture de la surface de charge dans le plan (σ_{eq}^s, p_s). La **Figure 4-4** montre l'effet du paramètre b_s sur l'ouverture de la surface de charge ou limite élastique du matériau, et donc sur la dépendance à la contrainte moyenne de la surface de charge.

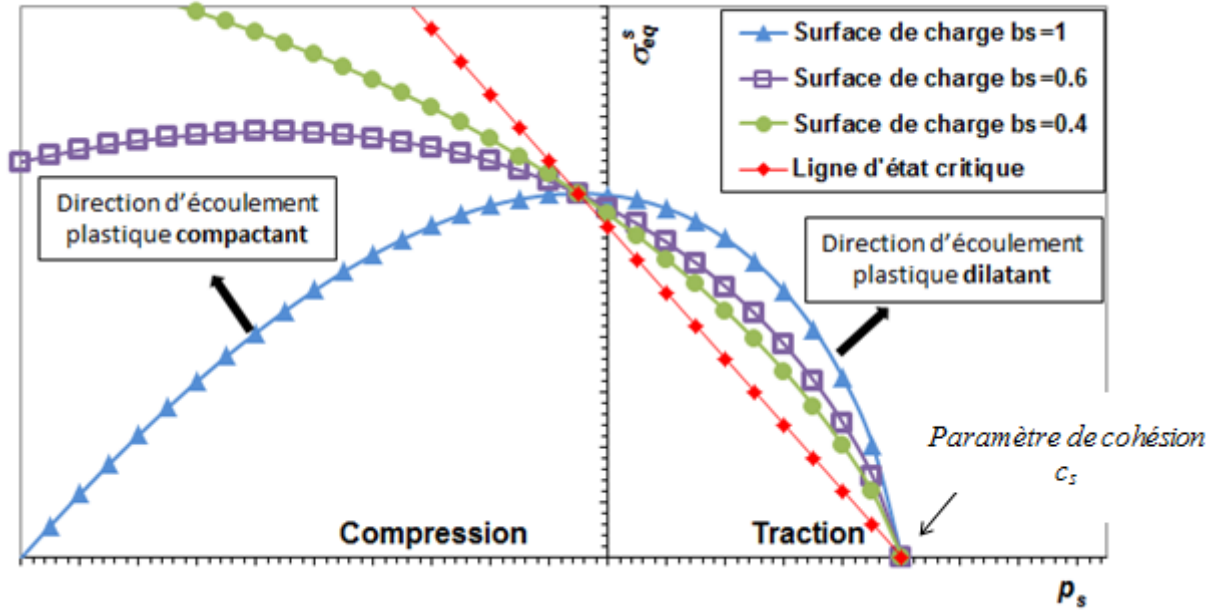


Figure 4-4 Surface de charge de VIScoPOL® pour différentes valeurs du paramètre b_s : surface de charge associée à la contrainte effective i.e. associée au réseau solide du matériau, elle est représentée pour un état de déformation plastique donné ($r \rightarrow 1$ (écrouissage isotrope) et déformation volumique viscoplastique nulle)

La fonction de charge f_s contient la majorité des paramètres permettant de moduler plus ou moins l'ouverture de la surface de la charge en fonction de la dépendance du matériau étudié vis à vis de la contrainte moyenne. L'évolution de f_s est également gouvernée par les deux variables suivantes :

L'écrouissage isotrope r : variable duale de la déformation viscoplastique déviatorique $\chi_d^{(vp)} = I_2(\chi^{(vp)})^1$:

$$r = \frac{\chi_d^{(vp)} + \varepsilon_d^0}{a + \chi_d^{(vp)} + \varepsilon_d^0}$$

Équation 4-7

et p_c : variable duale de la déformation viscoplastique volumique $\chi_{vol}^{(vp)} = I_1(\chi^{(vp)})$.

$$p_c = p_c^0 \exp(-\beta_s \chi_{vol}^{(vp)})$$

Équation 4-8

La taille initiale de la surface de charge est fixée par ε_d^0 , dont la valeur est souvent proche de zéro pour les polymères semi-cristallins. Le paramètre a contrôle la vitesse d'écrouissage isotrope.

¹ Tenseur des déformations viscoplastiques $\chi^{(vp)} = \int_0^t (\dot{\mathbf{F}}^{(vp)} \cdot \mathbf{F}^{(vp)-1})_s dt$

L'écriture de p_c résulte en fait d'études sur les sols (matériaux poreux), toutefois il peut être associé à l'espace occupé par l'amorphe libre dans les semi-cristallins : une compaction du matériau qui tend à réduire l'espace poreux saturé d'amorphe et la pression interne p_c augmente. Au contraire, une expansion du matériau permet de diminuer p_c produisant ainsi un effet adoucissant. Dans p_c , intervient p_c^0 , qui se réfère à une pression de confinement résiduelle résultant par exemple de contraintes de mise en forme : p_c^0 est liée à la morphologie de la microstructure et peut évoluer selon l'évolution des textures cristallines.

Loi d'écoulement viscoplastique

La loi d'écoulement est introduite à partir du formalisme viscoplastique de Perzyna [114].

$$(\dot{\mathbf{F}}^{(vp)} \cdot \mathbf{F}^{(vp)-1})_z = \frac{1}{\eta} \Phi(f) \Lambda(\sigma_s^{(vp)})$$

Équation 4-9

où $\Lambda(\sigma_s^{(vp)}) = \frac{3 \text{dev}(\sigma_s^{(vp)})}{2 \sigma_{eq}^s} + \frac{\alpha_s}{3} \left(\mu_s - \frac{\sigma_{eq}^s}{p_s - c_s} \right) \mathbf{1}$ donne la direction de l'écoulement,

avec $p_s = J_1(\sigma_s^{(vp)})$ et $\sigma_{eq}^s = J_2(\sigma_s^{(vp)})$.

Où $\sigma_s^{(vp)}$ désigne la contrainte effective viscoplastique (ici $\sigma_s^{(vp)} = \sigma_s$).

L'intensité de l'écoulement viscoplastique est déterminée par une fonction de surcharge définie comme suit :

$$\Phi(f) = \sinh\left(\frac{f_s}{k_s}\right)$$

Équation 4-10

La fonction sinus hyperbolique se réfère à l'approche moléculaire d'Eyring des phénomènes visqueux. Ce choix est en accord avec la description à l'échelle mésoscopique de la physique du polymère, où les effets visqueux sont attribués ici à l'amorphe lié et non à la plasticité du cristal. k_s et η sont des paramètres associés à un temps de relaxation respectivement aux temps court et aux temps longs.

La déformation volumique inhérente au matériau (hors cavitation) peut ainsi se déduire du taux de déformation volumique plastique, noté $\dot{\chi}_{vol}^{(vp)}$, obtenu à partir de la trace de (Équation 4-9) :

$$\dot{\chi}_{vol}^{(vp)} = \frac{\alpha_z}{\eta} \left(\mu_z - \frac{\sigma_{eq}^z}{p_z - c_z} \right) \sinh\left(\frac{\sigma_{eq}^z - \mu_z g(p_z)}{k_z}\right)$$

Équation 4-11

d) Durcissement aux grandes déformations

Interactions entre les composantes cristallines et amorphes

Dans le modèle, une partie de l'effet durcissant susceptible de se manifester aux grandes déformations résulte de la contribution de la phase molle qui interagit avec la phase solide par le biais des molécules liens contenues dans la phase solide : l'intensité des interactions entre les deux phases est traduite par le tenseur \mathbf{B} dans l'Équation 4-5

Tant que le matériau subit des déformations modérées, il peut être considéré isotrope à une échelle mésoscopique : l'intensité des interactions entre les deux phases est ainsi supposée égale à la constante b_0 . Notons qu'en cisaillement simple, les mécanismes de glissement cristallins sont facilement activés (mis en évidence dans le HDPE notamment), suggérant ainsi que les composantes en cisaillement du tenseur \mathbf{B} soient nulles : $b_{ij} = 0$ pour $i \neq j$. A l'exception du chargement en cisaillement, il est possible que l'intensité des interactions b_{ii} entre les deux phases évolue pour des déformations suffisamment importantes, et *a priori* de manière spécifique selon le trajet de chargement imposé.

Dans le modèle VIScoPOL[®], une évolution de l'intensité des interactions entre les deux phases a été proposée selon l'Équation 4-12. Celle-ci est décrite à partir d'une fonction de type Langevin dépendant de la déformation viscoplastique du réseau solide du semi-cristallin.

$$\mathbf{B} = \sum_{i,j=1,3} b_{ij} (e_i \otimes e_j) \quad \text{où} \quad \begin{cases} b_{ij} = b_0 + \left(L^{-1} \left(\frac{\tanh \langle \chi_{ij}^{(vp)} \rangle_+}{k} \right) \right)^n & \text{pour } i = j \\ b_{ij} = 0 & \text{pour } i \neq j \end{cases}$$

Équation 4-12

La fonction Langevin inverse L^{-1} , qui est habituellement employée pour décrire le comportement hyperélastique des élastomères, permet ici de traduire la diminution d'entropie résultant de l'orientation progressive des composantes amorphes et cristallines par les molécules liens. Celle-ci implique inévitablement une augmentation des interactions entre les deux phases, et par conséquent un durcissement de la contrainte selon l'équation de couplage (Équation 4-3). A titre d'illustration, la **Figure** 4-5 présente l'évolution des composantes dans le cas de chargements simples d'après la prédiction du modèle pour un grade de HDPE.

Contraintes de confinement résiduelles

Quel que soit le chargement externe, l'orientation progressive des composantes amorphe et cristalline aux grandes déformations s'accompagne d'une transformation de la microstructure sphérolitique initiale en une structure cristalline orientée, impliquant ainsi une évolution de la texture cristalline. L'évolution de la texture microstructurale est dans ce modèle grossièrement et globalement traduite par selon l'Équation 4-13.

$$p_c^0 = p_c^{00} \left[\exp(\mathbf{B} : \text{dev}(\chi^{(vp)})) \right]^{p_c^1}$$

Équation 4-13

L'évolution de p_c^0 est décrite phénoménologiquement par la prise en compte à la fois de l'évolution de l'intensité des interactions entre les deux phases, et du déviateur des déformations viscoplastiques.

Tant que le matériau subit des déformations modérées, p_c^0 peut être assimilé à des contraintes de mise en forme : $p_c^0 = p_c^{00}$.

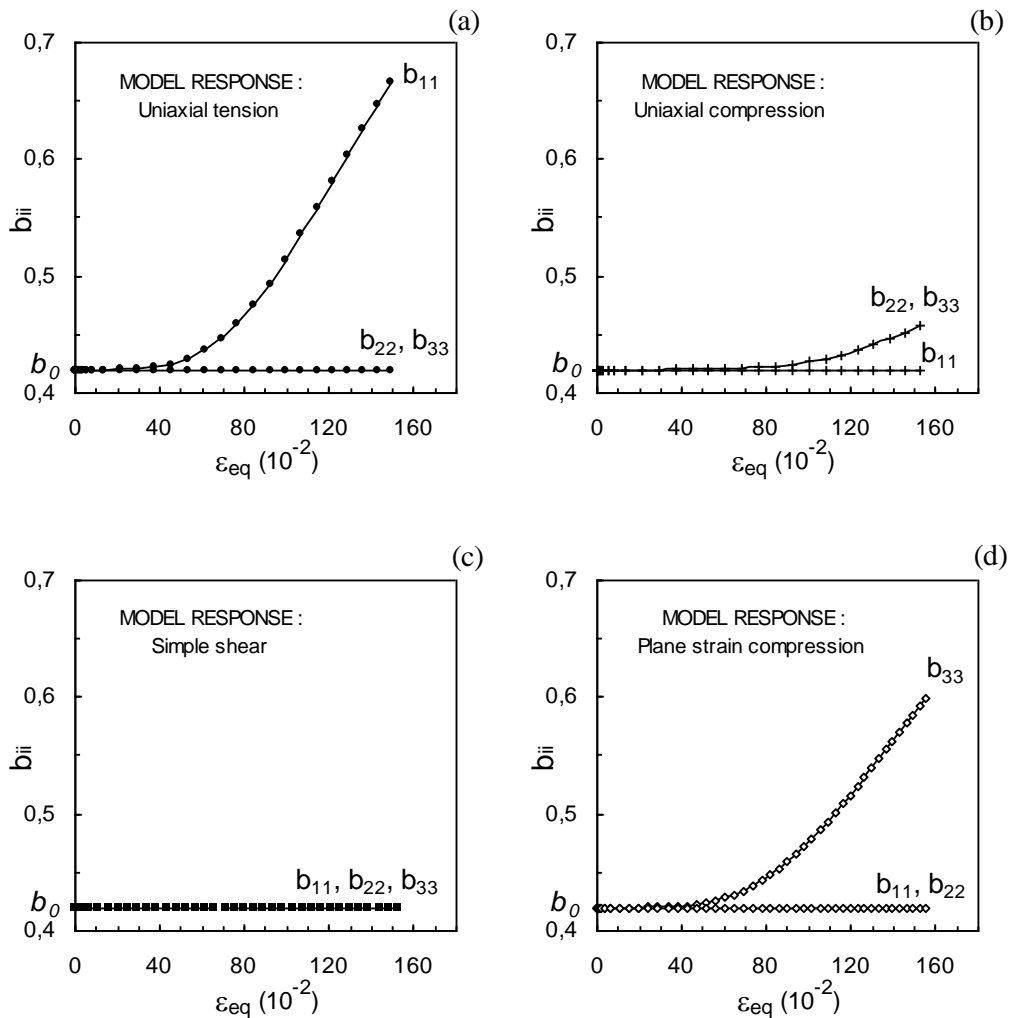


Figure 4-5 Évolution d'après le modèle biphasique de l'intensité des interactions entre la phase solide et la phase amorphe libre, b_{ii} , en traction uniaxiale (a), en compression uniaxiale (b), en cisaillement simple (c), en compression plane (d). L'indice i correspond à la direction de l'axe de chargement pour (a), (b) et (d). D'après [112]

e) Critère d'endommagement

Les polymères semi-cristallins s'endommagent en général à température ambiante et à pression atmosphérique par un mécanisme d'endommagement par cavitation. Comme illustré dans le Chapitre 1, ce phénomène a été mis en évidence notamment depuis l'essor des analyses tomographie in situ [30].

Localement, l'orientation du réseau solide impose au matériau des niveaux de contraintes importants. Afin d'accommoder ces niveaux de contraintes, le matériau dissipe de l'énergie par croissance de cavités. La séparation interlamellaire apparaît comme le mécanisme permettant au matériau de générer des cavités, la phase amorphe étant naturellement l'endroit privilégié pour générer de la porosité. Le mécanisme d'endommagement par cavitation a été mis en évidence sur plusieurs polymères semi-cristallins structuraux, dont le PA11 non vieilli [30]. Hussein a également mis en évidence sur du PA66 des mécanismes de cavitation et de microcraquelures dans la phase amorphe [115]. La

cavitation du matériau se traduit macroscopiquement par une augmentation de la déformation volumique totale, qui peut être effectivement captée lors d'essais de traction avec une extensométrie adaptée [116], [117], comme présenté sur la **Figure 4-6**.

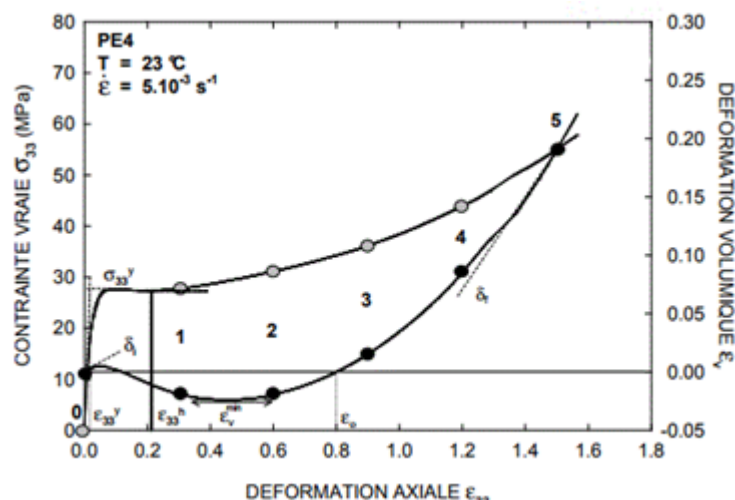


Figure 4-6 Essai de traction uniaxiale réalisé sur un grade de PE avec évolution de la déformation volumique mesurée par extensométrie sans contact (système Videotraction) [116]

D'après la littérature, des mécanismes d'endommagement peuvent se manifester à d'autres échelles du matériau mais sont difficilement perceptibles par les moyens d'analyse actuels. On rappelle à titre d'exemple les processus submicrocracks mis en évidence par analyse SAXS dans des polymères très orientés [44]. Très récemment *Laiarinandrasana et al.* [45] semblent également avoir détecté des nanocavités de dimension nanométrique dans du PA66 sollicité en traction sur éprouvettes lisses (§ 1.1.5.b). Ces observations tendent donc à montrer qu'un mécanisme de germination de cavités à une échelle nanométrique peut coexister avec un mécanisme de croissance de cavités à une échelle supérieure, même sur un matériau non vieilli.

Dans ce travail, les observations MEB (§3.2.2.a) ont montré des cavités à l'échelle plutôt micrométrique dans le cas du PA11 sain et le PA11 vieilli. Cependant les cavités nanométriques n'ont pu être observées directement à la résolution du MEB, ce qui n'exclut pas pour autant leur existence

Dans le modèle, il est proposé qu'un processus de germination spontanée au sein de la phase amorphe, pré-existe à la phase de croissance viscoplastique des cavités. Ce phénomène serait provoqué par le mouvement relatif des lamelles cristallines aux petites déformations associé à un effet de dilatance volumique d'abord élastique puis éventuellement viscoplastique comme cela est avancé dans la théorie sous-tendant la modélisation biphasique de VIScoPOL[®].

Ce phénomène de cavitation spontanée est généralement décrit par un critère en pression critique associé à une taille de défaut initial à une échelle locale. Dans VIScoPOL[®], c'est un critère plus global, basé à une échelle mésoscopique, qui a été proposé. Le critère proposé repose sur le calcul de la densité d'énergie totale, selon l'Équation 4-14, et est comparée à une valeur d'énergie d'endommagement (notée W_m). W_m fait référence, au niveau moléculaire, à une énergie de cohésion associée à la quantité d'énergie nécessaire pour séparer les macromolécules.

Celle-ci est effectivement associée au confinement du réseau solide qui peut conduire à une pression hydrostatique dilatante, et par conséquent à une déformation volumique dilatante.

$$\frac{1}{\rho} J_1(J_p \boldsymbol{\sigma}) \varepsilon_{vol}^{(e)} \geq W_m$$

Équation 4-14

où ρ est la masse volumique du polymère semi-cristallin

Dans VIScoPOL[®], la pression hydrostatique devient dilatante lorsque la surface de charge traverse la ligne d'état critique grâce à l'évolution de la pression de confinement p_c^0 .

A partir de l'Équation 4-14, le critère énergétique proposé peut être écrite sous la forme d'un critère de pression critique dans la phase amorphe P_a :

$$-P_a \geq \frac{\rho W_m}{\varepsilon_{vol}^{(e)} \text{tr}(\mathbf{B})/3} - \frac{J_1(\boldsymbol{\sigma}_s)}{\text{tr}(\mathbf{B})/3}$$

Équation 4-15

Lorsque le critère (Équation 4-14) est atteint, le processus de germination de cavités est alors traduit simplement dans le modèle par la chute de l'incompressibilité de la phase amorphe libre, associée au module de Biot M_a dans l'Équation 4-5. Ceci permet de traduire une augmentation de la compressibilité de l'amorphe à l'origine de l'augmentation de la variation de volume enregistrée à l'échelle macroscopique.

L'évolution de la porosité est ensuite décrite de manière semblable à celle du modèle de Gurson. La variation de la porosité f est reliée à la déformation volumique viscoplastique $\chi_{vol}^{(vp)}$ en appliquant la loi de conservation de la masse :

$$f = 1 - (1 - f_0) \exp(-\chi_{vol}^{(vp)})$$

Équation 4-16

f_0 est la porosité initiale du matériau.

4.1.3 Illustration du fonctionnement du modèle VIScoPOL[®]

Le modèle VIScoPOL[®] comporte 15 paramètres, la majorité d'entre-eux servant à décrire l'évolution de la surface de charge viscoplastique associée au réseau solide.

Afin d'illustrer le fonctionnement du modèle et l'impact des paramètres sur sa réponse, il a été proposé dans cette partie une analyse de sensibilité de certains paramètres lors d'un chargement de traction uniaxiale, sur un élément cubique élémentaire, à une vitesse de déformation de l'ordre de celle des essais mécaniques reportés dans § 3.2.1 ($2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

L'analyse de sensibilité porte ici sur les paramètres pressentis du modèle pour traduire les corrélations, faites au Chapitre 3, entre le comportement mécanique macroscopique évolutif du PA11 et l'évolution de certaines propriétés physicochimiques (§ 3.3.2).

Ainsi, l'analyse est délibérément focalisée sur :

- le module de compressibilité de la phase amorphe M_a (Équation 4-5),
- le paramètre de cohésion c_s de la surface de charge viscoplastique associé au réseau solide (**Figure 4-4**),
- et le paramètre β_s influant aussi sur le seuil d'écoulement viscoplastique en lien avec la dilatance ou contractance plastique du matériau (Équation 4-8).
- le temps de relaxation η du réseau solide (Équation 4-9)

Le jeu de paramètres considéré comme référence pour cette analyse de sensibilité correspond à celui identifié à partir des essais uniaxiaux sur éprouvette de PA11 sain, sur lequel nous reviendrons plus loin dans le manuscrit dans § 4.2.1. Le **Tableau 4-1** reporte les valeurs initiales des paramètres sur lesquelles l'analyse de sensibilité est effectuée.

M_a (MPa)	β_s (.)	c_s (MPa)	η (s)
1785	120	180	5×10^7

Tableau 4-1 Jeu de paramètres initial du modèle

a) Analyse de sensibilité dans la configuration d'un milieu biphasique poreux non saturé

Selon la représentation biphasique de VIScoPOL[®], le rôle de la phase amorphe libre qui sature le réseau solide est semblable à celui d'un amortisseur. Le but est ici d'illustrer l'impact du module de compressibilité de cette phase amorphe libre, sur la réponse mécanique du modèle.

Dans un premier temps, à la **Figure 4-7** et à la **Figure 4-8** sont comparées la réponse du matériau avec compressibilité nulle de la phase amorphe libre (milieu poreux non saturé : $M_a = 0$) et non nul (milieu poreux saturé).

La déformation volumique est d'abord identique pour les deux cas jusqu'au premier seuil plastique car il s'agit de la contribution élastique. Ensuite, le niveau et l'allure du second seuil plastique sont tributaires de l'évolution compactante de la déformation volumique plastique. La **Figure 4-8** montre les évolutions de la contrainte totale, de la pression dans la phase amorphe et de la contrainte dans le réseau solide. Une phase amorphe très compressible (cas $M_a = 0$) a pour effet d'augmenter le second seuil plastique (**Figure 4-8**). De plus, la contrainte dans la phase amorphe est nulle : la contrainte dans le réseau solide est ainsi égale à la contrainte totale dans le cas $M_a = 0$ (courbes traits pleins et marqueurs confondus).

Les **Figure 4-9** et **Figure 4-10** montrent l'influence de la déformation volumique viscoplastique du réseau solide, par le biais du paramètre β_s , sur le seuil d'écoulement d'un *milieu poreux* (sans amorphe).

Dans ces deux cas, la pression dans la phase amorphe est nulle puisque $M_a = 0$. Une diminution du paramètre β_s atténue la distinction d'un second seuil plastique sur la contrainte totale. L'impact est important sur la déformation volumique plastique et la contrainte dans le réseau solide. La **Figure 4-9**, montre en particulier que la déformation volumique est fortement compactante lorsque $\beta_s = 0$, il en résulte une contrainte plus faible dans le réseau solide avec l'absence d'un second seuil plastique, comme observé à la **Figure 4-10**.

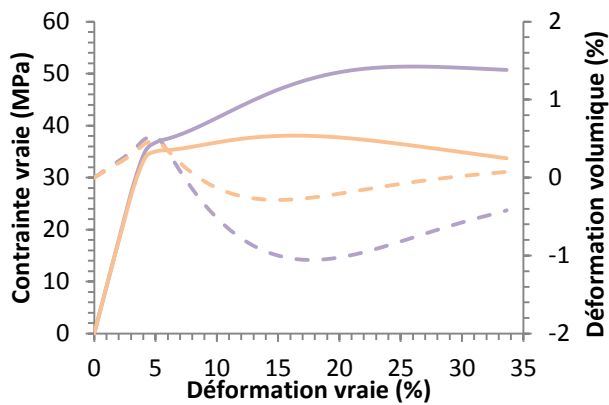


Figure 4-7 Evolution de la contrainte axiale vraie (traits pleins) et de la déformation volumique (tirets) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En violet : $M_a=0$ MPa et $\beta_s=120$
 En orange : Jeu initial

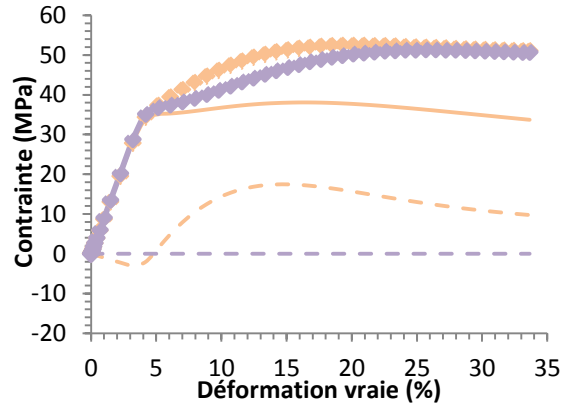


Figure 4-8 Evolution de la contrainte axiale dans le réseau solide (marqueurs), la pression d'amorphe (tirets) et de la contrainte axiale (traits pleins) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En violet : $M_a=0$ MPa et $\beta_s=120$
 En orange : Jeu initial

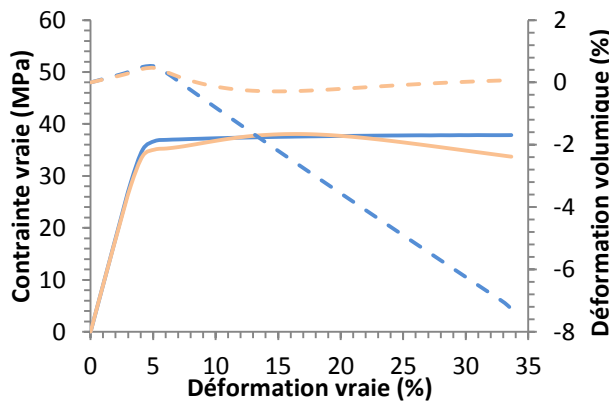


Figure 4-9 Evolution de la contrainte axiale vraie (traits pleins) et de la déformation volumique (tirets) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En bleu : $M=0$ MPa et $\beta_s=0$
 En orange : Jeu initial

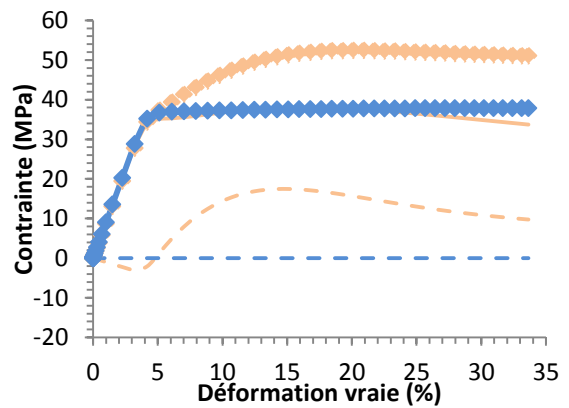


Figure 4-10 Evolution de la contrainte axiale dans le réseau solide (marqueurs), la pression d'amorphe (tirets) et de la contrainte axiale (traits pleins) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En bleu : $M_a=0$ MPa et $\beta_s=0$
 En orange : Jeu initial

b) Analyse de sensibilité dans la configuration d'un milieu biphasique saturé de phase amorphe

Dans cette partie, l'objectif est d'illustrer l'impact de β_s sur les seuils plastiques, lorsque le réseau cristallin est saturé d'amorphe (M_a non nul).

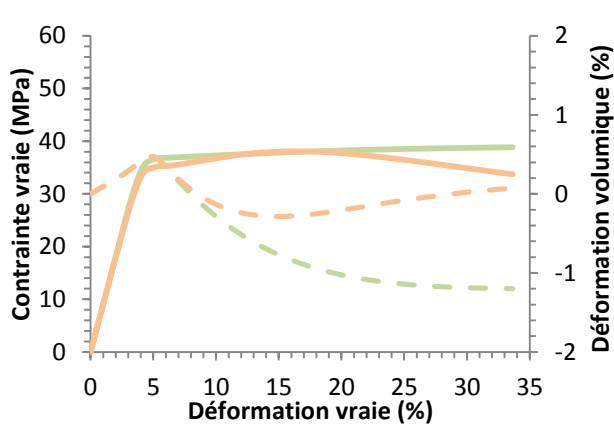


Figure 4-11 Evolution de la contrainte axiale vraie (traits pleins) et de la déformation volumique (tirets) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En vert : $M_a=1785$ MPa et $\beta_s=0$
En orange : Jeu initial

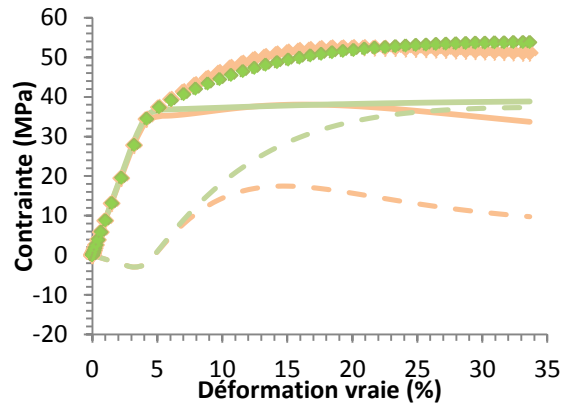


Figure 4-12 Evolution de la contrainte axiale dans le réseau solide (marqueurs), la pression d'amorphe (tirets) et de la contrainte axiale (traits pleins) en fonction de la déformation axiale vraie, en traction uniaxiale.

En vert : $M_a=1785$ MPa et $\beta_s=0$
En orange : Jeu initial

Les **Figure 4-11** et **Figure 4-12** montrent que pour rendre compte du second seuil plastique, il est nécessaire d'avoir β_s assez important, ce qui a pour effet de limiter la compactance plastique. La prise en compte du rôle amortisseur de la phase amorphe, grâce à M_a non nul, contribue aussi à cet effet. De plus, lorsque β_s est nul, le second seuil diminue et n'est plus visible, comme dans le cas $M_a=0$ (**Figure 4-9**).

c) Influence du paramètre de cohésion

La cohésion du matériau (c_s) est la contrainte effective (c'est-à-dire appliquée au réseau solide) critique en traction triaxiale. Ce paramètre intervient directement sur le niveau du seuil de plasticité (**Figure 4-13**). L'augmentation de la cohésion entraîne un gonflement de la surface de charge et, par conséquent, une augmentation de la contrainte au second seuil de plasticité, due notamment à une augmentation de contrainte dans le réseau solide (**Figure 4-14** et **Figure 4-15**).

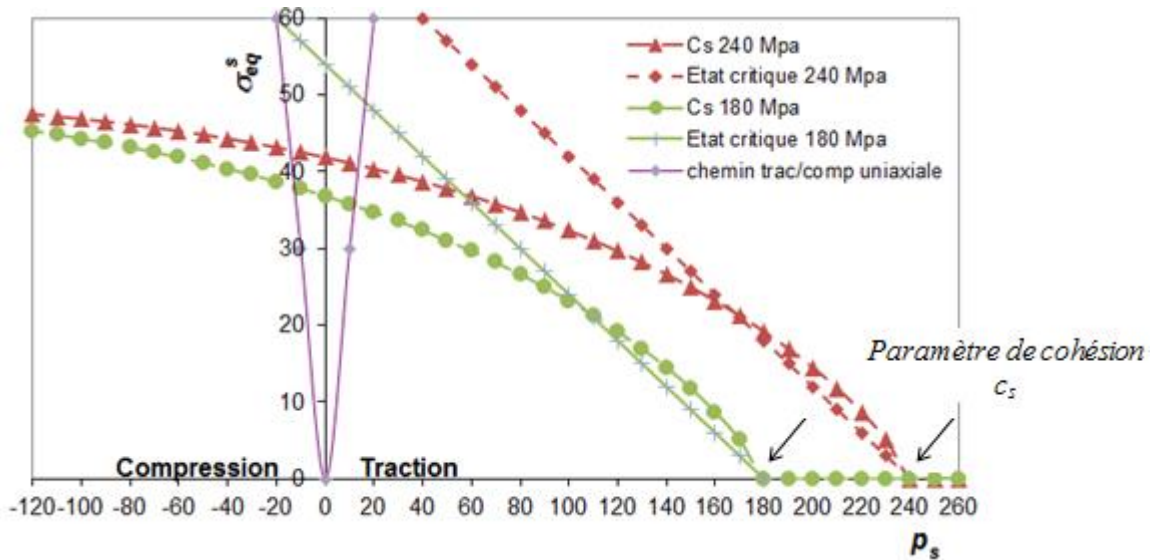


Figure 4-13 Influence de l'augmentation de la cohésion sur la surface de charge de VIScoPOL[®] : surface de charge associée au réseau solide. Représentation pour un état de déformation plastique donné ($r \rightarrow 1$ (écrouissage isotrope) et déformation volumique viscoplastique nulle).

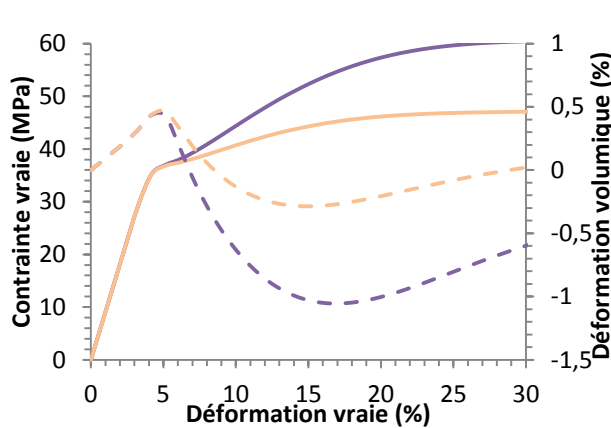


Figure 4-14 Evolution de la contrainte axiale vraie (traits pleins) et de la déformation volumique (tirets) en fonction de la déformation axiale vraie, lors d'un trajet en traction uniaxiale.
En violet : $C_s = 240$ MPa
En orange : Jeu initial

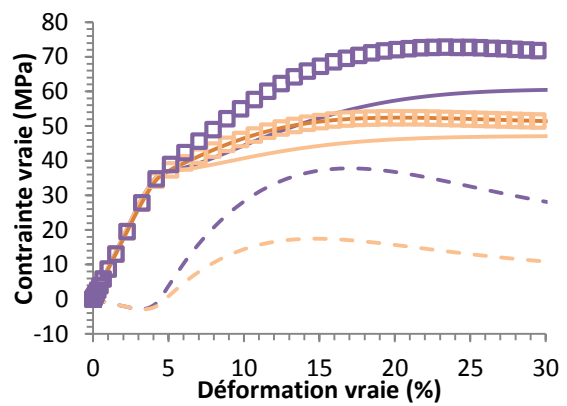


Figure 4-15 Evolution de la contrainte axiale dans le réseau solide (marqueurs), la pression dans l'amorphe libre (tirets) et de la contrainte axiale totale (traits pleins) en fonction de la déformation axiale vraie, lors d'un trajet en traction uniaxiale.
En violet : $C_s = 240$ MPa
En orange : Jeu initial

d) Influence du paramètre associé au temps de relaxation

Le paramètre η du modèle VIScoPOL[®] agit sur l'évolution de l'écoulement viscoplastique. Plus précisément, l'augmentation du temps de relaxation a pour conséquence une augmentation de la contrainte au premier seuil. Concernant la déformation volumique, une augmentation de la dilataance élastique ainsi qu'une diminution de la contractance sont observés, avec l'augmentation du temps de relaxation (cf. **Figure 4-16** et **Figure 4-17**). La phase amorphe est affectée de manière préférentielle comme on peut le voir sur la **Figure 4-17**, la pression dans l'amorphe libre étant plus faible quand le temps de relaxation augmente.

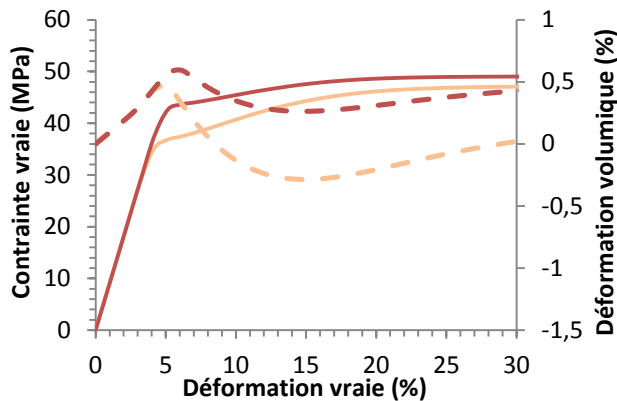


Figure 4-16 Evolution de la contrainte axiale vraie (traits pleins) et de la déformation volumique (tirets) en fonction de la déformation axiale vraie, lors d'un trajet en traction uniaxiale.
En rouge : $\eta = 5 \times 10^8$ s
En orange : Jeu initial

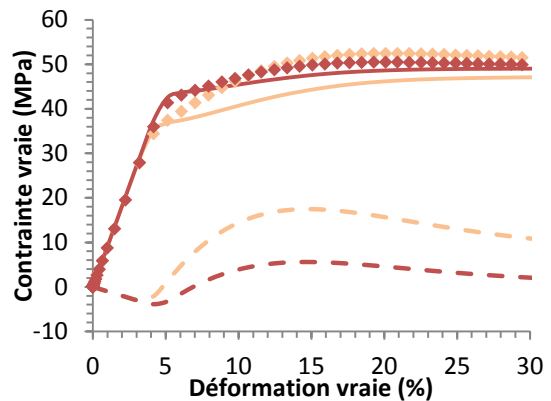


Figure 4-17 Evolution de la contrainte axiale dans le réseau solide (marqueurs), la pression dans l'amorphe libre (tirets) et de la contrainte axiale totale (traits pleins) en fonction de la déformation axiale vraie, lors d'un trajet en traction uniaxiale.
En rouge : $\eta = 5 \times 10^8$ s
En orange : Jeu initial

4.2 Modélisation du comportement mécanique – Impact du vieillissement

Comme vu dans le paragraphe précédent, le modèle biphasique poroélastoviscoplastique VIScoPOL[®] a été retenu pour décrire le comportement initialement viscoplastique du PA11 sain (non vieilli).

Il est proposé, dans ce paragraphe, de décrire l'évolution du comportement mécanique du PA11 avec le vieillissement H+T au travers de ce modèle, en faisant porter l'impact du vieillissement sur certains de ses paramètres en cohérence avec les conclusions des analyses physico-chimiques reportées dans le Chapitre 3 (§ 3.3).

Les résultats des essais expérimentaux en traction uniaxiale après différents temps de vieillissement hydrothermique (essais reportés dans §3.2.1) sont confrontés à la réponse du modèle implémenté dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS[™].

Les résultats sur le matériau sain puis sur le matériau vieilli avec prise en compte du vieillissement via l'évolution de certains paramètres du modèle sont présentés. Il n'a pas été nécessaire de coupler le modèle mécanique avec le modèle diffusio-réactif présenté au (§2.1), car les éprouvettes ont été séchées après vieillissement afin de s'affranchir de l'effet plastifiant de l'eau, et il a été montré que la dégradation est homogène dans l'épaisseur des éprouvettes.

4.2.1 Modélisation par éléments finis de l'essai de traction uniaxiale

La modélisation de l'essai de traction uniaxiale sur éprouvette a été réalisée par la Méthode des Eléments Finis. Grâce aux conditions de symétrie, 1/8^{ème} de l'éprouvette a été représentée et maillée avec d'éléments cubiques quadratiques (**Figure 4-18a**). Dans la zone utile de l'éprouvette, le maillage est assez fin (~0.1 mm) pour capter le développement éventuel d'une striction ainsi que les grandes déformations dans l'axe de la traction. Le maillage est un peu plus grossier sur la zone prise par les mors.

Au centre de l'éprouvette, une petite réduction de la largeur de l'éprouvette a été considérée afin de localiser le déclenchement éventuel d'une striction : la demi-largeur dans la zone utile de l'éprouvette varie de 3 mm près du congé à 2,97 mm au centre de l'éprouvette (**Figure 4-18b**). Cette variation correspond aux mesures faites sur les éprouvettes qui ont été découpées au préalable à l'emporte-pièce dans des bandes extrudées de PA11 (§2.3.2.b).

Le déplacement axial de l'éprouvette a été imposé dans la modélisation au niveau des mors en étant fidèle aux essais. La vitesse de déplacement considérée est également identique à celle des essais.

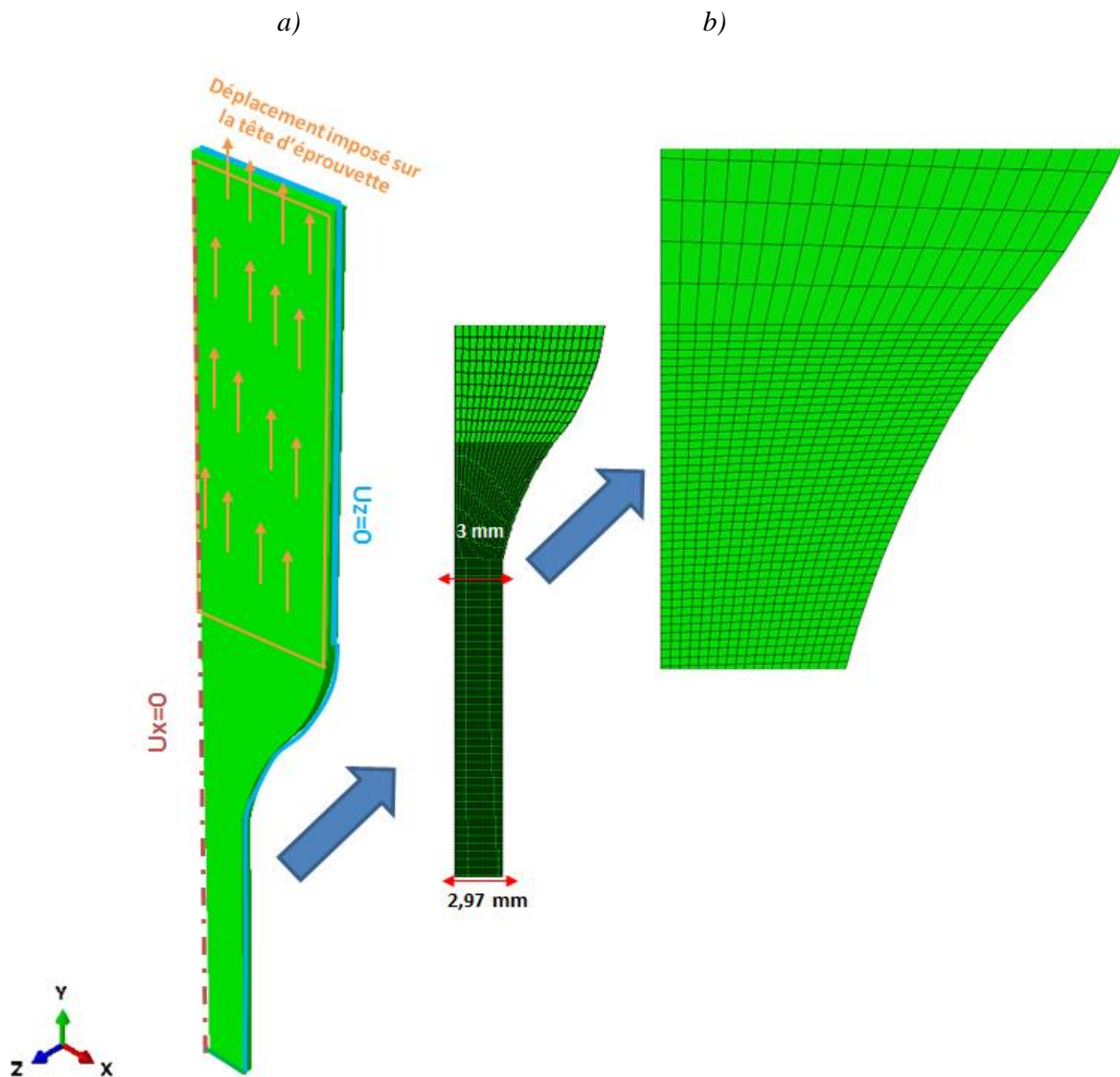


Figure 4-18 Modélisation 3D d'1/8ème d'une éprouvette plate sur laquelle des essais mécaniques ont été effectués (a) conditions aux limites et chargement imposé en déplacement (b) transition de taille de mailles entre la zone utile et la tête d'éprouvette

4.2.2 Modélisation du comportement mécanique du matériau sain

a) En traction uniaxiale sur éprouvette lisse

Un jeu de paramètres du modèle VIScoPOL[®] a été identifié à partir des essais de traction réalisés sur les éprouvettes saines de PA11 (§3.2.1). L'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale (**Figure 4-19a** et **Figure 4-19b**) montre que le modèle VIScoPOL[®] avec le jeu identifié prédit une allure de la courbe de contrainte/déformation similaire à celles obtenues expérimentalement.

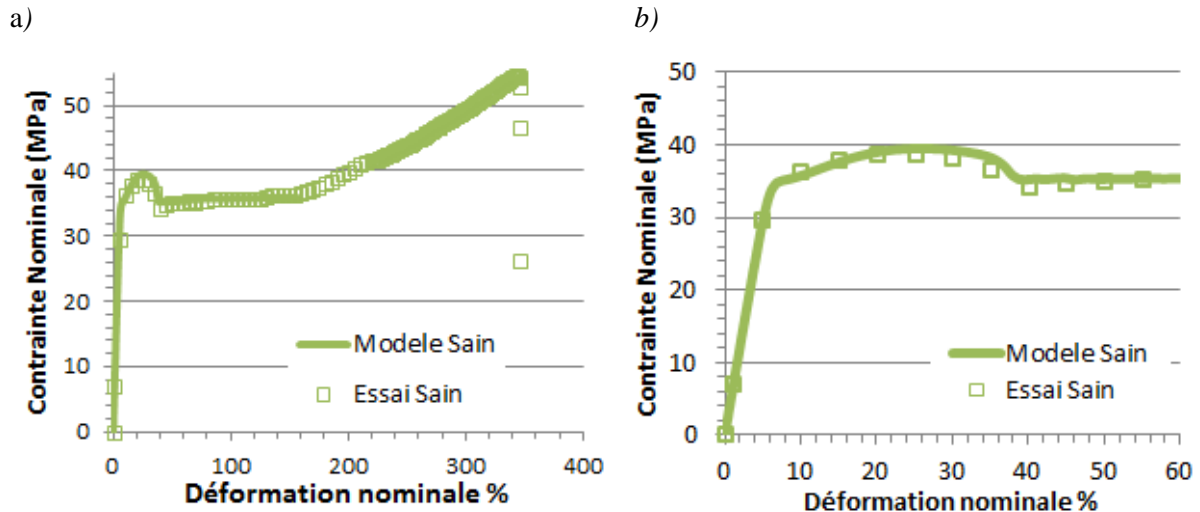


Figure 4-19 Confrontation Essais/Modèle sur le matériau sain (a) En grandes déformations (b) Aux déformations modérées jusqu'à 60 %

* On notera qu'une seule courbe expérimentale a été reportée. L'ensemble des courbes obtenues ont été tracées à la **Figure 3-22**.

Le modèle prédit bien la pente élastique ainsi que le premier et le second seuil en contrainte. A partir de 40% en déformation nominale, il est retrouvé une chute de la contrainte nominale en lien avec le développement d'une striction. La striction est bien reproduite par le modèle, aussi bien en terme d'évolution de la contrainte nominale (**Figure 4-19 a et b**), qu'en terme de contraction transverse au centre de l'éprouvette (**Figure 4-20**). Aux très grandes déformations (au-delà de 170% de déformation), le modèle ne parvient pas à rendre compte de la phase ultime de durcissement, même si le modèle contient en partie les ingrédients a priori nécessaires pour rendre compte d'interactions intenses entre le réseau cristallin et la phase amorphe libre (grâce au tenseur **B**, Équation 4-12) aux grandes déformations. A ce stade d'allongement, on peut supposer que le réseau cristallin n'est plus isotrope. Une meilleure description aux très grandes déformations nécessiterait de rendre anisotrope les propriétés élastiques du réseau solide, en réponse à la destruction de la structure sphérolitique initiale avec l'allongement.

En ce qui concerne le comparatif entre les calculs et l'essai de traction uniaxiale (**Figure 4-19**), on vérifie que le modèle corrèle bien avec le niveau de déformation axiale à partir duquel la largeur de la striction se stabilise, puis se propage. Le **Tableau 4-2** compare la largeur en striction prédite par le modèle avec la largeur de l'éprouvette de l'essai. Le modèle prédit une striction de l'éprouvette en accord avec les mesures effectuées sur éprouvettes.

Striction	Essai	Modèle
ϵ_{22} nominale (%)	48%	48%
Largeur moyenne dans la zone strictionnée (mm)	4,10 ± 0,20	4,07

Tableau 4-2 Confrontation essai / simulation numérique de la dimension de la striction (largeur moyenne sur 4 éprouvettes dans la zone de la striction) sur une éprouvettes de PA11 sain



Figure 4-20 Confrontation essai / simulation numérique du développement de la striction à 48% de déformation nominale dans le matériau sain

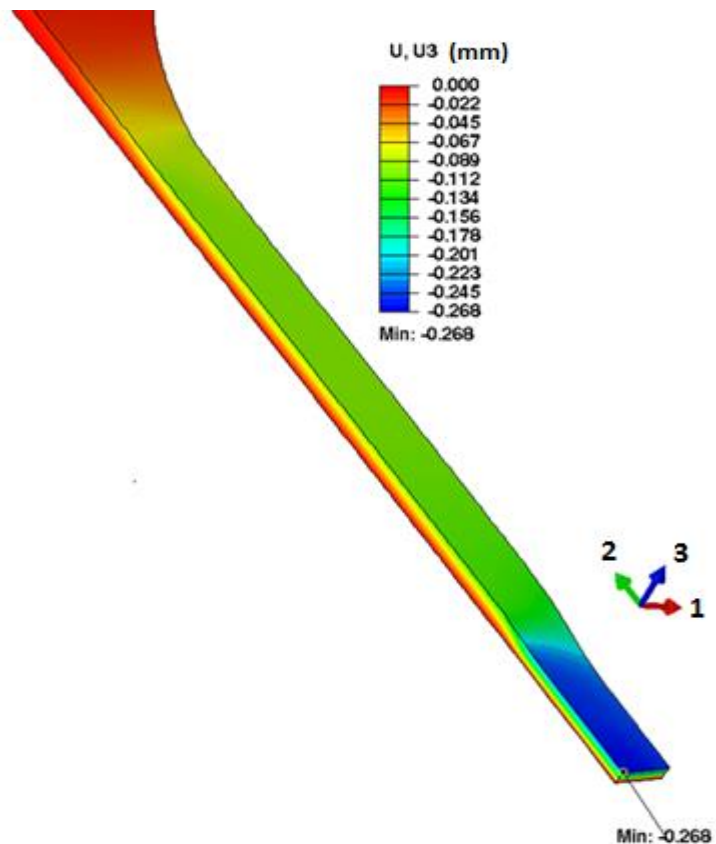


Figure 4-21 Cartographie de la compaction dans l'épaisseur de l'éprouvette à 48% de déformation axiale nominale

La contraction de l'éprouvette s'observe également dans l'épaisseur (**Figure 4-21**). L'éprouvette se compacte partout sur la zone utile, toutefois la zone la plus compactante est bien la zone strictionnée.

Le **Tableau 4-3** présente les résultats dans les deux phases du matériau, au moment où la striction s'est stabilisée. Au passage de la striction, une transition au niveau de la répartition des contraintes est observée. Le réseau solide est sollicité de manière préférentielle avant la striction, puis à l'apparition de la striction, la pression dans la phase amorphe augmente jusqu'à atteindre 50 MPa (par convention : signe négatif en tension). L'intensité des interactions entre les deux phases augmente au passage de la striction. Comme ce paramètre traduit l'orientation des composantes amorphe et cristalline, il est plutôt cohérent de retrouver la valeur maximale au sein de la striction. La porosité augmente de manière importante au passage de la striction. Le taux de porosité initiale étant fixé à 1% d'après [16], il est montré ici que celle-ci augmente de manière importante dans la striction jusqu'à 27%.

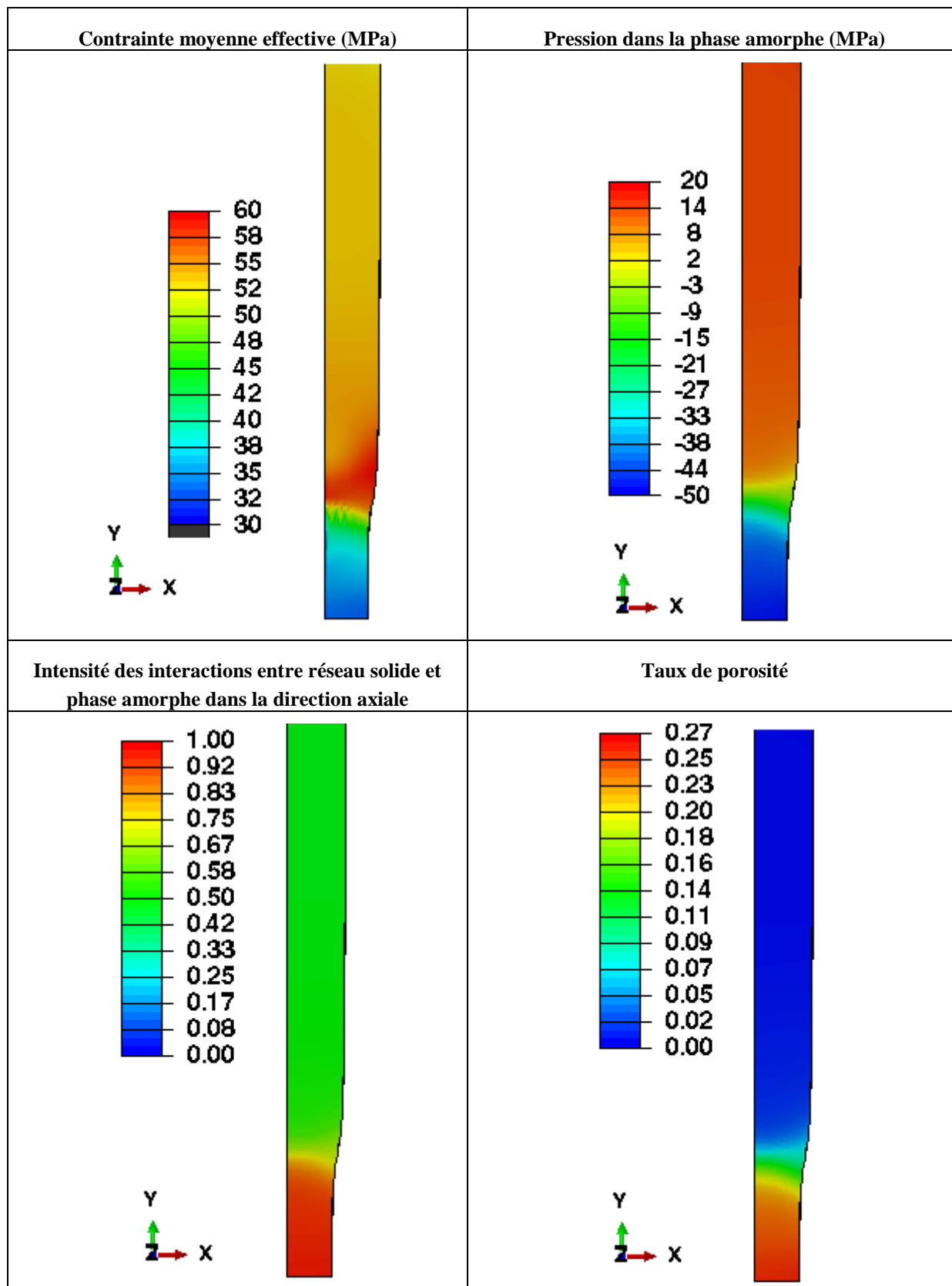


Tableau 4-3 Cartographies de la contrainte moyenne effective dans le réseau solide, la pression dans l'amorphe libre, l'intensité des interactions entre réseau solide et phase amorphe dans la direction de traction (axe y) et taux de porosité au sein de l'éprouvette de PA11 sain, à 48% de déformation axiale en traction uniaxiale

b) En chargement multiaxial en tension

Après avoir montré la réponse satisfaisante du modèle VIScoPOL[®] en traction uniaxiale sur une éprouvette lisse en PA11 avec le jeu calibré pour l'état témoin, la capacité du modèle à décrire un comportement multiaxial a été démontré sur une éprouvette axisymétrique sollicitée en traction.

En effet, cette configuration de géométrie permet de reproduire un état de sollicitation multiaxiale, en tension notamment, au niveau du défaut géométrique représenté par la gorge (cf. **Figure 4-22**).

La **Figure 4-22** montre que le modèle prévoit un développement d'un endommagement par cavitation dans la gorge, avec un maximum au centre de l'éprouvette. Ce développement de la cavitation se produit parallèlement à un adoucissement de la force prédite par le modèle au niveau des mors, où est appliqué un déplacement axial.

Les résultats obtenus sont en cohérence avec les grandeurs reportées dans [30] issues d'analyses microtomographies *in situ* sur un grade de PA11. Un ajustement des paramètres du modèle serait à faire sur la base d'essais sur éprouvettes entaillées avec différentes valeurs de rayons d'entaille, sur le grade de PA11 étudié.

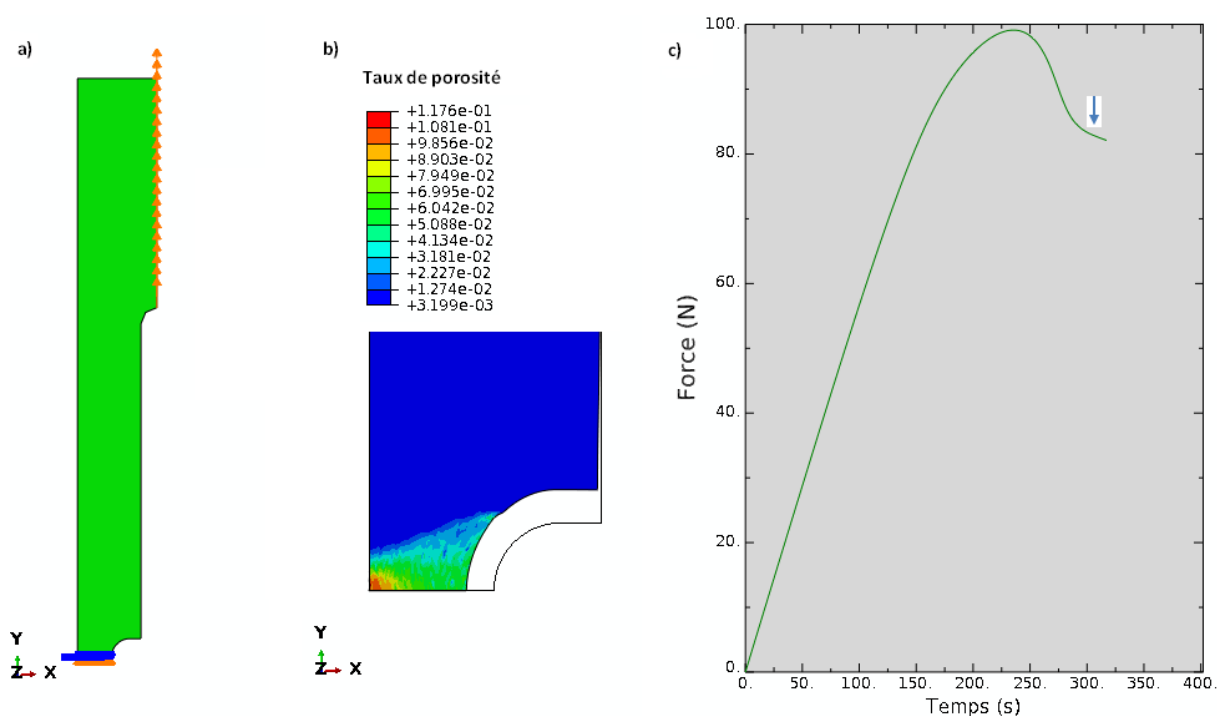


Figure 4-22 Réponse du modèle VIScoPOL[®] lors de la traction uniaxiale d'une éprouvette axisymétrique entaillée

- a) Quart d'une éprouvette axisymétrique présentant un défaut géométrique (gorge) : application d'un déplacement axial au niveau du contour externe de l'éprouvette au niveau des mors. Diamètre min/max sur la zone utile = 1,50/2,80 mm, rayon de la gorge = 0,4 mm
- b) Répartition spatiale de la porosité prédite par le modèle post-pic de charge, dans la phase d'adoucissement (pour un temps correspondant à celui indiqué par la flèche située en c). La géométrie initiale est superposée à la géométrie déformée.
- c) Evolution de la force au niveau des mors lors de la sollicitation en traction.

c) En cisaillement

La **Figure 4-23** montre également que le modèle VIScoPOL[®] peut simuler un cas de chargement en cisaillement. Le résultat sur l'élément cubique élémentaire correspond au jeu de paramètres calibré pour l'état témoin. Le modèle rend compte de deux seuils plastiques puis d'un adoucissement aux grandes déformations. Cette dernière partie de la courbe est principalement attribuée au fait que les composantes du tenseur de Biot sont nulles en cisaillement (Équation 4-12). Un effet de durcissement aux grandes déformations du PA11 n'est donc pas prédit par le modèle dans l'état actuel, et l'évolution des deux seuils plastiques est attribuée principalement au réseau solide auquel la fonction de charge viscoplastique est associée. Le résultat obtenu devrait être confronté à des résultats d'essais mécaniques afin d'évaluer la pertinence du résultat obtenu par le modèle.

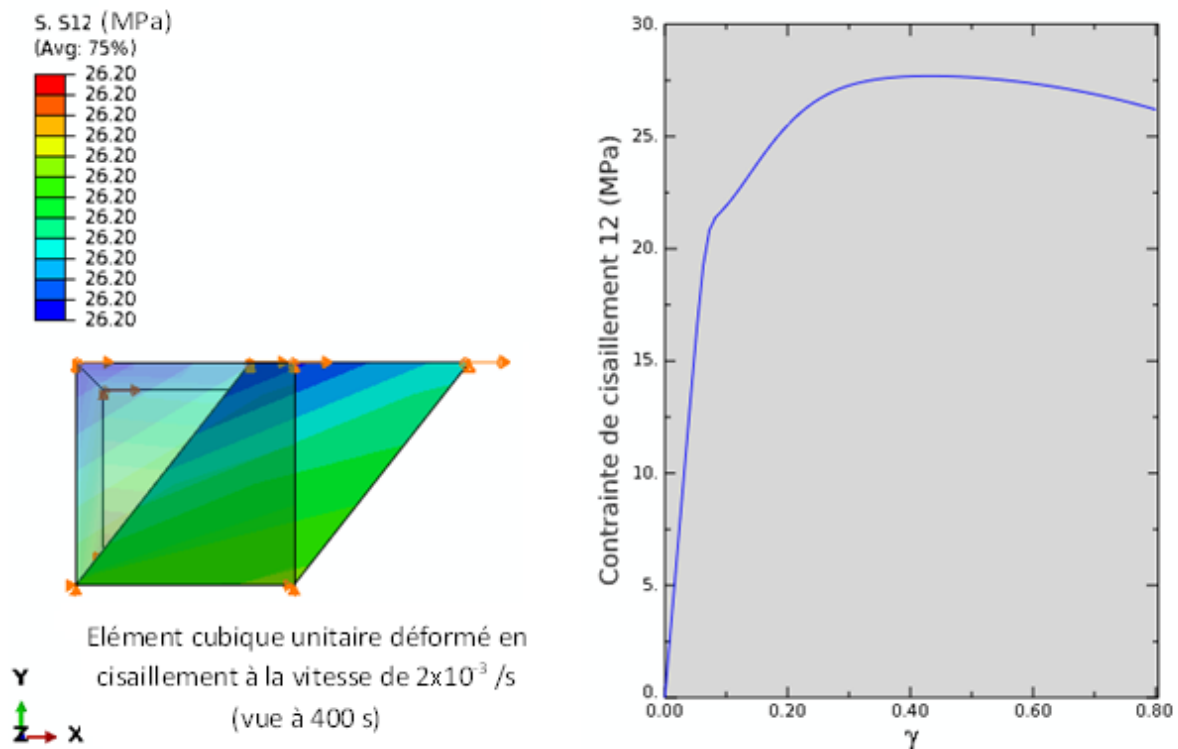


Figure 4-23 Réponse du modèle VIScoPOL[®] lors d'une sollicitation en cisaillement pur sur un élément cubique élémentaire (a) Superposition état initial/état déformé (b) Evolution de la contrainte de cisaillement versus la déformation de cisaillement dans le plan (XY) ou (12)

4.2.3 Impact du vieillissement sur la modélisation du comportement

a) Evolution des paramètres du modèle avec le vieillissement

Dans le Chapitre 3, les résultats des essais mécaniques en traction sur des éprouvettes plates ont montré une évolution similaire du comportement mécanique macroscopique entre les vieillissements T et H+T en termes de contrainte nominale. En revanche, l'occurrence de la rupture en termes de déformation, se manifeste plus précocement lors d'un vieillissement H+T par rapport à un vieillissement seulement thermique.

Pour rappel, trois principales conclusions ont pu être tirées de l'analyse des relations entre la microstructure et le comportement mécanique macroscopique effectuée au Chapitre 3 :

- Augmentation du second seuil plastique en lien avec l'augmentation du taux de cristallinité résultant du vieillissement thermique (physique) et chimique (hydrolyse et oxydation).
- Impact du vieillissement sur le comportement visqueux lors du fluage avec une perte de ductilité ainsi qu'une augmentation de la viscosité générée par le vieillissement. Cette augmentation de la viscosité est justifiée par la recristallisation ainsi qu'à l'augmentation de la T_g .
- Diminution importante de la déformation à la rupture en lien avec la diminution de la masse moléculaire résultant du vieillissement chimique (hydrolyse et oxydation).

Il est dorénavant proposé de traduire ces observations dans le modèle mécanique biphasique au travers de certains paramètres clés du modèle permettant de traduire à la fois les effets du vieillissement physique (en lien avec la température) et les effets du vieillissement chimique (hydrolyse et oxydation) sur le comportement mécanique global :

- Les effets du vieillissement physique dans le modèle sont portés principalement sur l'évolution du comportement du réseau solide. L'augmentation de la cohésion a pour conséquence de simuler la recristallisation. Cette même recristallisation réorganiserait la microstructure et impacterait les mouvements de la phase amorphe. La viscosité augmenterait au sein du matériau et doit être répercutée sur le paramètre η .
- Les effets du vieillissement chimique (hydrolyse et oxydation) sont traduits dans le modèle par le critère d'endommagement. L'énergie nécessaire pour rendre compte de l'endommagement dans la phase amorphe doit décroître avec le vieillissement de manière analogue à la masse moléculaire.

Le paramètre de cohésion c_s

Il est supposé que la recristallisation due au vieillissement consolide le réseau solide du polymère. Il est donc proposé de faire évoluer le paramètre de cohésion, qui est associé au réseau solide, de manière analogue au taux de cristallinité (**Figure 4-24**) ; ceci permet de rendre compte de l'effet de consolidation due à la recristallisation entre le premier seuil et le second seuil en contrainte en traction uniaxiale, comme illustré à la **Figure 4-14** et **Figure 4-25**.

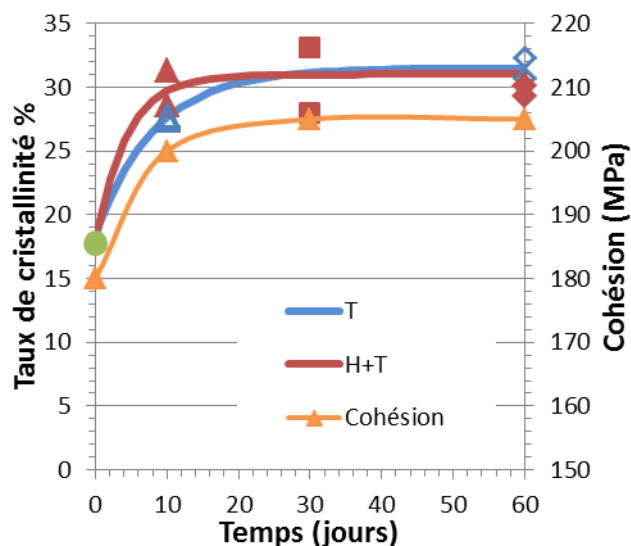


Figure 4-24 Evolution de la cohésion et du taux de cristallinité au cours du vieillissement (T) et (H+T)

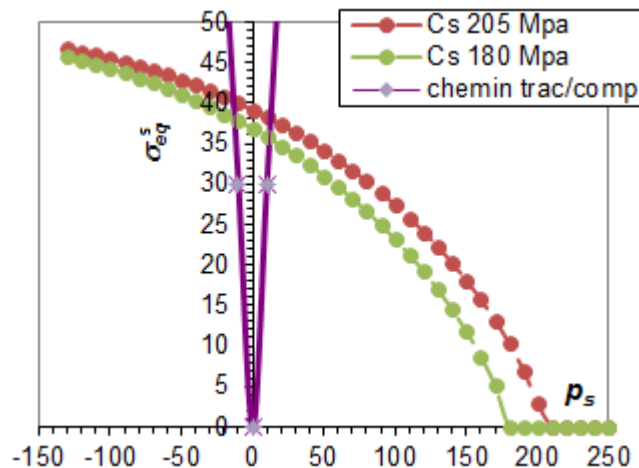


Figure 4-25 Répercussion de l'évolution de la cohésion sur la surface de charge du réseau solide

Le paramètre associé au temps de relaxation η

Les effets visqueux sont caractérisés lors du fluage avec une perte de ductilité et ainsi qu'une augmentation de la viscosité générée par le vieillissement. Dans le modèle, le paramètre η est une viscosité homogène à un temps. Ce paramètre est comparé à un temps de relaxation. L'augmentation de ce paramètre permet l'augmentation du premier seuil en contrainte, comme illustré à la Figure 4-16. Celui-ci a en effet été observé pour les temps longs de vieillissement thermique et thermohydrique sur les résultats d'essais. Il est supposé que l'augmentation du premier seuil en contrainte résulte de la restriction de la mobilité de la phase amorphe induite par la recristallisation.

Le critère d'endommagement

La dissipation d'énergie par croissance de cavités permet au matériau d'accommoder des niveaux de contraintes importants, qui sont imposés localement par l'orientation du réseau solide. La séparation interlamellaire apparaît comme le mécanisme permettant au matériau de générer des cavités. Ce phénomène est présent et connu dans le cas du PA11 sain [30].

Un critère d'endommagement en énergie est proposé. L'énergie d'endommagement W_m utilisée dans ce critère fait écho au niveau moléculaire, à une énergie de cohésion associée à la quantité d'énergie nécessaire pour séparer les macromolécules.

Lorsque le critère est atteint, le processus de germination de cavités est traduit dans le modèle par la chute de l'incompressibilité de la phase amorphe libre, associée au module de compressibilité (M_a). Ceci permet de traduire une augmentation de la compressibilité de l'amorphe à l'origine de l'augmentation de la variation de volume enregistrée à l'échelle macroscopique. La valeur de l'énergie de cavitation pour le PA11 sain a été choisie en fonction du moment où les premières cavités sont observées dans [30]. En effet, les premières cavités apparaissent justes avant le second seuil en contrainte.

Dans le cas du PA11 vieilli, des mécanismes d'endommagement par « *submicrocracks* » par exemple, reportées par [30], [44] (Chapitre 1- §1.1.5) n'ont pas pu être décelés avec les moyens d'analyses

employés pendant la thèse. Seules quelques cavités micrométriques ont pu être observées sur les faciès de rupture des éprouvettes vieilles en condition H+T.

Les mécanismes d'endommagement dû au vieillissement ont, semblerait-il, lieu à plus petite échelle. Au vu des résultats d'une étude menée par IFPEN en 2002 [118], la technique SAXS serait davantage adaptée pour capter l'évolution structurale du PA11 lors de son vieillissement hydrolytique. Dans cette étude [118], un soin particulier a été apporté pour une caractérisation à l'échelle des empilements de lamelles cristallines et d'amorphe dont l'organisation est considérée périodique pour l'interprétation des spectres de diffusion. L'évolution du signal diffusé, en particulier des pics de diffusion, a pu être reliée à l'évolution de la longue période, qui correspond à l'épaisseur d'une lamelle cristalline et d'une couche amorphe. Les résultats ont été comparés entre du PA11 sain et vieilli.

Le grade de PA11 et les conditions de vieillissement sont un peu différentes par rapport à celles étudiées dans la thèse, mais les résultats des analyses effectuées sont très intéressants. Les principales observations sur du PA11 sain et vieilli en température et pH acide sont les suivantes (**Figure 4-26**) :

- 1- Une augmentation globale de l'intensité diffusée avec la durée du vieillissement. Les auteurs proposent plusieurs phénomènes pour expliquer cette augmentation :
 - perte de plastifiant dans la phase amorphe inter-lamellaire,
 - perte des chaînes de faibles masses de l'amorphe inter-lamellaire,
 - une variation de la fraction volumique de lamelle (cristallinité).
- 2- Un déplacement du pic de longue période (à environ $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) vers les grandes valeurs de q , soit une épaisseur des lamelles peu affectée par le vieillissement (au niveau de la flèche grise sur la **Figure 4-26**).
- 3- Apparition d'un épaulement situé à 0.15 \AA^{-1} d'autant plus intense que le polymère vieillit. Ce phénomène traduit des corrélations de position à des échelles de tailles inférieures à celles de la longue période (au niveau de la flèche noire).
- 4- Une forte augmentation de l'intensité diffusée pour $6 \cdot 10^{-3} < q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ (au niveau de la flèche bleue). Sur l'échantillon le plus vieilli (2565h), une loi de puissance où $I \sim q^{-1}$ apparaît nettement. Ce comportement est à rapprocher du facteur de forme d'objets allongés.

Les modifications suggèrent que la phase cristalline est peu affectée lors du vieillissement. En revanche, l'épaisseur de la phase amorphe diminue car le plastifiant et/ou les courtes chaînes hydrolysées sont expulsés du matériau. Dans le cas extrême (100 jours), correspondant à la courbe orange à la **Figure 4-26**, une analyse en q^{-1} révèle un surcroît de diffusion et l'apparition de pics ou épaulements suggérant la présence de nanofissures dans l'espace inter-lamellaire.

Selon ces analyses, la phase amorphe interlamellaire s'appauvrirait alors progressivement au cours du vieillissement par élimination du plastifiant et des chaînes courtes de polymère hydrolysé. Ce phénomène peut aller jusqu'à l'apparition de nanofissures, suggérées par les facteurs de forme allongés.

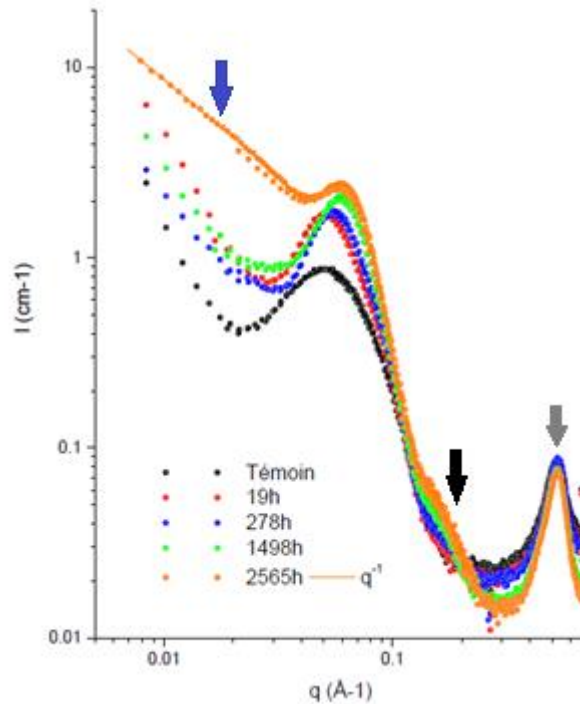


Figure 4-26 Spectres SAXS du PA11 sain et des PA11 vieillis à pH4 et 140°C [118]

Flèche bleue : Augmentation de l'intensité diffusée

Flèche noire : Epaulement traduisant des évolutions d'orientation de la microstructure

Flèche grise : Pic représentant la phase cristalline

Ce constat d'appauvrissement de la phase amorphe interlamellaire, qui a été mis en évidence par la technique SAXS est en cohérence avec la diminution de M_n mise en évidence expérimentalement au cours du vieillissement (§3.1.3). Au cours du vieillissement, l'hydrolyse ou l'oxydation faciliteraient le désenchevêtrement des macromolécules. D'un point de vue mécanique, le mécanisme de coupures de chaînes contribuerait à diminuer l'énergie nécessaire pour endommager le matériau, soit W_m dans le modèle VIScoPOL[®] (Équation 4-14).

La phase amorphe va par conséquent assurer de moins en moins son rôle « d'amortisseur ». Suivant la représentation du modèle VIScoPOL[®], cela se traduit par une diminution de son module de compressibilité ($M_a \rightarrow 0$).

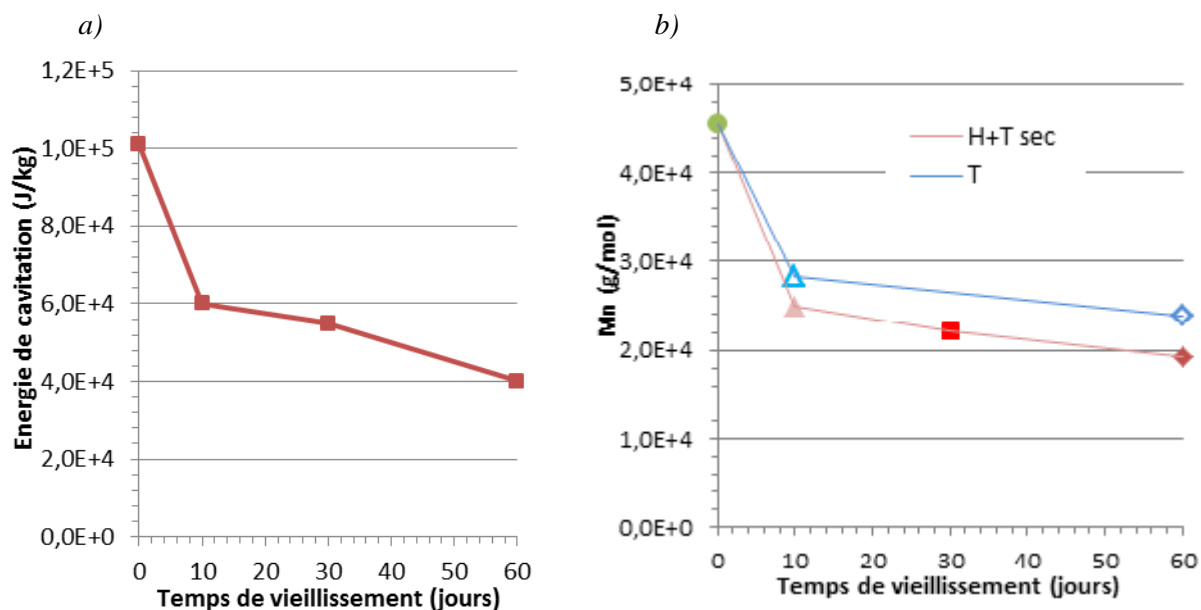


Figure 4-27 Evolution de l'énergie de cavitation considérée dans le modèle VIScoPOL[®] (a) et de la masse moléculaire en nombre déterminée expérimentalement (b) au cours du vieillissement

Conclusion

Le modèle de comportement VIScoPOL[®] comporte 15 paramètres, la majorité servant à décrire l'évolution de la surface de charge. La calibration des paramètres du modèle a été associée à l'évolution de certains descripteurs physico-chimiques caractérisés expérimentalement. Pour rendre compte de l'évolution du comportement mécanique du PA11 avec le vieillissement, seuls 3 paramètres sont impactés :

- La cohésion du réseau solide c_s :
Une augmentation de la cohésion permet de traduire une augmentation du second seuil plastique en lien avec la recristallisation induite par le vieillissement thermique
- Le temps de relaxation η
Une augmentation de η traduit une augmentation du premier seuil plastique en conséquence à la réduction de mobilité dans l'amorphe induite par la recristallisation.
- L'énergie critique d'endommagement W_m :
Une diminution de la valeur de W_m permet de traduire une diminution de l'énergie nécessaire pour amorcer des mécanismes d'endommagement dans la phase amorphe libre. Dès que le seuil critique est atteint, une faible valeur de M_a a été fixée de manière arbitraire et constante quel que soit le temps de vieillissement, afin de traduire une compressibilité accrue de la phase amorphe libre. Considérer une diminution progressive de M_a avec une variable d'endommagement associée par exemple à la diminution de M_n avec le vieillissement serait à envisager en perspective de cette première approche.

Remarque : excepté après 10 jours de vieillissement, l'évolution du comportement macroscopique est similaire après vieillissement T et H+T. Dans ces cas, il n'a pas été fait de distinction entre ces deux configurations au niveau des paramètres du modèle pour rendre compte de l'évolution du comportement global.

b) Modélisation du comportement en traction uniaxiale du PA11 vieilli

Les **Figure 4-28** et **Figure 4-29** présentent les résultats de modélisation en confrontation avec les essais de traction uniaxiaux présentés dans §3.2.1.

Le comportement mécanique global est plutôt bien reproduit par le modèle avec les hypothèses de la microstructure répercutées sur les différents paramètres du modèle. Comme vu dans §4.2.2.a, la striction est plutôt bien reproduite par le modèle pour les configurations concernées. Comme on a pu le voir dans §4.2.2, le durcissement aux très grandes déformations n'est pas reproduit par le modèle pour le matériau sain mais également pour le matériau vieilli en T à 10 jours.

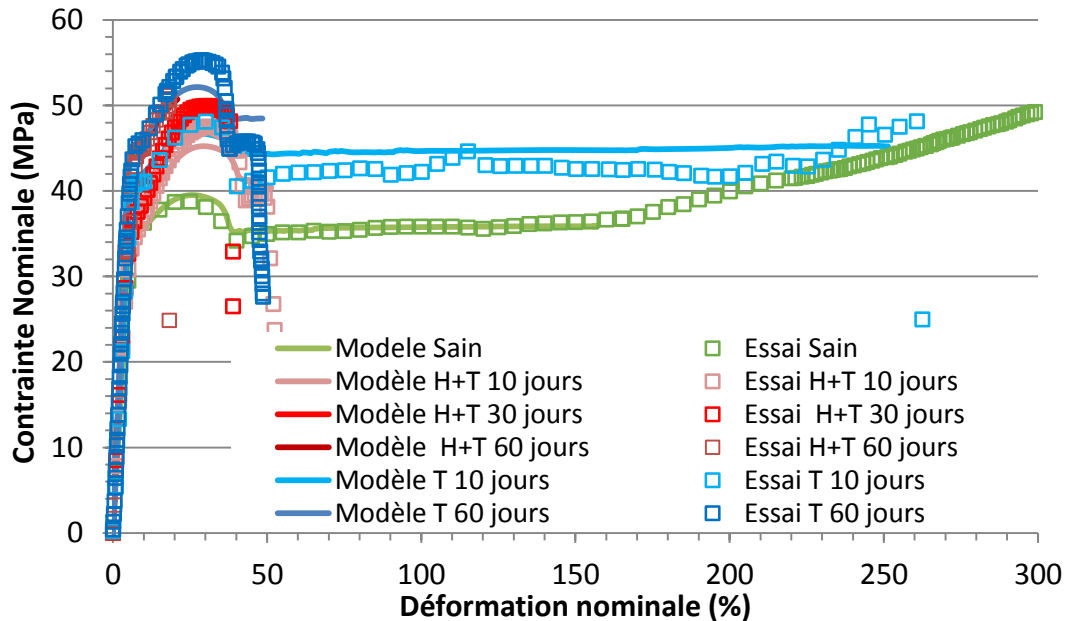


Figure 4-28 Confrontation essais de traction uniaxiaux / modèle du comportement mécanique au cours du vieillissement H+T et T

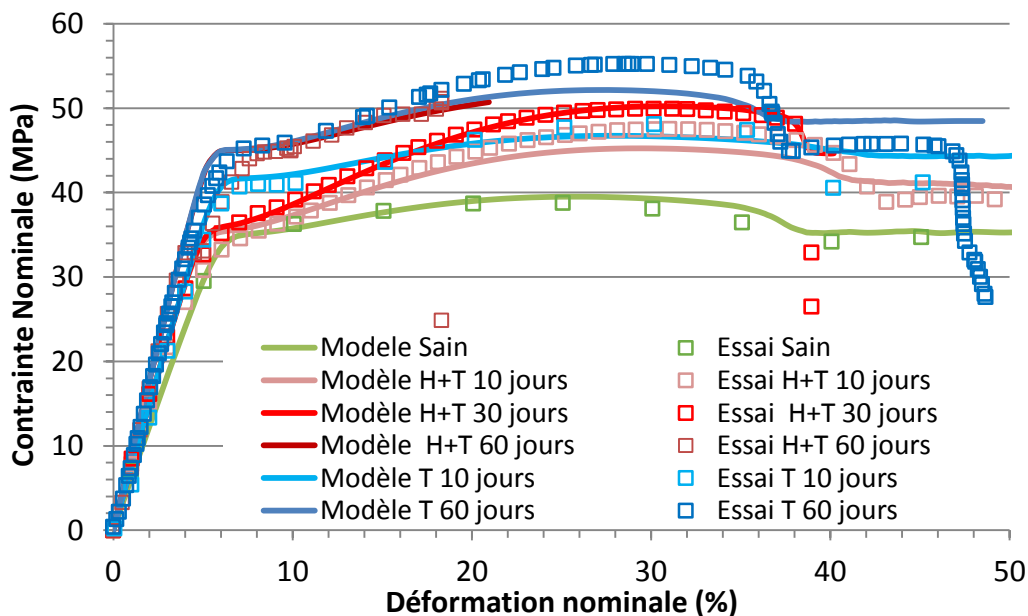


Figure 4-29 Zoom de la Figure 4-28 pour des déformations modérées

* On notera qu'une seule courbe expérimentale a été reportée. L'ensemble des courbes obtenues ont été tracées à la **Figure 3-22**.

La **Figure 4-30** superpose l'évolution du comportement mécanique avec l'activation du critère d'endommagement. L'activation du critère d'endommagement correspondant au matériau sain se fait à environ 18 % de déformation nominale. Cette activation est reliée à l'apparition de cavités observée entre le 1^{er} et le 2nd seuil en contrainte sur du PA11 dans la littérature [30]. Le critère s'active de plus en plus tôt en lien avec l'évolution de W_m associée à la chute de M_n avec le vieillissement, en supposant que les coupures de chaînes favorisent l'apparition de l'endommagement. La contribution de la phase amorphe est de moins en moins présente au cours du vieillissement.

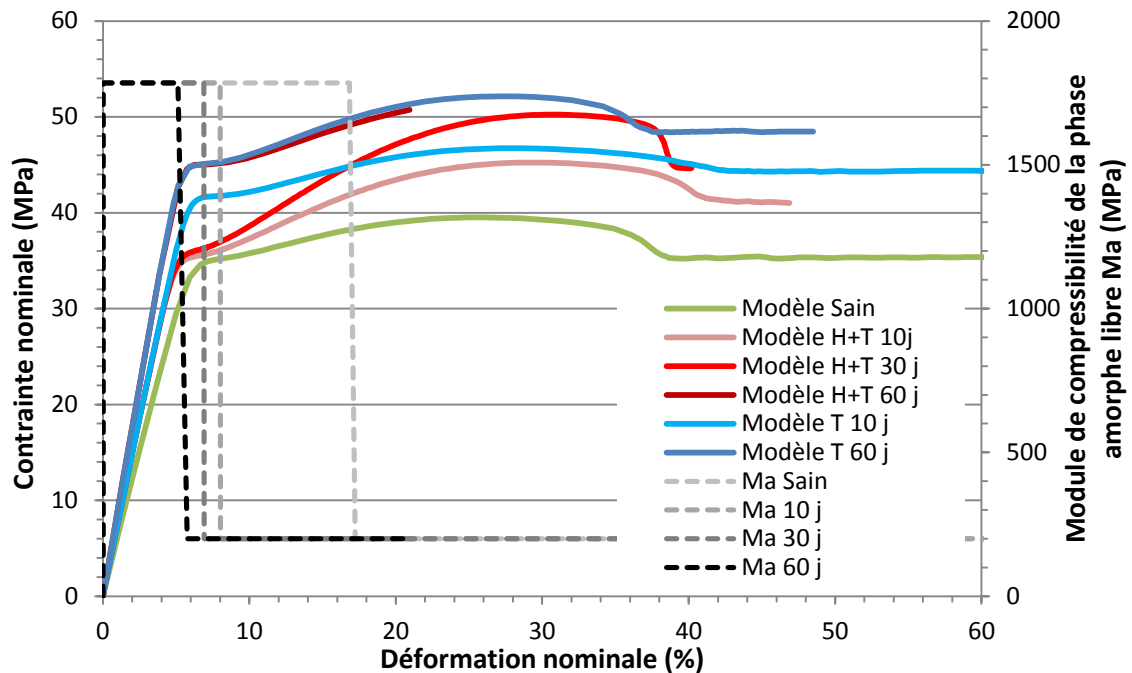


Figure 4-30 Modélisation du comportement mécanique (H+T et T) et évolution de M_a pour indiquer l'activation du critère d'endommagement (pour chaque temps de vieillissement) en fonction de la déformation nominale

En conclusion, le comportement mécanique global est plutôt bien reproduit par le modèle avec les hypothèses de la microstructure répercutées sur les différents paramètres du modèle. L'évolution du mécanisme de striction est relativement bien reproduite pour les conditions de chargement et de vieillissement concernées. L'évolution de seulement 3 paramètres permet de reproduire de manière satisfaisante les réponses consécutives aux évolutions microstructurales dues au vieillissement physique et chimique.

Fort de ces résultats, on propose dorénavant d'analyser en détail dans le paragraphe suivant, la réponse du modèle biphasique pour les différentes configurations de vieillissement, afin de proposer un critère de rupture en lien avec le temps de vieillissement.

4.3 Proposition d'un critère de rupture

La partie précédente a montré que le comportement mécanique global en traction ainsi que la déformation volumique par la contraction radiale (striction) sont bien reproduits par le modèle.

La réponse du modèle est maintenant exploitée pour élaborer un critère de rupture.

Pour ce faire, pour chacune des conditions de vieillissement simulées, une analyse de l'évolution de certains invariants de la contrainte totale, et de la contrainte associée respectivement au réseau solide et à la phase amorphe libre, est effectuée jusqu'au niveau de déformation relevé lors des essais correspondants.

La déformation et le temps au moment de la rupture correspondants aux essais sont reportés dans le **Tableau 4-4**.

Etat du matériau	H+T 10 jours	H+T 30 jours	H+T 60 jours	T 10 jours	T 60 jours
Instant de la rupture (s)	250	188	100	1200	235
Déformation nominale (%)	50	38	18	250	48

Tableau 4-4 Déformation et temps au moment de la rupture des essais mécaniques effectués dans le par. §3.2.1

Il est rappelé ici que la modélisation du matériau sain ne permet pas de reproduire la contrainte nominale de l'essai dans la phase de durcissement ultime du matériau. Cependant, à titre indicatif, les cartographies du matériau sain sont présentées.

4.3.1 Critère de rupture sur la contrainte totale équivalente de Von Mises

Tout d'abord, l'analyse est faite à partir de la contrainte totale équivalente au sens de Von Mises. La **Figure 4-31** présente les cartographies de la contrainte équivalente de Von Mises au moment de la rupture pour chacune des conditions de vieillissement. Au moment de la rupture, une diminution globale du second invariant de la contrainte totale est constatée sur l'ensemble de l'éprouvette avec le vieillissement. Une nette concentration de contrainte à 10 jours et 30 jours de vieillissement H+T et à 10 jours de vieillissement T, liée à la striction est observée. La cartographie de la contrainte vraie du matériau sain (cf. **Figure 4-31**, en haut à gauche) ne représente pas l'état de contrainte au moment de la rupture dans l'essai car le durcissement en grandes déformations n'est pas décrit par le modèle. Pour l'état sain, le niveau de contrainte vraie devrait être plus important que celle prédite par le modèle.

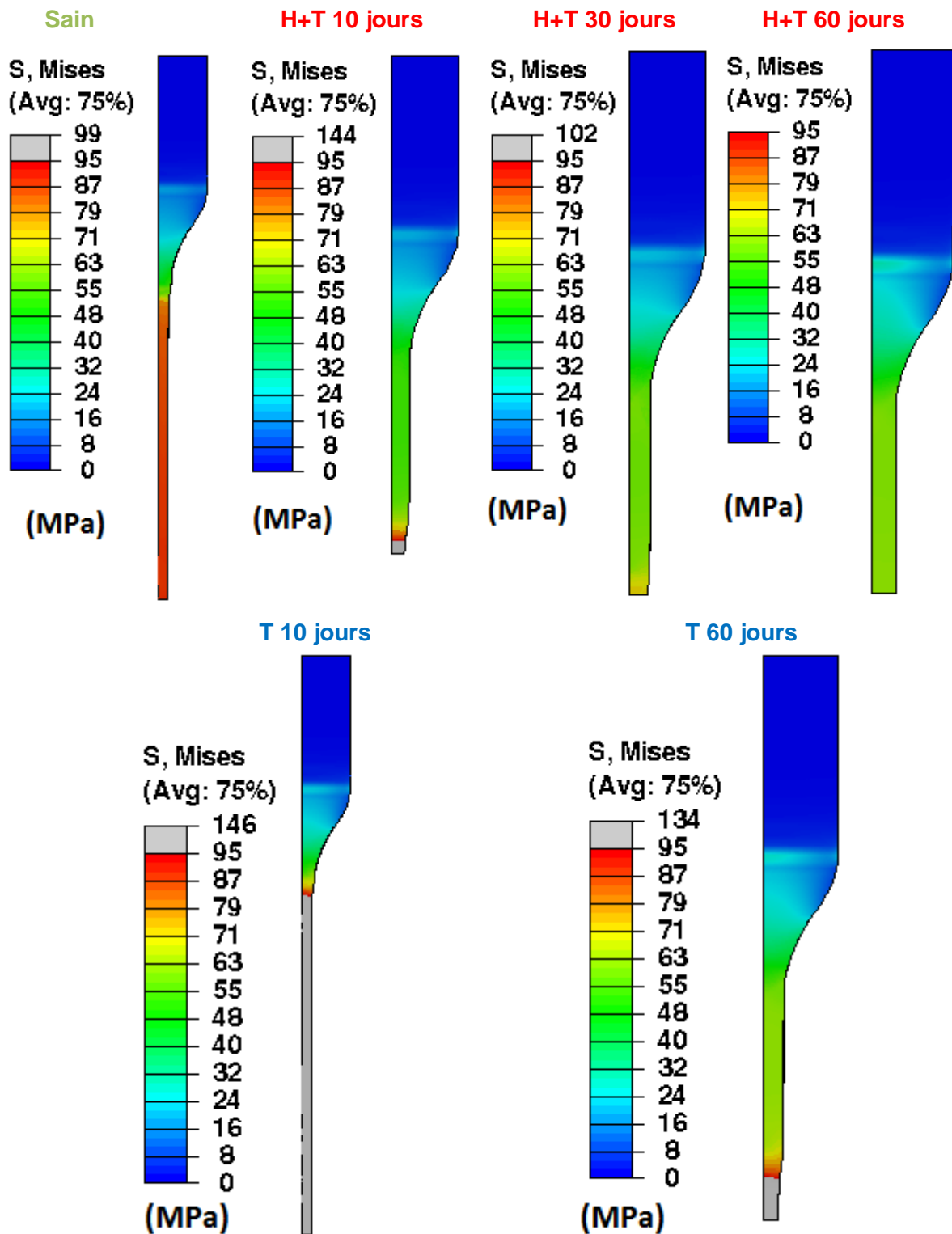


Figure 4-31 De gauche à droite, En haut : Cartographies de la contraintes de Von Mises à l'instant de la rupture au sein du matériau sain, H+T 10jours, H+T 30 jours et H+T60 jours
En bas : matériau vieilli T 10 jours, T 60 jours

A partir des cartographies ci-dessus, la valeur de la contrainte de Von Mises, située au niveau de la striction au centre de l'éprouvette, au moment de la rupture, est reportée à la **Figure 4-32** en fonction de la masse moléculaire en poids Mw correspondante pour chaque état de vieillissement. Il est rappelé que la masse moléculaire en poids Mw a été caractérisée par rhéométrie à l'état fondu dans §3.1.3.

Tout d'abord, on peut noter que l'évolution des grandeurs tracée à la **Figure 4-32** est analogue à celle de la déformation à la rupture (cf. Chapitre 3 - **Figure 3-40**). La contrainte de Von Mises diminue de manière importante avec M_w , et la cinétique de décroissance est beaucoup plus élevée en condition de vieillissement H+T par rapport à T. En condition T, seule l'oxydation agit comme le phénomène générant l'endommagement alors qu'au cours du vieillissement H+T, l'oxydation et l'hydrolyse combinées endommagent le matériau. Ces deux mécanismes contribuent à accélérer la dégradation de la tenue mécanique du matériau. L'analyse de ces résultats montrent clairement que des prélèvements dès 24h et 48h de vieillissement en condition T et H+T seraient à faire pour avoir une meilleure description de l'évolution de la contrainte de von Mises à rupture aux temps courts.

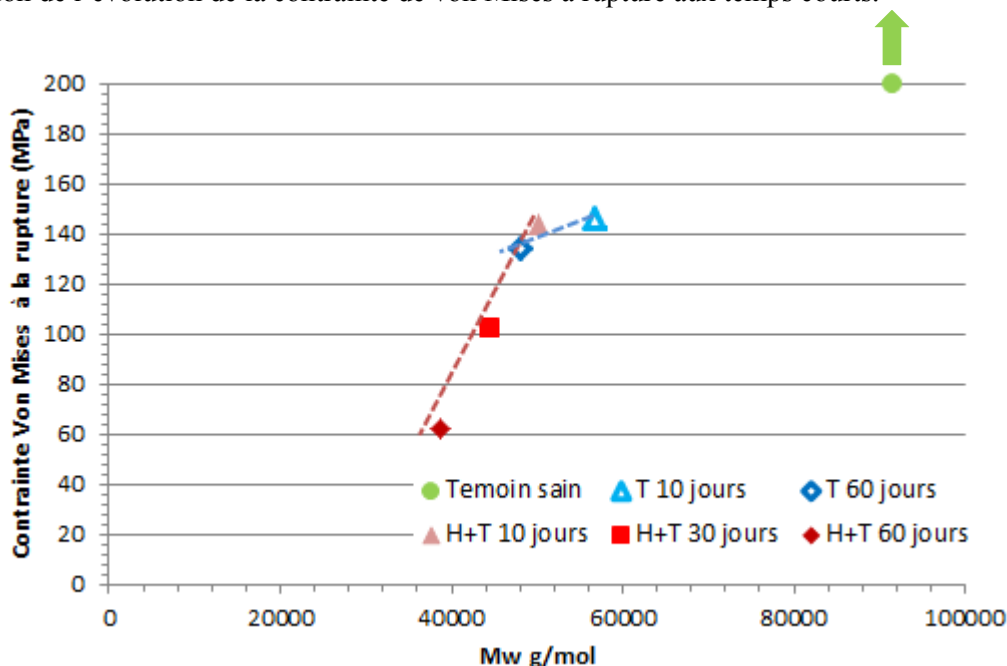


Figure 4-32 Evolution de la contrainte de Von Mises à la rupture en fonction de la masse moléculaire en poids pour les différentes configurations de vieillissement étudiées testées en traction uniaxiale

4.3.2 Critère de rupture sur la base de grandeurs locales

Une analyse plus locale est dorénavant proposée sur la base de la représentation biphasique de la microstructure des polymères semi-cristallins inhérente à VIScoPOL[®]. L'objectif est ici d'analyser la réponse du modèle au niveau de la contrainte associée au réseau solide (réseau cristallin et amorphe lié) et de la pression dans la phase amorphe libre, au moment de la rupture.

L'analyse n'a été faite qu'en condition de vieillissement H+T.

a) Etat de contrainte dans le réseau solide à la rupture

L'analyse ciblée vise à évaluer l'hypothèse d'un endommagement par hydrolyse de la cohésion du réseau solide assurée par la phase amorphe liée. Il est donc proposé d'analyser l'évolution de la contrainte équivalente au sens de Von Mises de la contrainte associée au réseau solide, qui permet de rendre compte de l'intensité du déviateur des contraintes dans le réseau solide :

$$\sigma_{eq}^s = J_2(\sigma_s^{(vp)})$$

Équation 4-17

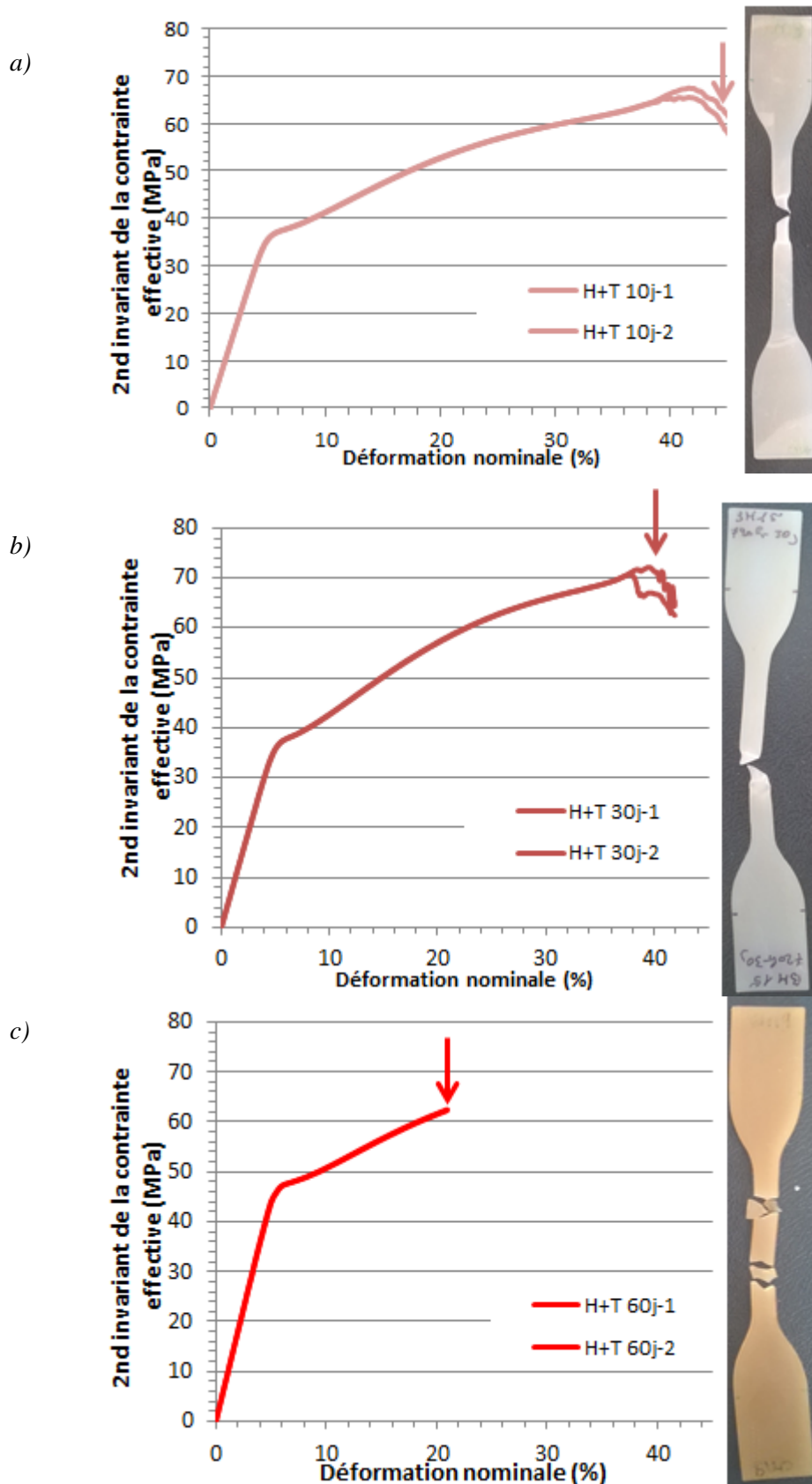


Figure 4-33 Evolution de la contrainte équivalente au sens de Von Mises dans le réseau solide en fonction de la déformation nominale, au cours d'un chargement en traction uniaxiale : a) H+T 10 jours, b) H+T 30 jours c) H+T 60 jours. Les photos montrent le développement ou non de la striction pour chaque temps de vieillissement

Les **Figure 4-33a** à **Figure 4-33c** présentent l'évolution, prédite par le modèle en traction uniaxiale, de la contrainte de Von Mises dans le réseau solide (réseau cristallin et amorphe lié) en fonction de la déformation nominale. Celles-ci sont présentées dans la zone de striction, au centre de l'éprouvette, pour les trois temps de vieillissement H+T.

Dans chaque cas, la contrainte augmente au cours de la sollicitation, d'abord linéairement, puis plus progressivement jusqu'à la striction, où la contrainte atteint un maximum. Ces valeurs des contraintes maximales sont reportées dans le **Tableau 4-5**.

La contrainte équivalente au sens de Von Mises pour le réseau solide ne montre pas d'évolution particulière avec le vieillissement. Une contrainte maximale dans le réseau solide d'environ 66,5 MPa pour du PA11 peut être considérée dans un calcul de structure dans le cas d'un chargement en traction uniaxiale.

Etat de vieillissement	$J_2(\sigma_s^{(vp)})$ min (MPa)	$J_2(\sigma_s^{(vp)})$ max (MPa)
H+T 10 jours	65	68
H+T 30 jours	70	72
H+T 60 jours	62	62

Tableau 4-5 Valeurs extrêmes du 2nd invariant de la contrainte effective dans la section transverse de l'éprouvette au sein de la zone de striction

Les flèches indiquent le moment où la rupture se produit lors des essais. La rupture se produit autour du pic de contrainte, notamment à 30 j. On peut toutefois remarquer que la rupture a lieu juste après le pic dans le cas 10 j à cause du développement d'une striction facilité par l'écoulement plastique encore présent à ce stade de vieillissement. A 60 j, la rupture a lieu avant d'atteindre un pic de contrainte en l'absence de déformation plastique du matériau à ce stade de vieillissement.

Cette analyse ne montre pas d'évolution flagrante de la contrainte équivalente dans le réseau solide au moment de la rupture, même si l'évolution de cette grandeur permet d'illustrer la transition entre un comportement encore ductile pour le réseau solide à 10 j, et véritablement fragile à 60 j. Ces résultats sont cohérents avec les analyses SAXS présentées en §4.2.3 qui tendent à montrer que la phase cristalline ne serait pas impactée au premier ordre par le vieillissement. Il ne semble donc pas opportun de proposer un critère de rupture associé au réseau solide.

b) Etat de contrainte de la phase amorphe libre à la rupture

Les **Figure 4-34** et **Figure 4-35** représentent les cartographies de la pression dans la phase amorphe libre dans le matériau. Après que la striction se soit développée, la pression dans l'amorphe est importante dans la striction par rapport à la zone non strictionnée. D'autre part, elle décroît avec le temps de vieillissement.

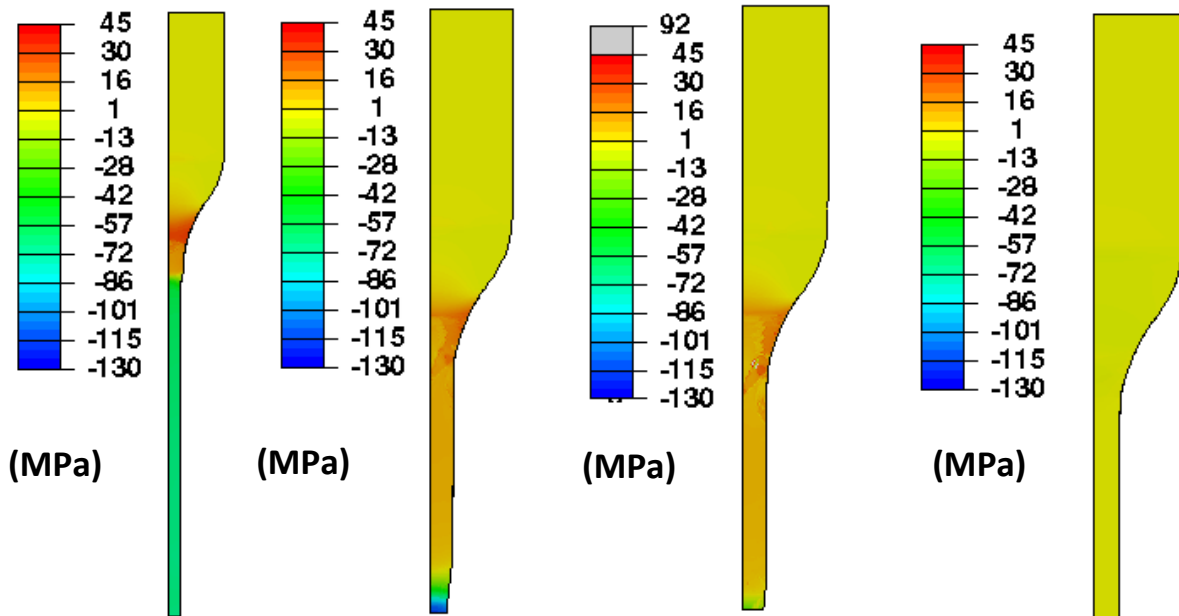


Figure 4-34 De gauche à droite : Cartographies de la pression dans la phase amorphe libre à l'instant de la rupture au sein du matériau sain, H+T 10 jours, H+T 30 jours, H+T 60 jours (convention : signe négatif en tension)

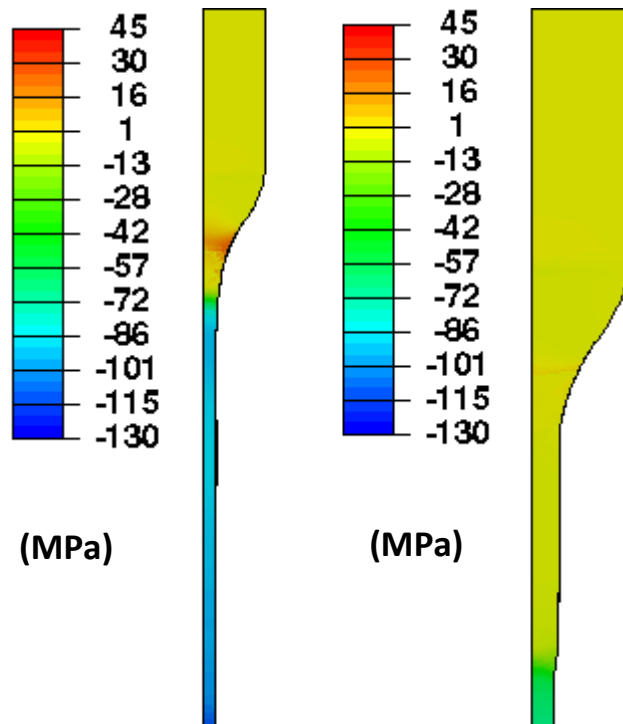


Figure 4-35 De gauche à droite : Cartographies de la pression dans la phase amorphe libre à l'instant de la rupture au sein du matériau vieilli T 10 jours, T 60 jours (convention : signe négatif en tension)

La contrainte maximale critique mesurée au centre de l'éprouvette au moment de la rupture pour chaque configuration de vieillissement est représentée en fonction de la masse moléculaire en poids (cf. **Figure 4-36**). La contrainte dans la phase amorphe diminue de manière similaire à la contrainte

globale de Von Mises (cf. **Figure 4-32**). On distingue également deux cinétiques différentes selon le type de vieillissement considéré (T ou H+T). A noter que dans le cas H+T 60 jours, la contribution de la phase amorphe devient inexistante puisque la pression d'amorphe est nulle.

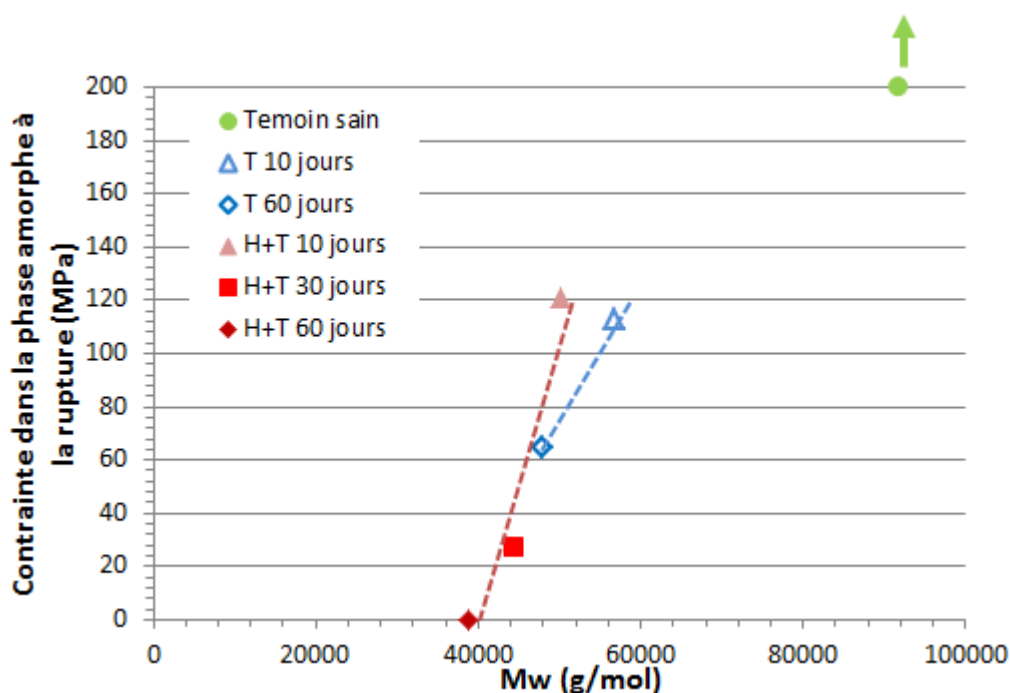


Figure 4-36 Contrainte à la rupture dans la phase amorphe en fonction de la masse moléculaire en poids pour le vieillissement H+T et le vieillissement T

Ces résultats sont cohérents avec la dégradation de la phase amorphe due à l'amorçage de plus en plus précoce de l'endommagement avec le vieillissement, grâce à l'activation du critère énergétique implanté dans le modèle.

La contribution de la phase amorphe dans le comportement global est donc de moins en moins importante avec le vieillissement H+T et T. La différence de pente entre les conditions T et H+T montre aussi que la cinétique de d'endommagement est plus élevée en présence d'hydrolyse.

c) Proposition d'un critère

L'hypothèse suivante est proposée. Etant donnée la fragilisation importante dans la phase amorphe, la rupture est la conséquence d'une forte dégradation de cette phase sans que le réseau solide ne soit impacté. L'hypothèse d'un amorçage ainsi que d'une propagation de fissure dans la phase amorphe serait envisageable.

Le critère de rupture proposé porte donc sur la phase amorphe. Pour un type de vieillissement et pour un temps de vieillissement donné on peut le formaliser comme suit :

$$-B\rho_a^0 G_a = \sigma_{crit}^a(t)$$

Équation 4-18

Ce critère dépend de manière implicite des conditions de vieillissement en température et en pH. Une température plus faible et/ou un pH plus élevé ralentit la dégradation, ce qui aurait pour effet de retarder la rupture. La validation de ce critère de rupture serait à envisager en perspective de ce travail.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de modéliser le comportement mécanique du PA11 en fonction du vieillissement. Pour cela, le choix a été fait de modéliser le comportement mécanique avec le modèle élastoviscoplastique biphasique VIScoPOL[®]. L'intérêt de l'utilisation de ce modèle est qu'il prend en compte le caractère biphasique du PA11. En effet, le comportement de la phase amorphe libre et du réseau solide ainsi que leur interaction sont pris en compte.

La réponse prédit bien le comportement mécanique du PA11 sain en traction uniaxiale, notamment le 1^{er} et 2nd seuil en contrainte. De plus, la contraction lors de la striction est équivalente aux mesures effectuées sur des éprouvettes de PA11 saines. Des résultats obtenus en cohérence avec la littérature [30] ont montré que le modèle décrit bien le comportement multiaxial sur une éprouvette axisymétrique sollicitée en traction.

Grâce à l'analyse des caractérisations mécaniques et physicochimiques effectuée au Chapitre 3 pour différents état de vieillissement, il a été proposé de faire évoluer trois paramètres du modèle en cohérence avec l'évolution de certaines propriétés microstructurales dues au vieillissement physique et chimique. Une augmentation du paramètre de cohésion c_s (correspondant à la résistance en traction triaxiale du réseau solide) permet de traduire une augmentation du second seuil plastique en lien avec la recristallisation induite par le vieillissement thermique. Une augmentation du temps de relaxation η traduit une augmentation du premier seuil plastique en conséquence à la réduction de mobilité dans l'amorphe induite par la recristallisation. Et enfin, une diminution de l'énergie critique d'endommagement W_m en lien avec la diminution de la masse moléculaire en poids M_n permet de traduire une diminution de l'énergie nécessaire pour amorcer des mécanismes d'endommagement dans la phase amorphe libre. Il a été supposé que les coupures de chaînes favorisent des nanocavités ou des nanofissures qui endommagent la phase amorphe libre du matériau. Dans le modèle, cela se traduit par une chute du module de compressibilité de la phase amorphe M_a . Grâce à ces modifications, le modèle permet de bien modéliser le comportement mécanique du matériau vieilli.

La bonne corrélation des essais mécaniques avec la réponse en contrainte nominale ainsi qu'en description de la striction a permis d'avoir confiance dans la réponse du modèle biphasique VIScoPOL[®] au cours du vieillissement. Une analyse de l'évolution des différentes composantes du modèle en contraintes et déformation vraies a pu être réalisée afin d'identifier un critère de rupture.

Dans un premier temps, un critère de rupture en contrainte globale de Von Mises a été proposé. Ensuite, la description biphasique du modèle a été mise en contribution afin de proposer un critère de rupture plus local. Une hypothèse est formulée sur l'amorçage et le trajet de la fissure qui s'effectuerait dans la phase amorphe. Un critère de rupture sur la phase amorphe est donc proposé en fonction du temps de vieillissement. Le futur va consister à valider ces propositions.

CONCLUSION

L'impact du vieillissement thermohydrique sur le comportement mécanique du PA11 était au cœur de ce travail de thèse. La stratégie de travail que nous avons adoptée s'est appuyée sur une analyse bibliographique. Cette analyse a été orientée vers des travaux ayant étudié l'impact du vieillissement hydrolytique sur les propriétés microstructurales ainsi que sur les propriétés mécaniques, et d'autre part sur les différents modèles diffuso-reactifs dans les semi-cristallins et notamment le PA11.

Dans le cas du PA11, nous sommes en présence d'un couplage de différents types de vieillissement :

- un vieillissement physique, associé à la migration des additifs du PA11, à la plastification par l'eau ou encore au vieillissement thermique.
- un vieillissement chimique, caractérisé par des coupures statistiques de chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe du matériau. Dans notre cas, le phénomène présent est principalement l'hydrolyse.

Les deux types de vieillissement engendrent des conséquences au niveau de la microstructure du matériau et impactent le comportement mécanique notamment la déformation à rupture. Le vieillissement physique et le vieillissement chimique peuvent avoir des effets cumulatifs ou opposés.

D'autre part, même sans vieillissement, des travaux récents ont pu révéler un endommagement à l'échelle submicrométrique dans des polyamides [1]. Ces cavités présentent des tailles caractéristiques inférieures au micromètre et le nombre de nanocavités augmente avec la déformation, lors d'un chargement en traction. Ces nanocavités forment des clusters qui coalescent et forment des défauts micrométriques. Selon des travaux plus anciens sur des polymères très étirés [44], dans lesquels les mécanismes de déformation plastique ont été effacés par l'orientation, la rupture serait provoquée par une densité critique des nanocavités.

Dans le but d'isoler chacun des mécanismes associés au vieillissement, il s'est avéré nécessaire de bâtir un plan d'expérience pour acquérir des données expérimentales dans des conditions ciblées, complémentaires aux données existantes dans la littérature, et nécessaires à la compréhension des mécanismes. Le choix d'un PA11 non plastifié a été retenu afin de nous affranchir des effets plastifiants inhérents à ce grade, et de faciliter par conséquent l'interprétation des différents résultats d'essais.

La détermination de l'épaisseur idéale des éprouvettes a permis de s'assurer d'une dégradation homogène des éprouvettes dans leur épaisseur. Celle-ci repose sur un modèle diffuso-réactif qui prend en compte les différents phénomènes de diffusion ainsi que la réaction d'hydrolyse.

Des conditions de vieillissement en température élevée et en pH acide ont aussi été retenues afin d'accélérer les évolutions des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Les conditions de vieillissement retenues (T / N₂-110°C et H+T / pH4-110°C) visaient à découpler les impacts d'un vieillissement purement hydrique d'un vieillissement purement thermique.

Les résultats des analyses physico-chimiques après vieillissement ont montré :

- Le PA11 absorbe de l'eau à hauteur de 1.8% environ dès 10 jours de vieillissement, confirmant que le PA11 est plutôt hydrophile. Dans ce travail, la reprise en eau après le plateau fickien n'est pas présente. Le modèle diffusio-réactif sans piégeage d'eau nous fournit la teneur à l'équilibre (~1.8 %). Il est à noter que dans ce travail il n'y a pas de reprise en eau, des vieillissements plus longs auraient peut-être pu révéler ce phénomène.
- Le suivi du taux de cristallinité a montré une recristallisation du matériau dans le cas d'un vieillissement thermohydrique ainsi que dans le cas d'un vieillissement purement thermique. La recristallisation est observée dès 10 jours puis se stabilise jusqu'à 60 jours de vieillissement. Un second pic au pied du pic de fusion principal a été observé sur les thermogrammes de DSC. Ce pic plutôt ordonné dans le cas d'un vieillissement purement thermique correspond à la phase cristalline δ qui se forme lors d'un recuit thermique. Dans le cas d'un vieillissement thermohydrique, ce second pic est moins bien organisé, les coupures de chaînes consécutives à l'hydrolyse perturbant sans doute la seconde phase cristalline. La FTIR a montré également des résultats partiels sur la recristallisation car nous n'avions pas accès aux pics d'absorption pour de faibles nombres d'ondes (en dessous de 650 cm^{-1}). Malgré tout, le seul pic d'absorption correspondant à la phase cristalline a permis de mettre en évidence une recristallisation plus importante dans le cas d'un vieillissement H+T que dans le cas d'un vieillissement T.
- Les résultats de ce travail concernant la masse moléculaire sont identiques à la littérature [11], [12], [53], [54], [61], [67]. Une diminution importante de la masse moléculaire avec le vieillissement a été attribuée dans un cas à de l'oxydation (cas du vieillissement T) et dans l'autre à une superposition de l'oxydation et de l'hydrolyse (cas du vieillissement H+T). La FTIR a permis de confirmer la présence d'oxydation au sein du matériau ayant subi un vieillissement thermique en milieu inerte.
- La T_g diminue de manière importante au cours du vieillissement thermohydrique avec présence d'eau. Le rôle plastifiant de l'eau fait diminuer les interactions entre les chaînes moléculaires [105]. Lorsque les échantillons sont séchés, la T_g augmente pour les 2 types de vieillissement, mais davantage pour le vieillissement H+T. La recristallisation importante et notamment l'apparition et le développement de la famille secondaire de cristaux observée par DSC est la conséquence de ce phénomène.

En parallèle, les essais mécaniques ont permis de déterminer l'impact du vieillissement sur le comportement macroscopique viscoplastique caractéristique du PA11 dans son état vierge et vieilli en traction uniaxial, en dissociant les effets du vieillissement physique de ceux des effets purement liés à l'hydrolyse. On retiendra les points suivants :

- L'évolution du comportement mécanique au cours du vieillissement T et du vieillissement H+T se traduit par une diminution importante de la déformation à rupture ainsi qu'une augmentation du module d'Young ainsi que par l'augmentation de la contrainte au second seuil. Le second seuil est marqué de manière importante par le vieillissement et il est attribué à la recristallisation [95]. Le premier seuil en contrainte n'est affecté que pour des temps longs dans les deux configurations de vieillissement, conformément à la littérature [12].

- L'amorçage d'un endommagement par cavitation au sein du matériau entre le 1^{er} et le 2nd seuil, pour le matériau sain et le matériau vieilli, ont été révélés par un blanchiment de la zone utile l'éprouvette, visible à l'œil nu au cours des essais.
- L'eau plastifie le matériau et fait baisser de manière importante le module d'Young apparent. La contrainte au 1^{er} et au 2nd seuil diminue, la déformation à rupture quant à elle augmente de manière importante. L'effet plastifiant de l'eau masque donc en partie la fragilisation mécanique du matériau.
- Les effets visqueux sont impactés par le vieillissement avec une perte de ductilité et une augmentation de la viscosité générée par le vieillissement.

Un lien de causalité entre l'évolution des grandeurs physicochimiques à l'échelle micro/mésoscopique et l'échelle macroscopique caractérisée par le comportement mécanique au cours du vieillissement thermique et thermohydrique a pu être mis en évidence grâce au volet expérimental de cette thèse. La déformation à la rupture est intimement liée à la diminution de la masses moléculaire. L'hydrolyse et l'oxydation génèrent des coupures de chaînes dans la phase amorphe à l'origine de la fragilisation du matériau. La recristallisation par recuit ou par migration des bouts de chaînes (chimio-cristallisation) est responsable de la consolidation entre les seuils plastiques en contrainte et à l'augmentation du 2nd seuil. Malgré tout, les mécanismes d'endommagement résultant des coupures de chaînes n'ont pas pu être observés de manière explicite dans le cadre de la thèse.

L'étape suivante a consisté à traduire les résultats de l'analyse expérimentale dans le formalisme d'un modèle de comportement mécanique pour rendre compte du comportement évolutif du PA11 avec le vieillissement. La modélisation du comportement mécanique du PA11 repose sur le modèle VIScoPOL[®] développé initialement à IFPEN pour rendre compte du comportement biphasique des polymères semi-cristallins [101], [106]. Une modélisation de la transition ductile-fragile du PA11 au cours du vieillissement a été mise en place à partir de ce modèle. L'intérêt de l'utilisation de ce modèle est qu'il prend en compte le caractère biphasique à l'échelle mésoscopique des polymères semi-cristallins. La variabilité du comportement mécanique est captée par les paramètres du modèle. Ceux-ci sont en lien plus ou moins explicite avec l'état microstructural du matériau. Dans le contexte du vieillissement humide, certains paramètres du modèle sont amenés à évoluer avec le degré de vieillissement du matériau au travers des descripteurs identifiés précédemment.

La modélisation par Eléments Finis d'un essai de traction uniaxial a permis de modéliser correctement le comportement mécanique du PA11 sain, notamment les seuils en contrainte. La striction modélisée est équivalente aux mesures effectuées sur des éprouvettes de PA11 saines. Des résultats obtenus en cohérence avec la littérature [30] ont montré que le modèle décrit qualitativement le comportement multiaxial sur une éprouvette axisymétrique sollicitée en traction.

Il a été proposé de faire évoluer trois paramètres du modèle VIScoPOL[®] en cohérence avec l'évolution de certaines propriétés microstructurales dues au vieillissement physique et chimique. Une augmentation du paramètre de cohésion c_s (correspondant à la résistance en traction triaxiale du réseau solide) permet de traduire une augmentation du second seuil plastique en lien avec la recristallisation induite par le vieillissement thermique. Une augmentation du temps de relaxation η traduit une augmentation du premier seuil plastique en conséquence à la réduction de mobilité dans l'amorphe induite par la recristallisation. Et enfin, une diminution de l'énergie critique

d'endommagement W_m en lien avec la diminution de la masse moléculaire en poids M_n permet de traduire une diminution de l'énergie nécessaire pour amorcer des mécanismes d'endommagement dans la phase amorphe libre. Il a été supposé que les coupures de chaînes favorisent des nanocavités ou des nanofissures qui endommagent la phase amorphe libre du matériau. Dans le modèle, cela se traduit par une chute du module de compressibilité de la phase amorphe M_a . Grâce à ces modifications, le modèle permet de bien modéliser le comportement mécanique du matériau vieilli.

Sur la base de la réponse jugée satisfaisante du modèle de comportement sur la réponse globale en traction uniaxiale pour différents états de vieillissement, un critère de rupture a été proposé. Dans un premier temps, un critère de rupture en contrainte globale de Von Mises a été proposé montre une réponse . Ensuite, la description biphasique du modèle a été mise à contribution afin de proposer un critère de rupture plus local sur la phase amorphe. Une hypothèse est formulée sur l'amorçage et le trajet de la fissure qui s'effectuerait dans la phase amorphe libre, à l'origine de la rupture du matériau. Cette proposition serait à valider à l'avenir.

PERSPECTIVES

Sur la base des travaux menés dans ce travail et des résultats obtenus, on propose plusieurs axes à approfondir :

- Caractérisation expérimentale du vieillissement aux temps courts : il est proposé de caractériser davantage aux temps courts l'impact du vieillissement thermohydrique sur la microstructure et le comportement macroscopique. Les résultats de ce travail ont montré une forte dégradation dès 10 jours de vieillissement. Des prélèvements à 24 et 48h montreraient déjà des signes de dégradation. De plus, afin de diminuer l'effet de l'oxydation au cours du vieillissement, ces vieillissements pourraient se faire à des températures plus basses (environ 80°C). A cette température, la cinétique d'oxydation est lente sur la cinétique d'hydrolyse. De plus, ces vieillissements supplémentaires permettraient de statuer sur la pertinence des critères de rupture proposés en contrainte équivalente globale au sens de Mises et en pression d'amorphe.
- Effet des coupures de chaînes sur un autre trajet de chargement : Afin de compléter le protocole expérimental, des essais mécaniques sur d'autres trajets de chargement pourraient être envisagés. Par exemple, un essai de flexion 4 points permettrait de capter les effets du vieillissement à la fois dans des zones de l'éprouvette en traction et en compression.
- Etude de l'endommagement à l'échelle nanométrique : La cavitation à l'échelle micrométrique est un endommagement relativement bien connue, et désormais décelable par microtomographie en traction sur des polymères ductiles. L'endommagement par coupures de chaînes est plus difficile à observer, car ce mécanisme d'endommagement s'opère à l'échelle des chaînes macromoléculaires. Des analyses couplées RMN-SAXS selon les conditions employées [63] permettraient de mieux localiser les coupures de chaînes. Cette technique qui permet de discerner a priori les phases amorphes libre et liée dans un grade de polyéthylène pourrait montrer si les coupures de chaînes se situent dans la phase amorphe liée ou la phase amorphe libre. Cette technique permet a priori également de calculer un taux de cristallinité, ce qui permettrait de relier la cristallinité et les coupures de chaînes de manière plus fine.
Une autre proposition serait de faire des essais de traction *in situ* sous Microscopie Electronique à Transmission pour observer la croissance des nanocavités avant rupture.
- Couplage du modèle diffusio-réactif et du modèle VIScoPOL : Le couplage du modèle diffusio-réactif avec le modèle mécanique biphasique VIScoPOL serait à faire afin de relier les évolutions de la teneur en eau et de la masse moléculaire avec les paramètres du modèle mécanique. La teneur en eau est responsable de la plastification du matériau et serait directement reliée au module d'Young. La cinétique de coupures de chaînes serait reliée directement à la cinétique d'évolution de l'énergie d'endommagement dans le modèle mécanique.
- Ecriture du critère d'endommagement : A partir de la thermodynamique des systèmes ouverts, il est proposé d'intégrer une variable d'endommagement dans le modèle mécanique biphasique. Cette

variable d'endommagement pourrait être reliée directement à la masse moléculaire ou au nombre de coupures de chaînes. Cette variable pourrait être intégrée dans l'écriture de l'énergie libre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.G'sell ; Haudin JM, "Introduction à la mécanique des polymères," 1995, pp. 251–273.
- [2] J.H Magill, "part A-2," *J. Polym. Sci.*, vol. 7, pp. 123–142, 1969.
- [3] X. Lefebvre, "Fissuration Fragile Lente du Polyamide 11 : Mécanismes et Durées de Vie en Fluage," Thèse des Mines de Paris, 2002.
- [4] L. C. E. Struik, "The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1" *Polymer (Guildf)*, vol. 28, no. 9, pp. 1521–1533, Aug. 1987.
- [5] F. C. Frank, A. Keller, "Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity" *Philos. Mag.*, vol. 25, no. 3, pp. 64–74, 1958.
- [6] J. A. Cerra, P.; Morrow, D. R.; Sauer, "Deformation of polypropylene single crystals" *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 3, no. 1, pp. 33–51, 1969.
- [7] V. Girard, "Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11" Institut national polytechnique de Lorraine, 2011.
- [8] ISPA, "www.ispa.asso.fr/media/extruanim_040846600_1133_22082008.swf." .
- [9] L.Bélec, "Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristallines dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse." Université de Poitiers, 1995.
- [10] I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu, "Hydrolytic ageing of polyamide 11- effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis" *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 2003, pp. 419–425, 2002.
- [11] S. Hocker, A. K. Rhudy, G. Ginsburg, and D. E. Kranbuehl, "Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids" *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 20, pp. 5057–5064, 2014.
- [12] T. Mazan, R. Berggren, J. K. Jørgensen, and A. Echtermeyer, "Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis" *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 20, pp. 1–11, 2015.
- [13] G. Serpe, N. Chaupart, and J. Verdu, "Ageing of polyamide 11 in acid solutions" *Polymer (Guildf)*, vol. 38, no. 8, pp. 1911–1917, 1997.
- [14] F. Poulard, "Adhesion du polyamide 11 : Mecanismes et vieillissement hygrothermal" Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.
- [15] L. Jolly, A. Tidu, J.-J. Heizmann, and B. Bolle, "Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension" *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 25, pp. 6839–6851, 2002.
- [16] G. Boisot, L. Laiarinandrasana, J. Besson, C. Fond, and G. Hochstetter, "Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in polyamide 11" *Int. J. Solids Struct.*, vol. 48, no. 19, pp. 2642–2654, Sep. 2011.
- [17] M. Broudin *et al.*, "Water diffusivity in PA66 : Experimental characterization and modeling based on free volume theory" *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 326–334, 2015.
- [18] M. . Cohen, "Molecular Transport in Liquids and Glasses" *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 5, pp. 1164–1169, 1959.
- [19] Crank. J., *The mathematics of diffusion*, Clarendon. 1979.
- [20] G. S. Shen "Moisture absorption and desorption of composite materials" *J. Compos. Mater.*, vol. 10, p. 2, 1976.

- [21] H. G. Carter and K. G. Kibler, “Entropy Model for Glass Transition in Wet Resins and Composites” *J. Compos. Mater.*, vol. 11, pp. 265–275, 1977.
- [22] L. Silva, S. Tognana, and W. Salgueiro, “Study of the water absorption and its influence on the Young’s modulus in a commercial polyamide” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 1, pp. 158–164, 2013.
- [23] V. Gaudefroy, “Influence de la mise en forme et des traitements thermiques sur le PA11,” Université de Poitiers, 2003.
- [24] R. Séguéla and O. Darras, “Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 20, pp. 5342–5352, 1994.
- [25] S. Humbert, O. Lame, and G. Vigier, “Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 15, pp. 3755–3761, 2009.
- [26] O. Darras and R. Seguela, “Tensile Yield of Polyethylene in Relation to Crystal Thickness,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 31, pp. 759–766, 1993.
- [27] N. W. Brooks, R. A. Duckett, and I. M. Ward, “Investigation into double yield points in polyethylene,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 33, no. 9, pp. 1872–1880, 1992.
- [28] L  na  k Bélec, “Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristallines dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse.” Université de Poitiers, 1995.
- [29] G. Boisot, “Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l’endommagement et de la rupture du PolyAmide 11 pur et renforcé choc” Mines de Paris, 2009.
- [30] P. Poulet, G. Hochstetter, A. King, H. Proudhon, and L. Laiarinandrasana, “Observations by in-situ X-ray synchrotron computed tomography of the microstructural evolution of semi-crystalline Polyamide 11 during deformation,” *Polym. Test.*, 2016.
- [31] P. Dang, “Le fluage du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse” ENSMA, 1991.
- [32] J. Yang, Z. Zhang, A. K. Schlarb, and K. Friedrich, “On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part I . Experimental results and general discussions” *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, pp. 2791–2801, 2006.
- [33] A. Pawlak, A. Galeski, and A. Rozanski, “Progress in Polymer Science Cavitation during deformation of semicrystalline polymers” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 921–958, 2014.
- [34] S. Castagnet and Y. Deburck, “Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448, no. 1–2, pp. 56–66, Mar. 2007.
- [35] Fabrice D  trez, “Nanom  canismes de Déformation des Polymères Semi-Cristallins” Université des sciences et technologies de Lille, 2008.
- [36] G. Perrin, L. Cangémi, F. B  doui, E. Rosenberg, P. Gueroult, and P. Bourguelat, “Cavitation sous déformation du PolyVinylid  neDiFluor  ” Rapport IFP 57349, 2003.
- [37] L. L. H-A Cayzac, K Sa  , “Damage based constitutive relationships in semi-crystalline polymer by using multi-mechanisms model” *Int. J. Plast.*, vol. 51, pp. 47–64, 2013.
- [38] M. Seignobos, “Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforc   de fibres de verre.”
- [39] L. A. Schirrer R, Fond C, “Volume change and light scattering during mechanical damage in polymethylmethacrylate toughened with core-shell rubber particles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 24, pp. 6409–6422, 1996.

- [40] S. Castagnet, J.-L. Gacougnolle, and P. Dang, "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)" *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 276, no. 1–2, pp. 152–159, Jan. 2000.
- [41] P. Poulet, G. Hochstetter, A. King, and H. Proudhon, "Observations by in-situ X-ray synchrotron computed tomography of the microstructural evolution of semi-crystalline Polyamide 11 during deformation" *Polym. Test.*, vol. 56, pp. 245–260, 2016.
- [42] Kuksenko V.S, Zhurkov S.N, "The micromechanics of polymer fracture" *Int. J. Fract.*, vol. 11, no 4, pp. 629–639, 1975.
- [43] Kuksenko V.S, Tamuzs V.P, "*Fracture micromechanics of polymers materials*", The Hague, 1981.
- [44] Kuksenko V.S, Zhurkov S.N, "Mechanism of Submicrocrack Generation in Stressed Polymers," *J. Polym. Sci. part A*, vol. 10, pp. 1509–1520, 1972.
- [45] N. Selles *et al.*, "Voiding Mechanisms in Deformed Polyamide 6 Observed at the Nanometric Scale" 2017.
- [46] J. Verdu. B.Fayolle, "Vieillissement physique des matériaux polymères," 2005.
- [47] J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères," 1990.
- [48] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation," *Polymer (Guildf)*., vol. 82, pp. 49–56, 2016.
- [49] C. El-Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, and X. Colin, "Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 1, pp. 22–36, 2013.
- [50] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, "Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 2, pp. 231–238, Feb. 2007.
- [51] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene," *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 12, pp. 4323–4330, May 2004.
- [52] I. Yakimets, D. Lai, and M. Guigon, "Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 1, pp. 59–67, Oct. 2004.
- [53] C. El-Mazry, O. Correc, and X. Colin, "A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 6, pp. 1049–1059, Jun. 2012.
- [54] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominet, and J. Verdu, "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water," *Polymer (Guildf)*., vol. 43, no. 24, pp. 6439–6447, Nov. 2002.
- [55] Van Krevelen D.W, "Chapter 21 Thermal Decomposition.," in *Properties of Polymers (4th edition)*, 2009.
- [56] G. G. Bolland JLB, "Kinetic studies in chemistry of rubber ABD related materials. II Kinetics of oxidation of the unconjugated olefins," *Trans Farad Soc*, vol. 42, pp. 236–243, 1946.
- [57] W. Dong and P. Gijsman, "Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 1054–1062, 2010.
- [58] S. Sarrabi, M. Lacrampe, and P. Krawczak, "Phosphorous Antioxidants Against Polypropylene Thermal Degradation During Rotational Molding-Kinetic Modeling," vol. 41285, pp. 1–11, 2015.
- [59] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, "Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, pp. 398–405, 2006.

- [60] O. Okamba-Diogo, "Thermo-oxydation des polyamides," Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2015.
- [61] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 123–132, 2014.
- [62] D. Doskoc and L. Matisova, "Thermooxidation of lactam-based polyamides with amino end-groups . Thermooxidation of hexano-6-lactam and decomposition of 6-hydroperoxyhexano-6-lactam in the presence of primary amines," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, 1999.
- [63] B. Petr, R. Pokorný, P. Schneider, and J. Kosek, "Free and constrained amorphous phases in polyethylene : Interpretation of ^1H NMR and SAXS data over a broad range of crystallinity," *Polymer (Guildf.)*, vol. 58, pp. 189–198, 2015.
- [64] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, and R. Pfaendner, "Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 3, pp. 389–396, 2009.
- [65] A. Al-rub, M. K. Darabi, S. Kim, D. N. Little, and C. J. Glover, "Mechanistic-based constitutive modeling of oxidative aging in aging-susceptible materials and its effect on the damage potential of asphalt concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 439–454, 2013.
- [66] J. Verdu, "Action de l'eau," *Techniques de l'ingénieur a3165*, 1985.
- [67] N. Chaupart, "Vieillessement hydrolytique du polyamide 11," PARIs VI, 1995.
- [68] W. et al. MacMahon, "Degradation studies of polyéthylène terephthalate films.," *j. Chem ENG*, vol. 4, p. 57, 1959.
- [69] W. L. Hawkins, W. Matreyek, and F. H. Winslow, "The Morphology of Semicrystalline Polymers . Part I . The Effect of Temperature on the Oxidation of Polyolefins "," *J. Polym. Sci. Part A*, vol. XLI, pp. 1–11, 1959.
- [70] X. Lefebvre *et al.*, "Caractérisation du Rilsan P40 TL" *note interne IFPEN*, p. 15, 2012.
- [71] J. Leseq, "Masses molaires moyennes," *Techniques de l'ingénieur a3060*, 1996.
- [72] T. Mazan, J. K. Jørgensen, and A. Echtermeyer, "Aging of polyamide 11. Part 2: General multiscale model of the hydrolytic degradation applied to predict the morphology evolution," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 41, pp. 1–10, 2015.
- [73] A. Driancourt, Jarrin J., "Durability of polyamide 11 for offshore flexible pipe applications," *Communication at MERL Oilfield Engineering with Polymer*, 1998.
- [74] T. Mazan, J. K. Jørgensen, and A. Echtermeyer, "Aging of polyamide 11. Part 3: Multiscale model predicting the mechanical properties after hydrolytic degradation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 46, pp. 1–11, 2015.
- [75] P. Flory, "Principles of polymer Chemistry," *Cornell Un.*, 1953.
- [76] A. M. Donald and E. J. Kramer, "Effect of Molecular Entanglements on Craze Microstructure in Glassy Polymers," *journal Polym. Sci. Part B*, vol. 20, pp. 899–909, 1982.
- [77] D. P. M. . Castro E.V.R, Silva Filho E.A, "Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009.
- [78] D. F. B. Terselius, "Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I . Mechanical and chemical characterisation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, pp. 69–78, 2000.
- [79] N. W. Brooks, M. Ghazali, R. A. Duckett, A. P. Unwin, and I. M. Ward, "Effects of morphology on the yield stress of polyethylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, pp. 821–825, 1999.

- [80] K. Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Rohlffing, and M. B. Welch, “The influence of molecular weight and thermal history on the thermal , rheological , and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes” vol. 41, pp. 7175–7192, 2000.
- [81] R. Popli and L. E. O. Mandelkern, “Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical Properties of the Polyethylenes” *J. Polym. Sci. Part B*, vol. 25, pp. 441–483, 1987.
- [82] A. Rozanski and A. Galeski, “Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase” *Int. J. Plast.*, vol. 41, pp. 14–29, 2013.
- [83] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu, “Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 22, pp. 6999–7012, Oct. 2008.
- [84] R.-S. et Rault, “Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers.” pp. 3581–3594, 1989.
- [85] “Rapport d'essais de vieillissement sur du Polyamide 11 - Confidentiel IFPEN,” 1992.
- [86] O. Y. Kuzovleva, “No Title,” *polym. Sci. USSR*, vol. 30, no. 60, 1988.
- [87] V.A. Bershtein, M. Yegorova, *Vysok. Soyed.*, vol. A19, p. 1260, 1977.
- [88] X. Lefebvre, Sauvant-Moynot, D. Choqueuse, and P. Chauchot, “Durability of Syntactic Foams for Deep Offshore Insulation: Modelling of Water Uptake under Representative Ageing Conditions in Order to Predict the Evolution of Buoyancy and Thermal Conductivity” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 165–178, 2009.
- [89] E. Saadjian, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Polytechni. 1993.
- [90] J. Crank. & G.S.Park, *Diffusion in polymers*, Academic p. London, 1968.
- [91] R. Puffr, J. Bebenda, J. Šebenda, J. Bebenda, and J. Šebenda, “On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 16, no. 1, pp. 79–93, 1967.
- [92] M. Inoue and T. R. Company, “Studies on Crystallization of High Polymers by Differential Thermal Analysis” *J. Polym. Sci. part A*, vol. 1, pp. 2697–2709, 1963.
- [93] Bueche F., *Physical properties of polymers*, Wiley. New York, 1962.
- [94] J.-P. Autran, “Structure , deformation behavior and properties in polyundecanamide (nylon 11) and high density polyethylene (HDPE) subjected to planar (equibiaxial) deformation by forging” University of Massachusetts, 1990.
- [95] L. Chocinski-Arnault, V. Gaudefroy, J. L. Gacougnolle, and A. Rivière, “Memory Effect and Crystalline Structure in Polyamide 11” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 41, no. 4, pp. 777–785, 2002.
- [96] C. El Mazry, “Durabilite de produits innovants de robinetterie en polyamide 6-6” ParisTech, 2013.
- [97] E. Domingos, T. M. C. Pereira, E. V. R. De Castro, W. Romão, and G. L. De Sena, “Monitorando a Degradação da Poliamida 11 (PA-11) via Espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier” *Polímeros*, vol. 23, pp. 37–41, 2013.
- [98] O. Okamba-Diogo, “Thermo-oxydation des Polyamides” Arts et Métiers - ParisTech, 2015.
- [99] F. Berzin, B. Vergnes, S. V Canevarolo, A. V Machado, and J. A. Covas, “Evolution of the Peroxide-Induced Degradation of Polypropylene Along a Twin-Screw Extruder : Experimental Data and Theoretical Predictions” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2082–2090, 2005.
- [100] J. Lemaire, J. Gardette, A. Rivaton, and A. Roger, “Dual Photo-chemistries in Aliphatic Polyamides , Bisphenol A Polycarbonate and Aromatic Polyurethanes-A Short Review” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, pp. 1–13, 1986.

- [101] L. Cangemi and Y. Meimon, “A two-phase model for the mechanical behavior of semicrystalline polymers,” *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP*, vol. 56, no. 6, pp. 555–580, 2001.
- [102] V. Miri, O. Persyn, J.-M. Lefebvre, and R. Seguela, “Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 3, pp. 757–762, Mar. 2009.
- [103] W. S. L.Silva, S. Tognana, “Study of the water absorption and its influence on the Young’s modulus in a commercial polyamide,” *Polym. Test.*, vol. 32, pp. 158–164, 2012.
- [104] G. J. Kettle, “Variation of the glass transition temperature of nylon-6 with changing water content” *Polymer (Guildf)*., vol. 18, no. 7, pp. 742–743, 1977.
- [105] A. Launay, Y. Marco, M. H. Maitournam, and I. Raoult, “Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide” *Mech. Mater.*, vol. 56, no. 2013, pp. 1–10, Jan. 2013.
- [106] N. Brusselle-Dupend and L. Cangémi, “A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part II - Modelling of the time-dependent mechanical behaviour of an isotropic and a highly oriented HDPE grade” *Mech. Mater.*, vol. 40, no. 9, pp. 761–770, 2008.
- [107] O. Coussy, *Mécanique des milieux poreux*, Editions T. 1991.
- [108] J. Grandidier, A. E. Boyer, L. Cang, and J. Grandidier, “Diffuso-Kinetics and Diffuso-Mechanics of Carbon Dioxide / Polyvinylidene Fluoride System under Explosive Gas Decompression: Identification of Key Diffuso-Elastic Couplings by Numerical and Experimental Confrontation” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 251–266, 2015.
- [109] J.-C. Grandidier, Castro Lopez, C., X. Lefèbre, N. Brusselle-Dupend, M-H Klopffer, L.Cangémi, S.Castagnet, “Effect of porosity and hydrostatic pressure on water absorption in a semicrystalline fluoropolymer” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 3750–3761, 2016.
- [110] L. Cangémi and N. Brusselle, “Identification des paramètres du modèle VIScoPOL pour le grade de PVDF GAMMA-FLEX (400 HDC M800)” Rapport IFP 59400, 2006.
- [111] N. Brusselle-Dupend, E. Rosenberg, and J. Adrien, “Characterization of cavitation development while tensile testing PVF2 using 3D X-ray microtomography” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 530, no. 2011, pp. 36–50, Dec. 2011.
- [112] N. Brusselle-Dupend and L. Cangémi, “A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part I: Large strains multiaxial validation on HDPE” *Mech. Mater.*, vol. 40, no. 9, pp. 743–760, 2008.
- [113] M. S. Dormieux, “Poroelasticity and poroplasticity at large strains” *OGST*, vol. 54, no. 6, pp. 778–784, 1999.
- [114] P. Perzyna, “The constitutive equations for rate sensitive plastic materials” *Q. Appl. Math.*, vol. 20, pp. 321–332, 1962.
- [115] N. Hussein, “Enhancement of the mechanical performance of semi-crystalline polyamides by tailoring the intermolecular interaction in the amorphous phase,” 2013.
- [116] F. Addiego, A. Dahoun, C. G’Sell, and J. M. Hiver, “Volume variation process of high-density polyethylene during tensile and creep tests,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 61, no. 6, pp. 715–724, 2006.
- [117] L. Cangémi and Y. Meimon, “A Two-Phase Model for the Mechanical Behavior of Semicrystalline Polymers” vol. 56, no. 6, pp. 555–580, 2001.
- [118] J. Barré,L.; M’Hamdi, “Apport du SAXS à l’évolution structurale du PA11 lors de leur vieillissement hydrolytique- Rapport interne IFPEN” Rueil -Malmaison, 2012.