



**HAL**  
open science

# Contribution à la caractérisation thermomécanique d'un polyéthylène auto-renforcé et de ses “ recyclats ” : Effet des paramètres du procédé de moulage par compression

Coline Roiron

► **To cite this version:**

Coline Roiron. Contribution à la caractérisation thermomécanique d'un polyéthylène auto-renforcé et de ses “ recyclats ” : Effet des paramètres du procédé de moulage par compression. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022ESMA0004 . tel-04051819

**HAL Id: tel-04051819**

**<https://theses.hal.science/tel-04051819v1>**

Submitted on 30 Mar 2023

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

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

# THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE  
MECANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique

Secteur de Recherche :

Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

Présentée par :

Coline ROIRON

\*\*\*\*\*

CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION THERMOMÉCANIQUE D'UN  
POLYÉTHYLÈNE AUTO-RENFORCÉ ET DE SES « RECYCLATS » - EFFET DES  
PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ DE MOULAGE PAR COMPRESSION

\*\*\*\*\*

Directeur de thèse : Jean-Claude GRANDIDIER

Co-encadrant : Eric LAINÉ

\*\*\*\*\*

Soutenue le 30 mars 2022

\*\*\*\*\*

JURY

**Présidente :** V. BOUNOR-LEGARÉ, Directrice de recherche CNRS, INSA Lyon

**Rapporteurs :** N. BAHLOULI, Professeure, Université de Strasbourg

P. DAVIES, Ingénieur HDR, IFREMER Brest

**Membres du jury :** V. MICHAUD, Professeure, EPFL, Lausanne

O. LHOST, Ingénieur R&D, TotalEnergies, Belgique

J.-C. GRANDIDIER, Professeur, ENSMA Poitiers

**Invités :**

*E. LAINE - co encadrant Pprime\_ENSMA*

*N. GAROIS - Hutchinson - TotalEnergies*

*B. VOILLEQUIN - Hutchinson - TotalEnergies*

*M. LEVESQUE - Hutchinson - TotalEnergie*

### **Avant-propos**

À l'occasion de ce travail de thèse, une étude bibliographique importante a été faite, que ce soit à propos des renforts UHMWPE, qui a donné lieu à la publication d'une review, ou encore concernant les enjeux des SRP et les procédés de mise en œuvre appropriés. Aussi, le parti pris a été choisi, afin de tirer profit d'une certaine exhaustivité de cette étude et de la transmettre à la communauté, de construire ce manuscrit en plusieurs parties, comprenant chacune une part bibliographique conséquente. Cela ne facilite pas la lecture et rend le manuscrit assez long. Cependant, des synthèses, en couleur, sont proposées à la fin des sous-sections dans les deuxième, troisième et quatrième parties, dans le but de faire ressortir les points clés. Des graphiques récapitulatifs pour clore les parties, ont aussi été ajoutés, en espérant que cela conviendra au lecteur. De plus, chacune des parties comprend aussi ses propres annexes ainsi que les références bibliographiques qui lui sont associées, pour que les parties puissent être lues indépendamment les unes des autres.

### Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une thèse CIFRE avec TotalEnergies. Je remercie donc grandement TotalEnergies, que ce soit par son soutien financier ou son soutien technique. Côté encadrement, je remercie Nicolas Garois, qui m'a suivie dès le début de la thèse, pour ses remarques toujours très pointilleuses et pertinentes. Baptiste Voillequin n'a, lui, rejoint mon encadrement qu'au bout d'un an de thèse mais je lui adresse mes remerciements pour ses retours, me permettant de toujours intégrer le point de vue industriel à mes différentes analyses. Leurs nombreuses remarques m'ont aidé à faire mûrir mon étude ainsi qu'à prendre du recul sur mes résultats.

Je remercie ensuite très vivement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail ; en premier lieu, les rapporteurs, Nadia Bahlouli et Peter Davies, pour avoir pris le temps de relire avec attention ce long manuscrit et d'avoir formuler des questions pertinentes sur les méthodes utilisées et les choix réalisés tout au long de ces travaux de thèse. Je suis aussi reconnaissante envers les examinateurs, Véronique Michaud et Olivier Lhost, pour les différents échanges que nous avons pu avoir lors de la soutenance. Un grand merci enfin pour la présidente Véronique Bounor-Legaré, pour ses précieuses remarques et sa bienveillance ainsi que pour avoir fait le déplacement dans le contexte pandémique actuel.

Je vais maintenant consacrer quelques lignes à mes encadrants académiques. Ils m'ont accordé une belle confiance pendant ces trois années et m'ont immédiatement donné une grande autonomie. Ils m'ont aussi laissé une grande flexibilité dans mon organisation et mon travail, ce qui m'a été très utile lors des confinements et des mes arrêts de travail. Tout d'abord, Jean-Claude, c'était très stimulant et motivant de travailler avec une personne aussi passionnée. Ce n'était pas forcément toujours aussi facile de te suivre, car tu fourmillais toujours de 1000 idées ! Mais je te remercie de m'avoir apporté ton expertise dans des domaines très variés. Eric, merci pour ta disponibilité et ton expertise concernant la compréhension du comportement des matériaux. Merci aussi pour votre bienveillance.

Cette thèse s'est déroulée dans l'équipe ENDO du département D1 de l'institut Pprime. Merci au secrétariat de cette équipe ; Karine et Valérie pour m'avoir aidé administrativement et notamment en fin de thèse. Merci pour le soutien, la bonne humeur et nos discussions plus légères. Merci aussi à Francine, pour tes visites au bureau et ton aide, malheureusement notamment pour annuler ou modifier des ordres de mission, avec le contexte pandémique. J'adresse aussi un remerciement à Audrey Veron pour sa réactivité lors des quelques problèmes administratifs que j'ai pu rencontrer.



## Remerciements

---

Je suis aussi reconnaissante envers l'équipe d'usinage du laboratoire. Céline, notamment, pour les nombreux usinages effectués et sa patience par rapport à la difficulté d'usinage des mes éprouvettes. Mais aussi, Loïc et Laurent pour m'avoir dépanné dès que mon moule était bloqué. Merci aussi à Jacques, bureau d'étude, pour ton aide pour la conception de mon moule et autre mise en place de systèmes divers ainsi que pour nos discussions plus axées sur l'orthopédie !

Dans le département D1, nous avons la chance de pouvoir côtoyer et échanger avec un grand nombre de personnes, ce qui est très enrichissant. Merci à tous ceux avec qui je n'ai pas forcément eu l'occasion de travailler, mais avec qui j'ai eu l'occasion tout de même d'échanger quelques mots, même seulement dans les couloirs.

Comme ces travaux de thèse comportent une grande partie expérimentale, je tenais à adresser mes remerciements envers l'équipe technique, pour m'avoir formé et apporté leur aide lors d'imprévus (très réguliers malheureusement !) expérimentaux. J'ai pu quasiment être en interaction avec chacun des membres de l'équipe tout au long de ma thèse. Merci en particulier à Médéric, que j'ai le plus côtoyé, pour sa patience, car je ne savais jamais dans quelle sens il fallait serrer la ligne, et aussi pour ses réponses à mes multiples questions. Toujours à l'atelier électronique, merci aussi à Damien, Florent et Séraphin pour leur aide et leur bonne humeur. Je voulais aussi remercier David et Amélie pour les nombreuses tomographies réalisées. Florence, merci pour ton soutien et ton aide, même lorsque cela concernait d'autres domaines que la microscopie, tu essayais toujours de nous donner des pistes et de nous aider à nous poser les bonnes questions. Merci aussi à Guillaume pour la partie plus associée à la chimie et les petits tests réalisés, trempage dans l'azote, broyage au mixeur et j'en passe. Merci aussi au binôme Samuel-Azdine pour ces quelques moments à la cafet, vous avez souvent été de bon conseil !

Place maintenant à ceux qui ont davantage fait partie de mon quotidien, que ce soit la semaine et même parfois le week-end. Tout d'abord merci aux docteurs déjà accomplis, Cyril (pour nos soirées foot et nos discussions sur notre club commun), Lucille (pour ta bonne humeur, tes blagues, ton auto-dérision, les soirées jeux, les soirées pyjama, et bien d'autres), Nicolas (pour ta joie de vivre, ta bienveillance sans limite, pour nos debriefs en tout genre, notre binôme à la coinche, ...), Alice (notamment à la fin de ma thèse, merci pour tes conseils avertis et nos petites discussions potins) et Blanche (pour ton sourire, et les moments sport et cuisine partagés et tes coachings) mais aussi Paul, Giuseppe, Romain et Carolina. Merci aux tous jeunes docteurs : Luciana (pour ton rire communicatif, ta bonne humeur constante, et toute ton énergie) et Sarah (pour avoir cohabité dans le même bureau pendant plus d'un an, pour ton calme, ton sérieux et toutes les discussions partagées). Un grand merci aussi aux futurs jeunes docteurs : Prasad (pour nos discussions matinales et ta grande générosité), Clément (pour ton support constant à n'importe quelle heure du jour et de la nuit et même le week-

## Remerciements

---

end, ton aide pour démonter des choses en tout genre et aussi pour les moments passés autour d'un bon repas ou d'un verre) et Samuel (pour avoir partagé pendant l'ensemble de la thèse mon bureau et aussi quelques galères administratives, pour ta joie de vivre perpétuelle, pour ton soutien moral même si tu n'étais pas souvent à Poitiers et pour avoir aussi été un bon partenaire de coinche).

Merci aussi aux autres doctorants, à la nouvelle génération dont Romain et Corentin, de nouveaux co-bureaux encore plein d'énergie, Théotime et Quentin (des adversaires parfois redoutables à la coinche), Julie et Florent (pour le partage de nos galères sur la DSC, nos discussions scientifiques mais aussi voyage ou sur bien d'autres sujets), Maxime (pour tous nos covoiturages, ton aide en simulation, nos discussions très diverses (plus potins que littérature)), Guillaume (presque tout pareil). J'adresse aussi un merci à Mélanie, Tiphaine et tous les autres, pour les discussions plaisantes au détour d'un couloir.

Merci à chacun de vous, sans qui la thèse au quotidien aurait été bien différente.

Je voulais aussi adresser quelques lignes à mes amis de lycée ou d'école d'ingénieur, pour les week-ends passés ensemble qui m'ont permis de souffler et prendre du recul mais aussi à mes copines de Poitiers (Charlotte, Mélanie et Laura). Les quelques entraînements et matchs de handball partagés pendant même seulement 6 mois, nous ont beaucoup rapproché pour les 3 années suivantes. Merci pour votre bonne humeur, les bons moments et repas arrosés, les surveillances de voiture, les bons conseils en tout genre ! Merci aussi à mes parents, qui m'ont accueilli pendant près d'un tiers de ma thèse, merci de m'avoir supporté et soulagé psychologiquement et physiquement. Merci enfin à Maxime, même si tu penses que tu n'as pas beaucoup participé et que tu ne comprenais pas forcément pourquoi tel ou tel essai était important, les week-ends un peu partout en France m'ont permis de souffler et de relativiser, et ça c'est important.

« Pour réussir, soyez plus exigeant avec vous-même. »

Anthony Robbins

« Il n'y a pas de magie à accomplir. Il s'agit vraiment de travail acharné, de choix et de persévérance. »

Michelle Obama

# Table des matières

## Table des matières

Avant-propos.....	2
Remerciements.....	3
1. Partie 1 : Contexte et positionnement .....	14
1.1    Enjeu général des composites .....	14
1.2    Une alternative intéressante : les composites auto-renforcés.....	15
1.2.1. Les composites auto-renforcés .....	15
1.2.2. Classification .....	16
1.2.3. Le marché actuel et les applications des SRP .....	16
1.2.4. Comportement mécanique des polymères non-renforcés .....	17
1.3    Choix d'étude : le SRPE (Self-Reinforced PolyEthylene).....	24
1.4    Positionnement des SRPE parmi les composites conventionnels.....	26
1.4.1 Comparaison des propriétés de SRP par rapport à différents composites, réalisée dans la littérature .....	26
1.4.2 Réalisation d'éprouvettes de composites à iso-matrices .....	28
1.4.3 Comparaison des propriétés spécifiques du SRPE vis-à-vis de composites renforcés de fibres de carbone, de verre et de lin.....	30
1.4.4 Vers de meilleures performances au regard de la recyclabilité.....	32
1.5    Les enjeux à relever pour l'exploitation de SRPE .....	33
1.6    Méthode proposée pour relever les enjeux .....	35
1.7    Références .....	37
2. Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure.....	47
2.1.    État de l'art sur la structure des renforts UHMWPE .....	47
2.1.1 Contexte et terminologie .....	47
2.1.2. Zoom sur les renforts de PE .....	48
2.1.3. Principes généraux d'amélioration des propriétés.....	49
2.1.4. Structure moléculaire .....	54

## Table des matières

---

2.1.5.	Dépendance de la morphologie et des transitions à certains facteurs : contrainte et recuit .....	61
2.1.6.	Propriétés physiques : un récapitulatif pour les analyses des résultats de la thèse ..	68
2.2.	État de l’art sur le comportement des renforts UHMWPE .....	70
2.2.1.	Protocoles de test.....	70
2.2.2.	Difficultés expérimentales.....	71
2.2.3.	Influence des conditions du procédé et des caractéristiques initiales du polymère sur le comportement du renfort .....	76
2.2.4.	Caractérisation.....	84
2.2.5.	Relation entre les propriétés physiques et mécaniques : récapitulatif.....	100
2.3.	Manquements relevés et définition des axes d’étude.....	101
2.4.	Matériau et outils expérimentaux.....	102
2.4.1.	Fils UHMWPE .....	102
2.4.2.	Essais de caractérisation .....	103
2.5.	Résultats .....	107
2.5.1.	Proposition et validation d’une méthode de test .....	107
2.5.2.	Comportement en traction monotone des fils UHMWPE.....	115
2.5.3.	Comportement en charge-décharge des fils UHMWPE.....	126
2.5.4.	Comportement en fluage des fils UHMWPE .....	129
2.6.	Conclusion .....	140
2.7.	Bilan de la partie 2 .....	141
2.8.	Références .....	143
2.9.	Annexes.....	153
2.9.1.	Modèle microstructural des macrofibrilles.....	153
2.9.2.	Taille des éléments qui constituent la fibre .....	154
2.9.3.	Formation de la structure pendant le procédé de mise en œuvre .....	155
2.9.4.	Structure particulière des shish-kebabs .....	159
2.9.5.	Phases observées en DSC sur différentes fibres UHMWPE.....	161

## Table des matières

2.9.6. Nature des essais de caractérisation réalisés dans la littérature et conditions associées.....	164
2.9.7. Modes de rupture.....	172
2.9.8. Développement d'un modèle de fluage.....	175
3. Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure.....	184
3.1. État de l'art sur les SRP .....	184
3.1.1. Procédés de mise en œuvre .....	184
3.1.2. Paramètres d'influence sur le comportement des SRP.....	196
3.1.3. Caractéristiques de l'interface .....	210
3.1.4. Attention particulière portée au comportement en fluage.....	219
3.2. Manquements relevés et définition des axes de l'étude.....	224
3.3. Matériaux et outils expérimentaux.....	227
3.3.1. Matériaux.....	227
3.3.2. Procédé de mise en œuvre des composites : moulage par compression .....	228
3.3.3. Caractérisation.....	233
3.4. Résultats .....	241
3.4.1. Mise en œuvre et réponse typique en traction des matériaux.....	241
3.4.2. Particularité du comportement du SRPE.....	262
3.4.3. Comparaison de la tenue en fluage sur le court terme d'un SRPE par rapport à un PE non-renforcé .....	289
3.4.4. Tenue en fluage sur le long terme .....	295
3.4.5. Comportement en recouvrance.....	313
3.5. Conclusion .....	323
3.6. Bilan de la partie 3 .....	325
3.7. Références .....	327
3.8. Annexes.....	337
3.8.1. Endommagement.....	337
3.8.2. Discussion sur l'utilisation de la règle des mélanges pour le cas des SRP .....	341

## Table des matières

3.8.3.	Influence de l'irradiation sur le comportement des composites.....	342
4.	Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE .....	351
4.1.	Eléments d'état de l'art sur le recyclage .....	351
4.1.1.	Pourquoi vouloir recycler.....	351
4.1.2.	Les moyens de recycler : préparation et caractérisation.....	356
4.1.3.	Les risques associés au recyclage.....	357
4.1.4.	Influence du recyclage sur les propriétés du matériau .....	361
4.1.5.	Propriétés des matériaux recyclés : des compromis à trouver.....	368
4.1.6.	Synthèse.....	370
4.2.	Recyclabilité des SRPE et définition des axes d'étude dans le cadre de la thèse .....	372
4.3.	Matériaux et outils expérimentaux.....	372
4.3.1.	Matériaux.....	372
4.3.2.	Voies de retraitement.....	373
4.3.3.	Remise en œuvre de plaques .....	375
4.3.4.	Caractérisation.....	376
4.4.	Résultats .....	376
4.4.1.	Effet de l'histoire thermomécanique d'un échantillon sur ses propriétés après recyclage.....	376
4.4.2.	Influence du recyclage sur le comportement des composites retraités .....	381
4.4.3.	Effet de la nature du broyat sur les propriétés mécaniques.....	384
4.4.4.	Relation comportement/structure .....	387
4.5.	Conclusion .....	391
4.6.	Bilan de la partie 4 .....	393
4.7.	Références.....	395
5.	Conclusions et perspectives .....	403
5.1.	Conclusions générales.....	403
5.1.1.	Conclusions sur les fils.....	403

## Table des matières

---

5.1.2. Conclusions sur les SRPE .....	404
5.1.3. Conclusions sur la recyclabilité des SRPE.....	408
5.2. Perspectives applicatives de ce travail .....	408
5.2.1. Généralités.....	408
5.2.2. Une pré-étude d'un SRPA.....	409
5.3. Ce qu'il faut retenir .....	411



# **Partie 1 : Contexte et positionnement**

### Table des matières

1. Partie 1 : Contexte et positionnement .....	14
1.1 Enjeu général des composites .....	14
1.2 Une alternative intéressante : les composites auto-renforcés.....	15
1.2.1. Les composites auto-renforcés .....	15
1.2.2. Classification .....	16
1.2.3. Le marché actuel et les applications des SRP .....	16
1.2.4. Comportement mécanique des polymères non-renforcés .....	17
Les propriétés en traction, en compression et en flexion .....	17
Les propriétés viscoélastiques des SRP déterminées par DMA (Dynamic Mechanical Analysis).....	22
Résistance au fluage .....	23
1.3 Choix d'étude : le SRPE (Self-Reinforced PolyEthylene).....	24
1.4 Positionnement des SRPE parmi les composites conventionnels.....	26
1.4.1 Comparaison des propriétés de SRP par rapport à différents composites, réalisée dans la littérature .....	26
1.4.2 Réalisation d'éprouvettes de composites à iso-matrices .....	28
1.4.3 Comparaison des propriétés spécifiques du SRPE vis-à-vis de composites renforcés de fibres de carbone, de verre et de lin.....	30
1.4.4 Vers de meilleures performances au regard de la recyclabilité.....	32
1.5 Les enjeux à relever pour l'exploitation de SRPE .....	33
1.6 Méthode proposée pour relever les enjeux .....	35
1.7 Références.....	37

### 1. Partie 1 : Contexte et positionnement

#### 1.1 Enjeu général des composites

Réduire notre consommation d'énergie est un enjeu majeur pour les années actuelles et les années à venir. Dans le domaine de l'automobile notamment, alléger des structures initialement souvent métalliques passe par l'emploi de matériaux composites. Il s'agit alors de tirer profit des avantages de différents matériaux et, en particulier, de rigidifier certains polymères avec des fibres à hautes raideurs spécifiques, pour étendre leur gamme d'utilisation. Ces composites, par exemple à matrice organique et renforts de carbone ou de verre, aux propriétés prometteuses, ont fait l'objet de nombreux travaux lors des quarante dernières années. Ils ont donc été largement caractérisés et de nombreuses combinaisons ont été testées. Le dimensionnement de pièces structurelles réalisées à partir de tels composites est parfaitement maîtrisé et ils sont largement exploités dans l'industrie. Plus précisément, en 2018, les composites renforcés de fibres de verre représentent 95% des composites présents sur le marché (Witten et al. 2018).

Mais, un nouvel enjeu se renforce aujourd'hui : il est question de considérer davantage le cycle de vie des pièces, d'utiliser une proportion croissante de pièces constituées de matériaux recyclables et de développer plus largement les technologies et les filières de recyclage. Entre 2015 et 2018, l'Union Européenne imposait à ses États membres un taux de réutilisation et de recyclage de plus de 85 % et un taux de réutilisation et de valorisation de plus de 95 % pour les véhicules individuels, en proportion du poids moyen d'un véhicule (Eurostat 2020). Aussi, l'aspect recyclable d'un composite apparaît comme primordial, et il doit être assuré tout en limitant la masse des pièces.

Le recyclage des thermoplastiques communs tels que le PE et le PP est bien maîtrisé mais le recyclage de mélanges, comme dans le cas particulier des composites, est plus compliqué et peut entraîner le recours à une étape de séparation des espèces, étape très coûteuse. Aussi, dès lors que la nature des fibres est différente de celle de la matrice, le recyclage peut impliquer l'utilisation d'une chimie complexe ou des procédés énergivores. Par exemple, dans le cas d'un composite à matrice thermoplastique renforcé de carbone, une solution est la pyrolyse dans un réacteur à atmosphère inerte associée à une dépolymérisation (Bel Haj Frej 2020). La recyclabilité n'est donc pas exploitée autant que possible dans le cas des composites conventionnels à matrice thermoplastique et renforcés de fibres de verre ou encore de carbone. Vis-à-vis des exigences environnementales grandissantes, cela peut freiner le développement de cette famille de matériaux, voire même limiter ultimement son utilisation. Des alternatives à ces composites doivent alors être considérées avec attention.

### 1.2 Une alternative intéressante : les composites auto-renforcés

#### 1.2.1. Les composites auto-renforcés

Un nouveau concept de composites a été proposé en 1975 par Capiati et al. (Capiati et al. 1975) : le composite auto-renforcé, appelé SRP par la suite (Self-Reinforced Polymer). Au sein de ce composite, le renfort et la matrice sont constitués d'un polymère de même composition chimique, mais possédant des morphologies physiques différentes. Les renforts souvent étirés, se présentent sous la forme d'une microstructure fibrillaire alors que la matrice possède une microstructure classique, composée de sphérolites. Ainsi, le renfort est fortement anisotrope alors que la matrice est isotrope. Du fait de leurs natures chimiques proches :

- Une cohésion à l'interface est possible, de par une parfaite solubilité du renfort dans la matrice et des phénomènes d'interdiffusion associés, qui permettent de constituer une interface physique, au-delà d'une interface juste mécanique. Le PE étant apolaire, aucune réaction chimique ne peut cependant se faire.
- La biocompatibilité et la biodégradation ne sont pas impactées puisqu'aucun agent chimique n'est ajouté pour encourager la cohésion renfort/matrice (Gao et al. 2015), ce qui est souvent nécessaire, par exemple dans le cas de renforts avec des fibres naturelles.
- Le renforcement thermoplastique d'une matrice, elle-même thermoplastique, n'affecte par la densité du composite créé et donc, la masse de la pièce.

Du fait même de sa structure, le SRP possède donc une recyclabilité a priori accrue. En effet, comme explicité en amont, quelle que soit la nature de la fibre utilisée en tant que renforcement, lorsqu'elle est différente de celle de la matrice, le recyclage semble compromis. Au contraire, dans le cas des SRP, avantageusement en comparaison des composites plus conventionnels, un recyclage est intrinsèquement favorisé et il est ainsi possible de refondre ou broyer puis extruder ces matériaux, pour les recycler (Cabrera et al. 2004 ; Bárány et al. 2010). En complément des conditions favorables au recyclage d'un SRP, le cas des polymères thermoplastiques conforte la facilité de recyclage, de par la nature même thermoplastique de ces polymères, reposant sur les liaisons faibles qui existent entre les macromolécules pour ces familles de polymères.

Les études de la bibliographie ont montré que les propriétés mécaniques du SRP recyclé, aux renforts courts et orientés aléatoirement, sont certes moins bonnes en termes de résistance et de module en traction que celles du SRP non recyclé dont les renforts sont continus et orientés, mais toutefois meilleures que le polymère non-renforcé de base (Bárány et al. 2010 ; Weager et al. 2007). Par exemple, dans le cas d'un SRPP, Weager et al. (Weager et al. 2007) ont souligné que les propriétés

mécaniques du SRPP recyclé, constitué d'une matrice copolymère et de fibres en homopolymère, se situent entre celles du copolymère et celles de l'homopolymère. Un polymère auto-renforcé de fils courts peut quasiment constituer un nouveau matériau en tant que tel, aux propriétés intéressantes dans l'ensemble des directions de sollicitation et encore recyclable. D'autres part, en comparaison des composites conventionnels, du fait de la compatibilité entre les renforts et la matrice, on pourrait s'attendre à une plus faible perte de propriétés avec le retraitement pour un SRP.

De plus, les propriétés des SRP ne sont que peu modifiées avec le nombre de retraitements successifs subis par le matériau (Bárány et al. 2010). Si bien que dans le cas des SRP, la notion de surcyclage a été formulée : le surcyclage étant l'action qui consiste à récupérer des matériaux ou des produits dont on n'a plus l'usage et de les transformer en matériaux de qualité ou d'utilité supérieure. Ce qui renforce tout l'intérêt à porter aux matériaux SRP.

### *1.2.2. Classification*

Au sein des polymères auto-renforcés, deux sous-groupes sont identifiés par Karger et Bárány (Karger-Kocsis et al. 2014). Les composites auto-renforcés faits d'un unique polymère (one-constituent self-reinforced composite), comme pour le cas d'un même polyéthylène (PE) qui constitue la matrice et qui a été étiré, et ceux faits du même type de polymère (two-constituent self-reinforced composite), lorsque par exemple, un copolymère polypropylène (PP) est utilisé en tant que matrice et qu'un PP homopolymère est employé pour le renfort. Pour ce dernier, on s'appuie le plus souvent sur le polymorphisme et la tacticité des polymères, afin d'agrandir la fenêtre de processabilité, en décalant les températures de fusion des deux espèces tout en garantissant une bonne liaison entre les composants.

### *1.2.3. Le marché actuel et les applications des SRP*

À ce jour, les seuls SRP commercialisés sont des SRPP (Self-Reinforced PolyPropylene) (Ward et al. 2004 ; Wu et al. 2017). Le PP présente en effet l'avantage d'une grande ténacité, de bonnes propriétés thermiques et d'un coût peu élevé. De plus, la connaissance de son comportement est suffisante pour une utilisation dans des pièces subissant tout type de chargement, comme la flexion et la traction, entre autres.

Ils sont vendus sous le nom de Curv<sup>®</sup> (entreprise allemande Propex), Torodon<sup>®</sup>/Armodon<sup>®</sup> (entreprise Don&Low, basée au Royaume-Uni) et Pure<sup>®</sup> (entreprise DIT, néerlandaise), ou encore Tritex<sup>™</sup> (MIA), Tegriss<sup>™</sup> (Milliken). Le premier est fait à partir de bandes extrudées de PP qui sont ensuite thermo-compactées, comme les gammes de Milliken et MIA, tandis que les deux autres sont réalisés à l'aide de bandes co-extrudées mises en œuvre par « hot compaction ». Ce dernier procédé

a été breveté par Ward et son équipe de travail, aussi l'anglicisme sera conservé pour dénommer le procédé. Une description des procédés fera l'objet d'une section dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.1).

Du fait de ses propriétés (léger, résistant à l'impact, combinant rigidité et amortissement, résistant aux solvants organiques et au pétrole, résistant au froid, inerte et facilement thermoformable...), ces SRPP sont utilisés dans des domaines tels que l'automobile (carter de moteur, pare-chocs, carrosserie, ailerons, panneaux de portières, composants d'airbags, entre autres (Ward 2004 ; Ward et al. 2004 ; Weager et al. 2007 ; Hayes 2008)), l'audio (haut-parleur (Howard 1998 ; Jenkins et al. 2006)), la balistique (blindage et gilet pare-balles, boucliers (Xu et al. 2007) et casques (Xu et al. 2005)), les produits de consommation (bagages, orthèses, casques, kayaks et équipements de sport pour le hockey et le football (Ward et al. 2004)), la construction (panneaux architecturaux notamment ou isolant quand ils sont associés à des alliages d'aluminium (Abdullah et al. 2006)), le nautisme (renfort pour la voile) mais aussi pour des valves, pipelines et conteneurs, récipients sous pression.

### *1.2.4. Comportement mécanique des polymères non-renforcés*

#### *Les propriétés en traction, en compression et en flexion*

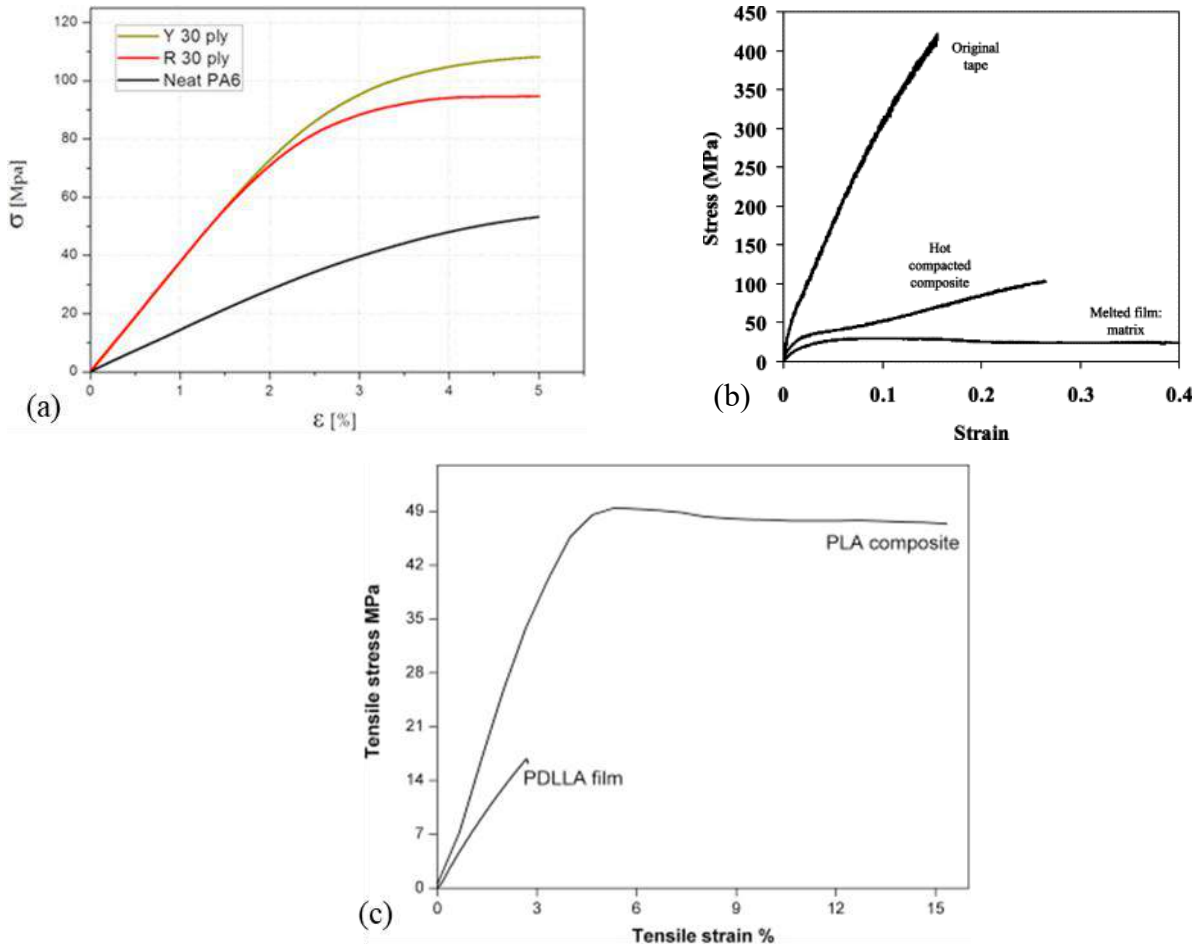
Ajouter des renforts étirés et donc anisotropes dans une matrice de même nature se traduit par une plus grande rigidité, une plus grande résistance à la traction et une plus grande limite d'élasticité du composite, comme cela est observable aux **Figures 1-1**, et ce, quelle que soit la nature du polymère constituant le composite auto-renforcé ; PA6 (Vecchione et al. 2017 ; Bhattacharyya et al. 2009), PP (Hine et al. 2003), PLA (Gao et al. 2015), pour exemple. Les propriétés mécaniques des SRP se situent donc entre celles de la matrice pure et celles du renfort utilisé (Hine et al. 2003). L'introduction de renforts dans une matrice de polymère peut conduire à une augmentation de module de 200 % et de résistance maximale de 300-400 %, par rapport au polymère isotrope (Bhattacharyya et al. 2009).

Plus en détail, deux régions se distinguent sur les courbes de traction des SRP présentées aux **Figures 1-1**, une pente linéaire élastique puis un durcissement dû à la réorientation des fibres. Ces régions sont aussi présentes pour des polymères faits de plusieurs constituants (laminé UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene/PU (PolyUréthane) (Russell et al. 2013)).

De la même façon en compression, l'ajout de fibres permet d'obtenir un plus grand module en compression pour les SRP que le polymère seul (Schneider et al. 2013) (**Figure 1-2**). Si le polymère seul est assujéti à un adoucissement, le SRP, lui, chute en rigidité à partir d'un point de transition mais l'absence d'adoucissement atteste d'une augmentation de l'énergie absorbée. Les fibres de PET (PolyEthylene Terephthalate) augmentent la résistance au cisaillement du matériau soumis à de la compression, mais l'architecture du renfort utilisé a aussi un impact sur les propriétés en compression

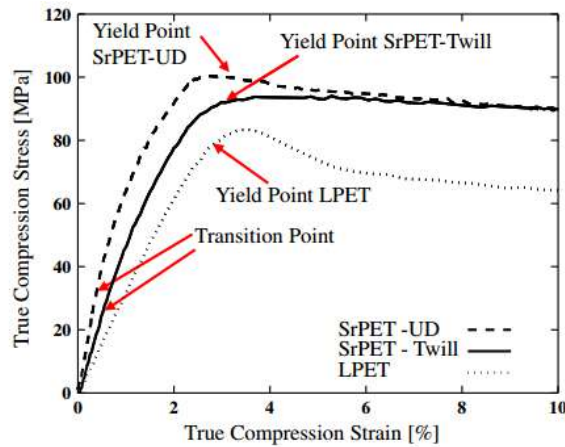
## Partie 1 : Contexte et positionnement

(Schneider et al. 2013). En effet, un tissu UD (Uni-Directionnel) a un plus grand module qu'un tissu en sergé, comme cela pouvait être attendu, puisque la quantité de fibres dans la direction de sollicitation est plus grande (**Figure 1-2**). En revanche, la résistance à la compression du composite peut être réduite à cause de décollements. Ceci constitue un inconvénient qui est associé à l'état physique des fibres dans le tissu (Mosleh et al. 1998).



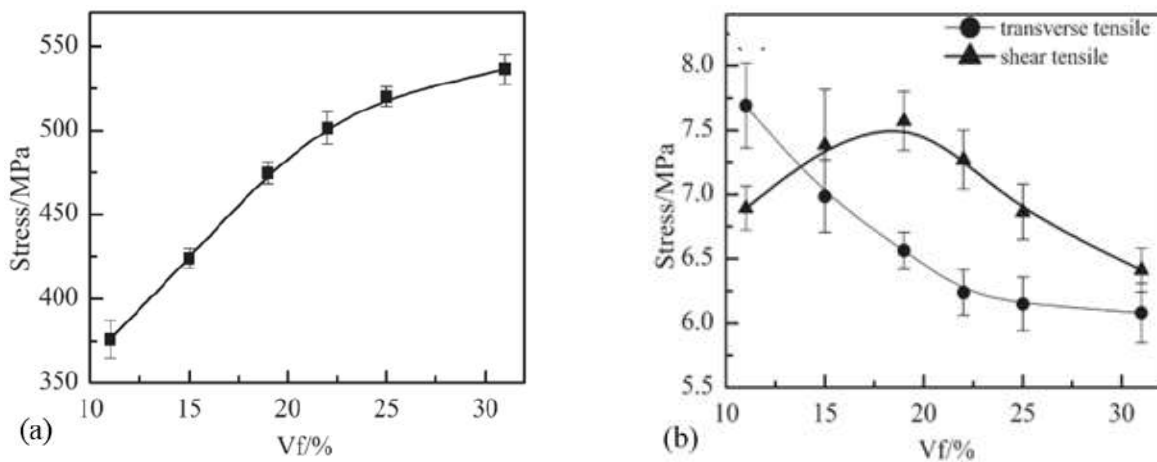
**Figure 1-1 :** Courbes contrainte-déformation en traction pour différents SRP et matrices associées : (a) PA6 (Vecchione et al. 2017), (b) PP (Hine et al. 2003) et (c) PLA (Gao et al. 2015)

Les SRP sont aussi plus performants en flexion longitudinale que les polymères non-renforcés. En effet, Rojanapitayakorn et al. (Rojanapitayakorn et al. 2005) ont montré que les plaques de SRP ont un module en flexion longitudinale trois fois supérieur à celui de plaques non-renforcées. Dans la direction transverse, cependant, le SRPET (Self-Reinforced PolyEthylene Terephthalate) a un module de flexion inférieur de 30% à celui de la plaque isotrope, car l'interface est alors sollicitée et elle est moins résistante que le PET massif. Dans ce cas, la proportion exacte de renfort n'est pas spécifiée, mais elle est très élevée car ces SRPET ont été fait via le procédé de « hot compaction » qui sera développé par la suite, dans la troisième partie du manuscrit (3.1.1).



**Figure 1-2** : Courbes contrainte/déformation pour deux SRPET (deux tissus : UD et sergé (Twill)) et une matrice de PET seule (LPET) (Schneider et al. 2013)

Les propriétés mécaniques dépendent grandement de la fraction volumique de fibres. Ainsi, pour des SRP renforcés en fibres continues, puisque la résistance à la traction dans le sens longitudinal de la fibre est dépendant de la résistance et de la quantité de fibres, elle augmente donc avec la fraction de fibres (**Figure 1-3a**) (Li et al. 2015). À l'inverse, la résistance transverse, à la **Figure 1-3b**, décroît avec l'augmentation de la fraction volumique de fibres car l'interface fibres/matrice, plus faible, est ici plus sollicitée et l'augmentation du nombre de fibres entraîne l'augmentation du nombre d'interfaces. La résistance en cisaillement augmente d'abord avec la fraction de fibres puis diminue. Quand la quantité de fibres est faible, le nombre de points faibles au niveau des interfaces du SRP est alors peu important et la résistance au cisaillement est bonne, ce qui constitue le reflet de la résistance des fibres et de la matrice. En revanche, quand la quantité de fibres augmente, les interfaces sont plus nombreuses et il y a davantage de fragilités, ce qui entraîne la chute de la résistance en cisaillement, comme le montre la **Figure 1-3b**.



**Figure 1-3** : Dépendance de la résistance (a) longitudinale, (b) transverse et au cisaillement en traction (Li et al. 2015)



## Partie 1 : Contexte et positionnement

---

Les propriétés mécaniques des polymères auto-renforcés à base de PE, PP, PA (PolyAmide) et PET sont récapitulées en fonction de la technique de mise en œuvre, de la fraction de renfort et de l'architecture du composite par Alcock et Peijs (Alcock et al. 2011). Seules les valeurs les plus remarquables sont notifiées ici, afin de donner un ordre de grandeur de ce qui est atteignable :

- Les meilleures performances mécaniques ont été obtenues par Cohen et al. (Cohen et al. 1997) avec un module de 140 GPa et une résistance de 1500 MPa pour une fraction volumique de fibres de 75 %, dans le cas d'un composite unidirectionnel de PE renforcé de fibres UHMWPE, par un procédé en solution.
- Un procédé d'empilement de films, explicité dans la troisième partie du manuscrit (3.1.1), permet d'obtenir un module de 73 GPa et une résistance de 130 MPa pour 70 % de fibres en volume (Marais et al. 1992).
- En ce qui concerne le PP, un SRPP constitué de bandes de PP co-extrudées peut atteindre un module longitudinal en traction de 13 GPa et une résistance de 385 MPa avec 90 % de renforts en volume. En flexion longitudinale, un module de 12 GPa et une résistance de 160 MPa sont obtenus, pour des bandes de PP co-extrudées commercialisées sous le nom de Pure<sup>®</sup> (Banik et al. 2007).
- Rasburn et al. (Rasburn et al. 1995) sont parvenus pour un SRPET unidirectionnel mis en œuvre par « hot compaction », à un module en flexion longitudinal de 13 GPa et en flexion transverse de 3 GPa.
- Enfin, pour ce qui est d'un SRPA réalisé par empilements de films, les propriétés du composite en flexion longitudinale peuvent s'élever à 58 GPa en module et 640 MPa en résistance, et ce, pour 68 % de fibres en volume.

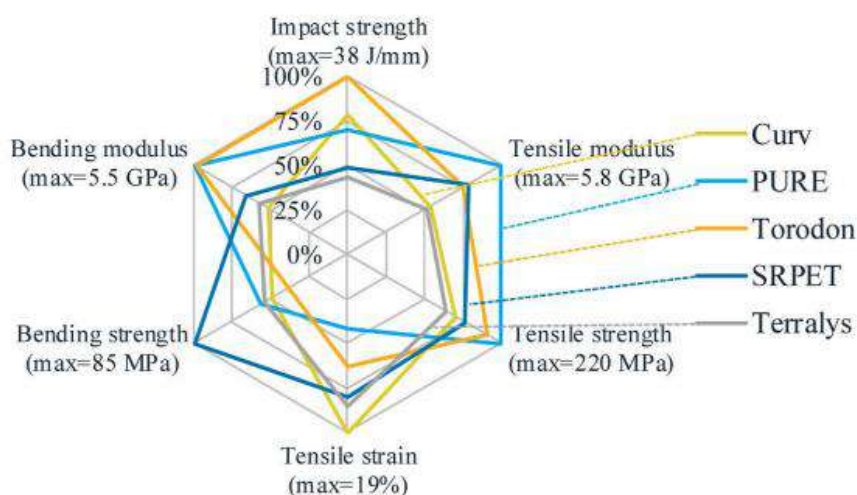
Pour la plupart des polymères étudiés, la ténacité des SRP est plus importante que celle des polymères non-renforcés, et ce, à épaisseur identique (Vecchione et al. 2017). Cela s'explique par le fait que plusieurs mécanismes de rupture sont en compétition. Une plus grande résistance à l'impact est alors attribuée aux SRP, de par l'utilisation de fibres de grande ténacité et la possibilité d'une dispersion d'énergie le long des interfaces (Deng et al. 1997). Les SRP sont donc des matériaux de choix pour des applications qui nécessitent une grande absorption d'énergie.

D'autre part, selon la nature du polymère à l'origine des SRP, les performances mécaniques diffèrent. Une comparaison des propriétés mécaniques en traction est faite par rapport à plusieurs SRP mis en œuvre avec un procédé identique, de « hot compaction » (Hine et al. 2006). Ainsi, un SRPA6.6 sec possède des propriétés similaires à celles d'un SRPET. Toutefois, s'il est humide, étant donné que les PA ont un comportement dépendant de l'absorption en eau, il a un comportement plus

## Partie 1 : Contexte et positionnement

proche de celui d'un SRPP. La résistance de cohésion d'un SRPA6.6 est supérieure à celle d'un SRPP ou SRPET, à température ambiante. Cependant, cela n'est pas vrai pour des températures plus élevées.

Santos et al. (Santos et al. 2021) ont comparé à partir d'essais de traction, de flexion 3 points et d'impact, plusieurs SRPP commerciaux, connus sous le nom de Curv<sup>®</sup>, Pure<sup>®</sup>, Torodon<sup>®</sup> et Terralys<sup>®</sup>, et un SRPET, dont le tissu provenant de l'entreprise Comfil. Chaque SRPP possède des inconvénients et des avantages, comme le diagramme en radar à la **Figure 1-4**, l'illustre. Selon les exigences du cahier des charges pour une application donnée, le choix se portera sur une gamme plutôt qu'une autre. Ce diagramme ne tient cependant pas compte de l'influence de la température ou encore de la facilité à mettre en forme un tissu d'une marque donnée. Un SRPET peut être utilisé pour des applications à une température supérieure à celle d'un SRPP. Cependant, il possède une température de transition vitreuse autour de 70°C, selon le type de PET, température en-deçà de laquelle le comportement du PET change drastiquement. En effet, lorsqu'un polymère est sollicité à une température inférieure à sa température de transition vitreuse, son comportement est fragile. La température à laquelle apparaît cette transition est plus élevée que celle d'un PP, qui présente une transition autour de -10°C, selon les grades. Ainsi, la gamme de température d'utilisation d'un SRPET est inférieure à celle d'un SRPP. Le PE possède, lui, une température de fusion en moyenne d'environ 110°C en fonction de la gamme de PE, valeur plus faible que celle d'un PP et d'un PET. Mais la température de transition vitreuse du PE est très faible, approximativement de -100°C. En tenant compte des basses températures, l'intervalle de température sur lequel le PE peut être utilisé est donc plus grand vis-à-vis des deux autres polymères considérés.



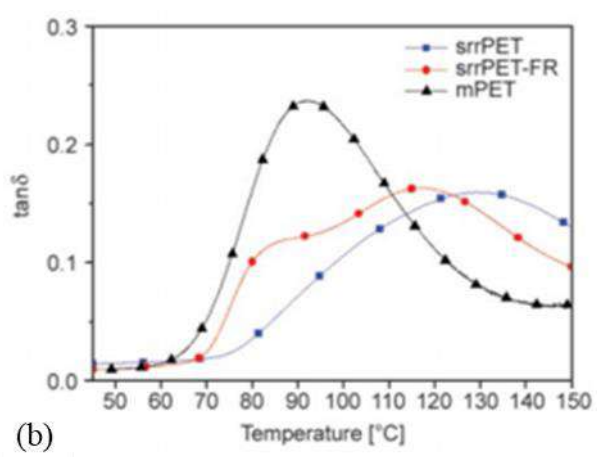
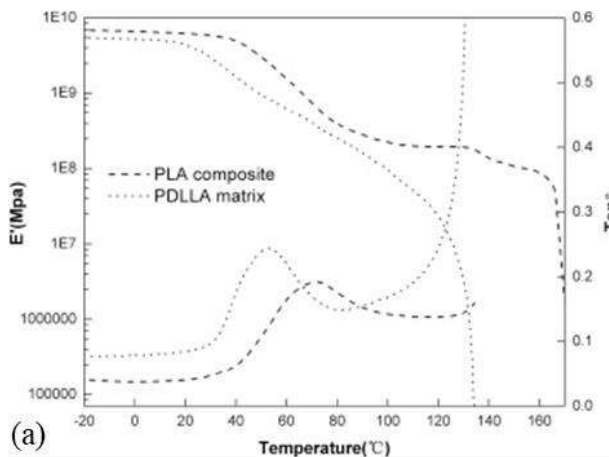
**Figure 1-4** : Diagramme en radar présentant les propriétés mécaniques de différents SRPP commerciaux et d'un SRPET (Santos et al. 2021)

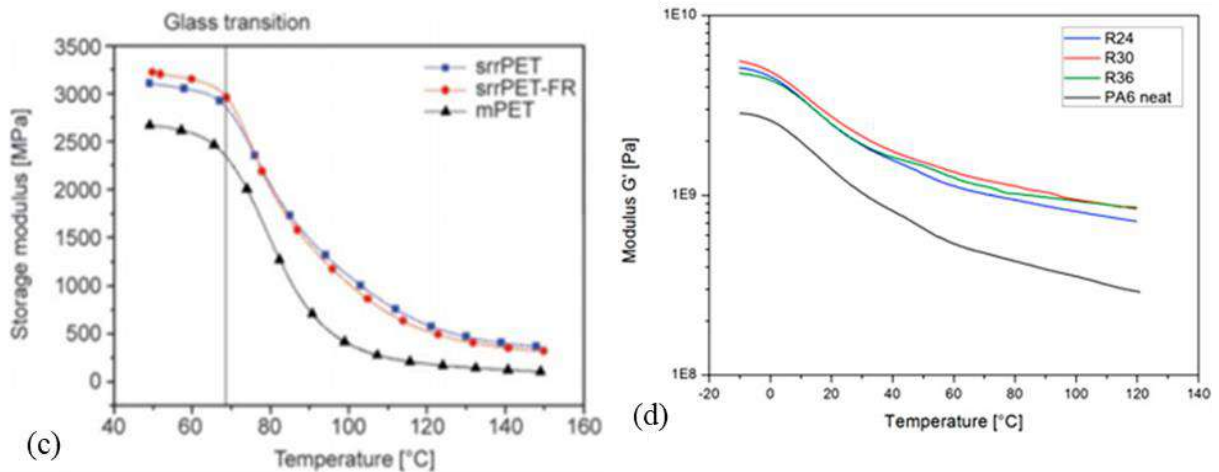
## Partie 1 : Contexte et positionnement

Un travail comparatif similaire a été fait sur des SRPE, à partir de trois matériaux disponibles dans le commerce, un tissu Spectra® 903, un feutre non tissé Dyneema® Fraglight et un prepreg non tissé Spectra® Shield Plus PCR. Si les propriétés des fibres constituantes ont un impact fort sur les propriétés des composites, l'alignement des fibres et le type de matrice ont, en revanche, une influence moins prépondérante. Le composite constitué du tissu Spectra® 903 montre une meilleure résistance à l'impact et un module de flexion supérieur par rapport aux autres composites examinés car il possède la plus grande cristallinité et conserve une meilleure orientation moléculaire pendant le procédé (Xu et al. 2007).

### *Les propriétés viscoélastiques des SRP déterminées par DMA (Dynamic Mechanical Analysis)*

Les propriétés mécaniques en dynamique des SRP diffèrent aussi singulièrement de celles des polymères non-renforcés. Le module de stockage est supérieur pour le SRP puisque la rigidité du renfort s'exprime alors, de par la présence des fibres et de leurs cristaux très orientés. Le pic du coefficient d'amortissement est décalé vers les plus hautes températures et est d'une valeur plus faible car la bonne cohésion à l'interface fibre/matrice empêche le mouvement des chaînes dans la matrice constituante. Ces tendances sont présentées aux **Figures 1-5**, quelle que soit la nature du polymère et quel que soit le procédé de mise en œuvre du SRP et le mode de sollicitation en DMA (PLA - enroulage sous tension puis compression à chaud – traction (Gao et al. 2015), PA6 - empilement de films – flexion 3 points (Vecchione et al. 2017), PET - pressage à chaud de co-mêlés – flexion encastree simple (Wu et al. 2017)).





**Figure 1-5 :** Comparaison des modules de stockage et des coefficients d’amortissement de SRP et des polymères non-renforcés associés entre (a) du PLA (Gao et al. 2015), (b) et (c) du PET (Wu et al. 2017) et (d) du PA6 (Vecchione et al. 2017)

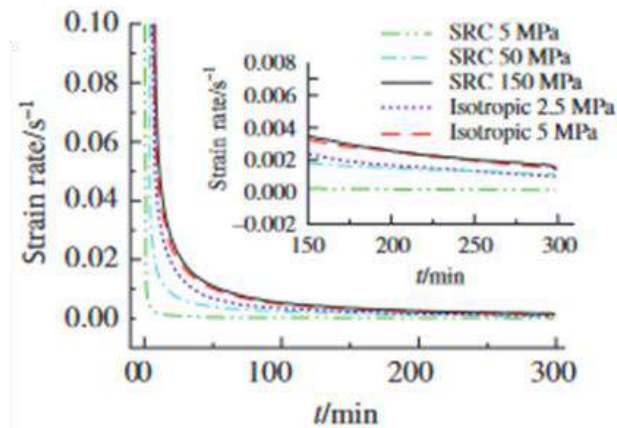
### Résistance au fluage

La connaissance de la tenue mécanique dans le temps est incontournable lorsque des applications industrielles sont visées, comme pour des pièces automobiles. Plusieurs travaux se sont concentrés sur la comparaison de la déformation obtenue en fluage après un temps donné et sous une certaine sollicitation entre un SRP et le polymère non-renforcé associé. Quelle que soit la nature du polymère renforcé et le procédé employé, la présence de renforcement rigide apporte une meilleure résistance en fluage en traction et ce, aux différentes températures d’essai testées (Wu et al. 2017 ; Chukov et al. 2020). En température, le fluage s’accélère aussi dans le cas des SRP, à cause de l’accroissement de la mobilité des chaînes, mais les vitesses de fluage sont moins importantes que celles du polymère non-renforcé. Elles sont inférieures d’un ordre de grandeur approximativement, comme le montre la **Figure 1-6** (Chukov et al. 2020). Des conclusions similaires sont faites lors de l’examen du fluage en compression pour des SRUHMWPE (Self-Reinforced Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene) (Deng et al. 1997 ; 1998) mis en œuvre à partir de poudre UHMWPE.

L’effet de l’architecture du tissu de renforcement sur la résistance au fluage a aussi été étudié. Sous une sollicitation constante en traction, un tissu UD possède de meilleures performances par rapport à un tissu à plis croisés, mais ce dernier reste plus résistant que le polymère non-renforcé (Deng et al. 1997, 1998). Dans le cas d’une sollicitation sur le long-terme en flexion, les mécanismes de fluage ne semblent cependant que peu modifiés entre un renfort UD et des plis croisés (Banik et al. 2007, 2008).

De plus, la résistance au fluage d’un SRPET semble montrer une insensibilité aux entailles (Wu et al. 2017). En effet, la résistance en fluage est toujours meilleure que la résine de PET pure, même

pour un composite troué. Elle augmente d'ailleurs avec la taille du trou réalisé au sein du composite. Des SRPET constitués de fibres de PET recyclées ont montré un comportement similaire dans le cas d'une entaille (Wu et al. 2016). La déformation plastique à proximité du trou a provoqué une déformation plus importante et a alors diminué l'effet de la concentration de contraintes. La nature ductile du SRP peut expliquer cela.



**Figure 1-6 :** Vitesse de déformation en fluage d'un UHMWPE isotrope et SRUHMWPE à différentes charges de fluage (Chukov et al. 2020)

La résistance au feu est une des faiblesses notables des SRP comparés aux composites à iso-matrices et renforcés de fibres de verre. L'ajout d'un retardateur de flamme diminue quelque peu les performances du composite en fluage mais ce dernier conserve tout de même un intérêt mécanique notable en fluage, comparé à un polymère non-renforcé (Wu et al. 2017).

Par ailleurs, les composites auto-renforcés SRUHMWPE montrent une meilleure résistance à l'abrasion que celle d'une résine UHMWPE (Mosleh et al. 1998).

### 1.3 Choix d'étude : le SRPE (Self-Reinforced PolyEthylene)

Au vu des performances en statique, dynamique, à court et long termes des SRP, renforcer les polymères pourrait alors permettre d'atteindre les contraintes mécaniques requises pour une application donnée ou encore de diminuer les épaisseurs de certaines parties de pièces. Une diminution de la quantité de matière utilisée, tout en maintenant un certain niveau de propriétés mécaniques et en garantissant la recyclabilité des pièces de structures, rend l'emploi des SRP très intéressant.

Parmi les différents types de SRP qui existent, notre choix s'est porté sur l'étude d'un SRPE (Self-Reinforced PolyEthylene). Tout d'abord, l'avantage du PE est son faible coût, mais aussi sa neutralité biologique. De plus, les propriétés remarquables des renforts sont obtenues en orientant les chaînes du polymère par le biais d'un procédé d'étirage, ce dernier sera expliqué dans la seconde partie de ce

manuscrit (2.1.3). Du fait de la morphologie spécifique du PE, aucun des polymères usuels étirés ne peut atteindre les propriétés remarquables des renforts UHMWPE (Van der Vegt 2006 ; Ward 2004). Des rapports d'étirage importants peuvent en effet être obtenus, tout en limitant le nombre de défauts. Il est alors possible d'approcher le module théorique ultime d'un cristal de PE. Yeh et al. (Yeh et al. 2008) indiquent qu'un module de 324 GPa est accessible. Un classement des propriétés mécaniques spécifiques de fibres de différentes natures a été fait par Crouch (Crouch 2019). Par rapport à d'autres fibres synthétiques comme les fibres d'aramide, ou même des fibres de verre ou des fibres naturelles, les fibres réalisées à partir de PE montrent leur intérêt mécanique, à la **Figure 1-7a**.

Les fibres de PE aux propriétés remarquables ne sont compatibles qu'avec peu de matrices car leur polarité moléculaire est faible. L'auto-renforcement est donc une solution pour y pallier (Li et al. 2015). Sinon, des moyens d'améliorer la polarisation de la surface des fibres sont la bromation photothermique (Vaisman et al. 2003), l'attaque chimique par acide chromique (Silverstein et al. 1994) ou l'oxydation au polypyrrole (Chiu et al. 1998). D'autres prétraitements comme les traitements plasma ou corona dans de l'O<sub>2</sub> ou du CO<sub>2</sub> (Tissington et al. 1991) ou à l'acide nitrique fumant qui modifie les espèces chimiques en surface en groupe fonctionnels plus réactifs (Taboudoucht et al. 1992), peuvent aussi permettre d'optimiser la force de liaison entre des fibres UHMWPE et des matrices polymériques.

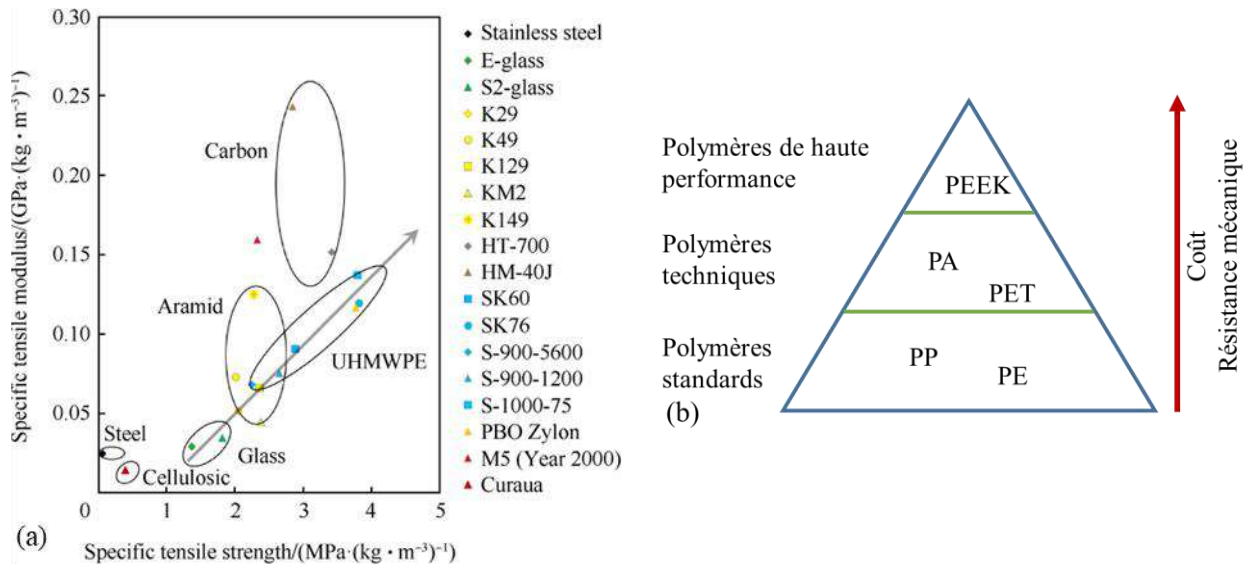
Par ailleurs, outre les propriétés intéressantes des renforts de PE, TotalEnergies est un fournisseur de granulés de PE dont certains ont été développés pour des applications sous forme de fils ou de tissus et d'autres, pour la réalisation de films d'emballage, de tubes ou de pièces techniques plus volumiques.

D'autre part, lors de la sélection d'un matériau pour convenir au cahier des charges d'une pièce structurelle donnée, les industriels s'appuient sur des gammes précises de caractéristiques associées à un certain matériau. Usuellement, pour les matériaux polymères, une pyramide est établie et utilisée comme référence. Un exemple schématique est proposé à la **Figure 1-7b**. Seul un aperçu non exhaustif de quelques polymères dans chacune des catégories est donné. À sa base, se trouvent les polymères standards. Pour les polymères cristallins, il s'agit par exemple de PP et de PE. Au-dessus apparaît la gamme des polymères techniques, avec, entre autres, le PA. Et enfin, à son sommet, résident les polymères haute-performance, comme le PEEK (PolyEtherEtherKetone) par exemple.

Plus les polymères sont proches du sommet de la pyramide et plus ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques et sont coûteux. L'auto-renforcement du PE pourrait entraîner le passage d'une gamme de polymère standard à une gamme de polymère technique pour ce matériau et donc permettre d'étendre le champ des possibles pour le PE. Le choix d'étudier les SRPE s'inscrit donc dans le cadre



de l'intérêt que porte TotalEnergies sur le développement de matériaux polyoléfiniques aux propriétés différenciantes.



**Figure 1-7 :** (a) Graphique classant en fonction de la résistance spécifique en traction et du module spécifique, plusieurs fibres de différentes natures (Crouch 2019) - (b) Schéma des différentes classes de polymères semi-cristallins

### 1.4 Positionnement des SRPE parmi les composites conventionnels

Afin de positionner les SRP sur le marché des composites, leurs caractéristiques ont été comparées à celles de composites plus conventionnels, fabriqués à iso-matrices et renforcés de fibres de verre, de carbone ou encore de fibres naturelles. Quelques études de la littérature se sont concentrées sur ce point et donnent les conclusions générales à retenir. Puis, dans le cadre de cette étude, les propriétés spécifiques de SRPE sont confrontées à celles de composites mis en œuvre de manière similaire et dans les mêmes conditions de procédé.

#### 1.4.1 Comparaison des propriétés de SRP par rapport à différents composites, réalisée dans la littérature

Quelle que soit la nature du SRP, les propriétés mécaniques des SRP se situent entre celles du polymère isotrope associé et du polymère renforcé en fibres de verre (Ward et al. 2004). Si la résistance en traction et le module de fibres de verre sont bien plus importants que ceux de fibres de PP par exemple, les module et résistance spécifiques du SRPP peuvent, a contrario, concurrencer ceux des fibres de verre (Cabrera et al. 2004).

De plus, comme les SRP sont composés d'une matrice et d'un renfort avec des propriétés chimiques proches, une cohésion directe et optimale entre les deux composants est possible, puisqu'à priori on se place dans les meilleures conditions du point de vue de la solubilité des renforts dans la

matrice. Pour les composites conventionnels, matrice polymère renforcée en fibres de verre ou de carbone par exemple, le transfert de contraintes, si les fibres ne sont pas traitées, n'est principalement assuré que par de la pure friction. Dans le cas de fibres continues, la résistance à une sollicitation transverse à la direction du renfort est meilleure pour les composites auto-renforcés, et qui plus est, pour ceux à gradient, par rapport à des composites classiques (Li et al. 2015).

Une étude de la nature de l'interface a été faite par Ajji et al. (Ajji et al. 1992) pour des composites UHMWPE (tissu Spectra<sup>®</sup>1000)/LDPE (Low-Density PolyEthylene), Kevlar/LDPE et verre/LDPE. Une région transcristalline apparaît à l'interface de chacune des fibres, une fois la matrice cristallisée. La présence d'une telle zone a son importance sur le comportement des composites, et cela sera détaillé davantage dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.3), mais pour les auteurs Ajji et al. (Ajji et al. 1992), le facteur qui a une influence prédominante est la nature de la liaison entre les fibres et la région transcristalline. L'efficacité des fibres UHMWPE s'est montrée comparable à celle de fibres de Kevlar et meilleure que celle des fibres de verre. D'ailleurs, du fait notamment de la température de transition vitreuse autour de -110°C du PE, des composites UHMWPE (tissu Spectra<sup>®</sup>1000)/LDPE présentent un certain potentiel pour des applications cryogéniques et orthopédiques (Ajji 1990).

À la **Figure 1-8**, les propriétés longitudinales d'un composite SRUHMWPE (« Novel composite material ») apparaissent très bonnes lorsqu'elles sont comparées à celles d'un composite UHMWPE/époxy ou Kevlar/époxy ou UHMWPE/HDPE (High-Density PE) (Cohen et al. 1997).

Best results for:	Novel composite material	UHMWPE fiber epoxy matrix composites <sup>14,15</sup>	Kevlar fiber/ epoxy matrix composite <sup>25</sup>	UHMWPE fiber/ HDPE matrix composites <sup>16,17</sup>
Test name				
Shear strength, MPa	20-25	9-15	50-60	10-14
Unidirectional laminate longitudinal tensile strength, GPa	1.3-1.5	1.0-1.3	1.3-1.4	1.0-1.3
Unidirectional laminate transversal tensile strength, MPa	21-25 <sup>a</sup>	9-11	20-25	4-6
Unidirectional unstretched laminate transverse elongation of failure, %	~ 70 <sup>b</sup>	0.2-0.6	0.5-0.8	0.4-1.2
Elongation at break of composite made from completely stretched laminates (in all directions), %	0.6-1.2	—	—	—

<sup>a</sup> For the completely stretched sample at 25°C.

<sup>b</sup> For the unstretched sample at 25°C.

**Figure 1-8** : Comparaison des propriétés mécaniques d'un nouveau composite SRP à base d'UHMWPE avec celles d'autres composites (Cohen et al. 1997)

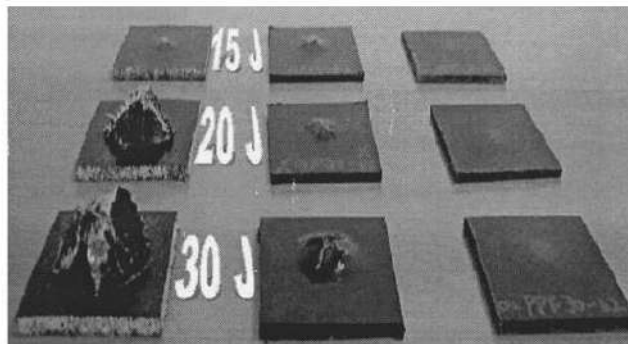
En outre, les fibres des SRP étant aussi des polymères, les fibres sont alors plus ductiles que des fibres de carbone ou de verre, ce qui leur permet d'absorber une quantité plus grande d'énergie lorsqu'elles sont déformées plastiquement (Schneider et al. 2013). La région entre les fibres est celle qui est capable d'absorber de l'énergie (Rojanapitayakorn et al. 2005). Ainsi, les composites auto-



## Partie 1 : Contexte et positionnement

renforcés ont une meilleure résistance à l'impact et une meilleure ténacité que les composites à iso-matrices renforcés en fibres de verre ou naturelles (Cabrera et al. 2004 ; Ward et al. 2004 ; Schneider et al. 2013 ; Rojanapitayakorn et al. 2005). Cela peut s'expliquer par la combinaison de plusieurs mécanismes de déformation comme la déformation des fibres, la rupture des fibres et le délaminage ou de la décohésion fibre/matrice (Jacobs et al. 2001).

Les endommagements pour les PP renforcés de fibres naturelles ou de verre sont la conséquence de rupture fragile alors que l'énergie est quasiment totalement absorbée dans le cas du SRPP, comme présenté à la **Figure 1-9**. Les propriétés à l'impact sont influencées par la géométrie de l'éprouvette, la masse et la vitesse du projectile (Alcock et al. 2011), ainsi que par la qualité de la consolidation du composite (Alcock et al. 2006).



**Figure 1-9** : Endommagements suite à des tests d'impact sur des composites, constitués d'une matrice PP, renforcés en fibres de lin, de verre et de PP (de gauche à droite), (Cabrera et al. 2004)

### 1.4.2 Réalisation d'éprouvettes de composites à iso-matrices

Afin de positionner les composites auto-renforcés de cette étude dans le contexte industriel des composites, plusieurs composites ont été mis en œuvre au laboratoire dans le cadre de cette thèse, à l'aide d'un procédé de moulage par compression qui sera détaillé dans la troisième partie de ce manuscrit (3.3.2). Ces composites possèdent de plus tous une matrice identique. Il est important de souligner que seule la nature des renforts varie. Les conditions de procédé sont similaires dans chacun des cas, et ce, afin d'assurer une iso-transformation de la matrice. Une charge de compression de 10 kN et une température de 140°C ont été utilisées pour fabriquer les éprouvettes. La durée de mise en œuvre est aussi équivalente dans tous les cas examinés. La comparaison entre des composites renforcés de tissu de carbone, de verre, de lin et UHMWPE est faite à iso-poids de renforts. Les propriétés de chacun de ces tissus sont listées à la **Table 1-1**.

**Table 1-1** : Propriétés des différents tissus industriels utilisés

Propriétés	Tissus
------------	--------

## Partie 1 : Contexte et positionnement

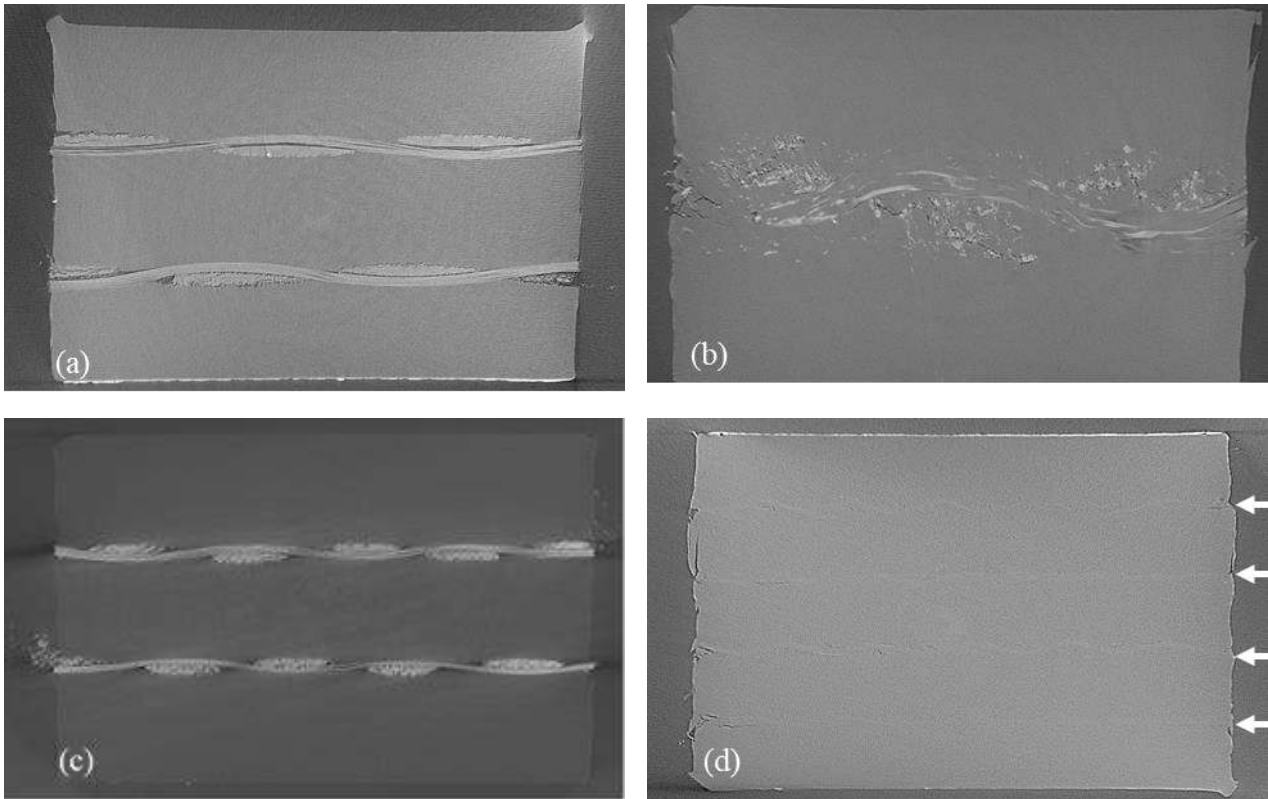
	<b>Verre</b>	<b>Carbone</b>	<b>Lin (40% Lin/PP)</b>	<b>UHMWPE (Spectra 1000®)</b>
Fournisseur	Sandtech	Goodfellow	Goodfellow	Goodfellow
Grammage	200 gr/mm <sup>2</sup>	200 gr/mm <sup>2</sup>	420 gr/mm <sup>2</sup>	88 gr/mm <sup>2</sup>
Épaisseur	0,3 mm	0,3 mm	0,84 mm	0,17 mm
Type de tissu	Toile	Toile	Sergé 2x2	Toile

La bonne imprégnation de la matrice au sein des tissus de renfort est vérifiée à l'aide d'une analyse tomographique. Comme les densités des tissus sont différentes, le nombre de couches intégrées dans les composites étudiés diffère. Les paramètres qui ont permis ces acquisitions sont donnés à la **Table 1-2**, mais, par souci de clarté dans cette première partie, les caractéristiques du tomographe seront seulement détaillées dans la troisième partie de ce manuscrit (3.3.3). Les images acquises sont présentées aux **Figures 1-10**.

Pour le SRPE, tissu UHMWPE/matrice PE, le contraste est moins important entre les deux constituants que pour les autres composites observés. Bien que ce composite soit constitué d'une unique matière avec des numéros atomiques identiques, il est possible de distinguer le renforcement et la matrice, car la distribution et la densité des microstructures diffèrent quelque peu. Ceci est directement imputable au procédé d'étirage subi par les renforts UHMWPE. Cependant, les nuances de gris de la matrice et du renfort restent vraiment très proches. Aussi, pour distinguer de manière plus claire les 4 plis qui sont intégrés dans le composite, des flèches blanches les situent sur la **Figure 1-10d**. Chacun des tissus semble imprégné de manière satisfaisante.

*Table 1-2 : Paramètres utilisés pour les acquisitions tomographiques*

<b>Paramètres</b>	<b>Valeur</b>
<b>Source</b>	160 kV
<b>Voltage</b>	60 kV
<b>Intensité du tube</b>	100 µA
<b>Résolution</b>	≈ 6 µm/pixel
<b>Type d'acquisition</b>	Hélicoïdale car l'échantillon est trop grand vis-à-vis de la résolution souhaitée avec une acquisition circulaire



**Figure 1-10** : Clichés tomographiques de composites à matrice PE renforcés en fibres (a) de carbone, (b) de lin, (c) de verre et (d) UHMWPE

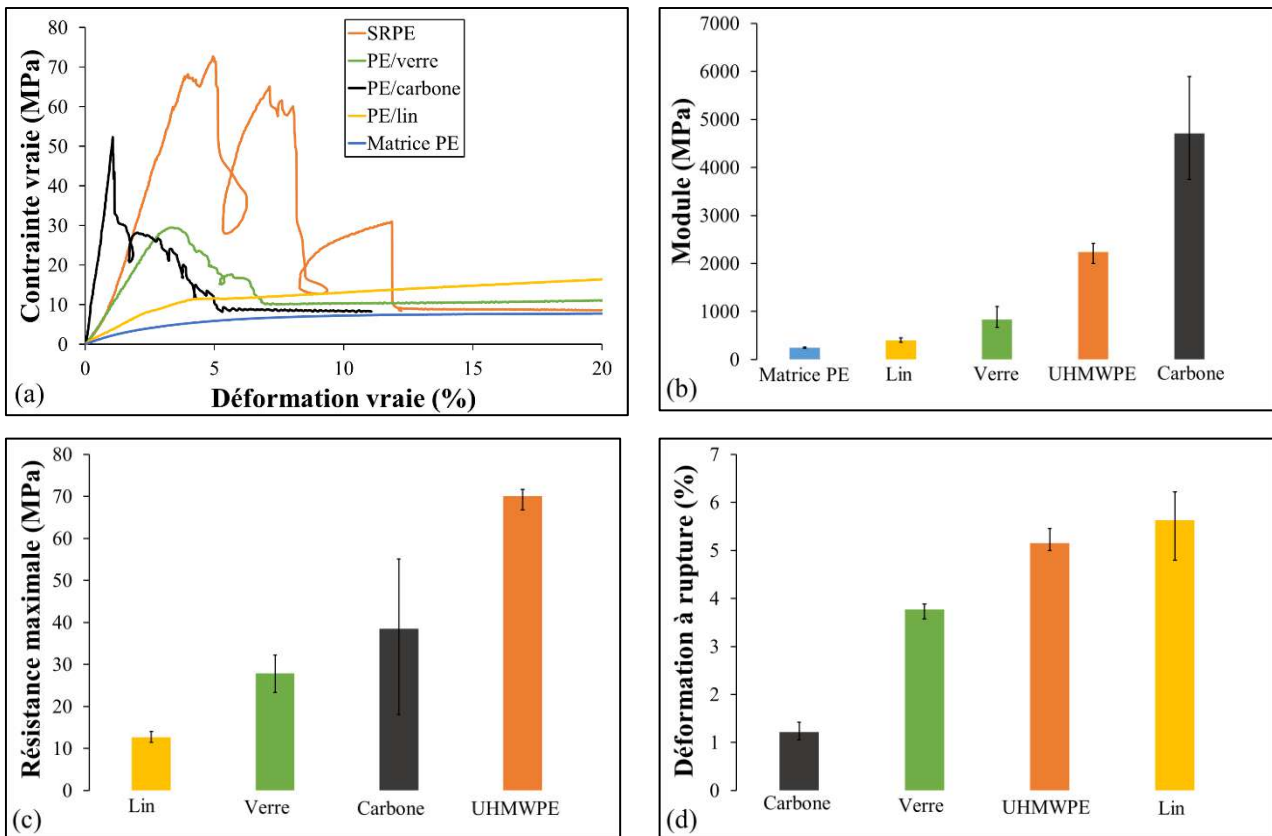
### 1.4.3 Comparaison des propriétés spécifiques du SRPE vis-à-vis de composites renforcés de fibres de carbone, de verre et de lin

Les éprouvettes obtenues ont été testées en traction uniaxiale, à température ambiante et à une vitesse de déformation de 6%/min. Les modalités des essais de traction menés et la technique de suivi de marqueurs utilisée seront développées dans la troisième partie de ce manuscrit (3.3.3). Au moins 4 éprouvettes ont été testées pour chacun des composites. Il s'avère que la reproductibilité des essais a été bonne, les valeurs mini et maxi sont présentées sur les grandeurs identifiées par la suite, mais une seule courbe représentative est tracée pour chaque type de composite, afin de faciliter l'analyse du lecteur. Ces courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues sont décrites à la **Figure 1-11a**. Les formes des courbes sont différentes selon le composite examiné. Dans le cas du carbone, du verre et du SRPE, le comportement est quasi-linéaire jusqu'à la rupture des tissus. La rupture des différentes couches de tissus constituantes peut être successive. Après rupture complète des renforts, le comportement semble similaire et correspond approximativement à celui de la matrice de PE. Pour le lin, une limite d'élasticité et un durcissement sont perceptibles. Cela peut être associé à l'architecture du tissu qui n'est pas de la toile mais du sergé.

## Partie 1 : Contexte et positionnement

Comme les composites possèdent une masse quasi-identique de renforts, les propriétés spécifiques des différents composites peuvent être comparées. Le module, pris au niveau de la pente maximale pour chacun des composites avant rupture du renfort, la résistance maximale atteinte et la déformation à rupture des tissus sont analysés, respectivement aux **Figure 1-11b, c et d**. Les barres qui définissent l'intervalle de variabilité des essais conduits ont été ajoutées. Quelle que soit la nature du renfort intégré au sein des composites conçus, le module est supérieur à la matrice PE non-renforcée. Le composite renforcé en lin montre une résistance maximale et un module spécifique bien en-deçà de ceux des autres composites. Le type de tissu peut également jouer un rôle. Comme attendu, le composite renforcé de tissu carbone montre un module spécifique remarquable. Le SRPE possède cependant la résistance spécifique la plus significative. Concernant ce dernier, le module spécifique et la déformation à rupture sont largement comparables à celles du composite renforcé de tissu de verre et les dominent même. En faisant abstraction du composite renforcé de lin dont le tissu est un sergé, le SRPE constitue le composite le plus ductile.

Le nombre de grades de PE présent sur le marché est très important et les grades se classent en grandes familles dont les LDPE, les MDPE (Medium-Density PE) et les HDPE, ce qui multiplie les possibilités de combinaison pour la conception de SRPE. En outre, les composites conçus à partir de fibres naturelles ont des propriétés très variables, du fait de la nature des fibres.



**Figure 1-11** : (a) Courbes contrainte vraie/déformation vraie de composites à iso-matrices renforcés de différents types de fibres et testés en traction uniaxiale – Comparaison des propriétés spécifiques des composites étudiés, (b) du module, (c) de la résistance maximale et (d) de la déformation à rupture

À procédé équivalent, le SRPE montre des propriétés mécaniques spécifiques compétitives par rapport à un composite à iso-matrices renforcé de fibres de verre. Mais il peut actuellement posséder un coût supérieur, selon le choix des renforts, du fait du procédé de mise en œuvre plus complexe qui doit être appliqué que celui pour des fibres de verre ou de carbone mais aussi du fait de sa plus faible présence sur le marché, par rapport aux dernières fibres citées. Le marché des composites renforcés de verre et de carbone est plus mûr, donc les coûts sont plutôt optimaux. Le marché des composites auto-renforcés est lui, plus confidentiel, mais on pourrait tendre vers le prix d'un composite renforcé de verre. Toutefois, l'auto-renforcement du PE permet d'envisager d'autres applications plus techniques pour le PE. Il est également possible de considérer un marché d'application proche de celui des composites à iso-matrices renforcés de fibres de verre, tout en exploitant un composite recyclable.

#### 1.4.4 Vers de meilleures performances au regard de la recyclabilité

Les SRP semblent prometteurs mais des hybridations sont possibles pour obtenir des performances mécaniques encore meilleures, et ainsi pouvoir étendre les domaines d'utilisation des SRP à certaines structures. Nous présentons ici quelques travaux, qui ont été réalisés dans ce sens. La première voie utilisée est l'utilisation de nanofils. Des nanofils qui ont des rapports d'étirage importants, ont été incorporés pour augmenter encore davantage la rigidité, la résistance et la stabilité thermique (Karger-Kocsis et al. 2014 ; Kmetty et al. 2010).

Les propriétés mécaniques des SRP sont aussi en mesure d'être améliorées par l'incorporation de nanoparticules dans la phase matricielle, comme Kmetty et al. l'ont détaillé dans leur review (Kmetty et al. 2010). L'ajout de nanocharges peut notamment augmenter la résistance des polymères au fluage en température. Récemment, Naz et al. (Naz et al. 2021) ont montré que l'ajout de nanofeuilles de graphite à un polypropylène entraînait une diminution de 22 à 28% de la déformation en fluage à une température de 80°C, en fonction de la proportion d'oxyde de graphène réduit introduite. Cependant, ces nanocharges peuvent présenter une certaine toxicité et être dangereuses à utiliser, même si des études tentent de réduire ces limitations (Majidi et al. 2019).

D'autres auteurs se sont concentrés sur l'étude de SRP moins classiques. Des fibres de PP ont été incorporées dans une matrice PPE (PP co-Ethylene) (Houshyar et al. 2004, 2005). Une autre variante consiste à ajouter en plus, un élastomère d'éthylène-propylène (EP) (Houshyar et al. 2007). Plus la concentration d'EP augmente et plus la réponse du composite est dominée par celui-ci. L'addition de

l'EP permet notamment l'augmentation de la résistance aux chocs. Des renforts à base de PP (75% en masse) ont aussi été intégrés dans une matrice élastomère thermoplastique à base de polypropylène TPE et dans une matrice de PP copolymère (Kmetty et al. 2012). Les SRP à matrice TPE ont montré une plus faible complaisance en flexion par rapport à la matrice PP.

Une voie complémentaire visant à augmenter la rigidité des matériaux, consiste à compacter des SRP avec des composites faits du même polymère mais renforcés en fibres de carbone (Tabatabaei et al. 2015). Il est cependant nécessaire de souligner qu'il a été observé que le recyclage du composite résultant est moins trivial. La question sous-jacente ici est de retraiter des mélanges intégrant des nanocharges ou encore des polymères de différentes natures. Le recyclage de mélanges ainsi que les enjeux et les difficultés associés, sont davantage explicités dans la quatrième partie de ce manuscrit (4).

Au regard des analyses faites ainsi que de la bibliographie, les SRPE semblent avoir leur place sur le marché des composites pour une gamme d'applications proche de celle pour laquelle les composites à matrice thermoplastique et renforts de verre sont employés. De plus, les SRP présentent un bon rapport coût/performance vis-à-vis des composites renforcés en fibres de carbone notamment (Karger-Kocsis et al. 2014).

### 1.5 Les enjeux à relever pour l'exploitation de SRPE

Si les résultats du SRPE à l'ambiante sont apparues d'un très bon niveau vis-à-vis des autres composites examinés, des limites peuvent apparaître, et notamment en température. En effet, les SRP sont plus dépendants à la température que les composites renforcés en fibres de verre ou de carbone. Cet effet est attribué au fait que les renforts des SRP ont une microstructure spécifique qui présente un caractère thermo-viscoélastique, bien plus marqué que les fibres communément utilisées (Alcock et al. 2007). Donc, si le fait d'employer des fibres viscoélastiques permet de gagner en déformation à rupture dans le sens de l'orientation des fibres, ou encore d'améliorer l'amortissement des vibrations dans certains éléments structurels, ce caractère génère cependant une sensibilité des propriétés à la température. Cette dernière se traduit par des évolutions fortes de la raideur dans le sens des fibres et des déformations visqueuses dépendantes de l'environnement, qui modulent la température.

En résumé, du fait que les deux constituants du SRP soient des polymères avec un comportement viscoélastique prédominant, la question de la tenue mécanique dans le temps est primordiale. Le fluage d'un tel composite est plus difficile à appréhender que le fluage d'un polymère isotrope et il dépend de plusieurs facteurs associés aux propriétés des matériaux qui le composent, comme la cristallinité et l'orientation des chaînes moléculaires, qui diffèrent pour les deux éléments constitutifs.



## Partie 1 : Contexte et positionnement

---

Le fluage du polymère auto-renforcé thermoplastique résulte de l'effet combiné de tous les composants impliqués dans l'écoulement visqueux, générateur de la déformation viscoélastique.

Outre la prise en compte de la nature de chacun des constituants, l'examen de leur interaction est essentiel puisqu'elle joue un rôle important sur le comportement mécanique anisotrope. En effet, comme précisé en amont, l'interface entre matrice et renfort dans le cas du SRP est d'une nature différente de celle des composites conventionnels. Pour ces derniers, lorsque les renforts ne sont pas traités, de la pure friction assure majoritairement le transfert de contrainte. En revanche, la chimie proche entre les composants du SRP garantit une parfaite solubilité du renfort dans la matrice et donc une meilleure interaction physico-chimique. Une cohésion optimale est alors attendue et permet d'atteindre des propriétés mécaniques compétitives par rapport à d'autres composites.

Cependant, les conditions d'obtention d'une cohésion optimale à l'interface sont fortement associées aux conditions du procédé, et en particulier, à la température de mise en œuvre, quel que soit le procédé adopté. Du fait de la nature chimique similaire des composants, leurs températures de fusion sont donc proches. La fenêtre de processabilité, qui correspond à la gamme de température pour laquelle le SRP peut être mis en œuvre de façon satisfaisante, est, par conséquent, très étroite. Elle est définie par l'intervalle de température entre la température de fusion de la matrice, sans quoi le matériau n'est pas transformable, et la température de fusion des renforts, puisqu'au-delà le SRP devient parfaitement isotrope et les bénéfices apportés par la présence de renforts sont restreints ou même insignifiants. Les limites atteignables de cette fenêtre dépendent des procédés utilisés, qui seront répertoriés dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.1), et de la nature de la matrice et celle du renfort choisies. Si des alternatives existent pour agrandir la fenêtre de processabilité, la température de mise en œuvre optimale doit être appliquée avec une précision d'un ou deux degrés près, selon les choix adoptés. Du fait de la dépendance à de nombreux paramètres, la fenêtre optimum doit alors être analysée pour chaque combinaison matrice/renfort et son impact sur les propriétés finales du SRP doit être connu.

Pour illustrer l'influence de la température du procédé sur les propriétés, des auteurs ont fabriqué des échantillons dans de mauvaises conditions et ils ont pu observer des endommagements plus étendus lors d'essais d'impact (Alcock et al. 2006) ou une influence sur le module et la résistance à la traction (Zherebtsov et al. 2021). Il apparaît que ces pertes de propriétés sont en grande partie dues à une mauvaise interface fibres/matrice, générée par des conditions de procédé non optimales.

En résumé, si la possibilité de recycler les SRP est une des motivations majeures pour les étudier et les exploiter dans l'industrie, la difficulté principale réside dans le procédé qui doit être contrôlé avec précision pour assurer une interface optimale. De plus, le comportement en température et dans

le temps doit être caractérisé et modélisé pour envisager une utilisation à grande échelle dans des pièces structurelles supportant tous types de chargements.

### 1.6 Méthode proposée pour relever les enjeux

Les différentes limitations soulignées doivent donc être étudiées avec attention. Il est important de caractériser le rôle joué par les deux éléments constituant du SRPE. Si le comportement de la matrice est parfaitement identifié, en revanche, la connaissance du comportement des fils UHMWPE n'est que partielle. En conséquence, l'analyse fine du comportement thermomécanique des renforts UHMWPE utilisés doit être faite, pour ensuite, pouvoir appréhender la caractérisation du comportement du SRPE. Ce sujet constituera la deuxième partie de ce manuscrit. En amont de l'examen du comportement en traction à différentes températures et à différentes vitesses de déformation, en charge-décharge et en fluage des fils UHMWPE, un protocole de test sera proposé et validé.

Pour espérer obtenir de bonnes propriétés mécaniques des matériaux développés et étudiés, un procédé robuste et maîtrisé doit être mis en place. Les conditions optimales du procédé de moulage par compression, et spécifiquement les conditions de température, doivent être déterminées afin de garantir la réalisation de SRPE avec les meilleures propriétés mécaniques possibles, en prenant en compte les natures des deux composants. Le choix est fait d'étudier des SRPE avec un faible nombre de fils afin que des effets d'architectures ou des défauts ne puissent pas masquer l'influence du procédé. Le comportement thermomécanique des SRPE ainsi défini avec des conditions optimales, peut alors être analysé. L'étude de la réponse en traction en lien avec les mécanismes physiques sera conduite pour comprendre les rôles respectifs des renforts, de la matrice et de l'interface. Un focus sur les petites déformations sera fait pour comprendre la « mécanique » très spécifique du composite. Ce point constituera le thème de la troisième partie de ce manuscrit. La tenue mécanique à une charge constante en température a été mise en évidence comme un point clé, important à appréhender. Ainsi, le comportement en fluage et recouvrance sera de plus évalué, en relation avec les transformations physiques présentes au sein de la matière.

Montrer la faisabilité de la mise en œuvre d'un SRPE par moulage par compression avec des équipements basiques de laboratoire et caractériser le comportement des renforts et des SRPE conçus est important. Mais au-delà, établir une relation entre les propriétés thermomécaniques et les propriétés physiques, ou la morphologie des constituants, permet d'améliorer d'autant plus la compréhension du comportement thermomécanique et de l'interaction renfort/matrice. Dans la deuxième (2.5) et la troisième parties de ce manuscrit (3.4), une précaution particulière sera portée à établir cette relation entre le comportement et la structure.



## Partie 1 : Contexte et positionnement

---

Enfin, le recyclage étant un moteur du développement des SRP, cette thématique composera la dernière partie du manuscrit (4.4). Les méthodes de recyclage et l'impact du retraitement sur les propriétés mécaniques du SRPE y seront décrites.

Chacune des trois parties résultats de ce manuscrit comportera une partie bibliographique spécifique à la thématique, une partie méthode qui décrira les outils expérimentaux utilisés, et des sections qui mettront en lumière les résultats obtenus et les analyses consécutives qui auront permis de réduire les méconnaissances relevées. Certains éléments, non essentiels à la compréhension des points clés du manuscrit, relatifs à la bibliographie ou à des études complémentaires seront détaillés en annexe.

### 1.7 Références

- Abdullah, M., et W. Cantwell. 2006. « The Impact Resistance of Polypropylene-Based Fibre–metal Laminates ». *Composites Science and Technology* 66 (11-12): 1682-93. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.008>.
- Ajji, A., A. Ait-Kadi, et A. Rochette. 1992. « Polyethylene-Ultra High Modulus Polyethylene Short Fibers Composites ». *Journal of Composite Materials* 26 (1): 121-31. <https://doi.org/10.1177/002199839202600108>.
- Alcock, B., N. Cabrera, N. Barkoula, et T. Peijs. 2006. « Low Velocity Impact Performance of Recyclable All-Polypropylene Composites ». *Composites Science and Technology* 66 (11-12): 1724-37. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.010>.
- Alcock, B., N.O. Cabrera, N.-M. Barkoula, C.T. Reynolds, L.E. Govaert, et T. Peijs. 2007. « The Effect of Temperature and Strain Rate on the Mechanical Properties of Highly Oriented Polypropylene Tapes and All-Polypropylene Composites ». *Composites Science and Technology* 67 (10): 2061-70. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.11.012>.
- Alcock, B., et T. Peijs. 2011. « Technology and Development of Self-Reinforced Polymer Composites ». In *Polymer Composites – Polyolefin Fractionation – Polymeric Peptidomimetics – Collagens*, édité par A. Abe, H.-H. Kausch, M. Möller, et H. Pasch, 251:1-76. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/12\\_2011\\_159](https://doi.org/10.1007/12_2011_159).
- Banik, K., J. Karger-Kocsis, et T. Abraham. 2008. « Flexural Creep of All-Polypropylene Composites: Model Analysis ». *Polymer Engineering & Science* 48 (5): 941-48. <https://doi.org/10.1002/pen.21041>.
- Banik, K., T. N. Abraham, et J. Karger-Kocsis. 2007. « Flexural Creep Behavior of Unidirectional and Cross-Ply All-Poly(Propylene) (PURE®) Composites ». *Macromolecular Materials and Engineering* 292 (12): 1280-88. <https://doi.org/10.1002/mame.200700180>.
- Bárány, T., A. Izer, et A. Menyhárd. 2010. « Reprocessability and Melting Behaviour of Self-Reinforced Composites Based on PP Homo and Copolymers ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101 (1): 255-63. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0741-9>.
- Bel Haj Frej, H. 2020. « Recovery and reuse of carbon fibre and acrylic resin frm thermoplastic composites used in marine application ».
- Bhattacharyya, D., P. Maitrot, et S. Fakirov. 2009. « Polyamide 6 Single Polymer Composites ». *Express Polymer Letters* 3 (8): 525-32. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.65>.
- Cabrera, N., B. Alcock, J. Loos, et T. Peijs. 2004. « Processing of All-Polypropylene Composites for Ultimate Recyclability ». *Proceedings of the I MECH E Part L Journal of Materials: Design and Applications* 218 (2): 145-55. <https://doi.org/10.1243/146442004323085563>.
- Capiati, N. J., et R. S. Porter. 1975. « The Concept of One Polymer Composites Modelled with High Density Polyethylene ». *Journal of Materials Science* 10 (10): 1671-77. <https://doi.org/10.1007/BF00554928>.
- Chiu, H.-T., et J.-H. Wang. 1998. « Dynamic Mechanical Properties of the Chemical Oxidation on UHMWPE Fibers for Improved Adhesion to Epoxy Resin Matrix ». *Journal of Applied Polymer Science* 68 (9): 1387-95. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980531\)68:9<1387::AID-APP2>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980531)68:9<1387::AID-APP2>3.0.CO;2-7).
- Chukov, D. I., D. D. Zherebtsov, L. K. Olifirov, Valerii G. Torokhov, et Aleksey V. Maksimkin. 2020. « Comparison between Self-Reinforced Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers and Isotropic UHMWPE ». *Mendeleev Communications* 30 (1): 49-51. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.016>.
- Cohen, Y., D. M. Rein, et L. Vaykhansky. 1997. « A Novel Composite Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene ». *Composites Science and Technology* 57 (8): 1149-54. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00149-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00149-2).

- Crouch, I. G. 2019. « Body Armour – New Materials, New Systems ». *Defence Technology* 15 (3): 241-53. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.02.002>.
- Deng, M., R. A. Latour, A. A. Ogale, et S. W. Shalaby. 1998. « Study of Creep Behavior of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Systems ». *Journal of Biomedical Materials Research* 40 (2): 214-23. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199805\)40:2<214::AID-JBM6>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199805)40:2<214::AID-JBM6>3.0.CO;2-O).
- Deng, M., et S. W. Shalaby. 1997. « Properties of Self-Reinforced Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Composites ». *Biomaterials* 18 (9): 645-55. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(96\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(96)00194-9).
- Eurostat. 2020. « End-of-life vehicle statistics ». Statistics Explained. <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/pdfscache/24943.pdf>.
- Gao, C., L. Meng, L. Yu, G. P. Simon, H. Liu, L. Chen, et S. Petinakis. 2015. « Preparation and characterization of uniaxial poly(lactic acid)-based self-reinforced composites ». *Composites Science and Technology* 117 (septembre): 392-97. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.07.006>.
- Hayes, H. 2008. « Self-Reinforced Polypropylene Composites - A New Class of Material for the Motorsports Industry ». In . <https://doi.org/10.4271/2008-01-2947>.
- Hine, P. J., et I. M. Ward. 2006. « Hot Compaction of Woven Nylon 6,6 Multifilaments ». *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2): 991-97. <https://doi.org/10.1002/app.22771>.
- Hine, P. J., I. M. Ward, N. D. Jordan, R. Olley, et D. C. Bassett. 2003. « The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. I. Mechanical properties ». *Polymer* 44 (4): 1117-31. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00809-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00809-1).
- Houshyar, S., et R. A. Shanks. 2007. « Mechanical and Thermal Properties of Toughened Polypropylene Composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 105 (2): 390-97. <https://doi.org/10.1002/app.25034>.
- Houshyar, S., R. A. Shanks, et A. Hodzic. 2005. « Tensile creep behaviour of polypropylene fibre reinforced polypropylene composites ». *Polymer Testing* 24 (2): 257-64. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.07.003>.
- Houshyar, S., et R. Shanks. 2004. « Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter ». *Polymer International* 53 (11): 1752-59. <https://doi.org/10.1002/pi.1569>.
- Howard, K. 1998. « Inside audio: hot compacted polypropylene – a new diaphragm material. » *Gramophone*, 1998.
- Jacobs, M. J. N., et J. L. J. Van Dingenen. 2001. « Ballistic protection mechanisms in personal armour ». *Journal of Materials Science* 36 (13): 3137-42. <https://doi.org/10.1023/A:1017922000090>.
- Jenkins, M. J., P. J. Hine, J. N. Hay, et I. M. Ward. 2006. « Mechanical and Acoustic Frequency Responses in Flat Hot-Compacted Polyethylene and Polypropylene Panels ». *Journal of Applied Polymer Science* 99 (5): 2789-96. <https://doi.org/10.1002/app.22845>.
- Joz Majidi, H., A. Babaei, Z. A. Bafrani, D. Shahrampour, E. Zabihi, et S. M. Jafari. 2019. « Investigating the Best Strategy to Diminish the Toxicity and Enhance the Antibacterial Activity of Graphene Oxide by Chitosan Addition ». *Carbohydrate Polymers* 225 (décembre): 115220. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115220>.
- Karger-Kocsis, J., et T. Bárány. 2014. « Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends ». *Composites Science and Technology* 92 (février): 77-94. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>.
- Kmetty, Á., P. Bakonyi, M.L. Vas, et T. Barany. 2012. « Tensile and flexural creep behaviour of selfreinforced polypropylene composites prepared by compression and injection molding ». 15th European Conference on Composite Materials. Venice.

- Kmetty, Á., T. Bárány, et J. Karger-Kocsis. 2010. « Self-reinforced polymeric materials: A review ». *Progress in Polymer Science* 35 (10): 1288-1310. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002>.
- Li, L., X. Liu, X. Zhou, J. Hong, X. Zhuang, et X. Yan. 2015. « Mechanical Properties of Unidirectional Continuous Fiber Self-Reinforced Polyethylene Graded Laminates ». *Polymer Composites* 36 (1): 128-37. <https://doi.org/10.1002/pc.22921>.
- Marais, C., et P. Feillard. 1992. « Manufacturing and mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites ». *Composites Science and Technology* 45 (3): 247-55. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(92\)90086-I](https://doi.org/10.1016/0266-3538(92)90086-I).
- Mosleh, M., N.P. Suh, et J. Arinez. 1998. « Manufacture and Properties of a Polyethylene Homocomposite ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (5-6): 611-17. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00122-X).
- Naz, A., I. Riaz, R. Jalil, S. Afzal, et A. Qayyum khan. 2021. « Creep Strain and Recovery Analysis of Polypropylene Composites Filled with Graphene Nano Filler ». *Polymer* 217 (mars): 123423. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123423>.
- Rasburn, J., P. J. Hine, I. M. Ward, R. H. Olley, D. C. Bassett, et M. A. Kabeel. 1995. « The Hot Compaction of Polyethylene Terephthalate ». *Journal of Materials Science* 30 (3): 615-22. <https://doi.org/10.1007/BF00356319>.
- Rojanapitayakorn, P., P. T. Mather, A. J. Goldberg, et R. A. Weiss. 2005. « Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties ». *Polymer* 46 (3): 761-73. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.032>.
- Russell, B. P., K. Karthikeyan, V. S. Deshpande, et N. A. Fleck. 2013. « The high strain rate response of Ultra High Molecular-weight Polyethylene: From fibre to laminate ». *International Journal of Impact Engineering* 60 (octobre): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2013.03.010>.
- Santos, Rafael A.M., L. Gorbatikh, et Y. Swolfs. 2021. « Commercial Self-Reinforced Composites: A Comparative Study ». *Composites Part B: Engineering* 223 (octobre): 109108. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109108>.
- Schneider, C., S. Kazemahvazi, M. Åkermo, et D. Zenkert. 2013. « Compression and tensile properties of self-reinforced poly(ethylene terephthalate)-composites ». *Polymer Testing* 32 (2): 221-30. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.002>.
- Silverstein, M. S., O. Breuer, et H. Dodiuk. 1994. « Surface modification of UHMWPE fibers ». *Journal of Applied Polymer Science* 52 (12): 1785-95. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070521213>.
- Tabatabaei, S. A., Y. Swolfs, H. Wu, et S. V. Lomov. 2015. « Full-field strain measurements and meso-FE modelling of hybrid carbon/self-reinforced polypropylene ». *Composite Structures* 132 (novembre): 864-73. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.07.018>.
- Taboudoucht, A., R. Opalko, et H. Ishida. 1992. « Effect of Fuming Nitric Acid Surface Treatment of Ultra-High Modulus Polyethylene Fibers on the Mechanical Properties of Their Composites ». *Polymer Composites* 13 (2): 81-85. <https://doi.org/10.1002/pc.750130203>.
- Tissington, B., G. Pollard, et I. M. Ward. 1991. « A Study of the Influence of Fibre/Resin Adhesion on the Mechanical Behaviour of Ultra-High-Modulus Polyethylene Fibre Composites ». *Journal of Materials Science* 26 (1): 82-92. <https://doi.org/10.1007/BF00576036>.
- Vaisman, L., M. Fernanda González, et G. Marom. 2003. « Transcrystallinity in Brominated UHMWPE Fiber Reinforced HDPE Composites: Morphology and Dielectric Properties ». *Polymer* 44 (4): 1229-35. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00848-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00848-0).
- Van der Vegt, A.K. 2006. *From polymers to plastics*. Delft: VSSD.
- Vecchione, P., D. Acierno, M. Abbate, et P. Russo. 2017. « Hot-compacted self reinforced polyamide 6 composite laminates ». *Composites Part B: Engineering* 110 (février): 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.007>.

- Ward, I. M., et P. J. Hine. 2004. « The science and technology of hot compaction ». *Polymer* 45 (5): 1413-27. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.050>.
- Ward, I.M. 2004. « Developments in Oriented Polymers, 1970–2004 ». *Plastics, Rubber and Composites* 33 (5): 189-94. <https://doi.org/10.1179/174328904X4864>.
- Weager, Brendon M., G.R. Bishop, A.C. Black, N. Reynolds, M.W. Pharaoh, G.F. Smith, J. Rowe, D.E. Riley, M. Birrell, et P. Donaldson. 2007. « Development of Recyclable Self-Reinforced Polypropylene Parts for Automotive Applications ». *International Journal of Vehicle Design* 44 (3/4): 293. <https://doi.org/10.1504/IJVD.2007.013645>.
- Witten, E. V. Mathes, M.Sauer, et M. Kühnel. 2018. « Composites Market Report 2018, Market developments, trends, outlooks and challenges ».
- Wu, C. M., P. C. Lin, et R. Murakami. 2017. « Long-Term Creep Behavior of Self-Reinforced PET Composites ». *Express Polymer Letters* 11 (10): 820-31. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.78>.
- Wu, C.-M., et W.-Y. Lai. 2016. « Mechanical and Open Hole Tensile Properties of Self-Reinforced PET Composites with Recycled PET Fiber Reinforcement ». *Journal of Applied Polymer Science* 133 (29). <https://doi.org/10.1002/app.43682>.
- Xu, T., et R. J. Farris. 2005. « Shapeable Matrix-Free Spectra® Fiber-Reinforced Polymeric Composites via High-Temperature High-Pressure Sintering: Process-Structure-Property Relationship ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (19): 2767-89. <https://doi.org/10.1002/polb.20556>.
- . 2007. « Comparative Studies of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber Reinforced Composites ». *Polymer Engineering & Science* 47 (10): 1544-53. <https://doi.org/10.1002/pen.20876>.
- Yeh, J.-T., S.-C. Lin, C.-W. Tu, K.-H. Hsie, et F.-C. Chang. 2008. « Investigation of the Drawing Mechanism of UHMWPE Fibers ». *Journal of Materials Science* 43 (14): 4892-4900. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2711-1>.
- Zherebtsov, D., D. Chukov, I. Royaud, M. Ponçot, I. Larin, E. S. Statnik, T. Drozdova, et al. 2021. « On the Structural Peculiarities of Self-Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE Fibers ». *Polymers* 13 (9): 1408. <https://doi.org/10.3390/polym13091408>.

# **Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure**

## Table des matières

2. Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure.....	47
2.1. État de l’art sur la structure des renforts UHMWPE .....	47
2.1.1 Contexte et terminologie .....	47
2.1.2. Zoom sur les renforts de PE .....	48
2.1.3. Principes généraux d’amélioration des propriétés.....	49
Performances remarquables obtenues à partir d’un polymère basique .....	49
Procédés .....	51
Les différentes technologies existantes .....	51
Limitations et comparaison .....	52
Synthèse .....	53
2.1.4. Structure moléculaire .....	54
Modèle microstructural .....	54
Étude morphologique et polymorphisme .....	57
Nature des phases .....	57
Fusion des phases cristallines et transformation de phases.....	58
Paramètres d’influence sur la température de fusion et la présence des diverses phases.....	59
Synthèse .....	61
2.1.5. Dépendance de la morphologie et des transitions à certains facteurs : contrainte et recuit.....	61
Conséquence d’une sollicitation sur la morphologie de la fibre .....	61
Effet de la masse de l’échantillon .....	65
Conséquence d’un recuit sur la morphologie de la fibre.....	66
Synthèse .....	68
2.1.6. Propriétés physiques : un récapitulatif pour les analyses des résultats de la thèse ..	68
2.2. État de l’art sur le comportement des renforts UHMWPE .....	70



## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

---

2.2.1. Protocoles de test.....	70
2.2.2. Difficultés expérimentales.....	71
Détermination de la section du renfort testé.....	72
Calcul de la déformation .....	73
Choix de la longueur utile .....	74
Changement d'échelle .....	74
Validité des essais .....	75
Synthèse .....	76
2.2.3. Influence des conditions du procédé et des caractéristiques initiales du polymère sur le comportement du renfort.....	76
Impact du rapport d'étirage sur la ténacité et le module .....	76
Influence des caractéristiques initiales du polymère étiré.....	80
Densité d'enchevêtrements .....	80
Masse moléculaire et sa distribution .....	80
Effet de la température et de la vitesse d'étirage.....	82
Synthèse .....	83
2.2.4. Caractérisation.....	84
Tests cycliques .....	84
Dépendance au temps.....	86
Dépendance à la température .....	89
Effet de la température et transition de phase sous contrainte .....	89
Prise en compte de la thermique dans les modèles .....	90
Influence du recuit.....	91
Modèle pour traduire les effets du recuit .....	93
Vieillessement en température .....	94
Effet couplé du temps et de la température .....	95
Essais DMA.....	95



## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

---

Corrélation entre l'effet du temps et de la température.....	96
Modèle de prédiction de la température de transition .....	96
Superposition temps-température.....	97
Essais de fluage et modélisation.....	98
Dépendance du fluage au temps et à la température .....	98
Modélisation du comportement en fluage.....	99
Synthèse .....	100
2.2.5. Relation entre les propriétés physiques et mécaniques : récapitulatif.....	100
2.3. Manquements relevés et définition des axes d'étude.....	101
2.4. Matériau et outils expérimentaux.....	102
2.4.1. Fils UHMWPE .....	102
2.4.2. Essais de caractérisation.....	103
Machine de traction Instron 1195.....	103
Essais en température .....	104
Essais de charge-décharge.....	105
Tests de DSC.....	105
2.5. Résultats.....	107
2.5.1. Proposition et validation d'une méthode de test .....	107
Essais normés .....	107
Calcul de la déformation et de la contrainte.....	111
Déformation longitudinale .....	111
Déformation transverse .....	113
Détermination de la section pour le calcul de la contrainte .....	113
Détermination de la longueur appropriée.....	114
Influence de la relaxation des fils.....	115
Synthèse des conditions d'essais adoptées.....	115
2.5.2. Comportement en traction monotone des fils UHMWPE.....	115

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

---

Influence de la température .....	116
Effet de la vitesse de déformation .....	117
Superposition temps-température.....	119
Impact d'un recuit sous tension.....	121
Relation propriétés-structure .....	123
Synthèse .....	125
2.5.3. Comportement en charge-décharge des fils UHMWPE.....	126
Allure des boucles d'hystérésis en fonction de la température d'essai .....	126
Influence de la température sur les modules tangents mesurés.....	128
Synthèse .....	129
2.5.4. Comportement en fluage des fils UHMWPE.....	129
Incidence de la température sur le comportement en fluage .....	129
Cinétique de fluage.....	131
Superposition temps-température-niveau de chargement .....	132
Loi de fluage.....	135
Relation propriétés-structure .....	137
Synthèse .....	139
2.6. Conclusion .....	140
2.7. Bilan de la partie 2 .....	141
2.8. Références .....	143
2.9. Annexes.....	153
2.9.1. Modèle microstructural des macrofibrilles.....	153
2.9.2. Taille des éléments qui constituent la fibre .....	154
2.9.3. Formation de la structure pendant le procédé de mise en œuvre .....	155
Extrusion à l'état solide.....	155
Étirage à froid et à chaud.....	156
Étirage à partir d'une solution.....	158

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

---

2.9.4. Structure particulière des shish-kebabs .....	159
2.9.5. Phases observées en DSC sur différentes fibres UHMWPE.....	161
2.9.6. Nature des essais de caractérisation réalisés dans la littérature et conditions associées.....	164
2.9.7. Modes de rupture.....	172
Différents modes de rupture dépendants de la température et la vitesse de déformation de l'essai.....	172
Origine des défauts qui initient la rupture .....	174
Proposition d'un modèle pour estimer la durée de vie .....	174
Solutions pour augmenter la durée de vie .....	175
2.9.8. Développement d'un modèle de fluage.....	175
Modèle de Wilding et al. (Wilding et al. 1978, 1981, 1984).....	175
Autres lois proposées .....	177

## 2. Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

Une des particularités des SRP est de posséder des renforts qui ont un comportement complexe, très différent du comportement élastique linéaire des renforts de carbone ou de verre. La caractérisation des renforts UHMWPE semble donc incontournable. En effet, une meilleure connaissance du comportement mécanique de ces fibres est une condition préalable à leur utilisation dans des SRPE. Cela est aussi important en vue de l'extension de leur application dans des structures produites en série, nécessitant un taux de recyclage de plus en plus élevé.

Dans cette étude, le choix du renfort s'est porté sur des fils commerciaux UHMWPE Doyentrontex<sup>®</sup>, car il s'agit des renforts retenus par TotalEnergies One Tech. La structure des renforts UHMWPE induite par les différents procédés d'étirage est particulière et leur confère des propriétés remarquables. Une partie bibliographique adaptée est tout d'abord proposée pour décrire cette structure et la formation de celle-ci. Les méthodes de test utilisées dans la littérature ainsi que les données sur le comportement thermomécanique des renforts UHMWPE en général, sont décrites et les manquements qui apparaissent sont mis en évidence. Les fils commerciaux sélectionnés dans cette étude sont ensuite introduits ainsi que les outils expérimentaux employés. Au préalable de la présentation des résultats et des analyses concernant le comportement des renforts choisis, un protocole de test est proposé et validé.

### 2.1. État de l'art sur la structure des renforts UHMWPE

Certains points de cette section ont été décrits en détail dans un article de review (Roiron et al. 2021). Ici, seuls les axes essentiels sont évoqués. Certains aspects secondaires ou tables de résultats sont développés en annexe.

#### 2.1.1 Contexte et terminologie

Depuis les années 1980, des fibres ont été commercialisées par plusieurs sociétés, notamment : Spectra<sup>®</sup> (Honeywell (anciennement Allied-Signal Inc.), Colonial Heights, VA, USA), Dyneema<sup>®</sup> (DSM, Geleen, Pays-Bas), Tenfor<sup>®</sup> (Snia Fiber, Milan, Italie), Hifax<sup>®</sup>, Doyentrontex<sup>®</sup> (BJTYZ, Beijing, Chine) et Tekmilon<sup>®</sup> (Mitsui Petrochemical, Tokyo, Japon). La plupart des études scientifiques se sont concentrées sur les fibres Dyneema<sup>®</sup> (Peijs et al. 1994 ; Marais et al. 1992 ; Russell et al. 2013 ; Ratner et al. 2004 ; Kromm et al. 2003 ; Dessain et al. 1992 ; Leblans et al. 1989 ; McDaniel et al. 2015 ; Berger et al. 2003 ; Tashiro et al. 1996 ; Rein et al. 2004 ; Govaert et al. 1992, 1993) ou Spectra<sup>®</sup> (Hsieh et al. 1997 ; Schwartz et al. 1986 ; Hsieh et al. 1994 ; Boller et al. 1997), ou même Hifax<sup>®</sup> (Van Der Werff et al. 1991 ; Smook et al. 1984 ; Dijkstra et al. 1988a, 1988b).

Par conséquent, différents types de renforts PE sont disponibles sur le marché, qu'il s'agisse de tissus ou de fibres. Dans la littérature, plusieurs termes sont utilisés. Pour créer un cadre de référence, la terminologie utilisée dans cette section considère la fibre, également appelée filament, par certains auteurs, comme la plus petite entité. Un faisceau de filaments est alors appelé un fil, en anglais, « yarn », un brin, « tow », ou encore, toron « strand ». Des tissus de type toile ou sergé peuvent ensuite être fabriqués à partir de ces brins ou fils.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude d'une unique fibre (Berger et al. 2003 ; Kromm et al. 2003 ; Dessain et al. 1992 ; Wilding et al. 1978 ; Schwartz et al. 1986 ; Dijkstra et al. 1989 ; R'Mili et al. 1997 ; Chi et al. 1984). Pour plusieurs raisons qui seront expliquées ensuite (2.2.2), raisons liées aux difficultés expérimentales, et parce que les composites sont renforcés de fils ou de tissus, davantage d'auteurs se concentrent sur l'étude des fils (Russell et al. 2013 ; Marais et al. 1992 ; Li et al. 2015 ; Yeh et al. 2008 ; Govaert et al. 1992 ; Forster et al. 2015 ; Hsieh et al. 1997 ; Ratner et al. 2004 ; Govaert et al. 1995) et non sur les fibres.

### 2.1.2. Zoom sur les renforts de PE

Le polyéthylène a toujours suscité un grand intérêt car il est l'un des polymères les plus communs pour les scientifiques mais aussi dans l'industrie. L'ambition d'obtenir un matériau polymère avec d'intéressantes performances mécaniques en tirant parti des propriétés intrinsèques des liaisons covalentes a été observée pour la première fois en 1932 par Carothers et al. (Carothers et al. 1932) sur du polyester et du polyamide, mis en œuvre par étirage à froid.

Ainsi, les fibres de PE ont été rapidement introduites sur le marché et ont ensuite été utilisées dans de nombreux domaines, car elles présentent un réel potentiel en tant que renfort. La faible densité et la résistance élevée à la traction rendent l'utilisation des renforts en PE intéressante. Dans sa review, Ohta (Ohta 1983) a comparé les différentes ténacités obtenues sur des fibres commerciales issues de plusieurs polymères et c'est le PE, un des polymères les plus ordinaires, qui présente la ténacité la plus élevée. L'UHMWPE possède un ensemble intéressant de propriétés :

- Une bonne résistance à l'abrasion ;
- Une faible densité ;
- La plus haute résistance aux chocs de tous les plastiques à des températures cryogéniques ;
- Une bonne résistance à la corrosion ;
- Un faible coefficient de friction ;
- De bonnes propriétés de réduction des impacts et du bruit.

Ces fibres industrielles ont une résistance élevée, un module plus modéré, en comparaison des fibres de verre, mais un allongement à la rupture supérieur. Cependant, leur faible température de fusion par rapport à d'autres renforts peut également constituer un obstacle à leur utilisation pour certaines applications. En raison de ses caractéristiques, le renfort UHMWPE est aujourd'hui utilisé dans des domaines limités tels que la balistique (gilet pare-balles (Forster et al. 2015)), la médecine (articulations prothétiques (Rudnik et al. 1997)), pour les équipements de protection (casques (Berger et al. 2003)), ou les lignes de remorquage (Berger et al. 2003) ou encore pour l'amarrage en mer profonde ou la manutention, en mer et à terre (Vlasblom et al. 2012). Ces fibres n'ont pas été encore intégrées dans les structures primaires de l'industrie automobile et aéronautique.

Le PE est un matériau viscoélastique et il se trouve dans son état caoutchouteux à température ambiante, ce qui favorise les processus dépendant du temps. Les renforts sont donc très sensibles au fluage en raison de la faible densité d'énergie cohésive du PE et des irrégularités structurales (Berger et al. 2003). Pour explorer de nouvelles applications ou concevoir des pièces structurales, l'influence de la température et du temps sur les performances mécaniques des renforts en PE doit donc être mieux connue.

Ceci est d'autant plus vrai concernant les fibres, car elles gouvernent le comportement des SRPE. Les ingénieurs maîtrisent le comportement de composites renforcés en fibres de verre ou de carbone, fibres pour lesquelles le comportement est proche d'un comportement élastique linéaire. Mais, une caractérisation précise des SRP, et donc en premier lieu des fibres thermoplastiques est nécessaire, pour simuler et dimensionner les pièces, car souvent, les valeurs données par les fabricants et celles publiées sont différentes. Les performances des renforts ne sont alors pas contrôlées (Kromm et al. 2003).

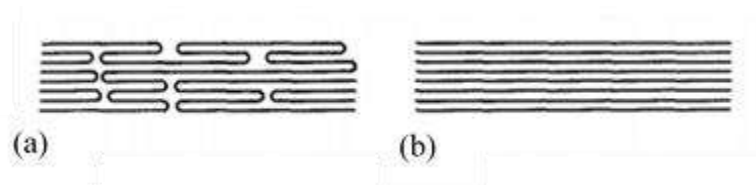
### *2.1.3. Principes généraux d'amélioration des propriétés*

#### *Performances remarquables obtenues à partir d'un polymère basique*

Pour maximiser les propriétés des composites SRPE et étant donné que les renforts reprennent de façon prédominante la charge, ces derniers doivent présenter les meilleures caractéristiques possibles. Pour obtenir des propriétés supérieures à partir d'un polymère ordinaire comme le PE, il est nécessaire d'orienter et d'aligner les molécules. L'effet de l'étirage est notable aux **Figure 2-1a** et **b** (Barham et al. 1985). Par nature, tous les polymères linéaires peuvent être solides et rigides en raison des liaisons covalentes présentes.

Concernant le module théorique optimal pouvant être atteint dans des conditions idéales d'alignement moléculaire, plusieurs valeurs ont été proposées sur la base de calculs théoriques et d'expériences qui ont permis l'estimation de la rigidité des cristallites (Frank 1970 ; Holliday 1975).

Yeh et al. (Yeh et al. 2002) ont suggéré que pour un cristal de PE parfait, un module de 324 GPa peut être atteint. Cependant, de nombreuses fibres sur le marché ont des propriétés inférieures d'environ deux ordres de grandeur aux propriétés maximales théoriques, qui seraient alors atteintes si toutes les chaînes moléculaires étaient parfaitement alignées et étendues. Les valeurs du module auxquelles on peut s'attendre sont grandement dépendantes du PE initial et des conditions de fabrication adoptées.



**Figure 2-1:** Schéma de chaînes macromoléculaires (a) modérément et (b) complètement étirées, (Barham et al. 1985)

En ce qui concerne la différence entre la résistance théorique et la résistance réelle, elle peut être principalement attribuée à la présence d'irrégularités structurales et à la tendance généralisée des chaînes à glisser (Berger et al. 2003). En particulier, la résistance ultime  $\sigma_{opt}$ , qui n'est pas nécessairement atteignable, est régie par la rupture des liaisons carbone-carbone et peut être calculée comme suit (Ohta 1983) :

$$\sigma_{opt}(\text{g/d}) = \frac{61}{\text{Density}(\text{g/cm}^3) \times M.A.(\text{nm}^2)}, \quad (2-1)$$

avec M.A. l'aire de la section transverse des molécules. La valeur retenue pour la densité est de 0,96 (Ohta 1983). Pour convertir les g/d en une unité plus largement utilisée, comme le GPa, il faut effectuer la conversion suivante :

$$1(\text{GPa}) = \frac{11,3}{\text{Density}(\text{g/cm}^3)}(\text{g/d}). \quad (2-2)$$

La résistance théorique calculée de cette manière est légèrement supérieure à 30 GPa. Song et al. (Song et al. 1991) ont proposé une méthode de prédiction de la résistance basée sur les équations cinétiques des ruptures de liaison des molécules de liaison tendues (TTM) et/ou des enchevêtrements piégés (TEC) sur-sollicités présents dans le domaine dit désordonné. Une corrélation a finalement été obtenue entre la résistance à la traction, la masse moléculaire primaire, le procédé, les conditions d'essai et la durabilité. En extrapolant la masse moléculaire et le rapport d'étirage à l'infini, la résistance théorique peut alors être estimée entre 30 et 40 GPa. Le rapport d'étirage est défini comme le rapport entre la vitesse du rouleau d'étirage et celle du rouleau d'alimentation. Cette résistance théorique peut également être prédite par une fonction de potentiel énergétique, qui décrit les forces entre les atomes à partir de la distance qui les sépare. Cependant, les valeurs de la résistance théorique

sont très dépendantes de cette fonction. Smook et al. (Smook et al. 1984) ont récapitulé les fonctions qui permettent une estimation satisfaisante, et les valeurs obtenues sont comprises entre 19 et 25 GPa à température ambiante et 66 GPa à 0 K.

### *Procédés*

#### **Les différentes technologies existantes**

Des procédés ont alors été développés pour se rapprocher le plus possible de ce maximum théorique. De nombreuses études ont été menées dans la littérature, pour mettre en évidence les paramètres clés du procédé et du polymère initial, qui doit être transformé (comme la masse moléculaire, par exemple), qui empêchent d'atteindre les performances optimales théoriques. Selon l'application visée, il est alors possible, lorsque le procédé est bien maîtrisé et que l'influence de ses paramètres est bien comprise, de produire des fibres ayant un module convenable ou une bonne capacité d'absorption d'énergie.

De nombreux articles ont porté sur les procédés, leur impact sur la structure et sur les propriétés des fibres UHMWPE utilisées dans l'industrie. Certaines reviews en ont discuté (Ohta 1983 ; Barham et al. 1985 ; Bigg 1976) et d'autres articles (Chodák 1998 ; Smook et al. 1984) ont fourni un résumé des différents procédés permettant d'obtenir des renforts à partir du PE avec de bonnes performances mécaniques. Les premiers à tenter d'étirer les polymères pour maximiser leurs performances ont été un groupe de chercheurs de l'Université de Leeds dans les années 1970 (Capaccio et al. 1973, 1974, 1975).

Il existe plusieurs familles de procédés et chacune d'elles consiste en un étirage important du PE. Ce qui les différencie est l'état de la matière au début du procédé. Il en résulte alors des technologies assez différentes :

- Un premier procédé est l'**étirage à chaud** qui consiste à étirer un extrudat, constitué d'un polymère fondu. La température d'étirage doit être supérieure à la température de dispersion cristalline, sinon l'obtention de renforts ultra-étirés, c'est-à-dire avec un rapport d'étirage supérieur à 20, n'est pas possible. Les chaînes pliées en lamelles peuvent alors être étirées.
- Un second procédé, similaire au premier, est une **technique d'étirage par zone**. Le chauffage du renfort étiré se fait localement avec un dispositif qui se déplace le long de la fibre. Cela permet d'éviter la flexion des chaînes allongées et de prévenir autant que possible la dégradation du polymère. Peterlin (Peterlin 1987) dans sa review s'est intéressé à l'approche moléculaire de l'étirage ou de l'extrusion.

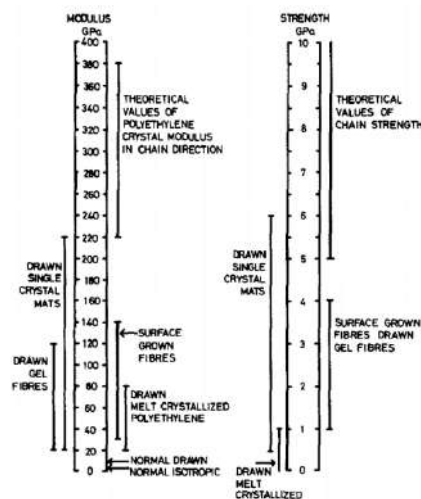


- **L'extrusion à l'état solide** se fait à partir de lopins déjà formés, à travers un dispositif conique à une température proche de la température de fusion du polymère. Ce procédé est souvent réalisé en deux étapes. La première étape consiste en un étirage rapide, appelé étirage naturel, avec un rapport qui ne dépasse pas 7. La deuxième étape, ou ultra-étirage, se fait à une vitesse d'étirage plus faible et à une température contrôlée.
- **L'étirage en gel** apparaît également comme un procédé prometteur dans la littérature. En effet, cette technique permet d'aligner assez facilement des polymères tels que le PE en transformant un réseau d'enchevêtrement de gel dilué en une structure cristalline hautement orientée. La solution préparée contient initialement entre 2 et 5 % en poids de PE dans le solvant (Ohta 1983 ; Smith et al. 1980a). Ces gels correspondent à des réseaux très désorganisés. Le procédé d'étirage peut être divisé en deux parties : d'une part, la préparation d'un filament de gel non orienté et, d'autre part, la formation d'une fibre rigide et résistante, hautement orientée à partir de ce filament. Barham et al. (Barham et al. 1985) ont proposé dans leur review une chronologie du processus d'étirage des gels à partir d'une solution.
- Enfin, le dernier procédé exploitable est la **croissance cristalline fibrillaire**, qui est développée pour le PE afin de former des fibres avec des chaînes les plus longues possibles. Les solutions fluides composées de 0,1 à 0,5 % en poids de PE dans le solvant sont la source de la croissance cristalline. Là encore, des polymères de masses moléculaires initiales élevées peuvent être utilisés (Hsieh et al. 1994).

### Limitations et comparaison

Selon la nature du polymère à étirer, toutes les techniques ne sont pas réalisables (Lemstra et al. 1987 ; Dessain et al. 1992). Par exemple, l'étirage à l'état fondu est complexe lorsque le polymère est très visqueux. Alors que l'étirage à partir d'un état de gel est possible même pour les grandes masses moléculaires (supérieures à 4 000 000). Dessain et al. (Dessain et al. 1992) ont développé de façon plus détaillée les différences entre l'étirage à partir d'un gel et l'étirage à partir d'une solution. Pour un étirage à partir d'une solution de gel, le contrôle de l'extraction du solvant, ainsi que le recyclage du solvant, sont importants. L'extraction se fait soit par chauffage, soit par échange de solvant, en amont ou en même temps que l'étirage. La façon dont le solvant est extrait n'affecte pas le comportement des films obtenus par étirage à chaud (Smith et al. 1981).

Dans leur review, Barham et al. (Barham et al. 1985) ont proposé une échelle, présentée à la **Figure 2-2**, qui classe les valeurs des modules et des résistances qu'il est possible d'obtenir en fonction du procédé utilisé.



**Figure 2-2 :** Échelle des valeurs des modules et des résistances qui peuvent être atteintes selon le procédé de transformation appliqué aux renforts (Barham et al. 1985)

Les deux principales techniques communément utilisées sont l'extrusion à l'état solide et l'étirage à partir d'une solution (croissance de gel ou de cristaux) (Berger et al. 2003). Barham et al. (Barham et al. 1985) ont synthétisé de manière assez complète de nombreux travaux concernant ce dernier groupe de procédés. Les deux procédés qui en font partie ont pour dénominateur commun la dissolution du polymère. Celle-ci est un bon moyen de démêler le polymère qui permettra la très grande déformation nécessaire lors de l'étirage pour aligner et allonger les chaînes, afin de produire des fibres solides et rigides. Industriellement parlant, les procédés continus sont préférables, et l'une ou l'autre des techniques d'étirage du gel pourrait alors convenir.

Les procédés affectent profondément la morphologie. En effet, les endothermes résultants des tests de DSC (Differential Scanning Calorimetry) diffèrent selon le procédé utilisé pour étirer les fibres UHMWPE. En comparant les différents résultats obtenus dans la littérature, Chodak (Chodák 1998) a par exemple souligné que pour les fibres filées à l'état fondu, un seul endotherme est discernable, alors que pour les fibres filées en gel, trois pics ont été observés (Klein et al. 1987 ; Tsubakihara et al. 1996).

### Synthèse

En résumé, différents procédés peuvent être utilisés pour engendrer cette microstructure fibrillaire et étirer au mieux les chaînes, afin d'approcher le module théorique du PE étiré. Une grande longueur de chaînes, qui induit une viscosité élevée, peut restreindre le recours à certains procédés et notamment, l'utilisation des techniques classiques d'extrusion. Certains procédés sont dérivés de la métallurgie des poudres et des techniques de traitement des fluocarbures (Cohen et al. 1997). Les différentes technologies induisent des microstructures diversifiées qui conduisent à des propriétés

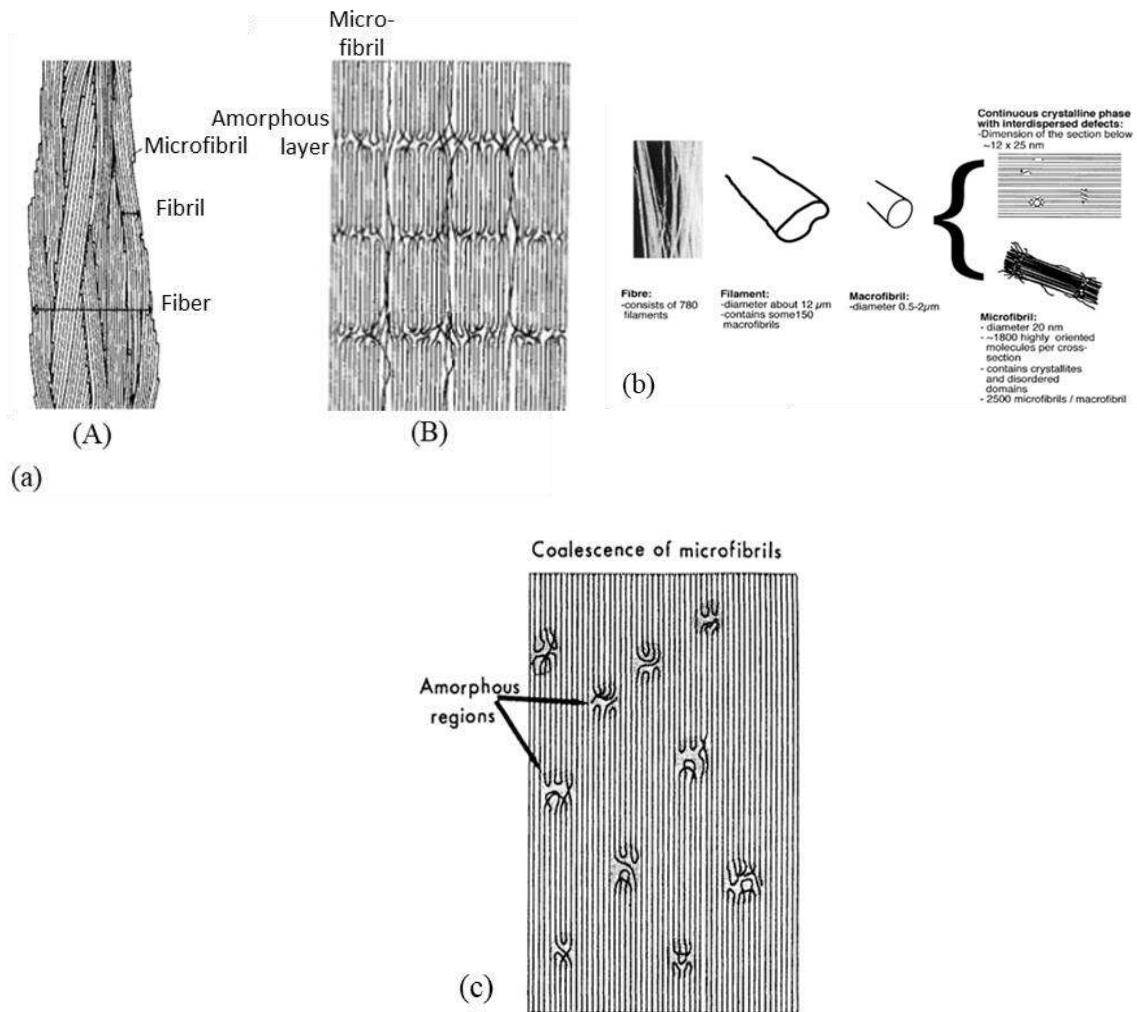
variables. Dans la section suivante, la structure résultant de ces procédés est discutée en fonction des paramètres inhérents à chaque technologie.

### 2.1.4. Structure moléculaire

#### *Modèle microstructural*

Les performances spécifiques induites lors du processus d'étirage sont liées à la modification de la morphologie et, en particulier, à des motifs de configuration spécifiques du squelette carboné. L'organisation structurale complexe des macromolécules est en partie responsable des propriétés uniques obtenues. Plusieurs modèles microstructuraux sont proposés pour les polymères étirés dans la littérature. Ces modèles sont souvent génériques, comme le suggère le travail de Taylor et al. (Taylor et al. 1978) qui ont trouvé une structure fibrillaire dans le cas des filaments de PP similaire à celle du PE. Dans leur tentative de décrire mathématiquement l'évolution du module d'Young dans l'axe de la fibre, Irvine et al. (Irvine et al. 1986) ont modélisé les chaînes moléculaires des fibres en utilisant deux éléments. Les éléments hélicoïdaux sont orientés dans l'axe d'étirage alors que les bobines ne sont pas orientées. Porter et al. ont mentionné ces différents modèles dans une de leurs études (Porter et al. 1995). Dans le même esprit, un modèle microfibrillaire est proposé, composé d'une série de blocs cristallins hautement orientés et de cristaux amorphes. Peterlin (Peterlin 1987) a proposé une schématisation spécifique pour représenter une telle structure. Il décrit les fibres comme un faisceau de fibrilles qui sont orientées le long de l'axe de la fibre. Chacune de ces microfibrilles est composée de faisceaux de microfibrilles parallèles à l'axe des fibrilles. Ces dernières sont constituées de chaînes repliées dans les parties cristallines. Les différentes parties cristallines sont liées entre elles par des molécules de liaison tendues. Ces liaisons se produisent à la fois entre les microfibrilles et les fibrilles adjacentes et à l'intérieur de chacune des microfibrilles. Cette représentation est illustrée à la **Figure 2-3a**.

Il est alors possible de déduire que la reprise de la contrainte en traction dans une fibre présentant une telle structure est due aux molécules de liaison tendues, qui agissent comme des connecteurs. Les procédés énumérés dans la section précédente visent à maximiser le nombre de molécules de liaison tendues tout en réduisant le nombre de chaînes pliées dans les parties cristallines. Cette maximisation des molécules de liaison tendues est réalisée au cours de l'étape de super-étirage ou ultra-étirage. Plus le taux de cristallisation et la masse moléculaire sont élevés, plus le nombre de molécules de liaison tendues est important. Elles jouent sur la ténacité des fibres mais aussi sur leur facilité à se déformer plastiquement. Cependant, comme elles créent des liaisons entre les microfibrilles, elles limitent aussi le rapport d'étirage réalisable pour les microfibrilles dans certains procédés d'étirage (Peterlin 1971).



**Figure 2-3 :** (a) Modèle structurel (A) d'une fibre (T. Ohta 1983) et (B) de fibrilles pour un rapport d'étirage naturel (Klein et al. 1987) – (b) Description de la microstructure d'une fibre Dyneema<sup>®</sup> SK60 (Berger et al. 2003) - (c) Modèle d'une structure cristalline continue au stade de l'ultra-étirage (Klein et al. 1987)

Dans le processus de super-étirage, qui suit l'étirage fait à un rapport plus faible, deux mécanismes sont en concurrence : le dépliage des chaînes pour former des molécules de liaison tendues supplémentaires et le déplacement par cisaillement des microfibrilles les unes par rapport aux autres (Taylor et al. 1978). Alors que le premier favorise la continuité des liaisons covalentes, le second permet d'augmenter le rapport d'étirage sans altérer fortement la structure des microfibrilles. La prédominance d'un processus sur l'autre dépend de plusieurs facteurs, tels que la température et la vitesse lors de l'étape de super-étirage. La faible consistance latérale des segments forts des chaînes offre un grand potentiel pour la mise en œuvre à basse température et constitue une condition essentielle du comportement élastique caoutchoutique et viscoélastique (Berger et al. 2003).

À plus petite échelle, les analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ont mis en évidence la présence de cristaux fibrillaires. Ces cristaux sont composés de matériaux cristallins et non cristallins en série (Grubb et al. 1978, 1992 ; Hu et al. 2000).

À une échelle supérieure, pour représenter la microstructure d'une macrofibrille, Berger et al. (Berger et al. 2003) proposent deux types de modèles à la **Figure 2-3b**. Dans le premier, il est indiqué que les microfibrilles, composées de chaînes cristallines très étendues, forment les macrofibrilles. Le second est un modèle cristallin continu proposé par les auteurs (Smith et al. 1981 ; Taylor et al. 1978 ; Porter et al. 1995 ; Clark et al. 1974) pour un procédé de super-étirage, les macrofibrilles sont supposées être constituées d'une phase cristalline plus ou moins continue avec quelques défauts dispersés. Le mouvement des défauts permet le déploiement des chaînes pliées dans une microfibrille ; ce mouvement ne peut être généré qu'à une température optimale (Reneker 1962). La gamme de vitesse d'étirage est restreinte car si l'étirage se fait à une vitesse supérieure à celle qui permet le déplacement éventuel des défauts, l'échantillon se brisera. La structure finale recherchée est une structure cristalline continue, comme présentée à la **Figure 2-3c**. Dans ce modèle, il semble que les discontinuités entre microfibrilles voisines aient été dépréciées par leur coalescence. Ceci pourrait s'expliquer par l'arrangement des molécules de liaison tendues entre les fibrilles.

La structure des macrofibrilles ainsi que les modèles de représentation établis sont proposés en annexe (2.9.1). La taille caractéristique des différents éléments constitutifs d'une fibre mis en évidence est aussi discutée en annexe (2.9.2). Le processus de formation des fibrilles pendant le procédé d'étirage est décrit dans la littérature par plusieurs auteurs (Li et al. 1993 ; Iguchi et al. 1967 ; Peterlin 1971). La structure engendrée diffère selon le procédé qui oriente les chaînes moléculaires. Un modèle pour décrire le processus de déformation pour un procédé précis est notamment suggéré par Peterlin (Peterlin 1971). La génération de la structure pour les principaux procédés d'étirage évoqués dans la section précédente (2.1.3) est aussi détaillée plus précisément en annexe (2.9.3).

Les fils UHMWPE caractérisés dans ce travail sont obtenus via un procédé d'étirage en gel. L'arrangement particulier en shish-kebabs, formé principalement avec ce type de procédé, est donc présenté de manière plus approfondie et constitue une partie distincte. Celle-ci sera tout de même disposée en annexe (2.9.4) car connaître en détail cette structure n'est pas primordial aux analyses réalisées dans cette étude. Cependant, la connaissance de la conformation des chaînes et donc les phases qui sont présentes, et de façon plus spécifique les phases cristallines, est nécessaire.

### *Étude morphologique et polymorphisme*

#### **Nature des phases**

La morphologie des fibres dépend du matériau initial (longueur des chaînes, enchevêtrements et morphologie des cristaux) et du procédé d'étirage, à partir d'une solution ou d'une extrusion à l'état solide, par exemple. Song et al. (Song et al. 1991) ont considéré que les fibres étaient composées de quatre éléments, les chaînes étirées, les cristallites pliées, les molécules de liaison tendues et les chaînes enchevêtrées et piégées. Les fractions des deux premiers éléments peuvent être obtenues par des analyses DSC car elles correspondent respectivement à la morphologie fibrillaire et lamellaire. La cristallinité est alors calculée comme la somme des fractions lamellaires et fibrillaires. À température ambiante, les fibres UHMWPE se composent de trois phases : une phase cristalline, une phase amorphe et une phase modérément orientée (Ratner et al. 2004 ; Kwon et al. 2000 ; Fu et al. 1996). Cette dernière est constituée de chaînes mobiles qui ont une direction préférentielle mais non périodique. Les propriétés mécaniques sont dominées par les phases cristalline et modérément orientée.

À titre indicatif, le degré de cristallinité des fibres Dyneema<sup>®</sup> SK60 est de 71 % (Berger et al. 2003) et de 82 % pour la gamme Spectra<sup>®</sup> 1000 (Hsieh et al. 1997). Les principales phases cristallines présentes correspondent à une phase orthorhombique, autour de 85 %, et une phase monoclinique, à peu près de 15 %, souvent présente sur la peau des fibres pour ces mêmes fibres. La phase intermédiaire correspond à environ 10 %. Dans cette phase, la distance entre les couches d'atomes de carbone est similaire à celle du domaine cristallin mais l'empilement latéral est moins ordonné. De façon approximative, la mobilité des chaînes de cette phase est d'un ordre de grandeur supérieur à celle dans la phase cristalline et inférieur du même ordre à celle de la phase amorphe (Fu et al. 1996). La phase amorphe représente moins de 5 % (Tzou et al. 1994 ; Fu et al. 1996). Elle comprend des irrégularités de conformation, des molécules de liaison tendues, et des défauts des phases cristallines. Le reste est constitué de segments cristallins, d'enchevêtrements et de plis. De même, sauf pour les fibres non commerciales étirées en gel, le signal associé à la RMN de la phase amorphe est très faible (Kaji et al. 1990), comme le révèlent aussi les analyses WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering) (Hsieh et al. 1994) et HTWAXD (High-Temperature Wide-Angle X-ray Diffraction) (Hsieh et al. 1997). Le principal signal RMN est associé à la phase cristalline orthorhombique. La phase monoclinique correspond à un signal plus faible. Mc Daniel et al. (McDaniel et al. 2015) ont estimé cette phase à moins de 4 % par WAXD (Wide-Angle X-ray Diffraction). Ces deux dernières phases se transforment l'une en l'autre par un simple changement des chaînes latérales, qui sont perpendiculaires pour une phase orthorhombique et parallèles dans l'autre cas.



Un modèle représentant le mécanisme de transformation a été proposé par Takahashi et al. (Takahashi et al. 1988). La frontière entre les phases monoclinique et orthorhombique est définie par un plan parallèle au plan monoclinique (010) et au plan orthorhombique (110). Une réorientation des molécules dans le plan monoclinique (010) se produit autour de l'axe moléculaire et ces molécules sont transformées en molécules dans le plan orthorhombique (110). Par ailleurs, une phase amorphe orientée a été observée (McDaniel et al. 2015). Dans cette phase, les conformations des chaînes polymères sont en trans-zigzag. En revanche, leur paquetage latéral n'est pas le même que dans un cristal.

### **Fusion des phases cristallines et transformation de phases**

La fusion du centre de la fibre commence dans les défauts dus aux extrémités de la chaîne, aux enchevêtrements pliés ou piégés, entre autres. La structure orthorhombique principale fond et se transforme ensuite en une structure pseudo-hexagonale qui fond à des températures plus élevées. La fusion des cristaux se produit donc en deux étapes : une transition et la fusion ou la formation de dislocations qui est comparable à la fusion des cristaux atomiques et qui donne lieu à des changements mineurs dans la conformation des chaînes (Dijkstra et al. 1989).

Cette dernière phase hexagonale est générée par la fusion de la phase orthorhombique sous contrainte. Les caractéristiques de la phase hexagonale ont été approchées par des analyses aux rayons X et FTIR (Fourier Transform InfraRed) (Tashiro et al. 1996). Il apparaît alors que cette phase est composée de paquets parallèles de molécules de conformation désordonnée. Au sein de ces paquets, les isomères trans-gauche sont distribués de manière aléatoire. L'orientation moyenne des chaînes moléculaires est plutôt préservée sauf au voisinage de la température de fusion. La transformation de la phase orthorhombique en une phase hexagonale ou pseudo-hexagonale n'est possible que lorsque l'expansion de la cellule unitaire dans la direction a, perpendiculaire à la chaîne macromoléculaire, est  $\sqrt{3}$  fois plus importante que l'expansion dans la direction b, selon l'analyse WAXD (Hsieh et al. 1997). Les cellules orthorhombiques croissent linéairement avec la température (Govaert et al. 1992). Le volume total des fibres étirées en gel augmente de manière non-linéaire et s'écarte de l'expansion volumique des cellules orthorhombiques. Ceci n'est pas autant visible pour les renforts moins cristallisés.

Concernant la phase monoclinique présente dans la gaine de la fibre, Ratner et al. (Ratner et al. 2004) ont noté un pic à 135°C pour les fibres Dyneema®. Les lamelles cristallines fondent et cette fusion est suivie de celle des lamelles plus épaisses. Parfois, ce pic peut être caché sous le pic plus important associé à la fusion de la phase orthorhombique. Cette phase monoclinique peut encore être

détectée par les analyses WAXS (Kwon et al. 2000). Un pic monoclinique a également été remarqué par Hsieh et al. (Hsieh et al. 1997) par des études WAXD de fibres Spectra®.

Plusieurs endothermes sont ainsi identifiés lors de l'analyse DSC des fibres UHMWPE. Ils ont été associés à différentes phases. La **Table 2-5** en annexe (2.9.5) résume les différentes températures de fusion observées en fonction de divers paramètres tels que le type de fibres, le fait qu'elles soient contraintes ou non, la vitesse de chauffage et la masse de l'échantillon ainsi que la masse moléculaire (Mw) lorsqu'elles sont connues. Tous ces paramètres ont un impact sur la position et la taille des pics, et donc, sur la température et l'enthalpie de fusion.

### Paramètres d'influence sur la température de fusion et la présence des diverses phases

Les valeurs des pics des endothermes sont fortement liées à la vitesse de chauffage dans les tests de DSC (Hsieh et al. 1994 ; Pennings et al. 1979). Hellmuth et al. (Hellmuth et al. 1965) ont étudié la dépendance temporelle de la fusion des différents cristaux qui forment le polyéthylène. Lorsque la vitesse de chauffage croît, la température de fusion des chaînes étendues augmente alors que celle des cristaux lamellaires diminue. En DSC, la longueur des fibres testées dans la capsule a également un impact sur les pics observés (Pennings et al. 1979), ainsi que l'élongation de l'échantillon et la température de cristallisation (Clough 1970).

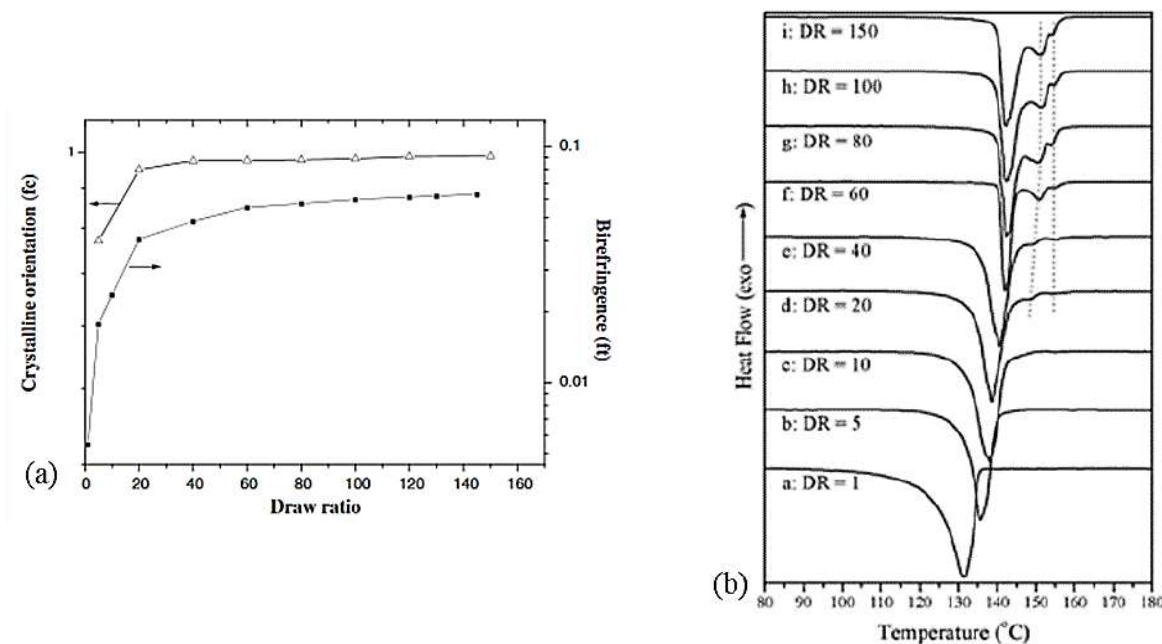
Le procédé d'étirage joue un rôle sur la morphologie obtenue. Smook et Pennings (Smook et al. 1984) ont noté un seul pic discernable pour les fibres non étirées vers 137°C, qui disparaît ensuite au profit de deux pics à plus haute température après étirage. Les proportions de ces deux pics, parfois trois, sont modifiées en fonction du rapport d'étirage. Les pics sont associés aux transitions et fusions des phases orthorhombique, hexagonale ou pseudo-hexagonale.

En comparant différents résultats de la littérature, la présence de ces pics est également fonction du procédé utilisé (Chodák 1998), comme évoqué en amont. En effet, les endothermes des fibres filées à l'état fondu et filées au gel présentent des différences. Pour le premier procédé, un seul pic est visible même après étirage (Klein et al. 1987), alors que plus de pics peuvent être observés dans le second cas (Klein et al. 1987 ; Tsubakihara et al. 1996). Toutefois, Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1988a) n'ont obtenu qu'un seul endotherme principal pour les fibres étirées à chaud par filage en gel sous contrainte.

La cristallinité et l'orientation des cristaux augmentent dans les échantillons avec des rapports d'étirage croissants dans la gamme de 20 à 40, comme le montre la **Figure 2-4a**. Les chaînes pliées dans les cristaux de kebab semblent se convertir en forme de shish avec un alignement et une orientation plus prononcés. Au-delà d'un rapport de 20, seuls des cristaux shish sont visibles. Pour les rapports compris entre 40 et 150, les cristaux monocliniques se développent progressivement pour



remplacer les cristaux orthorhombiques. Une meilleure stabilité thermique peut donc être attendue avec des rapports d'étirage élevés (Capaccio et al. 1975).



**Figure 2-4 :** Influence du rapport d'étirage sur (a) l'orientation cristalline, ( $\Delta$ ) la biréfringence ( $\blacksquare$ ) et (b) sur les endothermes (Yeh et al. 2008)

En outre, Capaccio et al. (Capaccio et al. 1974) et Yeh et al. (Yeh et al. 2002, 2008) ont noté que le pic principal observé dans les tests de DSC des films UHMWPE se déplace vers des températures plus élevées lorsque le rapport d'étirage augmente, comme illustré à la **Figure 2-4b**. Un deuxième endotherme apparaît autour de 148°C, et il devient plus important et observable pour les rapports supérieurs à 20 (Yeh et al. 2008). Une observation similaire a été faite par Capaccio et al. (Capaccio et al. 1974). Elle est associée à la transition des cristaux orthorhombiques, qui sont les principaux garants des propriétés remarquables des renforts UHMWPE, vers une phase cristalline hexagonale ou pseudo-hexagonale. La fusion des cristaux monocliniques n'est pas discernable car le pic plus important de la fusion des cristaux orthorhombiques lui est superposé. Lorsque le rapport d'étirage augmente, certaines molécules initialement présentes dans la phase amorphe ont probablement cristallisé sous la contrainte et se sont transformées en cristaux orientés orthorhombiques.

Suite à l'augmentation de la cristallinité observée avec des rapports d'étirages plus importants, un impact associé sur les propriétés mécaniques est alors attendu (Yeh et al. 2008). La ténacité et le module sont influencés par le rapport d'étirage, et ceci est la conséquence d'un changement de morphologie. L'influence des conditions du procédé sur le comportement mécanique sera détaillée plus précisément par la suite (2.2.3). Le polymorphisme des fibres de PE apparaît bien dans les analyses DSC exposées. La présence et la proportion d'une phase donnée, influencée par des

paramètres du procédé tels que le rapport d'étirage ou les caractéristiques initiales du polymère utilisé, a un effet sur les propriétés mécaniques des fibres.

Néanmoins, pour bien comprendre la relation structure/propriétés, il est nécessaire de connaître la géométrie et la distribution spatiale à l'échelle méso/nanostructurale car la base de la performance de ces fibres dérive des composants méso/nanostructuraux. L'optimisation du procédé, de l'alignement des chaînes et de la formation de structures telles que les shish-kebabs, mais aussi le choix approprié du matériau à utiliser initialement, permettent d'obtenir des fibres UHMWPE aux propriétés mécaniques et thermiques intéressantes pour leur utilisation comme renforts de composites sur des pièces structurelles.

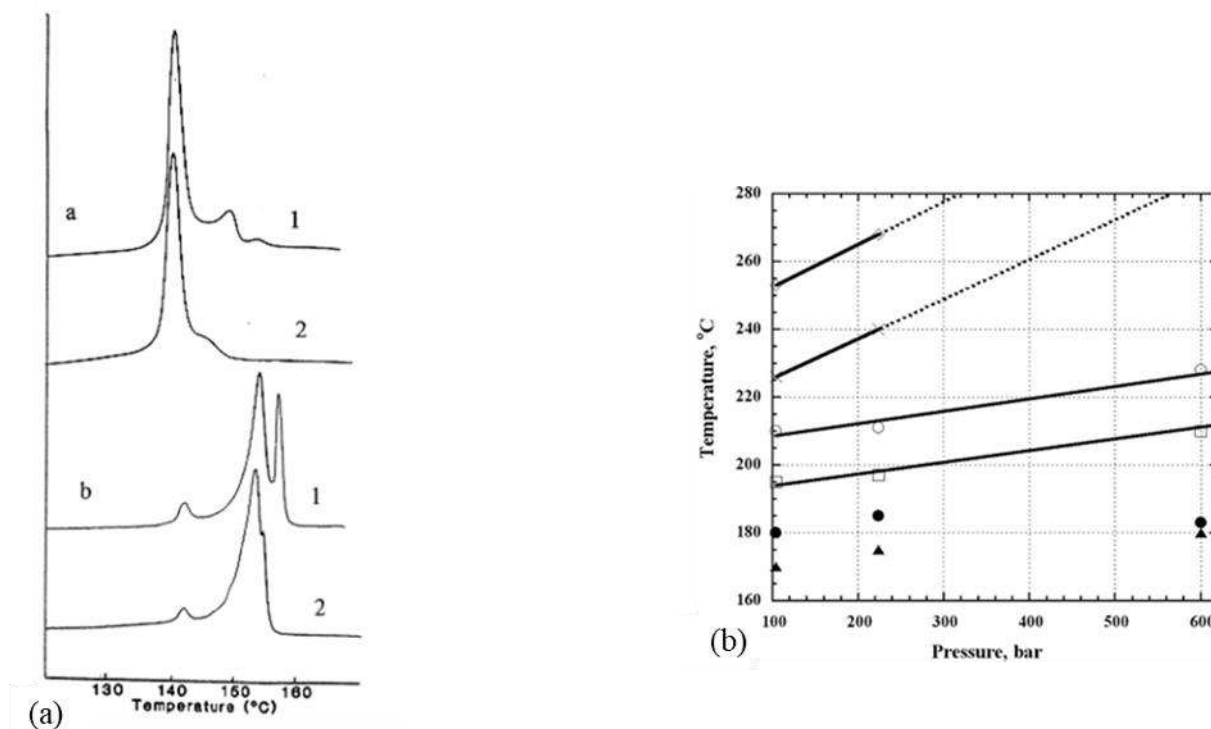
### *Synthèse*

En résumé, les différents procédés d'étirage présentés dans la section précédente permettent d'obtenir des fibres dont les performances mécaniques sont intéressantes avec des microstructures ou des phases différentes. L'étirage à partir d'une solution de gel est efficace pour générer une microstructure avantageuse et l'historique des conditions de température définit les propriétés finales. Plus précisément, l'influence de la phase orthorhombique, prédominante par rapport aux autres phases cristallines, contribue principalement aux propriétés mécaniques (Kwon et al. 2000). Selon les auteurs, la fusion de cette phase, qui prévaut à température ambiante, a lieu, selon le type de fibres, entre 141 et 146°C (2.9.5), ce qui limite l'utilisation de ces fibres pour certains domaines d'application. Cependant, la transition de phase orthorhombique-hexagonale caractéristique qui suit l'endotherme de fusion peut être préjudiciable aux performances des fibres et fixe donc une limite supérieure à l'utilisation des fibres en termes de température (Van Aerle et al. 1988).

#### *2.1.5. Dépendance de la morphologie et des transitions à certains facteurs : contrainte et recuit*

##### *Conséquence d'une sollicitation sur la morphologie de la fibre*

Contraindre les fibres pourrait être un moyen d'augmenter cette température de fusion limite. Cette contrainte peut être de différentes natures, les fils peuvent être maintenus, enroulés ou une pression d'écrasement peut aussi être appliquée, notamment au sein d'une capsule de DSC. Il semble que la pression augmente la température de fusion et le début de la recristallisation. En effet, plusieurs auteurs ont analysé l'effet de la pression hydrostatique sur les transitions de phase et la morphologie du PE (Van Aerle et al. 1988 ; Pennings et al. 1979), en particulier. Plus précisément, le comportement des transitions de phase est plus ou moins affecté par l'histoire de l'échantillon, en fonction du montage et de la façon dont l'échantillon est contraint.



**Figure 2-5 :** (a) Endothermes de fibres étirées en gel sous contrainte et sans contrainte avec deux masses moléculaires différentes ( $[1 ; 2] \times 10^6$ ,  $[2 ; 7] \times 10^5$ ) (Chodák 1998) - (b) Influence de la pression sur la température de fusion et les phases présentes (● : apparition de la réflexion hexagonale, ○ : disparition des réflexions orthorhombiques, ◇ : disparition de la réflexion hexagonale (fusion de l'échantillon) lors du refroidissement séquentiel, × : réapparition de la réflexion hexagonale, □ : réapparition des réflexions orthogonales, et ▲ : disparition de la réflexion hexagonale, les lignes pointillées représentent l'extrapolation) (Rein et al. 2004)

Ainsi, les endothermes résultant d'essais calorimétriques sont sensibles à la distribution des contraintes dans l'échantillon. De plus, ils diffèrent selon si la fibre, obtenue à partir d'un gel, est sollicitée ou non pendant l'essai. Tsubakihara et al. (Tsubakihara et al. 1996) ont noté pour l'échantillon non contraint un pic important autour de 143-144°C (**Figure 2-5a**). Il est lié à la fusion des chaînes étendues dans leur état non contraint. Alors qu'avec l'ajout d'une contrainte, trois pics sont observables : un petit à 143°C, et deux autres à 155 et 159°C, et ils se manifestent de manière plus ou moins marquée avec la masse moléculaire de l'échantillon. Ainsi, le fait de contraindre l'échantillon inhibe ce processus de fusion (**Figure 2-5a**), et Kwon et al. (Kwon et al. 2000) ont observé les mêmes tendances. Ce petit pic est dû à la fusion des molécules de liaison tendues sans contrainte (Tsubakihara et al. 1996). Des analyses complémentaires aux rayons X ont été réalisées et permettent d'affirmer que ce pic à 155°C est associé à la transition de la phase orthorhombique vers la phase hexagonale. Ces deux phases coexistent entre les deuxième et troisième pics. La gamme de température sur laquelle elles sont toutes deux présentes, dépend de la masse moléculaire de

l'échantillon (**Figure 2-5a**). L'endotherme principal est décalé de 10 à 15°C avec l'ajout d'une contrainte (Tsubakihara et al. 1996). Une brève contraction thermique et une rupture de l'échantillon sont perceptibles lors de la fusion de la phase hexagonale. Celle-ci a une origine thermodynamique. Comme décrit brièvement précédemment, la vitesse de chauffage influence également les résultats calorimétriques. Une diminution de l'aire des pics de transition et de fusion de la phase hexagonale est particulièrement notable. Et le décalage dû au phénomène de surchauffe, entre des vitesses de chauffage de 0,3 et 5 °C/min, n'est que de 2°C (Tsubakihara et al. 1996).

De même, la cristallisation à pression et température élevées influence la morphologie des chaînes pliées. À très haute pression, des cristaux à chaîne étendue peuvent même être formés. En utilisant l'analyse de la diffraction des rayons X au synchrotron, Rein et al. (Rein et al. 2004) ont estimé que la température de fusion augmentait de 35,2°C par kilobar. Par exemple, à 100 bars, les réflexions des phases monoclinique (100) et orthorhombique (110 et 200) sont visibles à 100°C. La phase monoclinique disparaît à 177°C et la phase hexagonale (100) apparaît à 179°C. A 209°C, la phase orthorhombique n'est plus présente, mais des traces de la phase hexagonale subsistent jusqu'à 250°C. À 260°C, l'échantillon est totalement amorphe. D'après la **Figure 2-5b**, la contrainte peut donc stabiliser les fibres contre la fusion, et ainsi augmenter l'intervalle d'utilisation des fibres, auparavant restreint, puisque la transition orthorhombique à hexagonale se produit à des températures plus élevées dès qu'une pression est appliquée (Rein et al. 2004).

Cependant, d'autres auteurs n'observent pas de changements dans les endothermes obtenus pour des pressions latérales de plusieurs kilobars en DSC (Tsubakihara et al. 1991). Le processus de fusion des fibres contraintes peut être décrit à travers un diagramme d'énergie libre (Tsubakihara et al. 1996).

Même à basse pression, la phase hexagonale est observée pendant la fusion et la recristallisation. Torfs et son équipe (Dijkstra et al. 1989) ont mesuré une différence de 4°C dans la température de transition de phase lorsqu'une contrainte de 0,8 GPa a été appliquée. Cette différence est due à la relaxation de la contrainte. Il s'agit d'une phase métastable sur une certaine plage de température, qui dépend de la pression. Seule la fusion complète de cette phase est fortement dépendante de la pression. Cette caractéristique métastable permet une mobilité suffisante pour la fusion des fibres sans provoquer une grande perte d'orientation des chaînes étendues. Une phase hexagonale intermédiaire apparaît principalement à la surface des fibres. Dans le cas de l'utilisation de fibres UHMWPE au sein de composites SRPE, cette phase favorise une bonne liaison des fibres tout en préservant la structure des fibres orientées vers le cœur lorsqu'un procédé de « hot compaction » est utilisé (Ward et al. 2004), procédé qui sera explicité dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.1).

Dans le cas de fibres sollicitées en compression, Ratner et al. (Ratner et al. 2004) ont observé un double pic, le premier à 145°C associé à la transition de la phase orthorhombique à la phase

hexagonale, puis la fusion de la phase hexagonale à 159°C. Les analyses WAXS (Hsieh et al. 1994) ont également mis en évidence l'augmentation significative des dimensions (200) et (110) de la structure majoritairement orthorhombique des fibres Spectra® lorsqu'elles sont comprimées dans la direction perpendiculaire à l'axe de la fibre. Ces analyses ont aussi montré une augmentation des formes monocliniques, probablement une partie de l'amorphe, ce qui a réduit le degré de transition vers la phase hexagonale. Ainsi, la formation d'une forme monoclinique empêche la transformation structurelle caractéristique des fibres UHMWPE (Hsieh et al. 1994). Les contraintes dans l'échantillon qui empêchent les molécules d'atteindre une isotropie parfaite peuvent expliquer ces décalages (Kwon et al. 2000). Un pic supplémentaire autour de 138°C apparaît également, associé à la fusion des chaînes repliées obtenues par recristallisation, si la température lors de la transformation est excessive (Ratner et al. 2004). Un endotherme triple est en outre, parfois rapporté (Pennings et al. 1979), avec une phase triclinique supplémentaire. Dans des analyses similaires, Kwon et al. (Kwon et al. 2000) sur des fibres Spectra® ont noté deux pics à 142 et 149°C et Van Aerle et al. (Van Aerle et al. 1988) à 153°C et 176°C pour des fibres contraintes et que toutes les fibres restent globalement orthorhombiques jusqu'à la fusion principale. Ils ont cependant souligné qu'une quantité de cristaux fibrillaires orthorhombiques se transformait en phase hexagonale, comme l'a fait Clough (Clough 1970, 1971) autour de 177°C. Cela ne se produit que dans les fibres sous contrainte, ce qui impliquerait que cette phase hexagonale est une phase qui n'est pas initialement présente dans la fibre originale. Il s'agirait donc d'une phase hors-équilibre. De même, pour Hsieh et al. (Hsieh et al. 1997), une contrainte axiale avec chauffage à 110°C peut expliquer la transformation structurale entre une phase orthorhombique et une phase pseudo-hexagonale.

L'impact de la durée de la contrainte latérale a été étudié (Hsieh et al. 1994). Plus la durée est longue, plus l'enthalpie diminue, jusqu'à un palier observé autour de 2 min, pour lequel l'enthalpie se stabilise. Mais ensuite, le second pic associé à la transition de phase tend à disparaître. La transformation en phase hexagonale semble alors ne plus être permise.

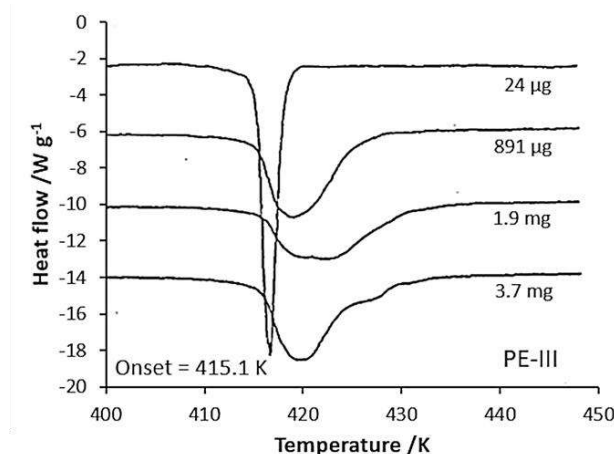
Tsubakihara et al. (Tsubakihara et al. 1996) ont conclu que les types d'échantillons et les méthodes contraignantes ont peu d'influence. Par conséquent, on ne peut pas s'attendre à une augmentation significative du point de transition. Une méthode chimique pourrait être plus percutante. En effet, dans le cas où le PE est réticulé et comprimé (Ratner et al. 2004), un déplacement de ses endothermes peut être observé, et a été confirmé par Yeh et al. (Yeh et al. 2008). Un endotherme supplémentaire a été signalé par Clough (Clough 1970, 1971) autour de 150°C pour le PE légèrement réticulé et cristallisé sous contrainte. La transition caractéristique du PE linéaire est également moins prononcée, même si le matériau est juste irradié (Vaughan et al. 1985 ; Ungar et al. 1980).

### *Effet de la masse de l'échantillon*

En outre, associés à une transition de phase et à un processus visant à rendre la fibre anisotrope, les deux pics principaux considérés peuvent également être liés à la fusion de lamelles de deux épaisseurs différentes (Boller et al. 1997 ; Kwon et al. 2000) ou à la croissance excessive des lamelles (Iguchi et al. 1967). Les différents pics sont influencés par les effets de masse des échantillons testés, ainsi que par la disposition dans la capsule et la conductivité thermique. À la **Figure 2-6**, pour des masses de fibres très faibles dans la capsule (entre 25 µg et 1,15 mg), le pic le plus élevé disparaît (Kwon et al. 2000). Il est alors suggéré que le double pic est causé par une contrainte latérale plus élevée lorsqu'une masse supérieure est introduite dans le volume constant de la capsule. Si ces contraintes sont supprimées, le pic de température le plus élevé n'est plus présent (Boller et al. 1997). Kwon et al. (Kwon et al. 2000) ont fait les mêmes expériences et un double pic est observé pour chaque masse. Seul le rapport des tailles des deux endothermes est affecté par la masse de l'échantillon. Boller et al. (Boller et al. 1997) ont noté l'élargissement du pic de fusion et le développement d'une bosse qui se transforme en pic secondaire dès que la masse de l'échantillon augmente, comme cela est observable à la **Figure 2-6**. L'enthalpie de fusion diminue également avec la masse de l'échantillon.

Ils attribuent (Boller et al. 1997) même les pics multiples à un artefact dû au conditionnement de l'échantillon dans la capsule, comme le positionnement non-uniforme de l'échantillon dans la capsule, ou l'instrumentation. Une solution suggérée est de diminuer la masse de l'échantillon ou d'améliorer la conductivité thermique. Un changement des conditions expérimentales semble induire la disparition du double pic. Dès que la fibre est bien placée au fond de la capsule ou lorsque la capsule est remplie de poudre d'alumine, un pic unique persiste. Ceci corrobore la théorie de l'artefact de Boller et al. (Boller et al. 1997) pour le double pic. Les fibres accrochées dans la capsule peuvent également conduire à des aberrations dans les résultats de la DSC. La préparation de l'échantillon apparaît alors comme une étape décisive. La masse de l'échantillon ne doit pas être trop importante, mais la fibre très fine doit être en quantité suffisante pour assurer un bon transfert de chaleur avec la capsule. Un pic unique a également été observé par Rudnik et al. (Rudnik et al. 1997) dans le cas de l'étude d'une poudre de UHMWPE et la valeur du pic augmentait avec la masse de l'échantillon testé.





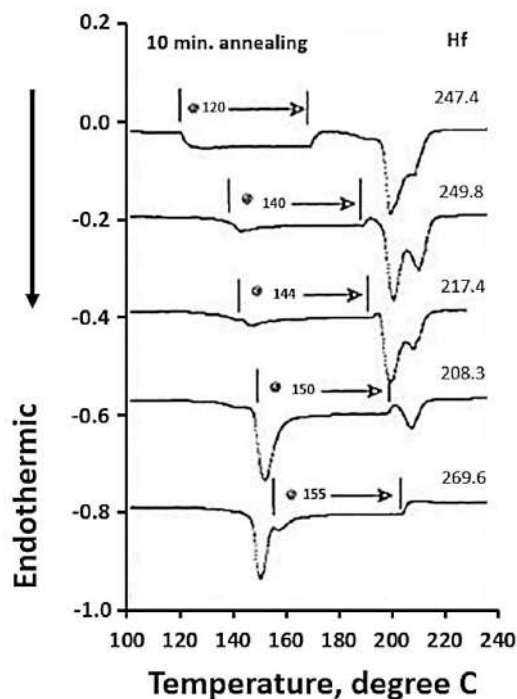
**Figure 2-6** : Endothermes permettant d'évaluer l'influence de la masse de l'échantillon (Spectra<sup>®</sup> 900) dans une capsule soudée à froid, sur les endothermes, pour un chauffage à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (Boller et al. 1997)

### Conséquence d'un recuit sur la morphologie de la fibre

La structure unique des fibres UHMWPE étant en partie contrôlée par la température appliquée au cours du procédé, l'effet du recuit sur la morphologie doit être analysé. Fouad et al. (Fouad et al. 2005) ont mis en évidence l'effet des traitements thermiques sur le degré de cristallinité, en amont de tests calorimétriques et de micro-dureté. L'influence de la température de ce recuit et l'effet de sa durée ont été étudiés. Il apparaît alors que pour un recuit à 50, 80 et  $100^\circ\text{C}$  entre 2 et 4 h, le degré de cristallinité augmente avec la température et la durée du recuit. Il passe de 55 %, pour un échantillon vierge, à 67 % de cristallinité, pour un échantillon maintenu 4 h à  $100^\circ\text{C}$  avant essai. Pour des températures de recuit comprises entre 115 et  $130^\circ\text{C}$  (McDaniel et al. 2015), avec 15 min de stabilisation de la température, l'effet du recuit est congruent avec le recuit de cristaux de lamelles constituées de chaînes repliées. En effet, un déplacement des distributions d'épaisseur est observé pour chaque température de recuit avec des changements plus importants à  $130^\circ\text{C}$ .

Des températures de recuit plus élevées ont été analysées par Hsieh et al. (Hsieh et al. 1994) à 120, 140, 144, 150 et  $155^\circ\text{C}$  pendant dix minutes (**Figure 2-7**). Le recuit à  $120^\circ\text{C}$  ne semble pas avoir d'effet puisque cette température est inférieure à la température de fusion de la phase la moins stable. De petits endothermes apparaissent pour les recuits entre 140 et  $144^\circ\text{C}$ , proches de ces températures. Pour cette gamme de température, la relaxation des chaînes intercrystallines est alors permise. Pour un recuit à  $150^\circ\text{C}$ , le double endotherme se sépare. La réduction des contraintes dans les fibrilles et entre les cristaux par le recuit peut expliquer la réduction de la chaleur de fusion pour un recuit entre 141 et  $151^\circ\text{C}$ , températures de fusion associées à la fusion des cristaux entre les fibrilles et des cristaux orthorhombiques. À  $155^\circ\text{C}$ , les pics des endothermes et les enthalpies diminuent davantage car les chaînes déformées se sont relâchées et les cristaux orthorhombiques ont presque complètement

fondu, empêchant une éventuelle recristallisation. Lorsque la température de recuit augmente, l'enthalpie de chaleur totale et la taille de l'endotherme principal diminuent (Hsieh et al. 1997). La transformation structurale entre les phases orthorhombique et pseudo-hexagonale semble alors être réduite.



*Figure 2-7 : Thermogrammes obtenus suite à des tests DTA (Differential Thermal Analysis) pour étudier l'effet du recuit sur la morphologie (Hsieh et al. 1994)*

Avec l'augmentation des températures, les coefficients d'expansion thermique augmentent dans les directions a et b, directions transverses à la direction des chaînes macromoléculaires. Si le coefficient d'expansion thermique devient important, la transformation des cristaux orthorhombiques en phase pseudo-hexagonale est facilitée.

Lorsque le chauffage est accompagné d'une tension le long de l'axe, dans le cas des essais HTWAXD, cela entraîne une transformation structurale accrue entre les formes orthorhombique et monoclinique (Hsieh et al. 1997). D'après les mesures de diffraction des rayons X effectuées lors du recuit à 80°C pendant 30 min, la réflexion de la phase monoclinique perd de son intensité au profit de la phase orthorhombique. Ainsi, une transition de phase monoclinique vers orthorhombique a lieu et la vitesse de transformation augmente avec l'augmentation de la température de recuit (Takahashi et al. 1988). Pour rappel, la phase monoclinique empêche la transformation structurale caractéristique des fibres UHMWPE entre orthorhombique et hexagonale.



### *Synthèse*

Pour certains auteurs, le polymorphisme apparent du PE est dû à un artefact lors de la préparation de l'échantillon. En effet, les transitions de phase mises en évidence peuvent être affectées par la préparation de l'échantillon et les conditions expérimentales, même s'il s'agit à l'origine de la même fibre. De fait, lorsqu'une contrainte faible est appliquée, et ce sera le cas dès que ces fibres seront utilisées comme renforts dans des composites, la formation d'une phase hexagonale, hors-équilibre, semble inévitable. Cette contrainte peut être la conséquence, pas forcément souhaitée, d'une trop grande masse de fibres introduite dans une capsule lors d'un test calorimétrique. Plus la contrainte est importante, plus la transition de phase a lieu à haute température. Par conséquent, une forte contrainte pendant un temps donné pourrait éventuellement permettre de stabiliser la microstructure des fibres sur une plus grande plage de température.

Cette stabilisation pourrait également être obtenue par voie chimique, et même plus efficacement, ou par une combinaison de plusieurs facteurs :

- Par une réticulation par le biais d'une irradiation ;
- Par la réduction du volume libre ;
- Par contrainte dans les capsules de DSC ;
- Par ajout d'une pression hydrostatique ;
- Par recuit, dans une plage de température donnée.

L'introduction dans une matrice pourrait être un moyen d'empêcher la relaxation des fibres et donc de permettre leur utilisation à des températures supérieures à 155°C, bien que la transition orthorhombique à hexagonale soit une propriété intrinsèque des fibres, cette propriété est réversible dans la configuration d'inclusion dans une matrice (Van Aerle et al. 1988). Si les transitions de phase apparaissent identiques par diffraction des rayons X (Rein et al. 2004) avec et sans ajout de résine époxy, l'imprégnation des fibres peut cependant permettre une distribution plus uniforme de la pression sur les fibres.

### *2.1.6. Propriétés physiques : un récapitulatif pour les analyses des résultats de la thèse*

Il existe une grande variété de procédés pour la fabrication de fibres à partir de PE. Les principaux sont les suivants :

- Les techniques d'étirage à chaud et d'étirage par zone réalisées à partir d'un polymère fondu ;
- L'extrusion à l'état solide à partir d'un lopin ;
- L'étirage en gel et la croissance de cristaux fibrillaires à partir d'une solution.

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

---

Ces technologies alignent les chaînes de molécules initialement désorientées et permettent ainsi d'approcher le maximum théorique des propriétés du PE. En particulier, l'étirage à l'état de gel semble prometteur, mais la préférence d'un procédé par rapport à un autre dépend de plusieurs paramètres, et notamment de la viscosité et de la masse moléculaire du PE. Par exemple, l'étirage à chaud est très complexe pour les masses moléculaires élevées.

Les microstructures obtenues varient ensuite en fonction du procédé utilisé. Une structure fibrillaire est mise en avant pour les différents procédés. Selon les procédés utilisés à partir de polymères fondus, les rapports d'étirage obtenus, et la masse moléculaire du grade, la déformation plastique des sphérolites, et leur transformation en fibrilles ont lieu de manière plus ou moins importante. Par exemple, dans le cas des fibres filées en gel ou des fibres qui subissent la méthode de croissance en surface, les microfibrilles décrites présentent une structure particulière appelée shish-kebab.

Pour décrire les microstructures induites lors du procédé, plusieurs modèles ont été proposés. Certains modèles sont basés sur des éléments d'hélice et de bobine pour représenter les parties qui sont orientées pendant le procédé d'étirage et celles qui restent désorientées. D'autres modèles sont fondés sur la représentation de fibrilles en faisceau orientés dans la direction de la fibre. À plus petite échelle, ces fibrilles, aussi dénommées macrofibrilles, sont constituées de microfibrilles, composées de chaînes repliées dans les parties cristallines. Ces dernières sont liées par des molécules de liaison tendues et celles-ci relient également les microfibrilles et les fibrilles entre elles. Une autre catégorie de modèles propose la représentation des macrofibrilles comme une phase cristalline continue avec des défauts. Une structure en rangées lamellaires est également suggérée. Les défauts, qui peuvent prendre la forme d'enchevêtrements, de bouts de chaînes ou de torsions, sont créés pendant l'orientation du PE et ont un impact sur le rapport d'étirage qui peut être atteint et ont donc une influence directe sur les propriétés mécaniques. À basse température, les enchevêtrements sont considérés comme les liaisons faibles des fibres. De plus, les conditions du procédé telles que la vitesse d'étirage, les conditions de gélification et la concentration initiale du polymère orienté, entre autres, ont un impact sur le nombre d'enchevêtrements. Cependant, ils semblent être réduits lorsqu'un procédé d'étirage à partir d'une solution de gel est utilisé, par rapport, par exemple, à un procédé de cristallisation à l'état fondu.

Les fibres sont polymorphes et les principales phases sont monoclinique, orthorhombique et pseudo-hexagonale. Les paramètres du procédé appliqué affectent la présence de ces phases et leur proportion. Le rapport d'étirage affecte la stabilité thermique des fibres. En effet, le pic principal observé en DSC se déplace vers des températures plus élevées pour des rapports d'étirage supérieurs.

Une explication peut être la cristallisation sous contrainte des molécules présentes dans la partie amorphe lors de l'étirage.

Par ailleurs, les caractéristiques initiales du grade de PE étiré ont une influence. La plage de température sur laquelle se produit la transition et donc la coexistence des phases orthorhombique et hexagonale dépend de la masse moléculaire de l'échantillon orienté. Les tests de DSC les mettent en évidence, mais les conditions de ces tests, comme la masse de l'échantillon et la vitesse de chauffage, influencent les températures de fusion obtenues ainsi que la présence des différents pics. Ces paramètres, associés au grade de PE, ayant un impact sur la morphologie, ils ont ensuite une conséquence sur les propriétés mécaniques. Les renforts en PE présentant des propriétés mécaniques exceptionnelles sont caractérisés par un rapport d'étirage élevé.

Un aperçu des propriétés physiques des renforts à base de PE et en particulier des renforts UHMWPE hautement étirés a été donné. La connaissance de la structure de ces renforts est importante car les propriétés physiques et les propriétés mécaniques sont intimement liées comme développé dans la section suivante (2.2).

### 2.2. État de l'art sur le comportement des renforts UHMWPE

De nombreux renforts UHMWPE ont déjà fait l'objet de caractérisations dans la littérature sous une sollicitation cyclique, en température, à différentes vitesses, ou encore en fluage. La relation entre les propriétés observées et la structure des renforts est largement soulignée dans cette section. Une description préalable des différents choix faits dans la littérature concernant les protocoles de test de renforts UHMWPE ainsi que des difficultés attenantes est en premier lieu réalisée.

De la même façon que pour la section précédente (2.1), certains points ont été développés en détail dans le même article de review (Roiron et al. 2021). Ici, seules les portions essentielles sont exposées. Certains aspects secondaires ou tables de résultats sont présentés en annexe.

#### 2.2.1. *Protocoles de test*

En ce qui concerne la manière de tester le matériau UHMWPE, de nombreuses approches pour la réalisation d'essais de traction ou de fluage sont décrites dans la littérature. Pour les essais de traction, la manière de mettre en place l'échantillon diffère selon les auteurs. En effet, Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont testé des spécimens collés avec de la résine époxy à un cadre rigide, alors que dans le cas de Dessain et al. (Dessain et al. 1992), les fibres étaient simplement saisies dans les mors entre des morceaux de carton fin pour éviter tout dommage. Dans le cas d'essais de fluage, les fils sont aussi le plus souvent collés sur des languettes de carton (Peijs et al. 1994 ; Govaert et al. 1993, 1995).

Des dispositifs spéciaux sont parfois ajoutés aux machines d'essai de traction standard. Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) ont développé des inserts de cabestan qui s'adaptent à l'utilisation de mors pneumatiques. Les mors pneumatiques sont largement utilisés car le glissement de l'échantillon est alors évité en ajustant la pression d'air (Peijs et al. 1994 ; Leblans et al. 1989 ; Van Der Werff et al. 1991). Russell et al. (Russell et al. 2013) ont créé un dispositif pour les essais entre  $10^{-4}$  et  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , qui consiste en un ancrage semi-circulaire. Xu et al. (Xu et al. 2005) ont, pour leur part, confectionné des pinces pour empêcher le glissement des fibres.

Pour les tests en température, le four utilisé est contrôlé à l'aide d'un thermostat (Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1995). Un système a également été proposé par Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989), consistant en un cylindre en laiton qui entoure les mors et l'échantillon, lui-même entouré de verre. Le cylindre en laiton peut alors être refroidi par un flux d'azote entre les deux cylindres. Pour des essais à des températures supérieures à l'ambiante, le chauffage est effectué à l'aide de deux blocs de laiton chauffés, qui entourent l'échantillon.

Une partie des essais de fluage faits dans la littérature consistent en des essais de poids tombant (Govaert et al. 1993 ; Wilding et al. 1978, 1981, 1984). Berger et al. (Berger et al. 2003) ont effectué ces essais à l'aide d'une machine fabriquée en interne, tout comme Wilding et al. (Wilding et al. 1984), qui ont conçu un système spécifique pour réaliser des essais de relaxation de contrainte.

Un tableau récapitulatif non-exhaustif des différents essais, auxquels cette section se réfère, et des conditions associées est présenté dans la **Table 2-6** en annexe (2.9.6). Les intervalles de valeurs des caractéristiques mécaniques sont toujours donnés par ordre croissant et non en fonction de la gamme de température, de la vitesse de déformation ou de la longueur utile examinée. Les propriétés mécaniques exposées correspondent au module d'Young en GPa (dénommé par (Y)), la résistance en traction en GPa (S), l'élongation ou la déformation à rupture en % (E) ou (D), la déformation moyenne à la rupture en % (Er), la durée de vie moyenne en seconde (Tr) ou encore le module dynamique en GPa (DM).

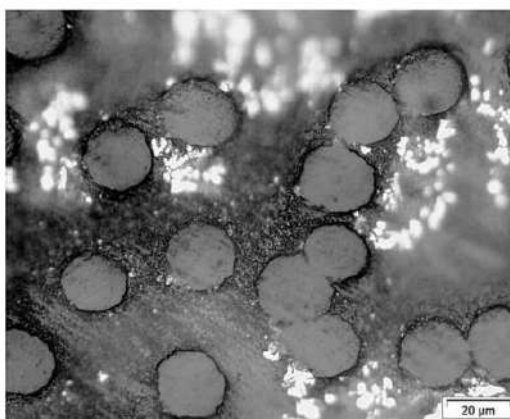
### 2.2.2. Difficultés expérimentales

Les données rapportées dans la littérature ou par les fabricants sont des données moyennes avec un écart-type important. Ceci est en particulier lié aux nombreuses difficultés expérimentales associées à la mesure des sections transverses. Cependant, l'enregistrement du déplacement avec précision pendant l'essai est un challenge. La validité de ce test n'est pas évidente, d'autant plus lorsque l'on utilise l'effet d'échelle pour déterminer le comportement des fils à partir de celui de fibres. De plus, les paramètres mécaniques dépendent d'aspects chimiques et du type de procédé appliqué

(Marais et al. 1992), et définir une valeur unique n'a donc que peu de sens. Les différentes difficultés sont décrites par la suite.

### *Détermination de la section du renfort testé*

La très petite taille des filaments peut être un obstacle à l'extraction d'une seule fibre d'un fil pour leur caractérisation précise. Elle sélectionne les fibres les plus fortes car les plus faibles sont cassées ou endommagées lors de l'extraction (Chi et al. 1984). La mesure du diamètre des fibres ou des fils pour déterminer la contrainte n'est pas évidente car le procédé d'étirage entraîne des modifications de la section transverse (Marais et al. 1992 ; Kromm et al. 2003 ; McDaniel et al. 2015 ; Chi et al. 1984). Une mesure optique n'est donc pas adaptée. Pour avoir un diamètre de filament représentatif, il faut le mesurer de nombreuses fois et en faire la moyenne. Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont proposé une observation au microscope de la section transverse des multiples filaments qui composent le fil. Les filaments sont comptés, et la section transverse du fil tendu est alors connue. Une coupe transverse est présentée à la **Figure 2-8**. La section transverse peut également être déduite de la densité (Russell et al. 2013 ; Schwartz et al. 1986 ; Smook et al. 1984 ; Govaert et al. 1992).



**Figure 2-8** : Observation microscopique d'une section transverse de filaments UHMWPE au sein d'un toron  
(Kromm et al. 2003)

Pour surmonter la variation de la section transverse du filament étiré, Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) se sont référés aux sections transverses de chaque filament testé et non à la moyenne de ces sections transverses. Ils ont aussi travaillé avec des surfaces plutôt que des diamètres puisque la section transverse n'est pas parfaitement circulaire. Marais et al. (Marais et al. 1992) ont fait valoir que dans la littérature, la véritable section transverse du fil est loin d'être connue. La mesure la plus précise possible de la section sollicitée est nécessaire, car la distribution de la résistance est grandement influencée par la variation de la section transverse des renforts.

Il semble, d'après R'Mili et al. (R'Mili et al. 1997), que les essais de fils donnent une mesure plus fiable de la déformation et réduisent l'impact de la variation de la section des filaments sur le calcul

de la section du fil sollicité. De plus, dans ce cas de figure, aucune extraction n'est effectuée comme dans le cas des tests de filaments individuels. Les essais sur les fils sont plus représentatifs d'un point de vue statistique. Seuls quelques essais sur fils permettent de caractériser le renforcement, et le résultat est d'autant plus fiable que le nombre de fibres constituantes est important ( $N > 1000$  fibres).

### *Calcul de la déformation*

Comme le montre la **Table 2-6**, présentée en annexe (2.9.6), la déformation peut être obtenue de plusieurs manières, directement ou indirectement, et sa détermination est un point clé. Certains auteurs ont utilisé des extensomètres (Peijs et al. 1994 ; Fouad et al. 2005 ; Berger et al. 2003 ; Govaert et al. 1993; 1995). Cependant, les échantillons testés étant de très petit diamètre (le plus souvent inférieur à 1 mm), l'utilisation des extensomètres est très complexe (Kromm et al. 2003). Toutefois, le développement d'un extensomètre vidéo à partir de deux caméras et de marqueurs cylindriques fixés à un fil en polyester a montré des résultats concluants (Chailleux et al. 2005).

La déformation de l'échantillon a aussi été calculée à partir du déplacement des mors (Peijs et al. 1994 ; Kromm et al. 2003 ; Dessain et al. 1992 ; Leblans et al. 1989 ; Forster et al. 2015 ; Dijkstra et al. 1988b ; Wilding et al. 1978, 1981, 1984); le glissement entre l'échantillon et les mors peut ne pas avoir été pris en compte. Avec ce type d'estimation, il faut tenir compte de la complaisance de la machine pour déduire l'allongement réel de l'échantillon (Kromm et al. 2003 ; R'Mili et al. 1997). Or, dans la plupart des cas, la plus grande contribution de ce déplacement se situe entre les mors, étant donné le matériau de constitution de la machine en comparaison du PE testé.

Cependant, en plus de la complaisance de la machine, la complaisance associée au transfert de charge entre les mors et les fibres doit également être intégrée si nécessaire. Chi et al. (Chi et al. 1984) ont supposé que le déplacement relatif de l'échantillon entre les mors est linéairement proportionnel à la charge appliquée dans un essai de traction. Néanmoins, une distribution non-uniforme de la contrainte le long de la longueur utile persiste car un champ de contraintes hétérogène réside près de la région de serrage. Pour minimiser ce phénomène, la longueur de l'éprouvette doit être maximisée (Wilding et al. 1978).

Ainsi, des différences significatives dans les caractéristiques mécaniques peuvent être observées selon la façon dont la déformation a été définie (Russell et al. 2013). L'identification directe de la longueur utile des fils et de leur allongement est essentielle pour déterminer au mieux les paramètres mécaniques. Une approche DIC (Digital Image Correlation) a aussi été proposée par Russell et al. (Russell et al. 2013).

### *Choix de la longueur utile*

Le choix de la longueur de l'échantillon est un point clé, surtout lorsqu'il y a une volonté de réaliser un changement d'échelle à partir de longueurs d'échantillons vers des longueurs plus concrètes, en vue de futures applications. Si les longueurs choisies ne sont pas pertinentes, le coût financier associé à la prédiction du comportement complet à partir d'un comportement à petite échelle, peut être important.

Des études de sensibilité de cette longueur utile sur le comportement des renforts testés ont été opérées. Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) ont testé des fibres de 10 à 200 mm et cela n'a pas eu d'impact sur les paramètres de Weibull déterminés. Les fibres longues semblaient donc être aussi résistantes que les plus courtes. Les auteurs ont ensuite remis en question ce résultat et l'ont justifié par l'hypothèse d'une distribution des défauts critiques sur une période plus courte que la plus petite longueur testée ou des défauts critiques qui existent à une fréquence très élevée. Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont observé une influence des longueurs utiles testées, supérieures à 80 mm. Pour les grands échantillons, il semble que les filaments les plus faibles soient exclus. Plus la longueur est grande, plus les forces de frottement sont importantes, et donc plus la sélection des filaments est réussie, au sens où les filaments qui possèdent les meilleures propriétés sont alors choisis. Les essais réalisés sur de longs filaments sont alors invalidés car le volume n'est pas représentatif de la fluctuation du diamètre. Pour certains essais, par exemple lors de l'utilisation d'inserts de cabestan, en raison du très faible jeu dans les éprouvettes, et des petites extensions qui se produisent lors de la tension des fibres, les mesures de déformation ne sont pas apparues fiables pour les petites longueurs (Schwartz et al. 1986). Ceci corrobore également le fait qu'il est préférable de caractériser les renforts sous forme de torons plutôt que de filaments seuls en raison des performances mécaniques difficiles à évaluer. La longueur utile adéquate dépend donc de la fréquence des défauts critiques et par conséquent, de la chimie et du procédé d'étirage. Par exemple, Wilding et al. (Wilding et al. 1978) ont remarqué des effets de longueurs utiles pour des longueurs supérieures à 60 mm, la longueur choisie pour leur étude était de 90 mm, pour des filaments fabriqués par BP Chemicals International Ltd.

### *Changement d'échelle*

En conséquence, et ceci est valable pour tous les types de fibres, certains auteurs ont cherché à reconstituer le comportement des fils en utilisant des données obtenues à partir de fibres de différentes longueurs, par exemple. Pour être représentatif, un très grand nombre de données est nécessaire. Des fonctions de distribution de Weibull ont été proposées pour analyser, par exemple, la résistance des fibres (Phani 1988 ; Wang et al. 1999 ; Perkins et al. 1976). Cependant, la présence de défauts à leur



surface implique des variations de cette propriété. Pour éviter d'endommager le toron par frottement, il faut le lubrifier (R'Mili et al. 1997), mais cela peut aussi modifier dans certains cas le comportement.

Il est alors pertinent, pour prédire la résistance d'un composite, par exemple, de considérer la résistance moyenne des fibres mais aussi la distribution de la résistance des fibres. Une telle extrapolation à partir d'essais sur de petites longueurs, en utilisant une distribution de Weibull unimodale, a montré certaines limites même pour des fibres de carbone, de verre ou d'alumine (Phani 1988 ; Wang et al. 1999 ; Perkins et al. 1976). Pour y pallier, une autre fonction a alors été suggérée par Phani (Phani 1988) à partir d'une approche développée précédemment par Chi et al. (Chi et al. 1984) et appliquée aux fibres de carbone. Les paramètres de forme de la distribution de Weibull varient lorsque des faisceaux de fibres, c'est-à-dire des fils, sont étudiés. Des distributions bimodales ont été proposées pour les fibres de verre (R'Mili et al. 1997) ou les fibres de Kevlar (Wang et al. 1999).

Néanmoins, dans le cas des fibres de PE, le comportement n'est pas élastique linéaire fragile. Une contribution non-linéaire significative est observable. Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont utilisé, dans un premier temps, une approche de Weibull en termes de probabilité de subsistance en fonction de la résistance à la traction. Cependant, l'approche de Weibull n'était pas pertinente pour ce type de fibre car les rigidités obtenues pour les filaments et les faisceaux sont très différentes. Ces différences ne peuvent pas être expliquées simplement par les variations du diamètre des filaments. Ils ont alors proposé un modèle de couplage entre les filaments pour décrire ces variations. Les différents couplages montrent que les connexions entre les filaments augmentent significativement la rigidité du faisceau. Une redistribution de la contrainte se fait à travers les liens locaux entre les filaments, lorsqu'un filament est sur le point de se rompre. Cette différence de rigidité entre les fils et les filaments est justifiée par les liaisons entre les filaments seuls dans les faisceaux mais aussi par la torsion qui induit une friction entre les filaments.

Toutefois, le recours à des modèles d'estimation peut parfois permettre de mener à bien un changement d'échelle. En effet, pour le cas de ligne d'amarrage, un changement d'échelle réussi a été obtenu en utilisant un modèle d'estimation du fluage à partir de données déterminées sur une fibre (Vlasblom et al. 2012). L'exploitation d'un tel modèle a permis de limiter le besoin d'effectuer des tests sur des câbles de taille réelle, tests plus complexes.

### *Validité des essais*

Pour valider les essais sur les fils, la rupture doit se produire dans la longueur utile, ce qui permet d'exclure une concentration de contraintes aux extrémités, soit proche des mors (R'Mili et al. 1997).

Elle doit également être unique et conduire à la séparation complète des filaments (R'Mili et al. 1997), sinon, elle est synonyme de contrainte hétérogène sur l'ensemble des fibres qui constituent le fil (Leblans et al. 1989). Les ruptures multiples sont associées à une sollicitation tardive de certaines fibres. La présence d'ondulation dans le fil peut être une cause de cette charge non-uniforme (Chi et al. 1984).

### *Synthèse*

Dans la littérature, afin de caractériser les différents types de renforts UHMWPE, les auteurs ont eu recours à de multiples protocoles, en variant les façons d'estimer la déformation, de mettre en place les échantillons, ou encore de piloter les essais ou bien de prendre en compte les sections de diverses longueurs utiles. Les choix adoptés ont un impact sur les valeurs de propriétés mécaniques. Ces derniers doivent être faits avec attention, afin notamment de garantir la validité des essais.

#### *2.2.3. Influence des conditions du procédé et des caractéristiques initiales du polymère sur le comportement du renfort*

Outre les dépendances au temps et à la température qui seront développées dans la section suivante (2.2.4), les paramètres associés au procédé et la nature même du polyéthylène utilisé, influencent les propriétés mécaniques des fibres.

En effet, le rapport d'étirage est le paramètre du procédé qui a un impact majeur sur les performances des fibres UHMWPE utilisées. Il est possible de parvenir à des rapports d'étirage élevés dans le cas d'un étirage à partir d'une solution en gel, car les cristaux des plaquettes obtenues sont très plastiques (Barham et al. 1985).

Dans sa review, Ohta (Ohta 1983) a mis en évidence le fait qu'un rapport d'étirage supérieur à 20 était associé à de l'ultra-étirage. Un tel rapport permet d'augmenter le nombre de molécules liantes tendues et le degré d'orientation moléculaire, et donc les propriétés mécaniques. Le rapport d'étirage théorique maximal dépend de la rigidité et de la longueur d'une chaîne donnée. Irvine et al. (Irvine et al. 1986) ont proposé une formule pour relier ce rapport théorique maximal au nombre de segments de chaîne  $n$  qui ont une longueur  $l$ , une longueur projetée  $l_p$  et un rapport caractéristique  $C_\infty$ :

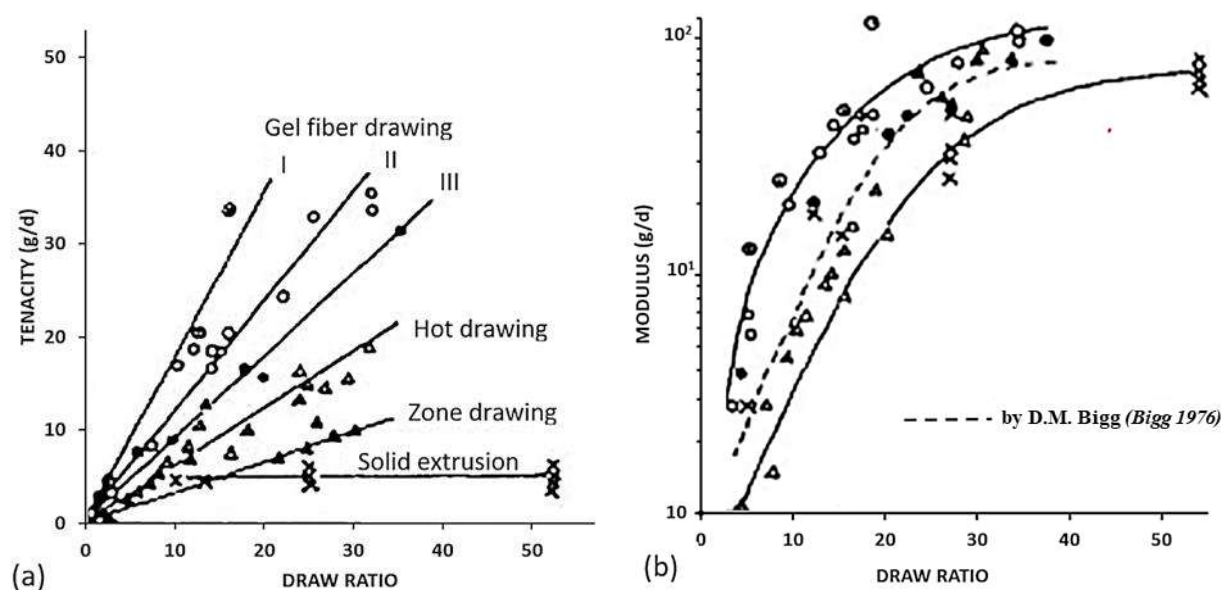
$$\lambda_{max} = \left(\frac{l_p}{l}\right) \times \left(\frac{n}{C_\infty}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2-3)$$

### *Impact du rapport d'étirage sur la ténacité et le module*

Ohta (Ohta 1983) a comparé l'effet du rapport d'étirage sur la ténacité et le module pour différents procédés : étirage à chaud, étirage par zone, extrusion à l'état solide et étirage à partir de gels. Cette comparaison est présentée aux **Figures 2-9**. Ainsi, l'ultra-étirage semble maximiser la ténacité des renforts utilisés pour tous les procédés examinés, à l'exception de l'extrusion à l'état solide (Perkins

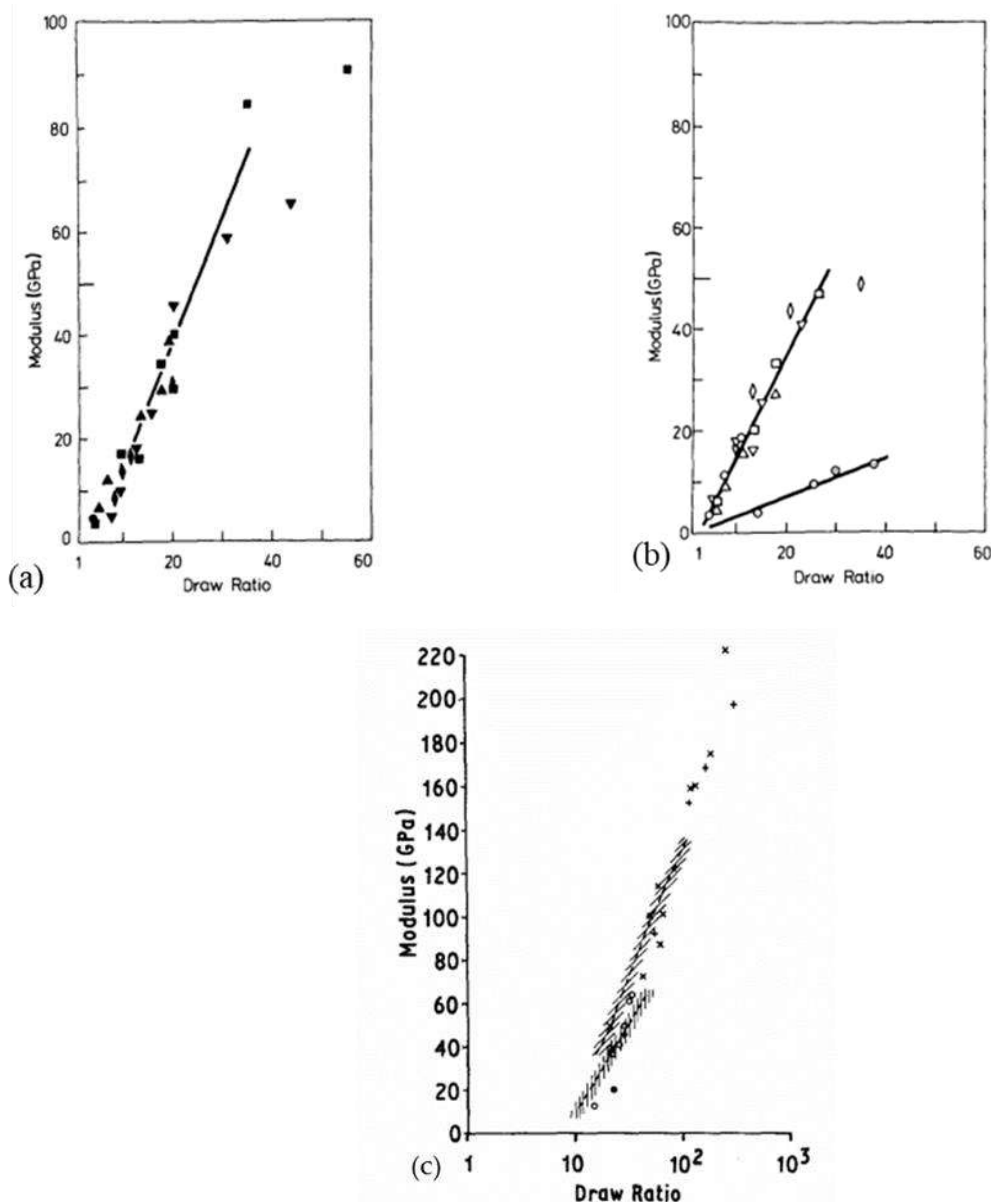
et al. 1976). Dans leur brevet de 1983 traitant de l'étirage des fibres de PE et de PP, Kavesh et al. (Kavesh et al. 1983) ont étudié les paramètres de température, de vitesse d'étirage, de diamètre de filière, de nature du solvant, entre autres, et l'influence de plusieurs étapes d'étirage sur les performances mécaniques des fibres produites. Les fibres obtenues par croissance des cristaux en surface possèdent une vitesse de fluage beaucoup plus élevée que les fibres filées en gel produites à partir du même polymère.

Williams et al. (Williams et al. 1970) ont défini le rapport d'étirage critique en termes de propriétés de transport de masse. Les grosses molécules ont des difficultés à passer d'une structure lamellaire à une structure microfibrillaire. Dans la zone de transition entre les différentes structures, l'augmentation des microfibrilles entrave la diffusion des molécules.



**Figure 2-9 :** Courbes montrant l'effet du rapport d'étirage sur (a) la ténacité et (b) le module pour différents procédés (fibre en gel I (Smith et al. 1980b) (●), II (Smith et al. 1980a, 1979) (○), III (Kalb et al. 1980) (⊙), étirage à chaud (Wu et al. 1980) (Δ), extrusion à l'état solide (Bigg 1976 ; Perkins et al. 1976 ; Zachariades et al. 1980) (x))

Les ténacités élevées semblent pouvoir être atteintes principalement dans le cas d'un procédé d'étirage en gel et sont très importantes pour le processus de croissance des cristaux fibrillaires (entre 34 et 55 g/d ou entre 2,8 et 4,7 GPa (Ohta 1983)). Ceci semble souligner le fait que l'augmentation des molécules de liaison tendues, qui jouent un rôle majeur dans les performances comme la résistance, est une condition préalable à l'obtention de hautes ténacités.



**Figure 2-10 :** Courbes soulignant la dépendance du module au rapport d'étirage pour (a) des fibres étirées en gel monocristallines, et (b) un film monocristallin (les différents symboles sont associés à différentes températures d'étirage entre 70 et 133°C pour la pente forte (un cercle pour 70°C, un triangle pour 93°C, un carré pour 106°C, un triangle inversé pour 120°C, et un diamant pour 133°C) et un point dans un cercle pour 143°C, soit pour la pente plus faible) (Smith et al. 1980b) – (c) Module dépendant du rapport d'étirage pour des films de gel secs (lignes (Smith et al. 1980b)) et des tapis monocristallins (hachures horizontales (Furuhata et al. 1984 ; Kanamoto et al. 1979) pour plusieurs échantillons initiaux (tapis monocristallins de masse moléculaire normale (Statton 1967 ; Ishikawa et al. 1969 ; Maeda et al. 1970 ; Barham et al. 1976)(O) et tapis monocristallins de haute masse moléculaire (+) (Barham et al. 1985))

Le contrôle des défauts, défauts qui conduisent à l'initiation de la fracture de l'échantillon, doit également être surveillé (Ohta 1983). La structure et les propriétés étant étroitement liées, l'effet du rapport d'étirage sur la microstructure a été un objet d'étude. Lorsque le matériau est étiré, la taille des

domaines (200), (020) et (110) augmente. Avec l'augmentation de l'étirage, ces domaines croissent latéralement, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe de la fibre, soit selon la largeur des microfibrilles. D'autre part, l'orientation des cristaux peut varier avec le rapport d'étirage (McDaniel et al. 2015). Une deuxième étape successive d'étirage du matériau entraîne une augmentation de la résistance et peut conduire à certains changements dans l'orientation des cristaux.

La fraction de matériau sollicitée augmente et le nombre de défauts piégés diminue lorsque le rapport d'étirage augmente (Berger et al. 2003). Quant au module, il semble augmenter avec le rapport d'étirage, d'abord rapidement pour les rapports inférieurs à 20, puis plus progressivement dans le cas de l'ultra-étirage (**Figure 2-9**) (Ohta 1983 ; Yeh et al. 2002 ; Chodák 1998). Pour la plupart des procédés analysés (Ohta 1983), des modules élevés semblent pouvoir être atteints. Dans leur review, Barham et al. (Barham et al. 1985) ont également suggéré que la rigidité des fibres cristallisées par fusion dépendait principalement du rapport d'étirage.

Cette dépendance prépondérante au rapport d'étirage ne semble pas être affectée par la température d'étirage, comme le montre la **Figure 2-10a**, en particulier dans le cas du procédé d'étirage en gel pour un gel humide et des températures d'étirage inférieures à 135°C (Smith et al. 1980b). Lors de l'étirage à partir d'une solution de gel, les enchevêtrements piégés sont réduits, les chaînes peuvent donc s'étirer plus facilement que dans le cas d'un procédé de cristallisation à l'état fondu où, en raison de la présence de nombreux enchevêtrements, une friction est générée (Smith et al. 1981).

À des températures plus élevées, le module augmente mais de façon moins marquée (**Figure 2-10b**). La maximisation du module se fait pour un étirage autour de 110°C pour les fibres en gel humide, une température associée à la dissolution des monocristaux, alors que pour les fibres en gel sec (**Figure 2-10c**), le rapport d'étirage maximal augmente avec la température d'étirage (Smith et al. 1980b). L'étirage des films PE cristallisés à l'état fondu est optimal à 130°C (Smith et al. 1980b). Le rapport d'étirage qui peut être atteint est plus important à haute température car le phénomène de fibrillation diminue, en raison d'une déformation plastique plus importante à haute température que lors d'un étirage à température ambiante (Smith et al. 1981).

Yeh et al. (Yeh et al. 2002) ont rapporté qu'outre la température d'étirage, la température de gélification avait un impact. En effet, il est apparu que pour une température d'étirage donnée, le rapport d'étirage d'un échantillon préparé à différentes températures de formation augmentait, lorsque la température de formation diminuait. Les performances mécaniques, la résistance et le module de traction sont alors plus importants pour les échantillons préparés à des températures plus basses que lorsqu'ils sont préparés à des températures plus élevées. Ainsi, les cristaux moins parfaits obtenus avec une préparation à plus basses températures peuvent être plus facilement étirés et orientés que les cristaux plus parfaits formés à des températures plus élevées.

### *Influence des caractéristiques initiales du polymère étiré*

#### **Densité d'enchevêtrements**

Barham et al. (Barham et al. 1985) ont souligné dans leur review que le rapport d'étirage et donc le module atteignable, est déterminé par la densité d'enchevêtrements intrinsèque du polymère (**Figure 2-10c**). Que le gel utilisé soit humide ou sec, il contient intrinsèquement moins d'enchevêtrements que le polymère fondu, les rapports d'étirage, et donc l'extension des chaînes qui peut être atteinte, sont plus élevés. En effet, Smith et al. (Smith et al. 1981) ont observé que le rapport d'étirage augmente avec la concentration de gel pour les films de gel sec. Ils ont proposé une relation dans laquelle le rapport d'étirage maximum dépend linéairement de la température de mise en œuvre des films séchés cristallisés à partir de la solution, et de l'inverse de la racine carrée de la fraction volumique initiale du polymère. Lorsque la concentration du polymère initial diminue, la pente de la courbe contrainte-déformation devient plus faible, et le rapport d'étirage augmente fortement. Si la structure du gel à étirer est plus détendue, il sera plus facile de l'étirer à des rapports élevés.

Barham et al. (Barham et al. 1985) ont également souligné dans leur étude que si la relation entre le module et le rapport d'étirage semble être indépendante de la masse moléculaire et de la nature du matériau étiré, le rapport d'étirage maximal pouvant être atteint est influencé par l'échantillon initial, tant pour les gels secs que pour les mats monocristallins. Pour les premiers, le rapport d'étirage augmente avec la concentration de la solution initiale et pour les seconds, il croît avec la masse moléculaire.

#### **Masse moléculaire et sa distribution**

Un autre paramètre clé est donc la masse moléculaire de l'échantillon initial, qui joue un rôle important dans le rapport d'étirage réalisable. Les résultats obtenus par Capaccio et al. (Capaccio et al. 1974) ont également montré qu'un module élevé ne nécessitait pas nécessairement la présence de cristaux à chaîne étendue lors de l'étirage à froid des échantillons. Ainsi, l'influence du rapport d'étirage ne semble être valable qu'en première approximation, pour une gamme de rapport d'étirage inférieure à 30.

L'effet de la masse moléculaire et de sa distribution ne doit pas être négligé. Capaccio et al. (Capaccio et al. 1973, 1974) ont en effet observé un impact discernable de la masse moléculaire moyenne sur le rapport d'étirage naturel qu'il est possible d'atteindre. Les différents échantillons ont été, lors de leur préparation, trempés à différentes températures pour obtenir des masses moléculaires différentes et une distribution variée. Pour une valeur donnée de la masse moléculaire moyenne en nombre, plus la distribution de la masse moléculaire diminue, plus le rapport d'étirage réalisable augmente. Plus le rapport est élevé, plus la cristallinité augmente, plus ou moins selon la plage du



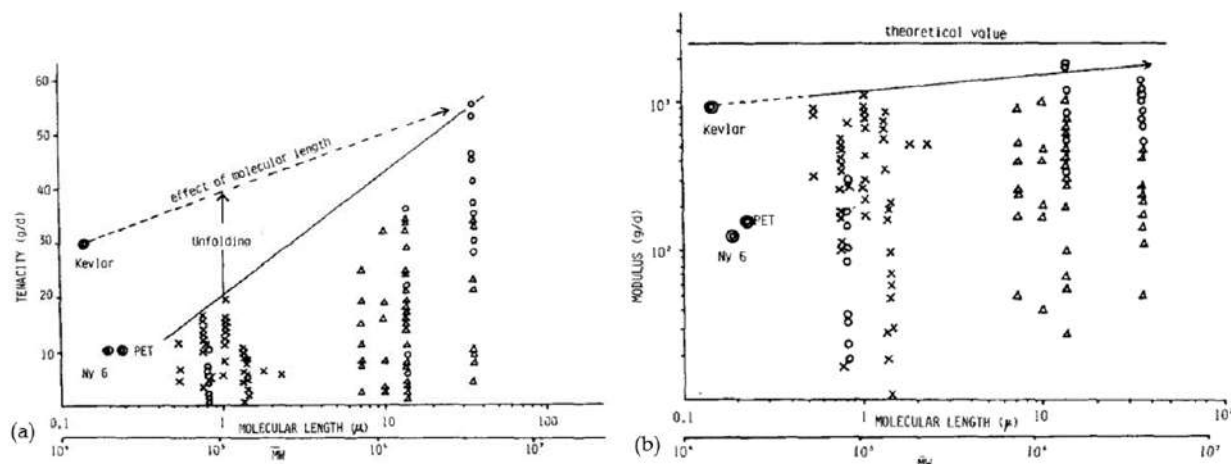
rapport, ce qui correspond à ce qui a été observé en DSC par Yeh et al. 2008 (Yeh et al. 2008). La nécessité d'une masse moléculaire élevée semble alors être une condition préalable à la possibilité d'étirer à des rapports élevés, mais cela n'est pas suffisant car les autres échantillons semblent être limités en étirement. Des facteurs tels que la nature du matériau, entre autres, sont soupçonnés d'affecter le processus de déformation plastique qui a lieu pendant la transformation (Capaccio et al. 1974). Pour ces auteurs (Capaccio et al. 1974), la quantité de matériau ayant une masse moléculaire élevée pourrait même limiter le module maximal atteignable. Peterlin (Peterlin 1971) a indiqué dans son modèle que la déformation plastique de la structure fibrillaire provient exclusivement du glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres. Les connexions entre les fibrilles limitent ce glissement. Par conséquent, les échantillons de masse moléculaire élevée qui présentent de nombreuses liaisons entre les lamelles sont limités en termes de rapport d'étirage par rapport aux échantillons de masse moléculaire plus faible. Si la cristallisation se fait à partir de l'état fondu ou par trempe, donc selon la vitesse de solidification, de grandes déviations de la dépendance du rapport d'étirage à la masse moléculaire ont été mises en avant par de nombreux auteurs comme Barham et al., Capaccio et al., et Smith et ses collaborateurs (Barham et al. 1985 ; Capaccio et al. 1975 ; Smith et al. 1981), car la vitesse de solidification a un impact sur le fait que les chaînes puissent ou non glisser et sur le nombre d'enchevêtrements en particulier.

Dans leur review, Barham et al. (Barham et al. 1985) ont souligné que la résistance dépendait davantage de la masse moléculaire du polymère. Les fibres utilisées ont une résistance assez éloignée de la résistance théorique. Ceci peut s'expliquer par le fait que si la masse moléculaire est trop élevée, des rapports d'étirage très élevés ne sont pas possibles expérimentalement parlant, sauf pour les procédés d'étirage en gel où l'étirage se fait à partir d'une solution. Pour un procédé d'étirage en gel, Barham (Barham 1982) a suggéré qu'une augmentation de la longueur moyenne des cristaux dans les régions des noyaux (kebabs) a été observée avec la température de formation. L'auteur pense que cela est responsable de l'augmentation du module associée. L'efficacité d'un tel cristal pour le renforcement des fibres est d'autant plus importante que le cristal est long.

L'influence de la longueur de la chaîne et donc de la masse moléculaire a également été soulignée par Ohta dans sa review (Ohta 1983) pour plusieurs procédés. Cette influence est particulièrement mise en évidence pour la ténacité (**Figure 2-11a**), plus que pour le module (**Figure 2-11b**). La ténacité augmente avec la longueur de la chaîne puisque le nombre de bouts de chaînes diminue dans l'échantillon. Un polymère qui a été étiré en gel signifie qu'il possède par définition de longues chaînes, sans lesquelles sa gélification n'est pas possible, comme expliqué plus en détail dans une section en annexe (2.9.3) (Barham et al. 1985). Ainsi, une faible masse moléculaire est comparable à un lubrifiant qui facilite l'étirement (Barham et al. 1976) et une masse moléculaire plus élevée permet



la formation de molécules de liaison fortes qui sont responsables d'un module et d'une résistance élevés (Jarecki et al. 1979 ; Bashir et al. 1984).



**Figure 2-11 :** Pour divers procédés, influence de la longueur de chaîne sur (a) la ténacité, et (b) le module, (croissance de cristaux fibrillaires (○) (Barham et al. 1980 ; Pennings et al. 1972 ; Smook et al. 1980), étirage de fibres de gel (Δ) (Smith et al. 1979, 1980a, 1980b, 1981 ; Kalb et al. 1980), étirage à chaud, étirage par zone et extrusion à l'état solide (×) (Bigg 1976 ; Perkins et al. 1976 ; Wu et al. 1980 ; Zachariades et al. 1980)) (Barham et al. 1985)

Pour Irvine et al. (Irvine et al. 1986), les polymères de faible masse moléculaire sont plus facilement étirables et peuvent avoir un module correspondant plus élevé. Inversement, ils ont suggéré que le module d'Young était indépendant de la masse moléculaire et n'était déterminé que par le rapport d'étirage absolu, car pendant le procédé d'étirage, seul un faible glissement de chaînes se produit.

En plus de l'effet sur le rapport maximal atteignable, la distribution et la masse moléculaire de l'échantillon initial influencent la morphologie qui peut être obtenue. De fait, la formation de matériau avec des chaînes étendues est liée à une gamme donnée de masses moléculaires et la distribution de ces masses est également importante (Capaccio et al. 1974). Dans le cas d'une distribution étroite, la morphologie obtenue semble être indépendante du polymère initial et du rapport d'étirage, alors que, pour une distribution plus large, le phénomène d'apparition de deux pics sur l'endotherme n'est présent que dans une certaine gamme de rapport d'étirage. Des conditions appropriées de masses moléculaires et de leur distribution sont nécessaires pour un étirage optimal des échantillons, et donc pour des propriétés mécaniques optimales (Capaccio et al. 1974).

### *Effet de la température et de la vitesse d'étirage*

Enfin, pour un étirage à partir d'une solution en gel, la température et la vitesse d'étirage ont un impact sur le rapport maximal auquel il est possible de parvenir. Pour une vitesse d'étirage donnée, une valeur limite maximale est observée lorsque les films sont étirés à une température proche de la

température optimale. Cette dernière augmente avec la vitesse d'étirage (Yeh et al. 2002). Pour obtenir le comportement attendu, à partir du polymère étiré, la préparation du gel à étirer ne doit pas être négligée et doit être optimisée (Ohta 1983). Dans le cas de l'étirage à partir d'une solution, une forte augmentation du module et de la résistance à la traction a été observée lorsque la température de cristallisation de la solution agitée était élevée (Pennings 1977). Bien que la concentration du polymère initial soit importante, pour une certaine concentration de polyéthylène, le rapport d'étirage réalisable dépend de la température d'étirage (Smith et al. 1980b ; Capaccio et al. 1976), de la vitesse (Smith et al. 1980) et des conditions de gélification du film (Smith et al. 1981), car ces paramètres affectent le nombre d'enchevêtrements piégés. Il a été noté que le rapport d'étirage maximal ne diminuait que légèrement avec l'augmentation de la vitesse. Smith et ses collègues (Smith et al. 1980a, 1980b, 1981 ; Capaccio et al. 1976) ont souligné que le nombre de ces enchevêtrements piégés était un point notable lors de l'étirage à des températures supérieures à environ 70°C.

### *Synthèse*

En général, les renforts PE aux propriétés mécaniques remarquables sont caractérisés par un rapport d'étirage élevé, facilité par la texture et la morphologie du matériau initial, ce qui est possible en partie grâce à une masse moléculaire élevée. Maximiser le rapport d'étirage est nécessaire pour obtenir des propriétés intéressantes pour l'utilisation des fibres ou films UHMWPE comme renforts. Mais des choix appropriés concernant la masse moléculaire et sa distribution doivent être faits pour obtenir un rapport d'étirage optimal, en évitant la présence d'un trop grand nombre d'enchevêtrements qui limitent l'étirage, tout en favorisant l'existence de molécules liantes qui sont responsables d'une grande résistance.

Dans ce qui précède, le lien entre les paramètres du procédé et les propriétés mécaniques de base (module et ténacité) a été clarifié. Cependant, ces paramètres sont insuffisants pour déterminer le potentiel de ces renforts. L'incorporation de ces fibres dans les composites doit aussi assurer le transfert de charges hors axe tout en profitant des propriétés mécaniques dans l'axe des fibres. Il apparaît clairement que l'un des inconvénients majeurs de l'utilisation des fibres PE est son comportement dépendant du temps et de la température, il est essentiel de déterminer en détail ces caractéristiques mécaniques, ainsi que les mécanismes qui apparaissent sous un chargement thermomécanique cyclique ou sur des temps longs. Par conséquent, la section suivante (2.2.4) complète la base de connaissances en identifiant le comportement et le couplage avec la température. La discussion va porter uniquement sur des renforts ultra-étirés avec une masse moléculaire élevée puisqu'il est apparu que ce cas de figure permettait d'optimiser les propriétés mécaniques.

Les analyses de performances réalisées dans la littérature, suite à des essais thermomécaniques, ainsi que la mise en évidence du lien étroit entre ces propriétés et la morphologie, seront résumées de manière non exhaustive.

### 2.2.4. Caractérisation

Dans cette section, le comportement est présenté en considérant différents types de chargements thermomécaniques ; la tension cyclique, l'impact du temps et de la température, ainsi que les effets de couplage de la température et du temps.

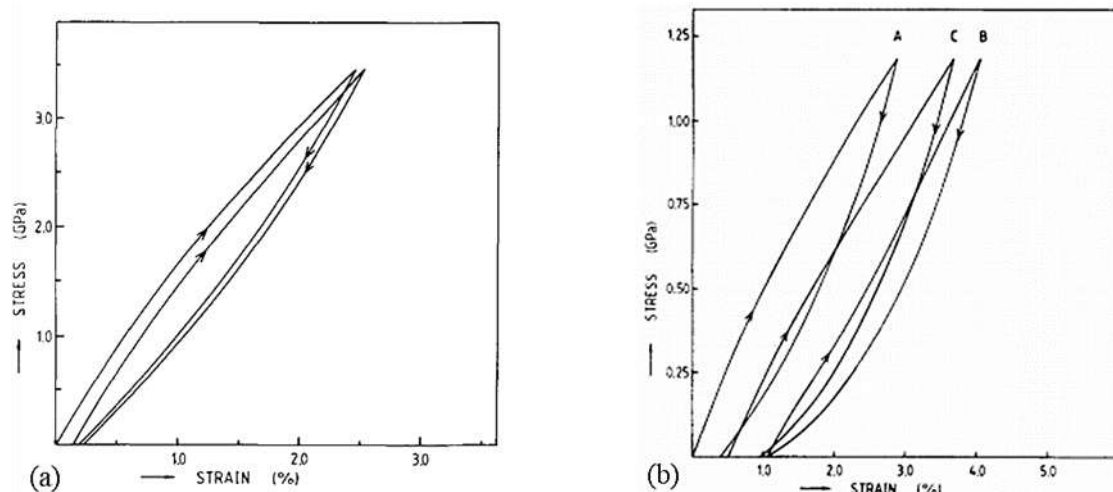
#### *Tests cycliques*

Pour évaluer le comportement des polymères, des essais cycliques de charge-décharge peuvent être réalisés. Cependant, suite à l'étude bibliographique menée dans ce travail, il semble que seuls quelques essais de ce type aient été rapportés dans la littérature. Smook et al. (Smook et al. 1984) ont mis en évidence la grande part plastique de la déformation en déchargeant un échantillon en traction après une déformation de 3 % à la même vitesse de déplacement de la traverse que lors de la montée en charge. Lorsqu'un second chargement est effectué, la résistance et le module initial de la deuxième courbe étaient indépendants de la première.

Des temps de relaxation peuvent aussi être introduits entre deux cycles de charge-décharge consécutifs. Entre deux cycles, comme à la **Figure 2-12a**, l'énergie dissipée semble différente, mais les énergies recouvrées sont proches car les courbes sont similaires pour l'étape de déchargement (Van Der Werff et al. 1991). L'énergie totale a donc varié, ce qui peut être attribué à un changement des propriétés de la fibre. La plupart de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur et une très petite partie est dissipée à cause des changements structurels. L'énergie de dissipation peut être liée à la viscosité d'élongation et à la vitesse de déformation. Le rapport d'étirage appliqué pendant le procédé influence la fraction de l'énergie élastique ; elle est faible lorsque le rapport d'étirage est peu élevé. L'énergie totale de la déformation à la rupture reste proche pour tous les types de fibres testés, que les fibres soient étirées à l'état fondu ou à partir d'une solution en gel (Van Der Werff et al. 1991).

Si les fibres plastifient pendant la déformation de l'échantillon, une déformation permanente subsiste même après 64 h de récupération entre deux cycles. L'écoulement plastique conduit donc à une dissipation irréversible de l'énergie.

Lorsque de nombreux cycles sont effectués à de petites déformations et sans récupération, après 35 cycles, les courbes de décharge deviennent similaires et le cycle devient purement élastique, comme le montre la **Figure 2-12b** (Van Der Werff et al. 1991). Toutefois, si un temps de récupération est ensuite permis, le comportement change car les éléments visqueux sont réactivés et l'énergie est dissipée.



**Figure 2-12 :** Pour des fibres (rapport d'étirage de 60, 2,5 % en poids d'Hifax B), (a) Deux cycles de traction consécutifs pour une fibre UHMWPE - (b) Cycles réalisés en traction en petites déformations pour trois cycles de déformation consécutifs jusqu'à 1,2 GPa (premier cycle (A), 35<sup>ème</sup> cycle (B), 36<sup>ème</sup> cycle (C)), pas de récupération pour les 35 premiers cycles et un temps de récupération de 75 min entre le 35<sup>ème</sup> et le 36<sup>ème</sup> cycle (Van Der Werff et al. 1991)

En effet, si un modèle avec des éléments de Voigt est utilisé pour représenter les fibres, après plusieurs cycles, les éléments qui seront activés seront ceux dont le temps de contraction est inférieur ou même égal au temps de cycle. En cas de récupération permise, les éléments visqueux dont le temps de contraction est plus long sont alors activés. La relaxation des contraintes est observée car, pour obtenir une déformation donnée, la contrainte requise diminue avec le nombre de cycles, ce qui est attribué à l'écoulement plastique qui modifie la structure de la fibre.

De fait, la transition entre les phases orthorhombique et hexagonale est fortement liée à cette relaxation, car elle peut alors être réalisée par le glissement des chaînes dans le réseau cristallin et non par l'écoulement amorphe.

Pour prédire le comportement cyclique, une relation permettant d'estimer le module en fonction de la contrainte est alors déduite (Van Der Werff et al. 1991). Une dépendance linéaire ressort pour les faibles contraintes et est liée à l'arrachement de la chaîne du bloc cristallin. En revanche, une dépendance non-linéaire est donnée pour les contraintes plus élevées, pour lesquelles le glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres conduit à une fusion induite par la contrainte. Cette relation comporte un terme associé au module initial, le module réel de relaxation des contraintes étant modifié par un processus d'écoulement. Ce dernier processus est difficile à traduire en termes microscopiques car la morphologie des chaînes flexibles est assez complexe. Une relation phénoménologique contrainte/déformation permet de décrire les courbes expérimentales de manière satisfaisante (Van Der Werff et al. 1991). Une relation structure/propriété est mise en évidence.

Lors d'un chargement cyclique, l'effet des mécanismes de déformation transitoire est visible, dans le cas où, pendant le premier cycle, le module augmente, puis diminue durant le second cycle. Ceci s'explique par le fait que la plupart des hétérogénéités de déformation sont réduites au cours du premier cycle, l'énergie dissipée diminue, et par conséquent, la zone de la boucle d'hystérésis est plus petite (Van Der Werff et al. 1991 ; Berger et al. 2003). C'est la présence des défauts qui conduit à ces hétérogénéités, et donc, à des variations locales de contraintes.

Compte tenu du type de comportement observé, une étude plus approfondie de la dépendance au temps et à la température de la réponse mécanique des fils ou fibres UHMWPE semble inévitable.

### *Dépendance au temps*

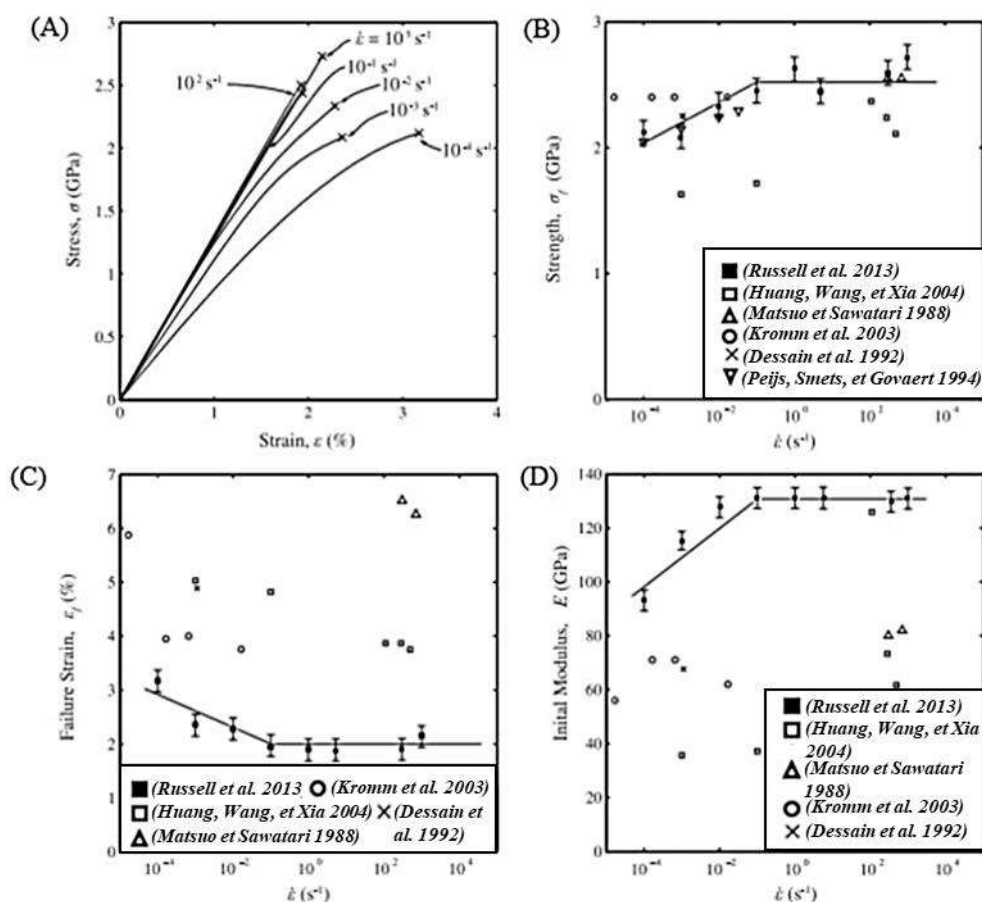
La dépendance temporelle doit être bien contrôlée et particulièrement, lors de l'utilisation de ces fils pour des applications sous charge. Par conséquent, l'effet de la vitesse de déformation a également fait l'objet de plusieurs études. À faible vitesse, une limite d'élasticité distincte a été observée, puis a disparu lors d'essais sur des filaments (Schwartz et al. 1986). À des vitesses plus élevées, d'après la littérature, un comportement plus élastique semble prédominant.

En effet, Russell et al. (Russell et al. 2013) ont évalué le comportement des fils Dyneema<sup>®</sup> sur une certaine gamme de vitesse de déformation, entre  $10^{-4}$  et  $10^3$  s<sup>-1</sup>. Ils ont proposé une procédure pour tester les fils à des vitesses élevées, supérieures à 100 s<sup>-1</sup>, et ont ainsi mesuré la réponse en fonction de la vitesse de déformation. Le dispositif est détaillé à la **Table 2-6**. La déformation a été mesurée à l'aide d'une caméra à grande vitesse et non par le déplacement des mors, le glissement du fil n'étant alors pas pris en compte. La résistance apparaît plus variable avec l'augmentation de la vitesse de déformation (Schwartz et al. 1986). L'absence de mécanismes de rupture, liés à des phénomènes de relaxation à une vitesse de déformation plus élevée, pourrait l'expliquer. Des images MEB (Microscope Electronique à Balayage) ont permis de déterminer qu'une striction et une très faible libération d'énergie caractérisent les vitesses de déformation les plus faibles, alors qu'à des vitesses de déformation plus élevées, la rupture est fragile et la quantité d'énergie libérée est plus importante, le glissement des chaînes n'étant plus actif.

Russell et al. (Russell et al. 2013) ont comparé leurs résultats à des données de la littérature, travail qui est synthétisé à la **Figure 2-13**. Si la réponse en traction des fils dépend de la vitesse de déformation en dessous de 0,1 s<sup>-1</sup>, pour des vitesses de déformation plus élevées, la réponse est linéaire jusqu'à la rupture. Ils ont attribué à du fluage le comportement des fibres à une vitesse de déformation inférieure à 0,1 s<sup>-1</sup>. Des différences dans les valeurs de la déformation à la rupture et du module initial, même pour des fibres identiques (Dyneema<sup>®</sup> SK76 dans ce cas), ont été soulignées et

ceci a été attribué à la mesure indirecte de la déformation à partir du déplacement des mors par Russell et al. (Russell et al. 2013). Une transition se produit à une vitesse de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Comme pour la température, paramètre qui sera détaillé par la suite, une transition ductile/fragile se produit. En effet, Van Der Weff et al. (Van Der Werff et al. 1991) ont observé que la résistance de la fibre augmente avec la vitesse de la traverse et se stabilise ensuite, ce qui met en évidence la présence de la transition fragile-ductile pour la résistance maximale à une vitesse de déplacement de traverse de 32 mm/min pour un type Hifax<sup>®</sup> 1900. Ainsi, dans la zone ductile, la résistance croît avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Dans la zone fragile, aucune influence de la vitesse de déplacement de la traverse n'est perçue.

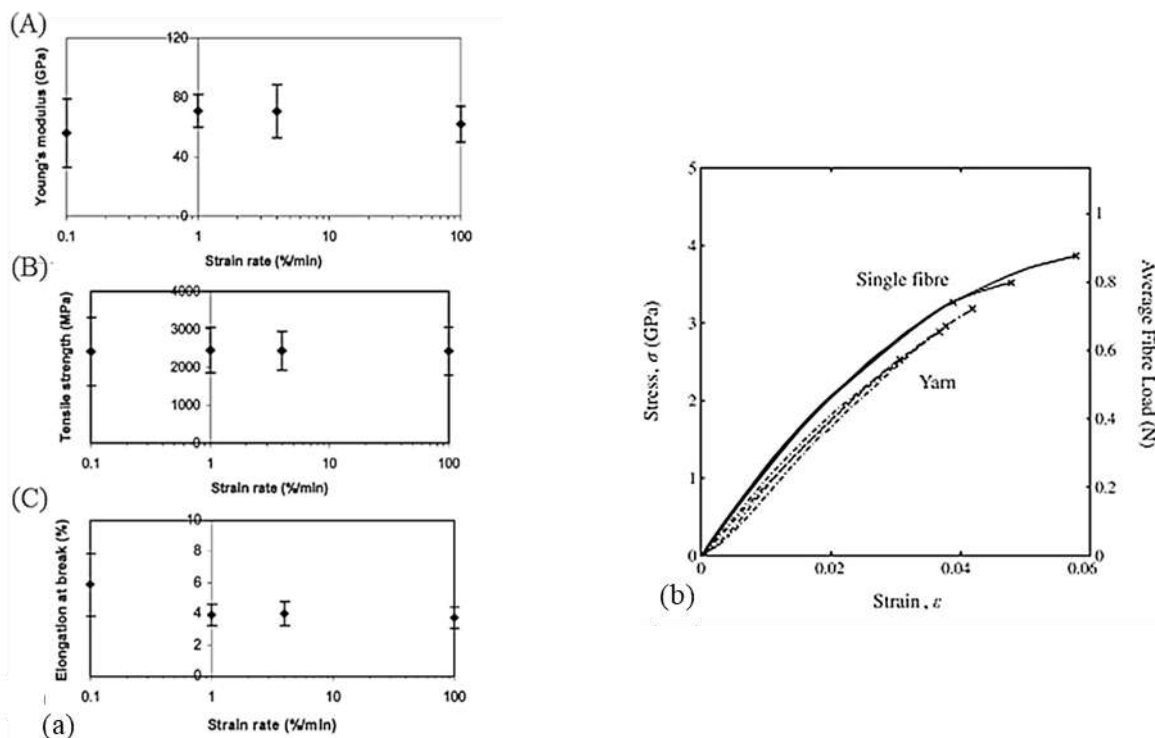


**Figure 2-13 :** Impact de la vitesse de déformation sur (A) les courbes contrainte/déformation, (B) la résistance, (C) la déformation à rupture et (D) le module initial (Russell et al. 2013)

Ces résultats ont aussi été confirmés par d'autres auteurs. En effet, Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) ont rapporté pour les fibres Spectra<sup>®</sup> 900 une transition à  $0,1 \text{ min}^{-1}$ , soit  $1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ils ont également souligné que la variabilité de la résistance augmentait avec la vitesse de déformation. À ces vitesses, la rupture entraîne la libération d'une grande quantité d'énergie en raison de la fibrillation des sites de rupture. Cela peut être dû à l'absence d'un mécanisme de rupture associé aux phénomènes



de relaxation à des vitesses de déformation plus élevées. Quel que soit le type de fibres ou la façon de calculer la déformation, la présence d'une transition semble se confirmer. Certains auteurs peuvent ne pas avoir assez de données, au sens de la gamme de vitesse de déformation analysée, pour rapporter cette transition.



**Figure 2-14 :** (a) Influence de la vitesse de déformation sur (A) le module de Young, (B) la résistance et (C) la déformation à la rupture (Kromm et al. 2003) - (b) Comparaison des courbes contrainte-déformation pour un fil unique et une fibre unique (Russell et al. 2013)

Toutefois, concernant les résultats obtenus à la **Figure 2-14a**, Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont nié toute dépendance des propriétés mécaniques, module et résistance en particulier, à la vitesse de déformation, pour des essais entre 1 %/min et 100 %/min, sauf pour la déformation à rupture pour des renforts Dyneema®. Ils ont imputé ce résultat au haut degré de cristallinité des fibres dans une direction donnée après le processus d'étirage, qui entraîne une réduction de la contribution viscoélastique.

D'autre part, lorsque les résultats de traction des fibres et du fil associé sont comparés, une grande différence peut être observée sur la **Figure 2-14b** (Russell et al. 2013). Ceci peut être attribué à plusieurs paramètres tels que les concentrations de contraintes, l'abrasion du toron conduisant à une rupture prématurée, ou l'ondulation des fibres constituant le fil qui empêche une charge uniforme. Cette dernière explication est la plus pertinente. Dans ce cas, la résistance d'une seule fibre peut

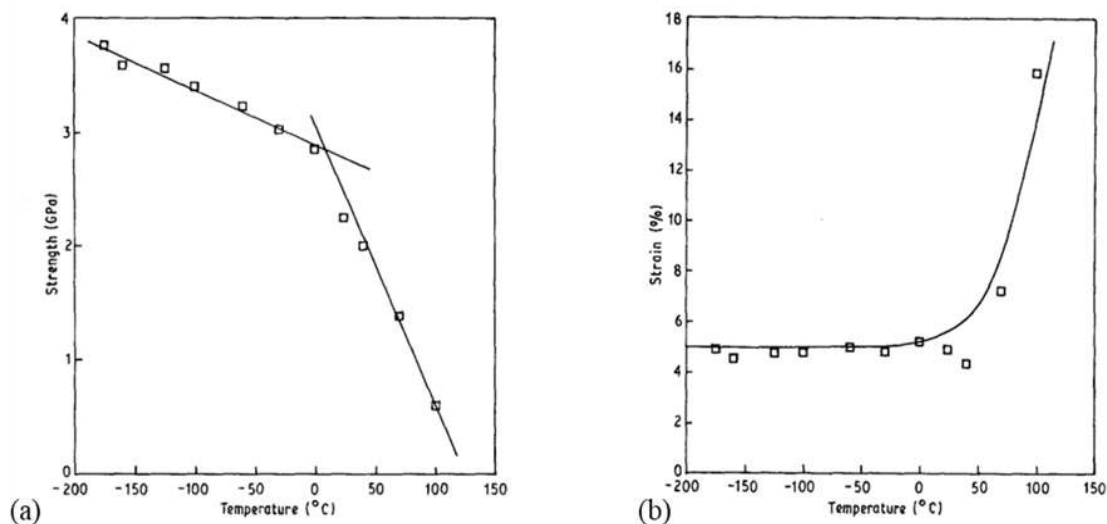


dominer celle d'un fil (Peijs et al. 1994 ; Kromm et al. 2003 ; Dessain et al. 1992 ; Koh et al. 2010 ; Huang et al. 2004).

### *Dépendance à la température*

#### **Effet de la température et transition de phase sous contrainte**

De nombreux auteurs ont également étudié l'effet de la température sur les fibres UHMWPE. Kromm et al. (Kromm et al. 2003) ont observé une diminution significative des propriétés entre 20 et 70°C, puis plus graduelle au-delà. Dessain et al. (Dessain et al. 1992) ont rapporté une dépendance à haute température de la résistance et de la déformation à rupture de filaments étirés en gel, testés entre -175 et 100°C. Les **Figure 2-15a** et **b** montrent l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température. Un changement dans la pente de la résistance de la fibre à 5°C est noté et il est lié à une évolution de la morphologie. Pour des températures supérieures à 5°C, la chute des propriétés de résistance est plus importante. Cette variation est attribuée à une transition de phase solide et plus particulièrement au passage de la phase orthorhombique à la phase hexagonale. Comme décrit dans les sections précédentes (2.1.4 et 2.1.5), cette transition a lieu entre 150 et 155°C selon le type de fibre, le procédé, etc. Pour rappel, dans la phase hexagonale, même si une certaine orientation est maintenue, les chaînes glissent plus facilement entre elles et le matériau est plus dépendant de la température. Dessain et al. (Dessain et al. 1992) ont toutefois souligné que cette transition pouvait se produire à des températures plus basses qu'entre 150 et 155°C, sous l'effet d'une contrainte. Une plus forte dépendance à la température de la déformation à la rupture est en effet visible après 5°C (**Figure 2-15b**). La contrainte devrait être d'autant plus grande que la température est basse, mais jusqu'à une certaine limite pour laquelle le filament se rompt avant qu'une contrainte suffisante ne provoque la transition de phase. Ceci est dû au fait qu'en dessous de 5°C, la forme principale orthorhombique ne facilite pas le glissement des chaînes. Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989) ont étudié la diminution linéaire de la résistance avec la température. Cette dernière devient nulle à 152°C, température associée à la transformation des lamelles orthorhombiques en phase hexagonale. Cette diminution a été induite par l'introduction de la phase hexagonale lorsqu'une contrainte est appliquée. La transition de comportement, mise en évidence par une rupture de pente, est cependant remarquée à une température de 20°C, au-delà de laquelle la résistance est plus fortement dépendante de la température.

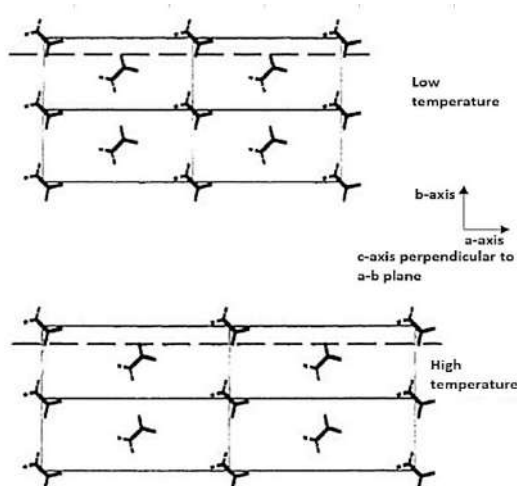


**Figure 2-15 :** Évolution (a) de la résistance et (b) de la déformation à rupture en fonction de la température  
(Dessain et al. 1992)

### Prise en compte de la thermique dans les modèles

Comme expliqué précédemment, Irvine et al. (Irvine et al. 1986) ont proposé la modélisation de renforcement de PE en utilisant deux éléments : l'hélice et la bobine. La fraction d'éléments hélicoïdaux dépend du rapport d'étirage. Le module des éléments hélicoïdaux est imposé comme indépendant de la température et équivalent au module axial théorique (Dijkstra et al. 1989). Seul le module de l'élément hélicoïdal est dépendant de la température, corroboré par l'augmentation de la température selon l'axe  $a$  des cellules de PE orthorhombiques. Ce module diminue avec la température et devient nul à la température de fusion. Il semble alors être étroitement lié, sinon égal, au plus petit module de cisaillement de la phase cristalline. Govaert et al. (Govaert et al. 1992) ont utilisé les deux mêmes éléments et leurs caractéristiques. Ils ont mis en évidence la corrélation directe entre la dépendance du module des éléments de la bobine et du module de cisaillement cristallin à la température. L'influence de la température sur les dimensions de la cellule unitaire de la phase cristalline orthorhombique a été mesurée. Alors que l'axe  $b$  reste constant, les axes  $a$  et  $c$  évoluent, le premier augmente remarquablement tandis que le second diminue légèrement, comme le présente la **Figure 2-16**.

Matsuo et al. (Matsuo et al. 1988) ont expliqué la dépendance du module d'Young à la température en termes de changement de la proportion des phases avec la température. Ils ont attribué cette dépendance à une augmentation de la phase amorphe et à une diminution du module associée à cette phase.



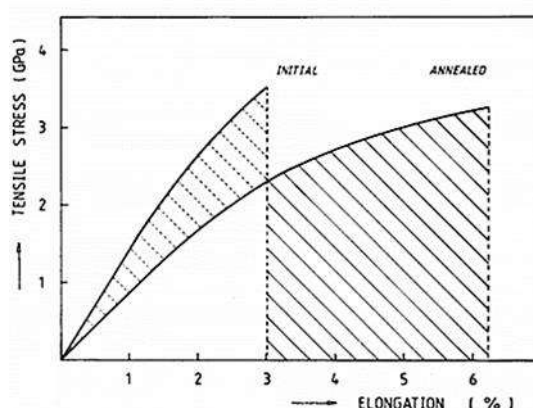
**Figure 2-16 :** Représentation amplifiée de l'effet de la température sur les dimensions du plan a-b de la cellule unitaire orthorhombique, la ligne pointillée représente le plan du module de cisaillement le plus faible (Govaert et al. 1992)

### Influence du recuit

L'effet du recuit sur les propriétés de traction a également été étudié. Par exemple, un recuit entre 149°C et 152°C pendant 24 heures double la valeur de la déformation à la rupture (**Figure 2-17**) et entraîne également une diminution du module mais n'affecte pas la résistance des fibres étirées en gel (Smook et al. 1984 ; Dijkstra et al. 1988a). Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989) n'ont pas non plus observé d'augmentation de la résistance des fibres UHMWPE recuites à 130°C pour diverses contraintes. En revanche, pour une température de recuit proche de la température de transition entre les réseaux cristallins orthorhombique et hexagonal, une variation d'un demi-degré a un effet remarquable sur les propriétés (Dijkstra et al. 1988a). La réduction du module pour les températures de recuit supérieures à 140°C est permanente. À des températures de recuit inférieures, aucune modification des propriétés n'a été observée pour les fibres étirées en gel. Dans ce cas, le recuit ne rétablit pas seulement les défauts du réseau cristallin mais élargit également le périmètre des molécules de liaison tendues qui sont alors arrachées des blocs cristallins auxquels elles étaient attachées.

Comme décrit en annexe (2.9.1), Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1988b) ont proposé un modèle dans lequel la fraction des molécules de liaison tendues qui reprennent la charge entre les blocs cristallins détermine la résistance. Ce modèle permettait alors de réduire le module, sans affecter la résistance, en diminuant la longueur entre les blocs cristallins et désordonnés, si la fraction de molécules de liaison tendues restait constante. Néanmoins, lorsque les fibres UHMWPE, obtenues par étirage en gel ou à chaud, sont recuites avant irradiation, une chute impressionnante de la résistance à la traction

a été mise en évidence. Pendant le recuit, les molécules de liaison sur-sollicitées diminuent (de Boer et al. 1981).



**Figure 2-17 :** Influence d'un recuit à 149°C pendant 24 heures sur les performances mécaniques des fibres UHMWPE, les hachures montrent l'augmentation de l'absorption d'énergie élastique (Dijkstra et al. 1988a)

À des températures proches de 152°C et donc pour une phase hexagonale majoritaire, les molécules de liaison tendues sont alors dans un état très relaxé, et leur nombre diminue. Peterlin (Peterlin 1965) a observé en teintant les parties amorphes, par exemple avec de l'iode, que le recuit avait pour effet de réarranger les chaînes pliées sur les surfaces des cristaux, et de relaxer des molécules de liaison tendues entre les cristaux. Elles pouvaient alors s'intégrer dans les cristaux existants. Ainsi, le phénomène de recuit et ses conséquences pourraient alors s'exprimer en termes de relaxation des molécules de liaison tendues mais aussi par des enchevêtrements, dont la contribution a été soulignée par Lacher et al. (Lacher et al. 1986). De la sorte, en raison de la stabilité de la résistance, cette propriété est davantage déterminée par les enchevêtrements dans le domaine désordonné.

Un processus de recuit permet une diminution des contraintes résiduelles et entraîne donc la présence de contraintes plus homogènes dans l'échantillon lors de la sollicitation. Ceci pourrait expliquer une augmentation de la résistance avec la température (Kausch et al. 1972). Une modification remarquable du module pour des températures de recuit plus faibles entre 60 et 120°C est également soulignée mais cet effet dépend du rapport d'étirage (Meinel et al. 1967). Lors du recuit, les auteurs (Meinel et al. 1967) ont mis en évidence une légère modification de la cristallinité. De plus, la réduction du module avec le recuit a été associée à des changements dans les régions non cristallines ou dans l'arrangement mutuel et la connexion entre les régions non cristallines et cristallines. Les régions amorphes peuvent subir plusieurs changements tels que le nombre de molécules de liaison tendues ou leur état, le rétablissement des défauts cristallins ou l'interpénétration des chaînes pliées. Une plus grande quantité de molécules de liaison tendues devrait entraîner un

module d'Young plus élevé et un impact thermique plus faible des régions amorphes (Meinel et al. 1967).

Dans ce dernier cas, les fibres ont été mises en œuvre par étirage des lamelles qui constituaient le polymère. Lorsque des fibres préalablement recuites sont sollicitées à des températures inférieures à la température de transition, une augmentation de la résistance à la traction n'a pas été observée. Une augmentation de l'allongement à la rupture a néanmoins été révélée (Dijkstra et al. 1989).

Arridge et al. (Arridge et al. 1977) ont noté que pour des échantillons recuits, obtenus par cristallisation primaire, avec des extrémités fixes, le module d'Young se rétablit progressivement. Cet effet d'auto-durcissement dépend du module initial avant recuit et de la température de recuit. Des températures de recuit plus élevées entraînent un module élevé immédiatement après le recuit. Le rapport entre le module mesuré après recuit et le module initial augmente avec la température de recuit (Arridge et al. 1977). La continuité entre les éléments qui reprennent la charge, se rétablit progressivement dans le temps à température ambiante après recuit. Ceci est associé à une augmentation graduelle de la cristallinité suivie d'une baisse consécutive.

### **Modèle pour traduire les effets du recuit**

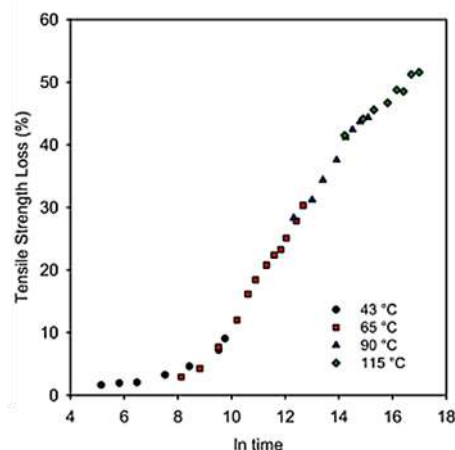
Un modèle permettant d'expliquer cet effet a été proposé (Arridge et al. 1977). Il se situe à mi-chemin entre un modèle quantitatif comme celui de Takayanagi et al. (Takayanagi et al. 1966), et un modèle qui prend en compte les éléments structurels comme le modèle de Peterlin, déjà décrit précédemment. Le modèle de Takayanagi correspond au modèle légèrement modifié de Hosemann (Hosemann 1963), c'est-à-dire à la représentation du polymère cristallin étiré à chaud par des régions cristallines et amorphes connectées en parallèle. Ce bloc est lui-même connecté à une région cristalline en série, dans la direction perpendiculaire à l'étirage, et ce, de façon discontinue. Un raidissement de la matrice amorphe du matériau pourrait expliquer l'effet remarquable d'auto-renforcement. Les aspects structurels et donc physiques seront discutés dans le paragraphe suivant. Les échantillons de PE ultra-étirés ne présentent pas de perte de module élastique pendant le recuit (Taylor et al. 1978). Ainsi, l'ultra-étirage à une température proche du point de fusion est très probablement une combinaison d'étirage et de recuit (Peterlin 1977).

Peterlin (Peterlin 1977) a tenté d'expliquer les effets du recuit à l'aide de modèles microfibrillaires. Le recuit affecte la longueur du contour des molécules de liaison tendues. Pendant le recuit, les sections de chaîne par lesquelles elles sont attachées aux blocs cristallins sont supprimées. Si les extrémités de l'échantillon recuit sont libres, les forces de rétraction entropiques des molécules de liaison tendent à ramener les blocs à leur position avant l'étirage. Une fois détendues, elles ont tendance à se cristalliser.

Pour les échantillons dont les extrémités sont fixes, cette cristallisation se produit progressivement à température ambiante et la longueur du contour des cristaux constitués de chaînes repliées augmentent. Les sections non pliées cristallisent et relient ensuite les blocs de fibrilles et de microfibrilles les uns aux autres. Ces ponts agissent comme des transferts de charge entre les différents éléments. Par conséquent, le module d'élasticité croît. Comme les chaînes sont attachées aux blocs cristallins, la fusion de ces ponts n'est possible que lorsque les chaînes attachées se détachent du réseau. C'est pourquoi, elles ne se rétractent pas lors du recuit ultérieur, même si leurs extrémités ne sont pas fixées. Ainsi, l'histoire de l'échantillon étiré puis recuit ne semble pas être oubliée (Decandia et al. 1985). Ce phénomène a également été observé sur le PP. Après recuit, le maintien de l'échantillon avec ou sans ajout de contrainte rapproche les propriétés après recuit de celles de l'échantillon initial juste après étirement. Ainsi, les performances sont meilleures quelques temps après le recuit qu'immédiatement après. La formation de ponts cristallins par cristallisation d'une partie des molécules de liaison tendues sous contrainte peut être une explication. Cette cristallisation a lieu très lentement à température ambiante, une température à laquelle les chaînes peuvent très peu se déplacer en raison de la viscosité très élevée.

### Vieillessement en température

La température comme facteur de vieillissement a également été examinée (Forster et al. 2015). Pour accélérer la dégradation thermique, les fils UHMWPE étirés en gel sont exposés à des températures élevées. Une diminution de la résistance à la traction a été signalée, qui est plus importante pour un vieillissement entre 90 et 115°C qu'à basse température (43°C). Le degré d'oxydation augmente avec la température et la durée du vieillissement. Un indice d'oxydation peut également être calculé (Forster et al. 2015). De sa variation, il est alors possible de déduire que plus la température de vieillissement est élevée, plus la chute de la résistance à la traction est rapide. Les changements morphologiques résultant de l'exposition à la température peuvent expliquer ce phénomène. Une courbe maîtresse du pourcentage de perte de la résistance à la traction en fonction du temps d'exposition à 43°C a été construite à la **Figure 2-18** (Forster et al. 2015), selon une loi d'Arrhenius. Une combinaison du facteur morphologique et de l'oxydation peut justifier la perte de résistance. Cependant, tant que l'on n'est pas capable de séparer ces deux facteurs, il reste complexe d'identifier précisément un mécanisme de vieillissement et donc de construire un modèle de défaillance.



**Figure 2-18** : Courbe maîtresse de la dégradation thermique de fils UHMWPE à une température de référence de 43°C, l'incertitude standard est d'environ 5 % (Forster et al. 2015)

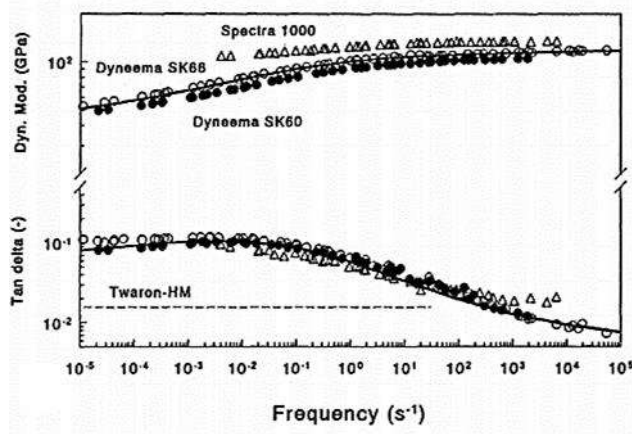
### Effet couplé du temps et de la température

#### Essais DMA

Les tests DMTA (Dynamic Mechanical Temperature Analysis) sur les fibres UHMWPE mettent en évidence leur utilisation possible pour l'amortissement des vibrations dans les structures. L'effet de couplage de la température et du temps sur les paramètres élastiques et visqueux se dégage aussi de tels essais. La dépendance temporelle du comportement de la fibre est particulièrement mise en évidence par ce type de test. Il apparaît que le module de perte diminue tandis que le module de stockage augmente avec la fréquence de l'essai (Fouad et al. 2005). Les températures de relaxation alpha croissent avec la fréquence du test. Ceci est attribué à l'augmentation de la cristallinité pendant le préchauffage. Le module de stockage augmente avec la cristallinité, mais aucune influence n'est visible sur le module de perte.

À partir de courbes obtenues à plusieurs températures et fréquences, des courbes maîtresses peuvent être reconstruites en décalant horizontalement les modules de perte et de stockage. La connaissance du comportement sur une plus grande plage de fréquences est alors accessible. De telles courbes maîtresses sont présentées à la **Figure 2-19** (Peijs et al. 1994) et comparent le comportement dynamique de fibres Spectra® (Peijs et al. 1994) et de deux types de fibres Dyneema® (Govaert et al. 1991, 1993). À des vitesses très élevées, supérieures à  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , le module de stockage est indépendant de la fréquence d'essai. Pour le décalage des modules dynamiques, une loi d'Arrhenius est proposée (Peijs et al. 1994).





**Figure 2-19 :** (a) Courbes maîtresses des modules dynamiques obtenus en DMA à une température de référence de 30°C, pour plusieurs fibres UHMWPE (Dyneema<sup>®</sup> SK60 (●) et SK66 (○), Spectra<sup>®</sup> 1000 (Δ)) (Peijs et al. 1994)

### Corrélation entre l'effet du temps et de la température

Ainsi, des influences similaires du temps et de la température sont apparues sur les essais de traction classiques. Une augmentation de la vitesse de déformation et/ou une diminution de la température conduit à une augmentation du module et de la résistance des fibres, à une diminution du travail à rupture des fibres, et à un changement des modes de rupture des fibres (Peijs et al. 1994 ; Van Der Werff et al. 1991 ; Govaert et al. 1995), ce qui a été confirmé par d'autres auteurs. Le travail à rupture a un minimum constant à des vitesses de déformation élevées (Govaert et al. 1995). De plus, selon Govaert et al. (Govaert et al. 1995), à basse température et/ou à des vitesses de déformation élevées, les fibres présentent un comportement fragile et une forte dépendance de la résistance à la traction à la vitesse de déformation et la température. Pour rappel, dans le cas d'essais à haute température et/ou faible vitesse de déformation, une transition entre rupture fragile et ductile apparaît.

Différents modes de rupture entrent alors en compétition (Govaert et al. 1995). Ces mécanismes dépendent de la température d'essai. Les travaux présentés dans ce manuscrit ne sont pas concentrés sur l'endommagement. Aussi, le détail des modes distincts de rupture est seulement évoqué en annexe (2.9.7).

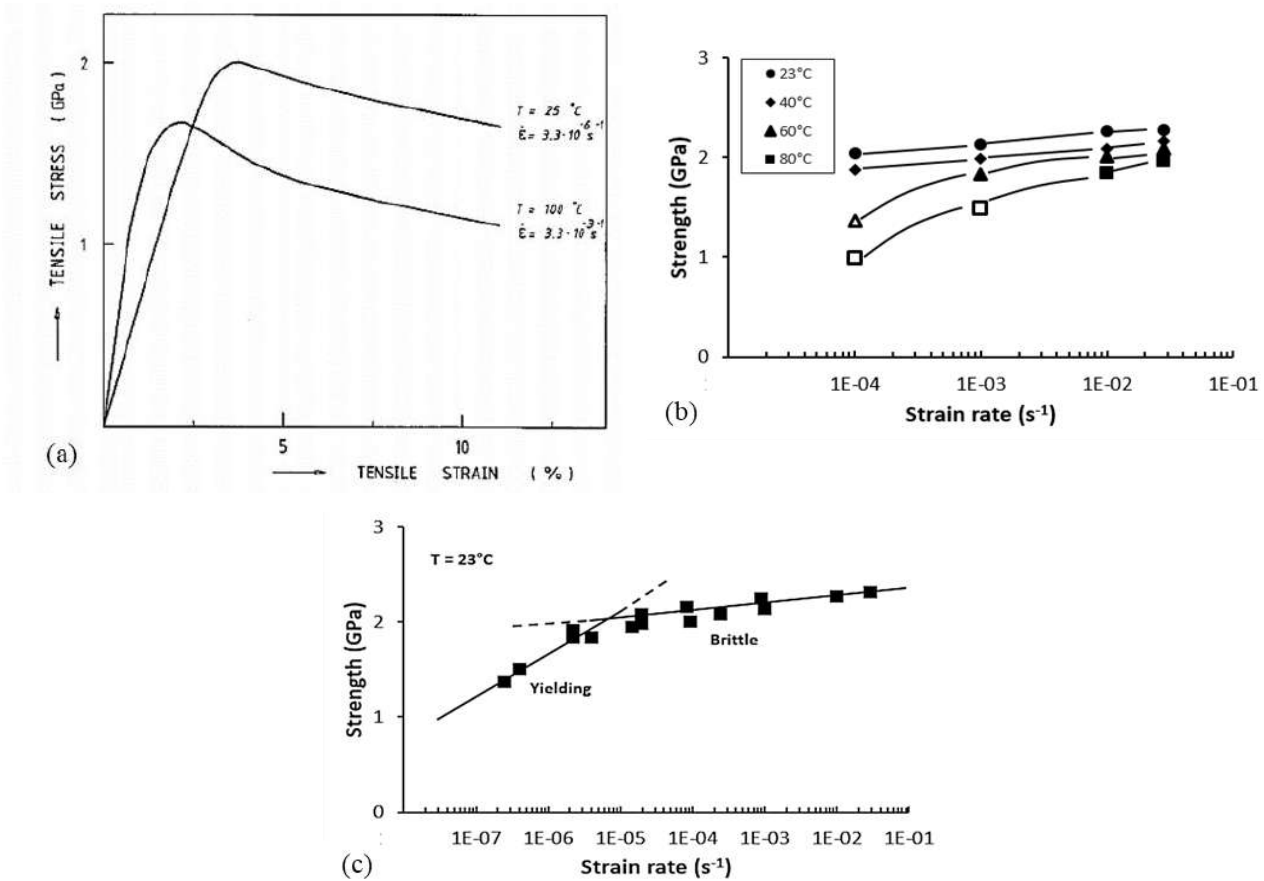
### Modèle de prédiction de la température de transition

Un modèle simple a été proposé pour prédire la dépendance à la vitesse de déformation de la température de transition (Govaert et al. 1995). Ce modèle a d'abord été développé par Wilding et al. (Wilding et al. 1978, 1981, 1984) pour les fibres filées à l'état fondu, puis approfondi par Sweeney et al. en particulier (Sweeney et al. 1990). Il a ensuite été étendu aux fibres étirées par filage en solution (Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1993).

La déformation se décompose de manière additive en une composante élastique récupérable, qui prévaut sur les temps courts, et une composante irréversible et plastique qui domine sur le long terme. Le modèle permet de prédire le comportement à la fois sur les temps courts et les temps longs. Il sera expliqué plus en détail dans la suite de cette sous-section. Un tel modèle intègre la dépendance de la résistance à la température et à la vitesse de déformation. Il est ainsi possible de distinguer la transition. Cette dernière est associée à un changement de morphologie (Peijs et al. 1994 ; Van Der Werff et al. 1991), entre autres. Le mécanisme d'écoulement moléculaire est attribué à la transition de la phase cristalline orthorhombique à la phase hexagonale qui se produit à 152°C pour les fibres de PE qui ne sont pas soumises à une contrainte. Étant donné qu'une petite variation de la vitesse de déformation influence grandement le point d'intersection avec l'axe des températures, indiquant alors la température de transition, certains auteurs (Peijs et al. 1994 ; Van Der Werff et al. 1991) remettent en question cette hypothèse.

### Superposition temps-température

À partir de deux courbes obtenues à deux températures et deux vitesses de déformation différentes de la **Figure 2-20a**, une superposition temps-température semble possible (Dijkstra et al. 1989). De même, à partir d'essais de traction réalisés à plusieurs températures et vitesses de déformation, Peijs et al. (Peijs et al. 1994) ont reconstruit la résistance et le module à 1 % en traction sur une plus large gamme de vitesse de déformation. Les **Figure 2-20b** et **c** montrent, respectivement, les courbes qui ont permis la reconstruction et la courbe maîtresse de la résistance obtenue (Peijs et al. 1994). La température de référence est la température ambiante. Deux lois d'Arrhenius avec des énergies d'activation différentes sont utilisées. L'énergie d'activation trouvée est de 115 kJ/mol pour le module et de 85 kJ/mol pour la résistance (Govaert et al. 1995 ; Peijs et al. 1994). Un tel travail de superposition a également été réalisé à partir d'essais de traction menés à plusieurs températures et plusieurs déformations vraies imposées, sur le module de relaxation des contraintes, dans le domaine viscoélastique linéaire (Leblans et al. 1989). Une diminution du temps de relaxation par le même facteur a été supposée dès que la température augmente. La description de ce module dans la région viscoélastique linéaire a été faite en utilisant une loi de puissance (Kromm et al. 2003 ; Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1995).



**Figure 2-20 :** (a) Courbes de contrainte nominale/déformation nominale d'une fibre UHMWPE étirées en gel à deux conditions de température et de vitesse de déformation (Dijkstra et al. 1989) – (b) Évolution de la résistance des fibres UHMWPE en fonction de la vitesse de déformation entre 23 et 80°C, (les symboles vides indiquent une contrainte maximale mesurée sans rupture de l'échantillon) – (c) Courbe maîtresse de la résistance des fibres en fonction de la vitesse de déformation, la température de référence pour la reconstruction, est la température ambiante (Peijs et al. 1994)

### Essais de fluage et modélisation

#### Dépendance du fluage au temps et à la température

Le PE ayant un comportement dépendant du temps, la caractérisation en fluage des renforts dérivés du PE, est essentielle. À des échelles plus fines, la connaissance et la compréhension de la distribution des contraintes moléculaires dans la direction de sollicitation, de leur variation avec le temps lors du fluage, et de la relaxation est nécessaire pour appréhender la nature des mécanismes de déformation. La spectroscopie Raman rend cela possible (Berger et al. 2003). Dans les essais de fluage à plusieurs contraintes, le module augmente pendant 30 secondes puis diminue. À l'échelle microscopique, cela peut être attribué à la compétition entre plusieurs mécanismes :

- Le glissement de chaînes ;
- Le glissement de morceaux de microfibrilles fortement sollicités ;

- La déformation non élastique ;
- L'élimination des hétérogénéités de déformation.

L'augmentation du module correspond au redressement des molécules de liaison tendues entre les blocs cristallins, qui est réversible, et à l'élimination des défauts présents dans la structure. Cependant, dès que ces molécules sont arrachées des blocs qu'elles rejoignent, la déformation devient alors irréversible. Ainsi, lorsque la contrainte exercée sur les molécules de liaison tendues dépasse la limite acceptable, l'arrachement de la chaîne conduit à la création d'un défaut qui se déplacera jusqu'à ce qu'il rencontre un obstacle, tel qu'un enchevêtrement par exemple. Dans ce cas, la contrainte peut alors augmenter davantage.

À l'échelle macroscopique, les propriétés de fluage des fibres UHMWPE ont également été examinées. Elles restent très dépendantes de la température, du temps et de la contrainte. Par exemple, une exponentielle décroissante reflète la dépendance de la vitesse de déformation à la température (Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1993).

### **Modélisation du comportement en fluage**

Certains auteurs se sont intéressés à la modélisation des caractéristiques de fluage. Ainsi, un modèle simple dans lequel deux processus sont activés en parallèle a été proposé pour traduire le comportement de fluage à l'équilibre des fibres UHMWPE ainsi que la relaxation des contraintes. Ce modèle a en premier lieu été proposé par (Wilding et al. 1978, 1981, 1984 ; Klein et al. 1987) pour les fibres étirées à l'état fondu, puis étudié par Sweeney et al. (Sweeney et al. 1990), et Klein et al. (Klein et al. 1987), entre autres. Il a ensuite été étendu aux fibres étirées en solution (Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1993). Sweeney et al. (Sweeney et al. 1990) ont souligné que ce modèle était pertinent dans une certaine gamme de contraintes, entre 150 et 280 MPa. Cependant, même si le modèle initialement développé n'est pas parfaitement exact, le processus de transfert de contraintes correspond bien à ce qui se passe dans le cas de la viscoélasticité.

Un modèle plus complexe avec une multitude de branches de Maxwell activées thermiquement pourrait représenter la relaxation des contraintes ainsi que le fluage. Certaines branches seraient soulagées tandis que d'autres seraient davantage sollicitées. Un modèle à deux branches était alors la première approximation, et les valeurs des paramètres de ces branches dépendaient de la charge de sollicitation. Il n'était pas pertinent de supposer les paramètres constants. La particularité du comportement de l'UHMWPE a d'abord été attribuée à l'écrouissage, puis il a été considéré que le comportement était lié au transfert de contraintes entre deux processus thermiquement activés.

Le modèle mathématique final construit permet de décrire le comportement à n'importe quelle charge et température donnée (Sweeney et al. 1990). Pour rappel, la déformation se décompose

ensuite de manière additive. La distinction est faite entre une composante viscoélastique linéaire recouvrable et une composante non-linéaire et non recouvrable, qui pourraient être reliées à des considérations morphologiques. L'explication des termes et leur dépendance à différents paramètres est développée en annexe (2.9.8).

### *Synthèse*

Le comportement macroscopique des fils en traction monotone ou lors de charge-décharge cycliques, fluage, ou encore d'essais DMA a été largement étudié. Une influence forte de la vitesse de déformation et de la température a été observée. Une transition marquée de comportement survient entre un comportement fragile et un comportement plus ductile. En outre, le comportement à faible température et grande vitesse de déformation ou à température élevée et faible vitesse de déformation apparaît très similaire. Il a alors été montré qu'il était possible de superposer des courbes obtenues à partir d'essais conduits à plusieurs températures et à différentes vitesses de déformation. La construction de courbes maîtresses à partir de courbes se fait, dans la majorité des cas, selon une loi d'Arrhenius.

### *2.2.5. Relation entre les propriétés physiques et mécaniques : récapitulatif*

L'analyse des performances en traction, fluage et dynamique démontre le comportement viscoélastique des fibres ainsi qu'une forte dépendance à la température. Le comportement des fibres sous des modes variés de contrainte peut être expliqué par des considérations physiques basées sur différentes phases. Plus précisément, la transition de phase solide orthorhombique-hexagonale, qui se produit à environ 150°C sans contrainte, modifie le comportement des fibres UHMWPE. En raison de la facilité avec laquelle les chaînes glissent les unes par rapport aux autres dans la phase hexagonale, l'écoulement est rendu possible.

Concernant le recuit, s'il est effectué à des températures inférieures à la température de fusion de la phase la moins stable, l'impact sur le comportement reste négligeable. À des températures de recuit plus élevées, l'enthalpie totale diminue, et la transition microstructurale est limitée. Le recuit sous contrainte semble empêcher cette transition et conduire à une transformation entre les phases orthorhombique et monoclinique.

L'application d'une contrainte s'avère permettre le décalage de la température de fusion de la phase de transition caractéristique vers des températures plus élevées et le début de la recristallisation en phase hexagonale. La contrainte imposée stabilise thermiquement les fibres et augmente l'intervalle pendant lequel les fibres, dans une configuration de phase orthorhombique, peuvent être utilisées. De nombreux autres facteurs influencent cette transition et la température associée, tels qu'une modification chimique, comme la réticulation ou l'ajout de branches méthyles, ou des facteurs liés à

la nature initiale du polymère, aux conditions du procédé, voire à une combinaison de ces facteurs. En effet, la transition apparaît fortement liée au procédé d'étirage et aux paramètres associés, qui permettent la transformation d'un polymère en un renfort orienté aux propriétés mécaniques uniques. En outre, la présence de défauts a aussi un impact sur le comportement.

Ainsi, les propriétés mécaniques et physiques sont intrinsèquement liées et la compréhension des unes, passe par la compréhension des autres.

### 2.3. Manquements relevés et définition des axes d'étude

Un bon choix de paramètres du procédé permet de produire des renforts de plus en plus performants en limitant les défauts. La microstructure et la mésostructure ont un impact sur les propriétés par le biais d'une transition de phase spécifique, et influencent par conséquent, le comportement thermomécanique des fibres. L'architecture du fil joue un rôle tout aussi important. Ce dernier paramètre est d'autant plus primordial lorsque ces fils sont intégrés dans une matrice thermoplastique dont les procédés de fabrication sont différents. Toutefois, à la lumière de ce bilan non exhaustif, certaines lacunes et perspectives semblent émerger.

En effet, au regard des différentes études de la littérature, l'influence des choix effectués lors du protocole expérimental (le type de fibres, la longueur de l'échantillon, la manière de déterminer la déformation de l'échantillon, les façons alternatives de tester les fibres ou les fils...) sur les performances mécaniques obtenues souligne la nécessité de redéfinir un cadre commun et peut-être une norme. Taylor et al. (Taylor et al. 1978) avaient déjà remarqué en 1978 une différence d'un facteur trois entre les propriétés mécaniques des filaments de PP ultra-étirés en fonction de la méthode d'essai et de la vitesse de déformation. Ils ont alors encouragé une comparaison minutieuse des données mécaniques des filaments au regard de ces derniers éléments. Par ailleurs, les procédés peuvent encore être améliorés pour parfaire la circularité des fibres, ce qui affecte la section à considérer ainsi que l'étape de refroidissement et donc, la structure et les propriétés atteignables.

Pour élargir l'utilisation de ces matériaux dans certains domaines d'activité, il est incontournable de connaître et de maîtriser leur comportement thermomécanique sous différents chemins de charge (charges à différentes vitesses, fatigue, fluage, fluctuations de charge couplées à des fluctuations de température) des renforts UHMWPE et le champ de connaissances de ce comportement est loin d'être exhaustif aujourd'hui.

Les fibres UHMWPE, fabriquées à partir de PE, ont un comportement viscoélastique prédominant mais ce comportement semble devenir plus complexe en fonction des conditions de test. Par conséquent, pour caractériser pleinement ce comportement, et en prévision de l'utilisation de la modélisation numérique afin de dimensionner de potentielles structures intégrant de tels renforts, des

essais de charge-décharge à différentes températures semblent essentiels. Peu d'articles ont rapporté ce type d'essais, d'après l'étude bibliographique conduite dans ce travail.

Pour compléter la connaissance du comportement et de ses transitions, il faut tester davantage de températures, ainsi que des vitesses de déformation plus élevées. Il apparaît important de construire une superposition temps-température afin de prédire le comportement sur une plus grande plage de temps. Ainsi, des coûts financiers et des coûts en termes de temps peuvent être évités vis-à-vis de la mise au point de dispositifs pour effectuer des tests dans des conditions de vitesses extrêmes, par exemple, ou d'essais menés sur plusieurs mois. Cet outil de superposition est intéressant et pourrait être utilisé pour de futures caractérisations à grande échelle.

Les renforts examinés dans cette étude sont des renforts commerciaux peu caractérisés dans la littérature. Pour rappel, ils ont été retenus par TotalEnergies One Tech. Outre les manquements précédemment soulignés, une caractérisation de ces renforts commerciaux semblait de toute évidence essentielle, et notamment, afin de positionner la transition de comportement relatée dans la littérature. D'autant plus que celle-ci est propre à un grade donné, puisqu'elle est dépendante des nombreux paramètres énumérés en amont.

Aussi, les propriétés en traction monotone, sous différentes conditions de température et de vitesse de déformation, en charge-décharge à plusieurs températures et en fluage pour des niveaux de contrainte et des températures variés ont faits l'objet d'une analyse détaillée dans ces travaux. Au préalable, un protocole de test est suggéré et validé, les choix adoptés sont justifiés, et ce, afin de positionner les résultats déterminés dans un cadre donné.

De plus, des tests de DSC post-traction ou post-fluage doivent fournir des informations supplémentaires sur ce qui se passe au niveau morphologique dans diverses conditions de test. En effet, la structure, le procédé et les propriétés sont étroitement liés. Toutes ces étapes sont importantes pour les futurs travaux de modélisation numérique des polymères auto-renforcés, par exemple, dans lesquels des renforts en UHMWPE seraient intégrés.

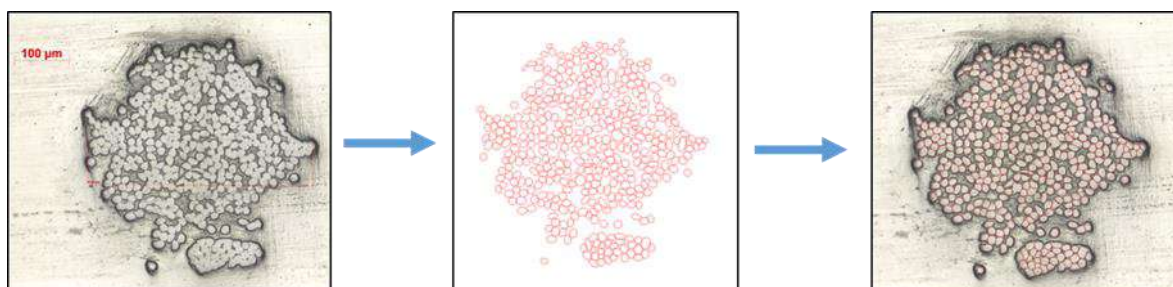
### 2.4. Matériau et outils expérimentaux

#### 2.4.1. Fils UHMWPE

Les renforts UHMWPE sont des fils UHMWPE commerciaux, de la gamme Doyentrontex<sup>®</sup>. Ces fils ont été étirés en gel et possèdent une masse linéique de 440 dtex. Concernant les propriétés mécaniques, la fiche technique fournie par le détaillant indique un module de 1210 g/d, sachant que  $1 \text{ g/d} = 0,883 \text{ cN/dtex}$  et  $1 \text{ cN/dtex} = 95,098 \text{ MPa}$ , un allongement à rupture supérieur à 4 % ainsi qu'une densité de  $0,97 \text{ g/cm}^3$  et une ténacité de 35 à 38 g/d. Par ailleurs, le fabricant n'a pas signalé l'ajout d'un quelconque revêtement ou l'introduction de twists.



Chacun des fils est constitué de fibres. Afin de pouvoir les observer au microscope optique Zeiss et les dénombrer, plusieurs fils ont été enrobés dans de la résine époxy. Les différents fils noyés sont coupés au centre à l'aide d'un disque de diamant, et chacune des extrémités est étudiée. Le polissage est complexe car les deux matériaux sont très différents, et une certaine topologie existe à la surface. Les coupes transverses ont alors pu être observées, comme à la **Figure 2-21**, et post-traitées avec le logiciel Fiji pour comptabiliser les fibres. Les filtres *make binary* et *watershed* ont notamment été utilisés. Chacune des fibres a bien été identifiée dans la mesure où la superposition de l'image et des contours des fibres est correcte. Les fibres sont au nombre de 406 en moyenne à  $\pm 4$  fibres, et elles apparaissent continues puisqu'elles sont mises en évidence en nombre égal sur deux sections d'un même fil à un certain intervalle de distance. Néanmoins, elles ne sont pas parfaitement circulaires, du fait du procédé d'étirage qui induit une variation de la section transversale (Kromm et al. 2003).



**Figure 2-21** : Observation au Zeiss de la section transversale d'un fil UHMWPE Doyentrontex<sup>®</sup> et dénombrement des fibres constituantes

### 2.4.2. Essais de caractérisation

Comme évoqué en amont, les fils vont être caractérisés au travers d'essais mécaniques effectués à plusieurs températures et vitesses de déformation et d'essais de DSC, étant donné que les propriétés mécaniques sont intrinsèquement dépendantes de la structure. Pour ce faire, différents outils expérimentaux ont été utilisés. La machine de traction ainsi que le dispositif permettant de réaliser des essais en température et les modalités des essais de charge-décharge sont présentés. La machine de DSC est aussi décrite.

#### *Machine de traction Instron 1195*

Afin de caractériser les renforts UHMWPE, des essais de traction monotone, de traction en charge-décharge, et de fluage ont été conduits. L'ensemble de ces essais a été effectué sur une même machine de traction, une machine électromécanique Instron 1195, dont une photo est présentée à la **Figure 2-22a**. Elle est munie de mors à plaquettes, mis en évidence à la **Figure 2-22b**, dont le serrage se fait avec des vis. Les propriétés de cette machine sont données pour indication à la **Table 2-1**. Les cellules de charge choisies diffèrent selon le type d'essai et le matériau testé. Aussi, dans le cas de l'étude des fils UHMWPE, la plus petite cellule de charge est sélectionnée. Un pilotage en position de la traverse

et en charge sont possibles. Ainsi, pour les essais de traction, le déplacement de la traverse est imposé. Des courbes contrainte nominale/déformation nominale peuvent alors être obtenues. Pour les essais de fluage, après la montée en charge pilotée en déplacement de traverse, la phase de maintien correspond à l'application d'une charge constante. Deux échantillons, au moins, ont été testés pour chaque condition et chaque type d'essai.

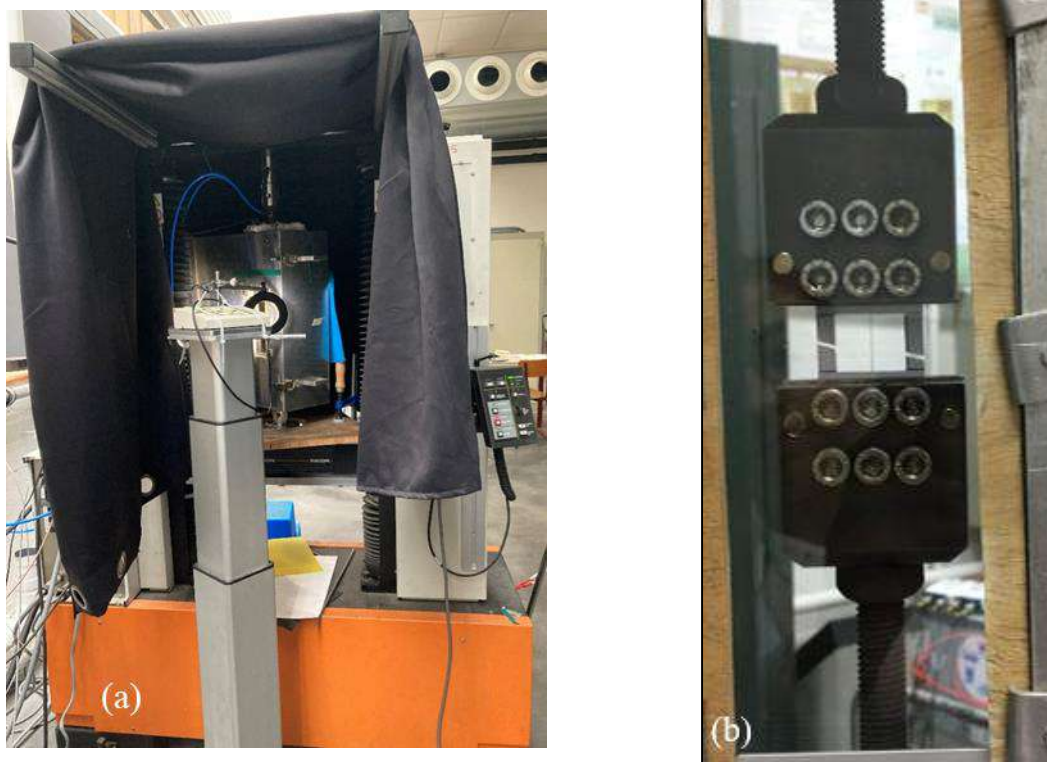


Figure 2-22 : (a) Machine de traction Instron 1195 - (b) Échantillon disposé dans les mors à plaquette

Table 2-1 : Propriétés de la machine de traction Instron 1195

Propriétés	Valeur
Cellules de charge disponibles	0,5/2/5/50/100 kN
Capacité en course	870 mm
Environnement	Air

### Essais en température

Le polyéthylène ayant une température de fusion parmi les plus basses des polymères usuellement utilisés dans l'industrie, la compréhension du comportement en température est primordiale. Certains essais, de traction ou encore de fluage, ont donc été réalisés à une température supérieure à la température ambiante, considérée autour de 23°C. Pour ce faire, un four à résistance, a été glissé autour de l'éprouvette. Un ventilateur a été ajouté afin que la température soit bien homogène en son sein. Le four peut supporter des températures jusqu'à 150°C. Le verre de la porte, est l'élément qui limite l'utilisation du four à de plus hautes températures. Le four rectangulaire peut être observé à la

**Figure 2-22a.** La photo à la **Figure 2-22b** est prise à travers la fenêtre du four. Un thermocouple complète l'installation dans le four, en plus du thermocouple qui permet la régulation du four. De ce fait, il est possible d'avoir accès à une meilleure approximation de la température réelle vue par l'échantillon.

Lors d'un essai mené à une température supérieure à la température ambiante, une étape de stabilisation en température est ajoutée en amont de l'essai de traction ou de fluage. Cette phase dure entre 45 minutes et une heure environ, afin de s'assurer que l'échantillon soit stable thermiquement. Lors de celle-ci, la charge est maintenue constante entre 0 et 1 N. La position de la traverse est alors laissée libre et est enregistrée. L'essai n'est lancé que lorsque l'échantillon a fini de relaxer et que cette position est donc stable. Les fils UHMWPE ont été testés jusqu'à une température de 100°C.

### *Essais de charge-décharge*

Comme les fils UHMWPE proviennent de l'étirage du PE, qui est un matériau au comportement viscoélastique, des essais de charge-décharge en traction ont aussi été réalisés. Les décharges ont été faites à différentes valeurs de déformations nominales. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,9 mm/min, ce qui équivaut localement à une vitesse de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs de déformation choisies dépendent de la température d'essai et de la déformation à laquelle la limite élastique est atteinte. Elles seront détaillées davantage dans la section résultat associée (2.5.3). Deux échantillons au moins, ont été testés pour chaque condition. La valeur de la déformation à laquelle est faite la décharge peut légèrement varier puisque l'instruction de décharger est donnée manuellement par l'opérateur.

### *Tests de DSC*

Une forte relation est présente entre les propriétés et la morphologie du PE. Les tests de DSC constituent un moyen d'obtenir des informations sur cette dernière. Ce type d'essai repose sur le principe de comparaison de température entre un échantillon de référence et un échantillon d'intérêt. La différence de température est ensuite convertie en quantité de chaleur. L'ensemble des tests de DSC ont été effectués sur une machine TA Instruments Q20. Elle est combinée à un système de refroidissement RCS 90 (Refrigerated Cooling System) ainsi qu'à une bouteille de gaz de balayage ( $\text{N}_2$  à 50 ml/min). Le RCS, ou système de froid, permet d'atteindre -90°C sans azote liquide. L'ensemble du dispositif est illustré à la **Figure 2-23**. La DSC Q20 utilise un capteur de débit de chaleur en constantan et un thermocouple chrome/constantan (technologie Tzero). Comme le four est en argent, la température peut être supposée uniforme dans le four. Les propriétés de la DSC Q20 sont décrites à la **Table 2-2**.

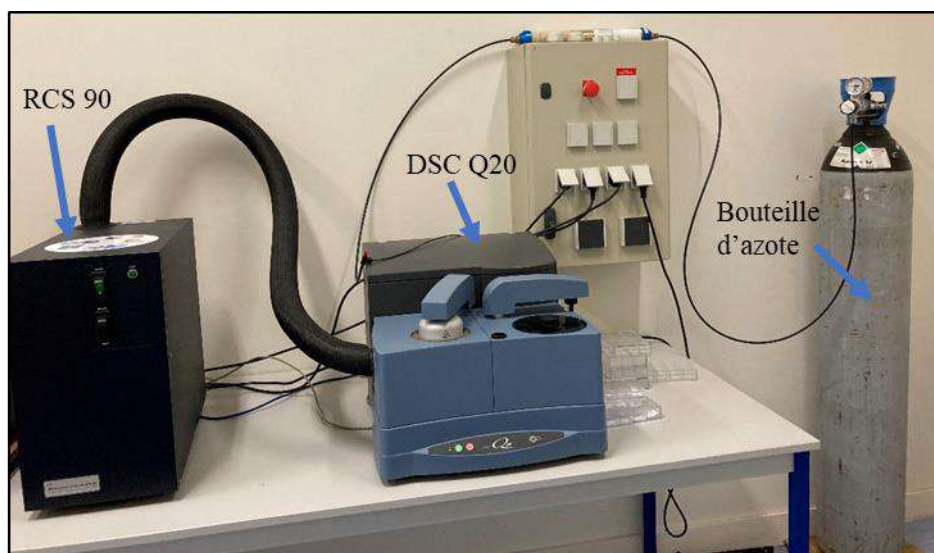


Figure 2-23 : Ensemble du dispositif permettant de réaliser des essais de DSC

Table 2-2 : Propriétés de la DSC Q20

Propriétés	Valeur
Intervalle de température avec RCS	[-90°C ; 550°C]
Type de thermocouple	Tzero
Mode d'analyse	Standard, Modulée
Matériau de la capsule	Aluminium
Type de débitmètre	Massique
Équipement	Passeur automatique d'échantillons (50 échantillons et 5 références)

Les échantillons introduits dans les capsules doivent remplir au mieux le fond de la capsule afin de garantir une conduction optimale avec l'échantillon. En ce qui concerne le fil UHMWPE, compte tenu de la faible densité de celui-ci, les masses des échantillons sont d'environ 1,3 mg à  $\pm 0,2$  mg près. Le fil est tassé au fond de la capsule pour assurer le transfert de chaleur entre la capsule et le fil. Les pesées sont faites grâce à l'aide d'une balance Sartorius M-power qui possède une précision de 0,1 mg.

Les tests de DSC réalisés afin de définir l'impact d'un recuit et de l'application d'une contrainte consistent en plusieurs étapes pour les échantillons dits « vierges », non sollicités en amont :

- Un maintien à une température donnée pendant 50 minutes ;
- Un chauffage entre cette température et 170°C à 10°C/min, 170°C étant au-delà du point de fusion de chacun des matériaux étudiés produits à partir de PE ;

- Un palier de stabilisation de 3 minutes à 170°C ;
- Un refroidissement entre 170°C et la température ambiante à 10°C/min ;
- Un maintien à température ambiante pendant 3 minutes ;
- Un second chauffage entre la température ambiante et 170°C à 10°C/min.

Dans le cas d'analyses DSC post-essais de traction ou de fluage, les fils subissent des cycles thermiques similaires mais ne sont pas maintenus à une température donnée pendant 50 minutes. Pour chaque condition étudiée, un unique échantillon a été testé car les essais de DSC ont été menés sur des échantillons ayant été au préalable sollicités en fluage. Étant donné la longueur utile choisie et la faible densité des fils, l'échantillon analysé en DSC est composé de la longueur utile de deux spécimens ayant subi un fluage dans des conditions identiques.

### 2.5. Résultats

Afin de réduire les méconnaissances relevées dans les sections précédentes, les fils Doyentrontex® ont été entièrement caractérisés, comme développé précédemment. Tout d'abord, avant toute caractérisation thermomécanique, un protocole a été établi en proposant :

- Une configuration de mise en place des fils ;
- Une vitesse de déplacement de la traverse ;
- Une longueur utile ;
- Une section à considérer.

Les influences conjointes du temps et de la température sur son comportement sont également examinées. Les analyses et les discussions de ces essais font l'objet des sections suivantes.

#### 2.5.1. Proposition et validation d'une méthode de test

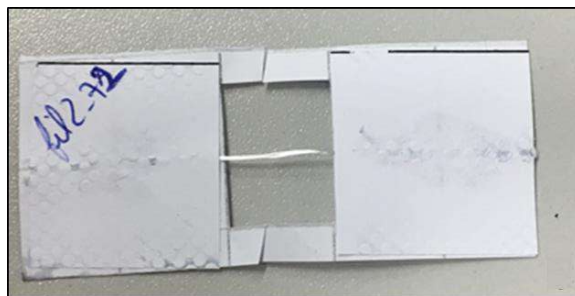
##### *Essais normés*

Dans un premier temps, les essais sur fils ont été effectués conformément à la norme C1557-03 (« Standard C1557-03 » 2004). Un fil a donc été collé avec une colle Loctite® sur un cadre de papier, illustré à la **Figure 2-24**, pour faciliter son positionnement sur la machine d'essai. Les talons de ce cadre sont repliés pour éviter d'endommager le fil lorsque les mors sont serrés. Les bords latéraux du cadre sont ensuite découpés de manière à ce que seul le fil soit sollicité.

La norme s'applique à tous les types de fibres, en brins ou en bobines. La vitesse du test doit être suffisante pour que le fil rompe en moins de 30 secondes. Et toute torsion du fil doit être évitée, car cela peut entraîner une réduction de la valeur de la résistance à la traction. La section à prendre en compte doit également être mesurée à proximité du point de rupture, mais si la fibre éclate, l'énergie libérée lors de la rupture doit être freinée par l'ajout de graisse, par exemple. La norme ASTM C1557



a par exemple été utilisée pour caractériser différentes fibres ou bandes de PP par Santos et al. (Santos et al. 2021).



**Figure 2-24** : Échantillon testé, pour lequel un fil a été collé sur un cadre de papier

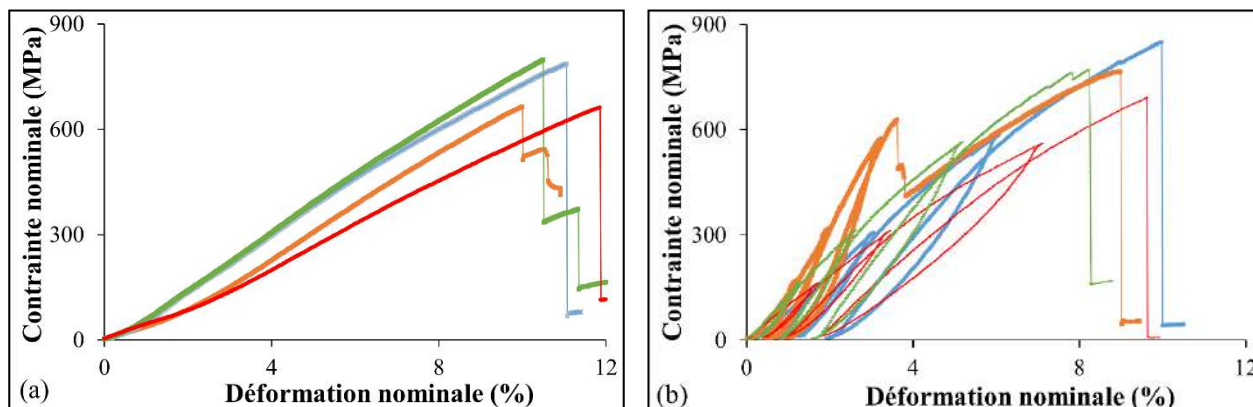
La section prise en compte en première approximation pour le calcul des contraintes est la section mesurée à la loupe binoculaire en amont et dont la moyenne est calculée sur plusieurs échantillons. Le diamètre nominal du fil ainsi pris en compte est d'environ 500  $\mu\text{m}$ .

En ce qui concerne l'allongement, et comme l'utilisation d'extensomètres sur des échantillons aussi petits est complexe à mettre en œuvre, comme explicité au préalable dans l'état de l'art (2.2.2), l'allongement est calculé à partir du déplacement de la traverse. De cette façon, la mesure effectuée correspond au cumul des déformations de l'échantillon et du montage. Toutefois, la plus grande contribution du déplacement enregistré se situe entre les mors. Comme les charges utilisées ne dépassent pas 10 % de la limite du dispositif, la déformation liée au montage peut être négligée.

Les tests de traction monotone et de charge-décharge croissantes ont été réalisés, conformément à la norme détaillée. À la **Figure 2-25a**, pour des tests effectués en traction monotone dans des conditions analogues, les fils testés ne semblent pas être sollicités dès le début et de multiples ruptures sont visibles, ce qui met en évidence un alignement hétérogène des fibres constituant le fil, qui peut conduire à l'invalidation du test (R'Mili et Murat 1997). Les ruptures consécutives sont associées à un chargement de fibre tardif. Pour s'assurer que toutes les fibres ont été sollicitées et que la charge a été répartie de manière égale, le test est considéré comme valide si les fibres sont complètement séparées. Comme développé précédemment (2.2.2), la présence d'ondulations dans le fil peut être une cause de cette charge non-uniforme (Peijs, Smets, et Govaert 1994).

En ce qui concerne les courbes obtenues en tension en charge-décharge croissante à la **Figure 2-25b**, les différents tests opérés dans des conditions identiques, ont l'air difficiles à reproduire. Les fils sont très sensibles à la manipulation, à la préparation et au conditionnement (Smook et al. 1984 ; Porter et al. 1995 ; Berger et al. 2003 ; Kromm et al. 2003 ; Dessain et al. 1992 ; Wilding et al. 1978 ; Schwartz et al. 1986 ; Dijkstra et al. 1989 ; Phani 1988 ; Chi et al. 1984 ; Peijs et al. 1994 ; Matsuo et al. 1988 ; Govaert et al. 1995 ; Van Der Werff et al. 1991 ; Wilding et al. 1984 ; Govaert et al. 1992 ; Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1991, 1993 ; « Standard C1557-03 » 2004 ; R'Mili et al. 1997).

Les défauts de surface ont une influence majeure sur les propriétés mécaniques et la disparité des courbes tracées. Les différences de rigidité peuvent également s'expliquer par les incertitudes concernant le diamètre des fils (Kromm et al. 2003). Ce paramètre sera étudié plus en détail dans une section ultérieure.



**Figure 2-25** : Courbes contrainte nominale/déformation nominale en traction - (a) monotone - (b) en charge-décharge croissante

Pour essayer de réduire la présence des ondulations et leur effet, plusieurs façons de mettre en place le fil ont été comparées pour déterminer leur influence. Une pré-tension de quelques Newton est également appliquée au début du test. Ces différentes configurations sont énumérées à la **Table 2-3**. La notation MEOX, pour Mise En Œuvre, définit les différentes méthodes de mise en place des fils. Le chiffre X est incrémenté selon la configuration jusqu'à 4, soit entre MEO1 et MEO4.

**Table 2-3** : Détails des différentes manières testées de mettre en place le fil

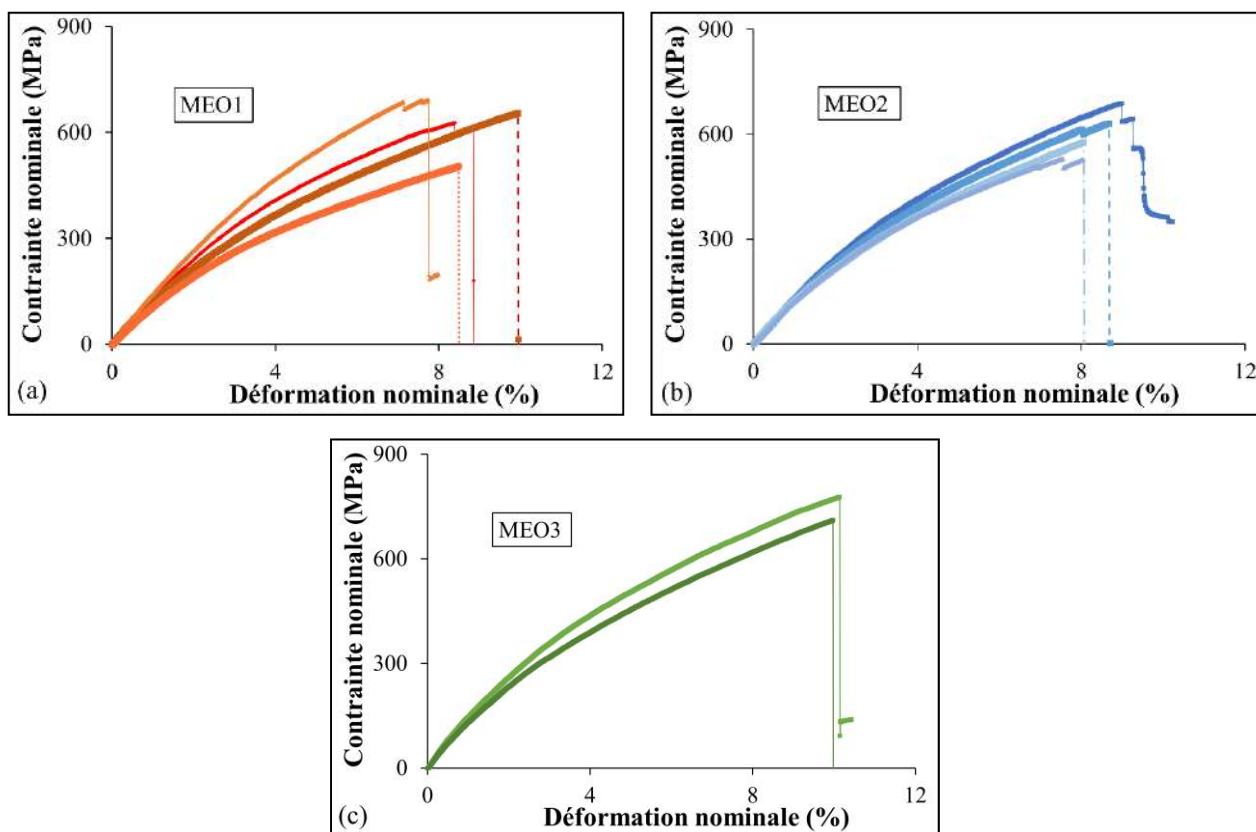
Nom	Nombre de torsions	
	à une extrémité	à l'autre extrémité
<b>MEO1</b>	4	4
<b>MEO2</b>	1	1
<b>MEO3</b>	2	3
<b>MEO4</b>	0	0

Lorsque 4 torsions sont imposées à chaque extrémité du fil pour la MEO1 (**Figure 2-26a**), l'angle de torsion est très important. Le chargement n'est plus seulement en tension mais aussi en cisaillement. Du frottement se produit également dans ce cas. Des dommages peuvent alors être créés (R'Mili et al. 1997), entraînant une rupture précoce. Dans le cas d'une torsion imposée à chaque extrémité, comme à la **Figure 2-26b**, la réponse mécanique est variable. Une petite torsion entraîne des réorientations décalées des fibres constitutives. La **Figure 2-26c** montre, pour la configuration



MEO3, uniquement les réponses les plus extrêmes. Les tests sont donc très reproductibles par rapport aux autres configurations. Aucun dommage précoce n'est visible, et le réalignement des fibres est identique dans les deux cas présentés. Cette configuration semble donc stabiliser la géométrie. Enfin, pour la configuration MEO4, décrite précédemment à la **Figure 2-25a**, aucune torsion n'est appliquée. Les fils ne sont pas chargés dès le début de l'essai et la distribution des contraintes n'est pas uniforme puisque la défaillance est multiple. La configuration du fil a donc un impact sur la répartition des contraintes sur l'ensemble des fibres. De surcroît, l'application de torsions, pour les cas considérés, n'entraîne globalement pas de réduction de la résistance, cette potentielle conséquence ayant été soulignée dans la norme à laquelle on se réfère dans un premier temps. En moyenne, seule la variabilité est impactée.

Ainsi, le protocole choisi est quelque peu modifié et s'écarte de la norme. Les tests sont ainsi plus reproductibles, les fils sont sollicités dès le début de l'essai de traction et toutes les fibres des fils rompent en même temps, preuve que toutes les fibres sont contraintes de façon homogène. Ce second protocole, utilisant la configuration MEO3, sera suivi pour tous les autres tests menés.



**Figure 2-26** : Courbes contrainte nominale/déformation nominale lors d'une traction monotone pour les configurations : (a) MEO1, (b) MEO2 et (c) MEO3

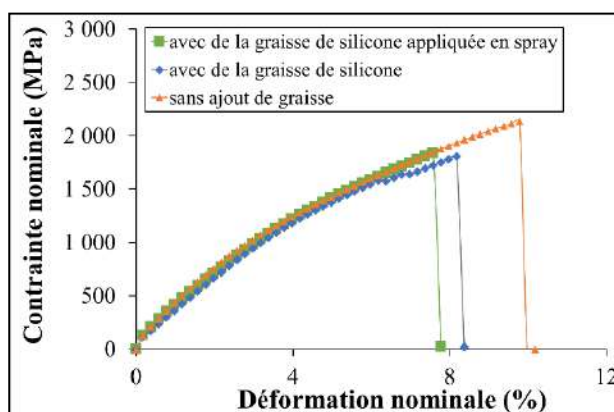
Par ailleurs, la norme C1557-03 (« Standard C1557-03 » 2004) stipule que la rupture doit se produire dans les 30 secondes suivant le début du test. Cependant, dans le cas étudié, un essai dont la

vitesse est suffisante pour provoquer la rupture du fil en moins de 30 secondes entraîne son éclatement. La zone où a lieu la rupture ne peut alors pas être localisée. Pour ralentir l'énergie libérée, les fils testés sont enduits de graisse de silicone. Pour éviter d'endommager le toron par frottement, R'Mili et Murat (R'Mili et al. 1997) ont aussi proposé de le lubrifier. Mais l'ajout de graisse est à considérer avec attention car cela peut aussi modifier le comportement des fils dans certains cas.

La graisse silicone est soit appliquée en spray soit en gel. La **Figure 2-27** présente les courbes contrainte nominale/déformation nominale, qui sont très différentes avec et sans ajout de graisse. La déformation à rupture et la contrainte maximale atteinte sont beaucoup plus faibles avec l'utilisation de graisse, et ce, quelle que soit la manière de l'appliquer. Cela suggère que la présence de graisse limite l'effet de compactage en remplissant les vides entre les fibres. La contrainte ne peut être transférée d'une fibre à l'autre et les performances du fil sont donc dégradées. Par conséquent, aucune graisse ne sera ajoutée dans la suite de cette étude puisque cela modifie le comportement des fils.

Les contraintes atteintes à la **Figure 2-27** sont plus importantes que pour les courbes tracées aux **Figures 2-26**, car la section prise en compte n'est pas identique. Cela sera discuté de façon plus détaillée par la suite.

La vitesse de la traverse est réduite pour pouvoir localiser la rupture et être certain qu'elle ne se produit pas près des mors. Le déplacement de la traverse sera imposé à une vitesse de 0,9 mm/min pour les essais ultérieurs.



**Figure 2-27 :** Courbe contrainte nominale/déformation nominale d'essais de traction monotone menés sur des fils UHMWPE commerciaux avec ou sans ajout de graisse de silicone

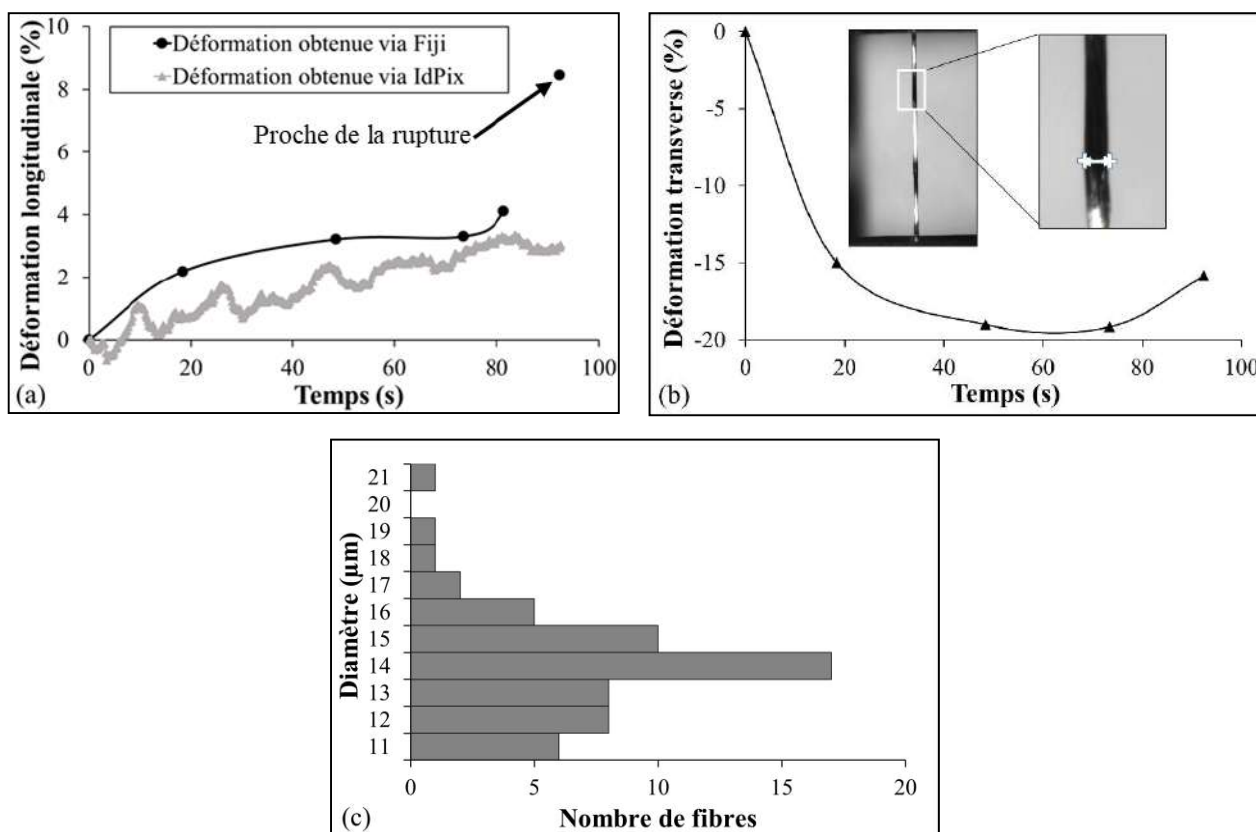
### Calcul de la déformation et de la contrainte

#### Déformation longitudinale

Pour les essais présentés précédemment, la déformation est calculée à partir du déplacement de la traverse. Russell et al. (Russell et al. 2013) ont, eux, proposé une approche DIC. Une approche par corrélation d'images est aussi utilisée par Santos et al. (Santos et al. 2021) mais dans le cas de renforts

de PP. L'utilisation d'extensomètres est complexe mais peut aussi être choisie. La **Table 2-6** donne un aperçu des diverses méthodes et de la fréquence de leur usage. Dans cette étude, deux méthodes différentes sont appliquées pour déterminer la déformation longitudinale vraie : un logiciel de suivi de marqueurs, IdPix, qui est développé à l'ISAE-ENSMA et le post-traitement des images enregistrées pendant le test par la caméra CCD, avec le logiciel Fiji.

Une caméra vidéo enregistre à intervalles réguliers des images des deux marqueurs réalisés sur le fil testé. IdPix est alors capable d'identifier la bordure du marqueur et de calculer son barycentre, puis de suivre son mouvement. Les marqueurs ne doivent donc pas être obligatoirement circulaires. En utilisant une méthode de différence finie, il mesure les déformations vraies pendant le test. La seconde technique consiste à mesurer les variations de section et le déplacement des marqueurs sur les images enregistrées.



**Figure 2-28 :** (a) Comparaison des déformations longitudinales vraies obtenues avec les deux méthodes utilisées - (b) Déformation transverse au cours de l'essai, déterminée par traitement d'images – (c) Histogramme illustrant la variabilité de la section transverse des fibres constituant le fil

Le choix du type de marqueur est important. L'encre d'un stylo s'infiltré dans les fibres. Par conséquent, un masque est créé et de la peinture noire est appliquée en spray, ce qui affine les bords du marqueur et réduit la variation de la position du barycentre. La **Figure 2-28a** compare les deux méthodes employées qui permettent de déterminer la déformation longitudinale vraie. La déformation

obtenue avec le logiciel IdPix retient les sauts, dus à l'imperfection du contour des marqueurs. Celle obtenue par le biais de Fiji surestime légèrement le maximum des pics retenus par IdPix. Les deux méthodes d'analyse s'appuient sur les mêmes marqueurs. Pour le traitement d'images, les résultats sont dépendant des seuils de niveaux de gris définis.

Concernant le dernier point, juste avant rupture, il indique une déformation bien supérieure à l'estimation faite par IdPix. Il semble que ce dernier point soit ici davantage l'expression de la déformation globale et que la mesure ne soit pas comparable avec les précédents points. Ce dernier point est pris juste au début de la rupture et donc de l'éclatement des fibres qui constituent le fil. Cela pourrait alors expliquer sa position.

### Déformation transverse

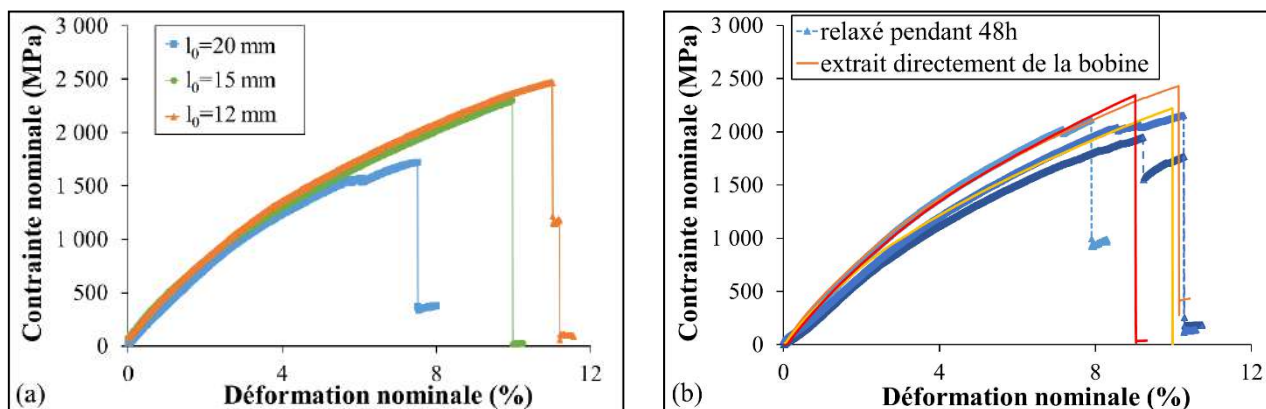
La déformation transverse n'a été calculée qu'en exploitant les images. Les déformations transverses obtenues sont très élevées : jusqu'à -20 %, comme le montre la **Figure 2-28b**. Cela semble corroborer le compactage du fil pendant l'essai et la présence de vides entre les fibres, compactage observé précédemment pendant les essais pour lesquels de la graisse avait été ajoutée, afin de freiner l'énergie libérée lors de la rupture.

### Détermination de la section pour le calcul de la contrainte

La section effectivement sollicitée ne semble donc pas être celle précédemment considérée, d'environ 500  $\mu\text{m}$  de diamètre, pour rappel. Les mesures optiques ou laser ne peuvent pas prendre en compte la section réellement testée. Pour éviter la présence de vides, plusieurs échantillons ont été noyés dans de la résine époxy, comme l'ont fait Russell et al. (Russell et al. 2013). Dans le cadre de cette étude, la préparation a été détaillée dans la sous-section précédente (2.4.1), lors du dénombrement des fibres composant le fil. Dans le même temps, leurs sections ont été mesurées en moyenne sur une soixantaine de mesures, détaillées à **Figure 2-28c**, et le diamètre moyen est d'environ 14,02  $\mu\text{m}$ . Ces fibres ne sont pas parfaitement circulaires, et cela est dû au procédé d'étirage qui induit une variation de la section transverse (Kromm et al. 2003). La section transverse considérée dans les essais suivants tient compte de ce diamètre moyen ainsi que du nombre de fibres dans un fil. Toutefois, l'hypothèse d'une fibre circulaire est maintenue. Pour surmonter la circularité imparfaite, de nombreux auteurs ont calculé la section à partir de la densité (Russell et al. 2013 ; Smook et al. 1984 ; Kromm et al. 2003 ; Schwartz et al. 1986 ; Dijkstra et al. 1989 ; R'Mili et al. 1997 ; McDaniel et al. 2015). Néanmoins, R'Mili et al. (R'Mili et al. 1997) ont assuré que dans la littérature, en aucun cas, la section vraie n'était connue. La correction de la section considérée entraîne une augmentation de la résistance maximale de 750 MPa à 2400 MPa en moyenne, comme cela peut être observé en comparant les **Figure 2-26c** et **Figure 2-27**, par exemple.

### Détermination de la longueur appropriée

L'influence de la longueur utile ( $l_0$ ) a également été étudiée. Comme expliqué en détail en amont, le choix de la longueur utile a un impact important sur le comportement obtenu. En effet, pour les filaments Dyneema<sup>®</sup> (Kromm et al. 2003), plus la longueur utile est longue, plus les forces de frottement sont élevées et donc plus la sélection des filaments est réussie, au sens où les filaments qui possèdent les meilleures propriétés ont alors été choisis. Les tests menés sur de très grandes ou alors, sur de très petites longueurs utiles ne sont pas représentatifs du comportement de la fibre ou du fil. En effet, dans le premier cas, les fibres sélectionnées risquent de ne pas être caractéristiques du toron alors que dans le second cas, le volume choisi ne peut permettre de symboliser la fluctuation du diamètre des fibres. Toutefois, la fréquence et le type de défauts dépendent du grade de la fibre étudiée et par conséquent, du procédé utilisé. Les différents types de fibres examinées par Wilding et Ward (Wilding et al. 1978), Rigidex 50<sup>®</sup>, ne présentaient plus de variations de propriétés au-delà de 6 cm de longueur alors que pour des fibres UHSPE (Ultra-High Strength PolyEthylene) considérées par Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) testées à des longueurs entre 10 et 200 mm, aucune influence de la longueur utile n'a été observée. Les fibres longues étaient aussi résistantes que les fibres courtes. La répartition des défauts critiques pouvait être inférieure à 10 mm ou alors, un seul type de défaut apparaissait à haute fréquence.



**Figure 2-29 :** Courbes contrainte nominale/déformation nominale obtenues pour des essais de traction monotone : (a) pour plusieurs longueurs utiles - (b) sur des fils relaxés ou extraits immédiatement de la bobine

Trois longueurs utiles ( $l_0$ ) ont alors été testées : 12, 15 et 20 mm à 0,9 mm/min. 3 essais ont été effectués pour chacune des longueurs et ils sont reproductibles. La **Figure 2-29a** montre une seule courbe pour chaque longueur. L'influence de la longueur utile est visible. Comme défini précédemment, la longueur optimale est celle qui est suffisamment grande pour être représentative de la bobine tout en étant inférieure à la fréquence des défauts. Les propriétés mécaniques sont très réduites pour une longueur égale à 20 mm. La fréquence des défauts dans les fibres est donc inférieure

à 20 mm. Les modules et les résistances maximales sont proches pour des échantillons de 12 et 15 mm. Ainsi, 15 mm semble être la longueur optimale puisqu'elle est inférieure à la fréquence des défauts tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et est davantage représentative qu'une longueur plus courte de 12 mm. Pour cette raison, la longueur utile considérée pour le reste des essais effectués correspond à cette valeur intermédiaire de 15 mm.

### *Influence de la relaxation des fils*

L'influence de la relaxation du fil sur les propriétés mécaniques a aussi été évaluée. Des essais de traction ont été effectués sur des fils directement extraits de la bobine et sur des fils qui ont été extraits 48 heures avant l'essai. Les fils ont été testés à une vitesse de 0,9 mm/min, en traction monotone. Trois essais ont été effectués pour les deux cas et sont représentés à la **Figure 2-29b**. Les fils relaxés, en traits pointillés, en nuances de bleu et avec des marqueurs, ont en moyenne une déformation à rupture et un module équivalent à ceux des fils directement extraits, présentés en nuances d'orange et en trait plein. La résistance maximale est en moyenne légèrement inférieure pour les fils extraits 48 heures auparavant. Cependant, étant donné la complexité et la sensibilité des essais sur les fils, on ne peut conclure à une influence de la relaxation des fils sur les caractéristiques mécaniques.

### *Synthèse des conditions d'essais adoptées*

Ces premières analyses ont permis d'établir un protocole d'essai pour les tests à conduire. Ainsi, des limitations apparaissent dans la norme C1557-03 (« Standard C1557-03 » 2004) pour réaliser les tests et elle doit être reconsidérée. En effet, les choix faits qui se distinguent de la norme C1557-03 par rapport à la mise en place des fils sont justifiés par la plus grande reproductibilité des tests, la charge uniforme de toutes les fibres ainsi que la reprise quasi-immédiate de la sollicitation par les fibres. Par ailleurs, le choix de réduire la vitesse de l'essai à 0,9 mm/min permet de localiser le point de rupture pour s'assurer que les mors n'endommagent pas les fils. La déformation est déduite de la position des mors au cours de l'essai.

Par la suite, les fils seront donc testés selon la configuration MEO3, à une vitesse de 0,9 mm/min de traverse qui est localement équivalente à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et une longueur utile de 15 mm. La section considérée est calculée à partir du nombre de fibres, 406 en moyenne dans un fil, multiplié par la section moyenne, supposée circulaire de la fibre. Cela permet de s'affranchir de l'effet de compactage identifié.

#### *2.5.2. Comportement en traction monotone des fils UHMWPE*

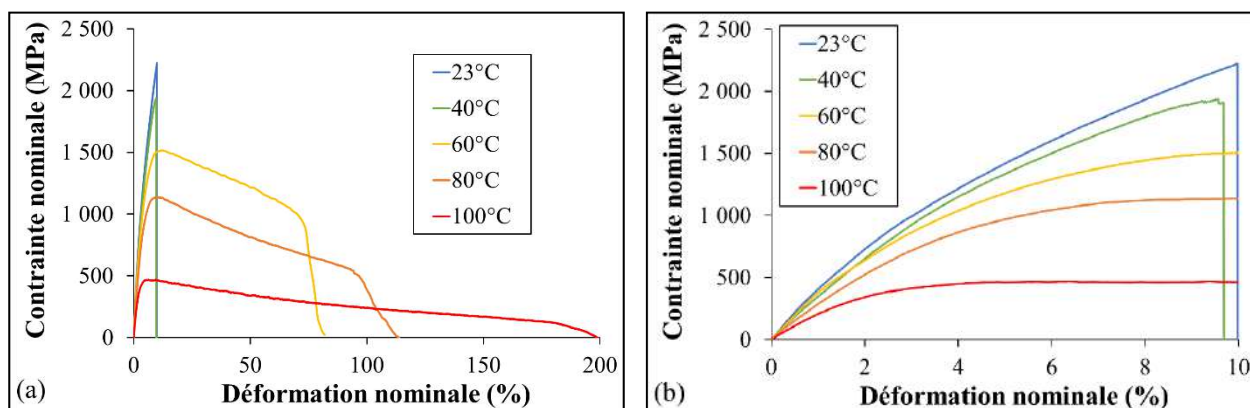
Du fait de la nature du PE, connaître l'impact de la température et de la vitesse de déformation sur le comportement des renforts sélectionnés apparaît important et constitue ainsi l'objet de cette partie.



L'effet de la température est en premier lieu examiné puis celui de la vitesse de déformation est analysé.

### Influence de la température

L'influence de la température a été évaluée au travers d'essais de traction monotone à 0,9 mm/min, à cinq températures : à température ambiante, autour de 23°C, à 40, 60, 80 et 100°C. Pour une température donnée, au moins trois échantillons ont été testés afin de vérifier la reproductibilité des essais. Comme les courbes sont reproductibles, une seule est tracée pour chaque température d'essai à la **Figure 2-30a**. Un zoom sur la plage des dix premiers pourcents de déformation de ces courbes est proposé à la **Figure 2-30b**. Une influence significative de la température est perceptible sur la déformation à la rupture, la résistance maximale atteinte, le module ainsi que le mode de rupture. En effet, la rigidité et la résistance maximale diminuent avec la température alors que la déformation à la rupture augmente à des températures plus élevées. Ainsi, à 23 et 40°C, le comportement est très similaire et semble être fragile avec une faible déformation à rupture alors qu'à des températures plus élevées, le comportement est plus ductile avec des déformations à rupture plus importantes. Une transition fragile/ductile semble se produire entre 40 et 60°C. À des températures plus élevées, la forme de la réponse est assez semblable à celle d'un polymère semi-cristallin non étiré.



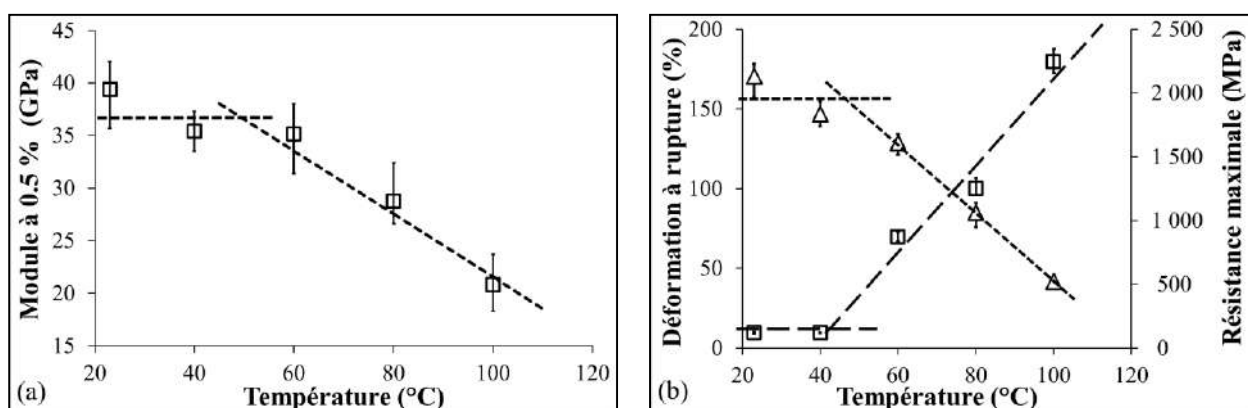
**Figure 2-30 :** (a) Courbes contrainte nominale/déformation nominale pour des essais de traction menés sur des fils commerciaux UHMWPE à plusieurs températures - (b) Zoom de courbes contrainte nominale/déformation nominale d'essais de traction conduits à plusieurs températures

L'accent est mis sur la variation des différents paramètres tels que le module, la résistance maximale et la déformation à la rupture, avec la température. Les **Figure 2-31a** et **b** présentent respectivement la moyenne de l'évolution de ces paramètres, moyenne calculée sur au moins trois essais. Les barres d'erreur indiquent les valeurs extrêmes obtenues expérimentalement. Les mêmes tendances sont visibles pour chacun des paramètres. En effet, à 23 et 40°C, les valeurs des paramètres sont assez stables et pour 60, 80 et 100°C, une baisse significative du module à 0,5 % apparaît, visible à la **Figure 2-31a**, tout comme une diminution de la résistance maximale à la **Figure 2-31b**. Sur cette



plage de température, l'influence de la température semble linéaire et plus marquée. Le changement de pente se produit entre 40 et 60°C, conformément à la transition fragile/ductile remarquée précédemment.

La valeur de la transition, compte tenu des trois paramètres étudiés, se situe dans la plage de température de [43 ; 50]°C, et en moyenne, autour de 47°C. Sur les fibres Dyneema<sup>®</sup>, Dessain et al. (Dessain et al. 1992) mettent en évidence une modification de la pente de la résistance d'une fibre à 5°C et Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989) à 20°C, pour des fibres non commerciales. Ces ruptures de pente sont liées à une modification de la morphologie, comme développé dans la partie traitant de l'état de l'art (2.2.4). Cette température de transition entre le comportement fragile et ductile dépend du type de fibres, car elle est fortement influencée par les conditions du procédé d'étirage.



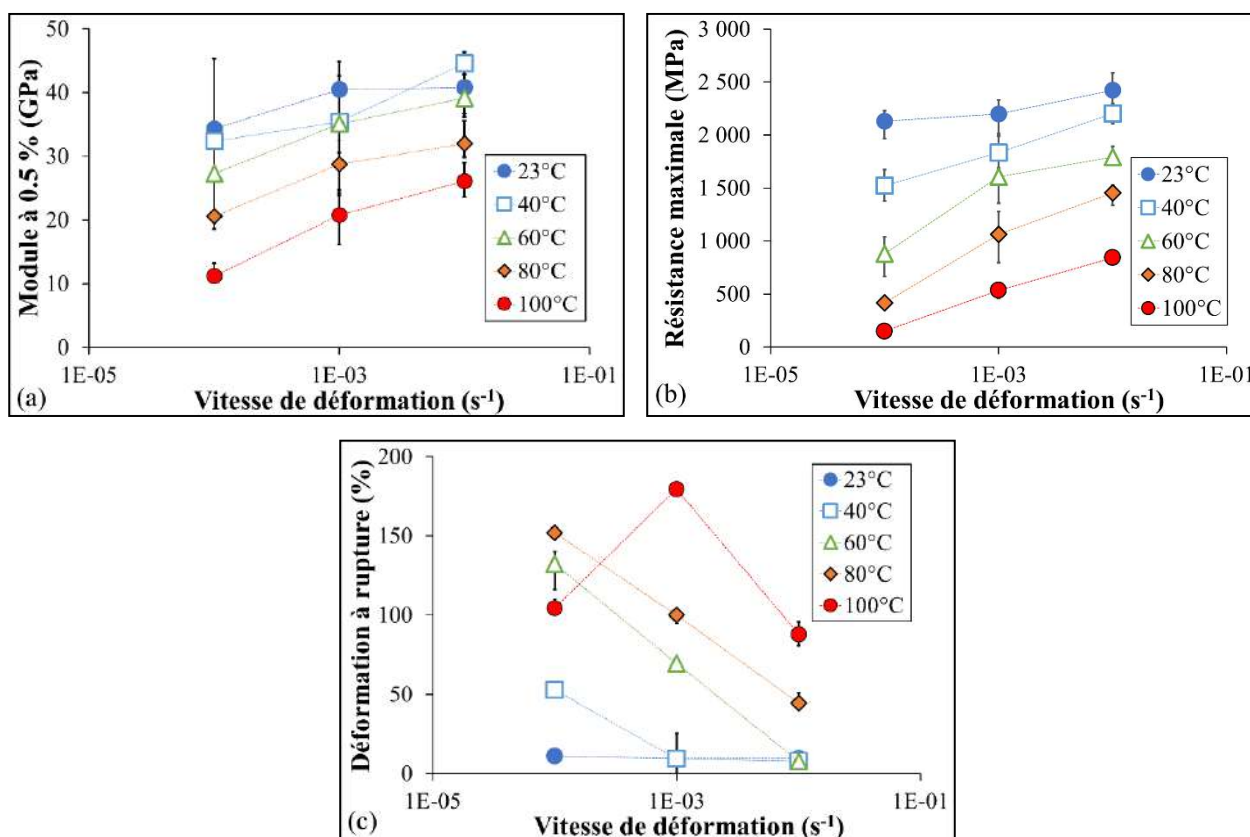
**Figure 2-31** : Effet de la température sur : (a) le module à 0,5 % - (b) la résistance maximale et la déformation à rupture

### Effet de la vitesse de déformation

En plus d'être testés à une vitesse de déplacement de traverse de 0,9 mm/min, vitesse choisie dans le protocole, des essais de traction sur des fils ont également été effectués à 0,09 mm/min et 9 mm/min, aux mêmes températures, pour évaluer l'influence de la vitesse de déformation sur leur comportement. Cela correspond localement à des vitesses de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Pour une combinaison de température et de vitesse de déformation donnée, au moins trois échantillons ont été testés afin de contrôler la reproductibilité des essais. Le module à 0,5 %, la résistance maximale atteinte et la déformation à rupture sont estimés et représentés en moyenne en fonction de la vitesse de déformation locale, représentée sur une échelle logarithmique aux **Figures 2-32**. Les barres d'erreur indiquent les valeurs extrêmes obtenues expérimentalement.

Pour chaque température, la résistance maximale et le module à 0,5 % des fils, augmentent avec la vitesse de déformation, tandis que la déformation à rupture diminue pour des vitesses de déformation locales plus élevées. Les modules à une vitesse de déformation donnée augmentent avec la température, sauf à une vitesse de déformation de  $10^{-2}$  s<sup>-1</sup> à 23 et 40°C. Cela peut s'expliquer d'une

part, par la variabilité des fils et par la sensibilité des tests expérimentaux, d'autre part. En effet, les barres d'erreur se chevauchent partiellement à 23°C et 40°C à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  s<sup>-1</sup>. Des influences similaires du temps et de la température sont bien établies et conformes à ce qui a été rapporté dans la littérature pour d'autres types de fils UHMWPE (2.2.4) (Peijs et al. 1994 ; Govaert et al. 1995 ; Van Der Werff et al. 1991). L'écart entre les valeurs de ces paramètres à plusieurs températures diminue avec la vitesse de déformation.



**Figure 2-32 :** Variation (a) du module à 0,5 %, (b) de la résistance maximale et (c) de la déformation à rupture des fils commerciaux étudiés, en fonction de la vitesse de déformation locale, représentée sur une échelle logarithmique

Néanmoins, un point s'écarte de ces tendances. Il s'agit de la déformation à rupture obtenue lors d'essais réalisés à 100°C et  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. En effet, la déformation à rupture est très légèrement supérieure à 100 %, alors qu'elle est bien supérieure à 180 % pour une vitesse de déformation de  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup>. Cela peut être lié à une morphologie différente à une telle température et, par conséquent, à des conformations de chaînes qui ne permettent pas de déformations plus importantes pour cette vitesse de déformation. Cette différence observée, d'après l'étude bibliographique menée dans ce travail, n'est pas mentionnée dans la littérature pour d'autres types de renforts UHMWPE.

### Superposition temps-température

Le principe de superposition temps-température TTSP (Time-Temperature Superposition Principle) (Ward 1983 ; Williams et al. 1955) peut être appliqué à un matériau polymère du fait d'un comportement similaire du polymère lorsqu'il est sollicité en température et à différentes vitesses. Pour les non-initiés, des explications complémentaires sont fournies en fin de page<sup>1</sup>. Dans cette partie, l'équivalence temps-température est évaluée sur les fils UHMWPE. La température de référence choisie est la température ambiante, autour de 23°C.

Les différents paramètres étudiés (module à 0,5 %, résistance maximale, et déformation à rupture), et donc les courbes de contrainte nominale/déformation nominale associées, sont translatées horizontalement pour construire une courbe maîtresse. Par exemple, une résistance maximale  $\sigma_{max}$  pour un essai effectué à une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$ , et une température  $T_1$ , est équivalente à la résistance maximale  $\sigma_{max}$  d'un échantillon testé à une température  $T_2$  en multipliant la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  par un facteur de décalage  $a_T$ , comme suit :

$$\sigma_{max}(\dot{\epsilon}, T_1) = \sigma_{max}(a_T * \dot{\epsilon}, T_2) \quad (2-4)$$

Pour décrire l'évolution des facteurs de décalage, plusieurs lois sont proposées dans la littérature. L'équation WLF est généralement utilisée pour définir le facteur de décalage des polymères amorphes au-dessus de la transition vitreuse ( $T_g$ ), entre  $[T_g; T_g + 100^\circ C]$ . Dans certains cas, l'équation WLF n'est pas valable pour les polymères semi-cristallins à des températures inférieures à leur point de fusion. Seitz et al. (Seitz et al. 1968) ont suggéré que dans ce cas, la variation du facteur de décalage pouvait suivre une équation d'Arrhenius. Ainsi, dans cette étude, deux lois différentes sont utilisées pour suivre l'évolution du facteur de décalage  $a_T$ , qui est donc identique pour chaque paramètre comme la résistance maximale atteinte, le module de 0,5 % et la déformation rupture. Une loi WLF (2-5) ou une loi d'Arrhenius modifiée (2-6) (Seitz et al. 1968) pourraient ainsi être appliquées :

$$\log(a_T) = \frac{-C1*(T-T_0)}{C2+T-T_0}, \quad (2-5)$$

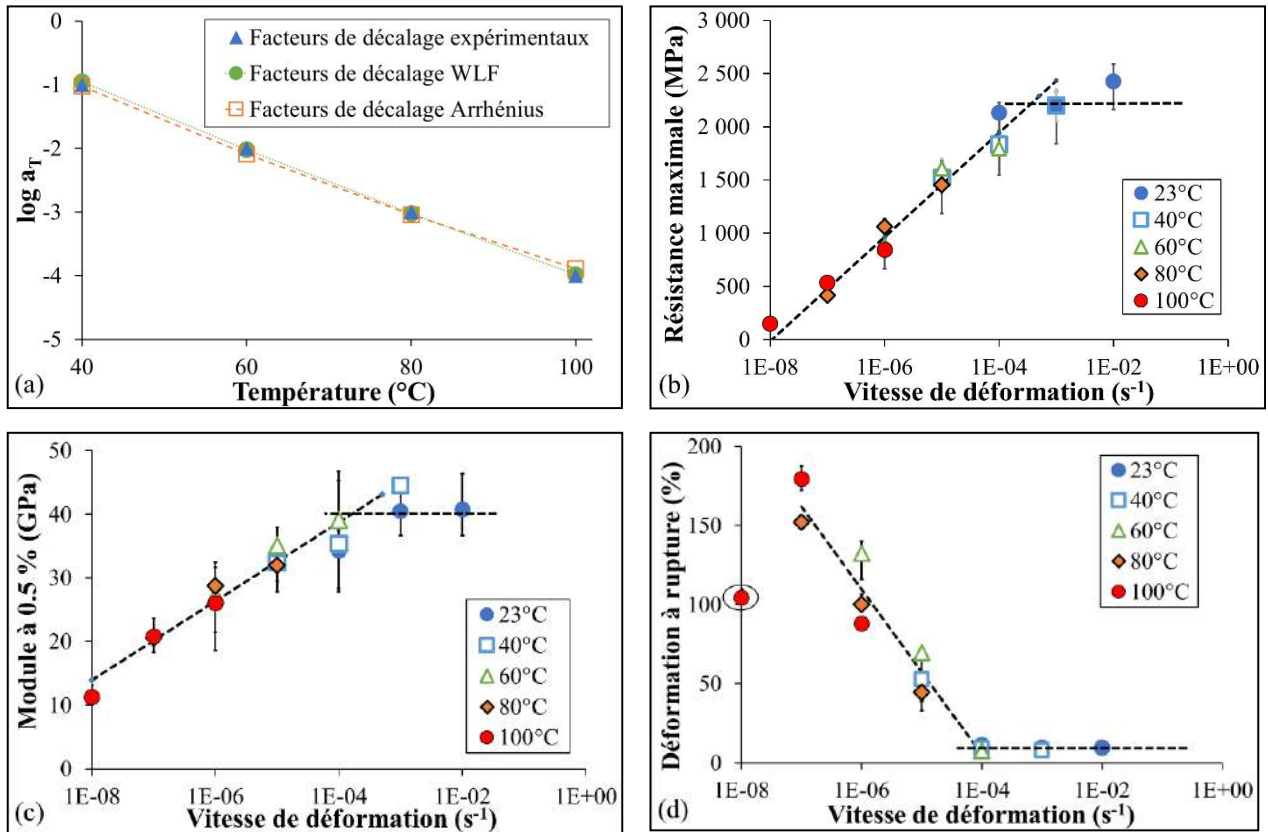
$$\log(a_T) = \frac{\Delta H}{2.303*R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (2-6)$$

avec  $C1$  et  $C2$ , deux variables dépendantes du matériau et de la température de référence,  $T$  la température et  $T_0$ , la température de référence, dans ce cas 23°C,  $\Delta H$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante universelle des gaz. Les deux paramètres appropriés  $C1$  et  $C2$  de cette loi sont respectivement de 41 et 712 K (**Figure 2-33a**). Pour la plupart des polymères communs, leurs valeurs

---

<sup>1</sup> En effet, un polymère testé à basse température se comporte de la même manière qu'un polymère sollicité à grande vitesse car la mobilité des chaînes est limitée. Alors qu'à haute température ou à faible vitesse de déformation, les chaînes ont une mobilité accrue.

caractéristiques sont de 15 et 50 K. La différence dans le cas de l'étude peut s'expliquer par le procédé d'étirage qui modifie le PE utilisé à l'origine.



**Figure 2-33 :** (a) Comparaison des facteurs qui ont permis le décalage horizontal des paramètres examinés - Superposition temps-température, à une température de référence de 23°C (b) de la résistance maximale, (c) du module à 0,5 % et, (d) de la déformation à rupture, obtenus à partir d'essais effectués à plusieurs températures et à plusieurs vitesses de déformation sur un fil commercial

Concernant la loi d'Arrhenius proposée, une énergie d'activation de 107 kJ/mol est obtenue pour pouvoir représenter les facteurs de déplacement. Pour la superposition du module de fils UHMWPE Dyneema<sup>®</sup> SK60, une énergie d'activation de 115 kJ/mol pour le module est déterminée dans la littérature (Peijs et al. 1994 ; Govaert et al. 1995). Le résultat obtenu dans cette étude est donc assez cohérent avec la littérature, compte tenu des différences liées au procédé et à la structure initiale du matériau UHMWPE testé. La **Figure 2-33a** montre que les facteurs de décalage obtenus à partir de WLF semblent légèrement plus satisfaisants, même si la gamme de température de validité de cette loi est dépassée.

Govaert et son équipe (Govaert et al. 1995 ; Peijs et al. 1994) ont reconstitué de manière indépendante l'évolution du module et de la résistance des fibres UHMWPE Dyneema<sup>®</sup> SK60. L'énergie d'activation trouvée est de 85 kJ/mol pour la résistance. Pour la présente étude, l'option de choisir une unique loi a été faite pour reconstituer sur une plus large gamme de vitesse de déformation

la variation de différents paramètres, tels que la résistance maximale, le module et la déformation à la rupture.

Le principe de superposition temps-température appliqué à la résistance maximale et au module à 0,5 % conduit à une augmentation linéaire de ces paramètres en fonction de la vitesse de déformation locale, en échelle logarithmique, puis à une stabilisation de ces paramètres, respectivement aux **Figure 2-33b** et **c**. En ce qui concerne la déformation à la rupture, à la **Figure 2-33d**, elle diminue linéairement avec la vitesse de déformation jusqu'à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et devient ensuite indépendante de la vitesse au-delà. Ce seuil, à partir duquel le comportement devient indépendant de la vitesse de déformation, se situe autour de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  mais il est légèrement décalé pour la résistance maximale.

À la suite d'essais de traction sur une très large gamme de vitesse de déformation sur des fils Dyneema<sup>®</sup> SK76, Russell et al. (Russell et al. 2013) ont montré ce phénomène de transition pour tous les paramètres à une vitesse de déformation identique, de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Schwartz et al. (Schwartz et al. 1986) ont observé une transition entre le comportement viscoélastique et élastique à une vitesse de déformation d'environ  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  sur des fibres Spectra<sup>®</sup> 900. De surcroît, pour un type de fibres Hifax<sup>®</sup> 1900, une augmentation de la résistance de la fibre avec la vitesse de déplacement de la traverse puis une stabilisation ont été mises en évidence par Van Der Weff et al. (Van Der Werff et al. 1991), avec une transition identifiée pour une vitesse de déplacement de traverse autour de 32 mm/min. En résumé, une telle transition semble être générique à cette famille de renforts.

En outre, comme décrit ci-dessus, un point ne suit pas la tendance, celui à  $100^\circ\text{C}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Une autre transition semble se produire à des vitesses de déformation très faibles pour les fibres Doyentrontex<sup>®</sup>. La transition principale est fortement liée à l'objet de l'étude (fibre ou fil), à la morphologie, et donc aux conditions du procédé d'étirage, et par conséquent aux types de fibres.

### *Impact d'un recuit sous tension*

L'effet de la température est notable sur le comportement des fils UHMWPE commerciaux sélectionnés pour cette étude. Même en dessous des températures de fusion des différentes phases cristallines présentes dans la structure des fils, les propriétés peuvent être dégradées par la relaxation moléculaire, par exemple. Ces fils seront intégrés par la suite comme renfort au sein d'un composite auto-renforcé et mis en œuvre par un procédé impliquant des variations thermiques. Ces dernières peuvent affecter les propriétés des fils et donc celles des composites. Aussi, l'influence du traitement thermique sur les propriétés des renforts est analysée dans la suite.

Pour ce faire, des essais de traction monotone ont été réalisés sur des fils qui ont été recuits sous tension, pendant une durée équivalente à celle de la fabrication d'un composite de cette étude. La conception des composites sera détaillée plus amplement dans la troisième partie de ce manuscrit

(3.3.2). Trois intervalles de températures de recuit sont appliqués : entre 131-132°C, 137-138°C et 141-142°C. Avant de les tester, un refroidissement de 20 mn est imposé. Pour chaque condition de recuit, quatre tensions initiales sont appliquées au fil et ainsi, quatre situations de contraintes sont analysées : 0,6 N ( $\approx 9,3$  MPa), 1,5 N ( $\approx 24$  MPa), 2,9 N ( $\approx 46,3$  MPa) et 4,9 N ( $\approx 78,1$  MPa).

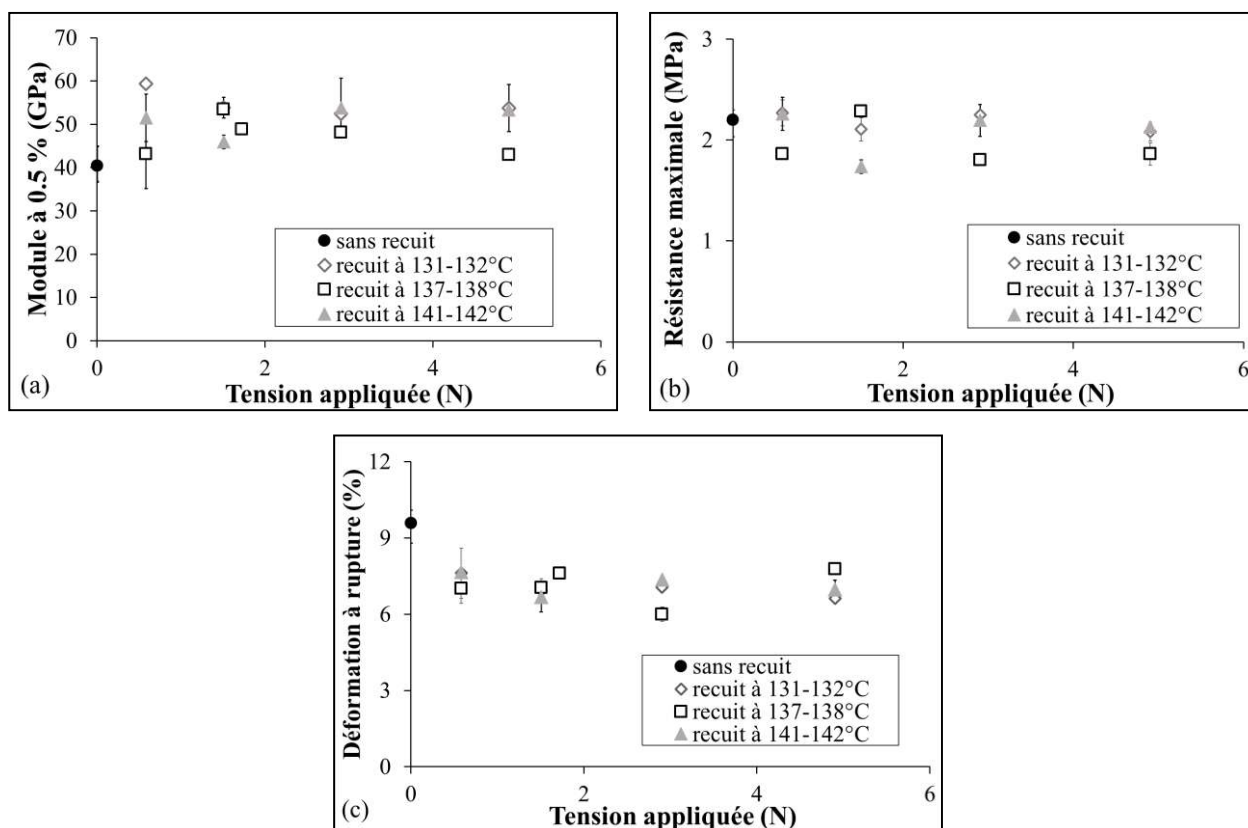
Dans les gammes de températures de recuit étudiées, l'influence de la valeur de la température de recuit n'est pas primordiale. Le recuit sous tension entraîne une augmentation du module à 0,5 %, un maintien de la résistance maximale et une diminution de la déformation à la rupture, comme le montrent respectivement les **Figure 2-34a, b** et **c**. Les barres d'erreur indiquent la variabilité des résultats obtenus. Lorsqu'elles ne sont pas visibles sur les figures, leur taille est égale à celle des marqueurs.

Plus la tension est élevée, à une température donnée, plus le module semble augmenter et la déformation à la rupture diminuer, mais ces tendances sont faibles. Des tendances claires sont davantage notables pour un recuit autour de 141-142°C. La valeur de la tension, dans la gamme étudiée, n'a pas beaucoup d'impact, mais le fait que le recuit soit sous tension est important.

Arridge et al. (Arridge et al. 1977) ont observé un phénomène remarquable après recuit qu'ils appellent auto-durcissement pour les polyéthylènes hautement orientés. Il s'agit d'une récupération progressive du module d'Young après recuit des fibres de PE lorsque les extrémités ont été fixées. Cet effet d'auto-durcissement dépend du module initial avant recuit et de la température de recuit. Ils remarquent que le rapport entre le module mesuré après recuit et le module initial augmente avec la température de recuit. Comme abordé précédemment (2.2.4), un modèle morphologique proposé par Peterlin (Peterlin 1977) permet d'expliquer cet effet en termes de considérations physiques. Le recuit impacte la longueur du contour des molécules de liaison étirées et sa croissance forme des cristaux constitués de chaînes pliées. La cristallisation à température ambiante des molécules de liaison relâchées lors du recuit permettrait alors d'expliquer l'augmentation du module et la baisse de la déformation à la rupture par l'effet d'une tension ajoutée au recuit. Les performances sont apparues meilleures quelques temps après le recuit qu'immédiatement après (Decandia et al. 1985). La formation de ponts cristallins par cristallisation de certaines des molécules de liaison tendues recuites sous tension a été proposée comme explication.

Les tendances soulignées dans cette étude sont d'autant plus visibles que la tension initialement appliquée est élevée, les blocs cristallins étant alors plus éloignés les uns des autres en raison d'une tension appliquée plus importante lors du recuit. Ou alors, elles peuvent être aussi plus perceptibles dans le cas où le temps laissé pour la cristallisation est plus important, les fils ayant été testés à chaque fois dans l'ordre croissant de la tension appliquée.





**Figure 2-34 :** (a) Module à 0,5 %, (b) résistance maximale et (c) déformation à rupture d'un fil UHMWPE testé après recuit à plusieurs températures et sans recuit

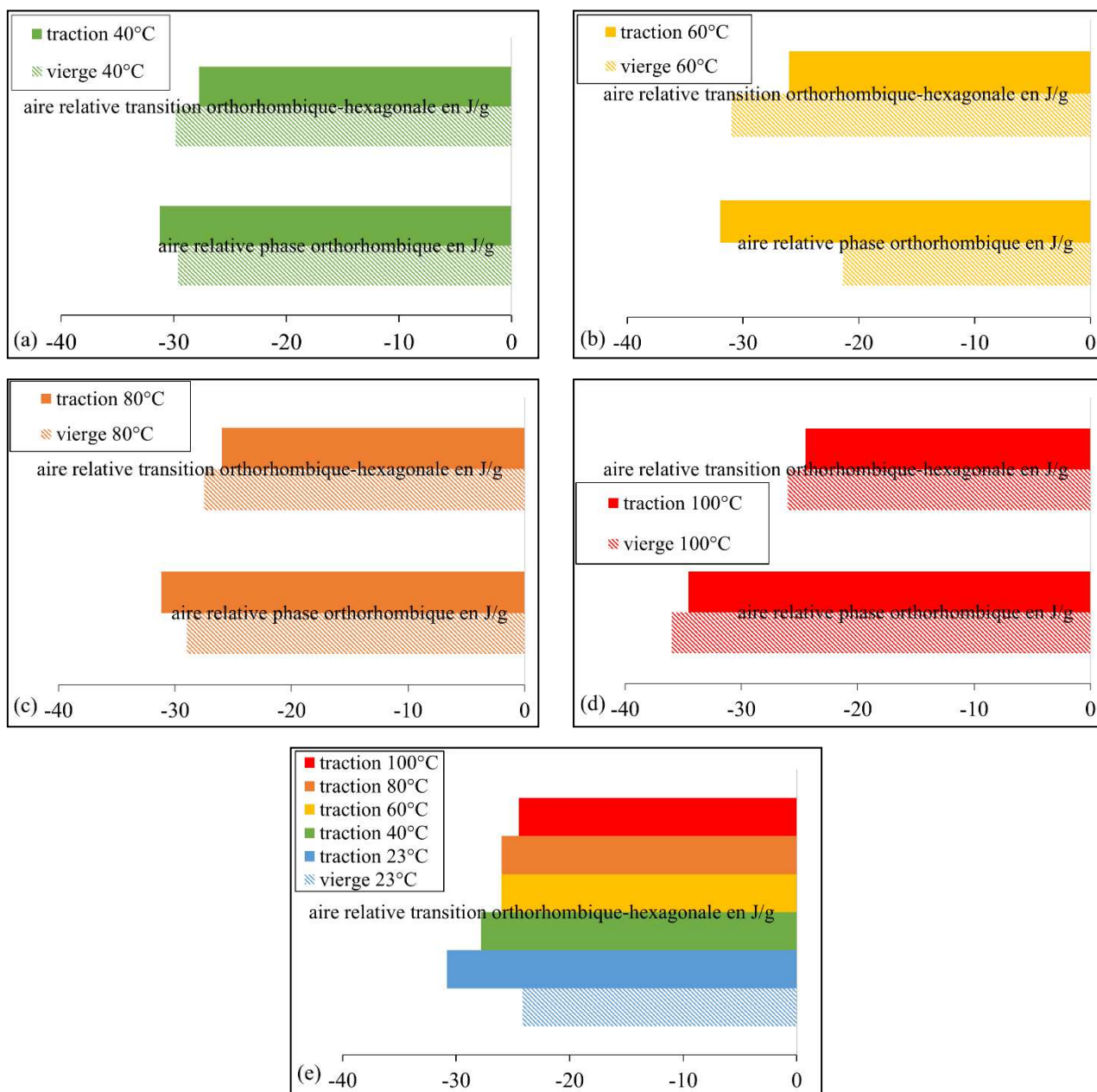
### Relation propriétés-structure

Des essais de DSC sont menés afin de comprendre et de mettre en évidence la relation propriétés-structure. Avant chaque essai mené à une température supérieure à la température ambiante, l'échantillon est conditionné en température entre quarante-cinq minutes et une heure, jusqu'à stabilisation de la position de la traverse alors laissée libre. Aussi, afin de quantifier l'impact de l'application d'une contrainte sur la structure des fils lors d'un essai de traction conduit à une température donnée, des échantillons vierges ont été maintenus pendant 50 minutes à une température donnée avant de réaliser les différents cycles thermiques de DSC spécifiés précédemment (2.4.2). Les endothermes ainsi obtenus sont comparés à ceux déterminés à partir d'essais de DSC réalisés post-essais de traction de fils aux mêmes températures.

Deux pics apparaissent pour chaque situation dans le cas du premier chauffage, le premier entre 145,5°C et 147°C et le second entre 153,5°C et 155°C. Conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature (2.1.4), le premier peut être associé à la fusion de la phase orthorhombique et le second, à la transition entre la phase orthorhombique et la phase hexagonale. Les pics sont ensuite déconvolués et l'aire de chacun des pics, soit l'enthalpie, est mesurée et présentée aux **Figure 2-35a, b, c et d**. Pour chacune des températures de tests, une diminution de l'aire associée à la transition



caractéristique est soulignée lors d'une sollicitation. L'application d'une contrainte est connue pour encourager l'apparition de la phase hexagonale qui est une phase hors-équilibre mais les recuits entravent la transition de phase.



**Figure 2-35 :** Influence d'une contrainte appliquée sur l'aire des endothermes associés à la phase orthorhombique et à la transition entre cette phase et la phase hexagonale à (a) 40°C, (b) 60°C, (c) 80°C et (d) 100°C – (e) Comparaison de l'influence de l'exercice d'une contrainte à différentes températures, sur l'aire relative du pic de la transition caractéristique

À 40, 60 et 80°C, une augmentation de l'aire de la phase orthorhombique est mise en avant, en conséquence de l'application d'une contrainte. À 100°C, en revanche, la tendance est inverse, une contrainte semble plutôt conduire à une diminution de la phase orthorhombique. À cette température,

l'organisation des chaînes en une phase ordonnée parait plus difficile sous contrainte mais cela est à modérer, compte tenu de la sensibilité de la technique de déconvolution.

À charge différente mais entraînant la rupture dans chaque situation, l'aire relative de la transition de phase est maximale à 23°C et diminue avec la température d'essai et donc avec la température de recuit (**Figure 2-35e**). Une contrainte à température ambiante encourage la transition tandis que plus la température de recuit est importante, plus la transition est entravée.

L'influence de l'application d'une contrainte aux températures distinctes sur la position des pics des endothermes est moins marquée. En effet, quelle que soit la température à laquelle la sollicitation se fait, les pics associés à la phase formée ne sont que légèrement décalés vers de plus hautes températures, par rapport à des pics mesurés lors de chauffes seules, ou pour un fil vierge à 23°C. En ce qui concerne le pic lié à la phase orthorhombique, il se déplace vers de plus faibles températures avec la sollicitation et la température sauf à 100°C, où un changement semble s'opérer.

### *Synthèse*

Le comportement des fils commerciaux Doyentrontex<sup>®</sup> étudiés est fortement impacté par la température et la vitesse de déformation. Une transition de comportement a été mise en évidence pour une température en moyenne autour de 47°C. Comme des similarités de comportement ont été observées en température et vitesse de déformation, une superposition temps-température a été proposée. Cette dernière a permis de faire ressortir une transition pour une vitesse de déformation locale autour de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les facteurs de décalage suivent une loi d'Arrhenius modifiée pour les semi-cristallins. Les transitions remarquées en température ou en temps ont aussi été relevées pour d'autres types de fibres dans la littérature, mais à des valeurs différentes, puisque la morphologie est grandement influencée par le procédé d'étirage.

La caractérisation de ces fils a été faite en vue de les intégrer en tant que renforts dans un SRPE, mis en œuvre avec un cycle thermique donné. L'influence d'un recuit sous tension sur le comportement des fils a donc été analysée. Un recuit sous tension, dans l'intervalle de températures et de tensions appliquées, tend à augmenter le module et réduire la déformation à rupture. La contrainte à rupture n'évolue en revanche pas. Les renforts semblent subir un phénomène d'auto-durcissement. En outre, l'effet de l'application d'une contrainte a été souligné sur la proportion de phase orthorhombique et sur la transition de phase caractéristique. Cette dernière est encouragée par l'application d'une contrainte, mais semble entravée dès lors qu'un recuit est réalisé.

### 2.5.3. Comportement en charge-décharge des fils UHMWPE

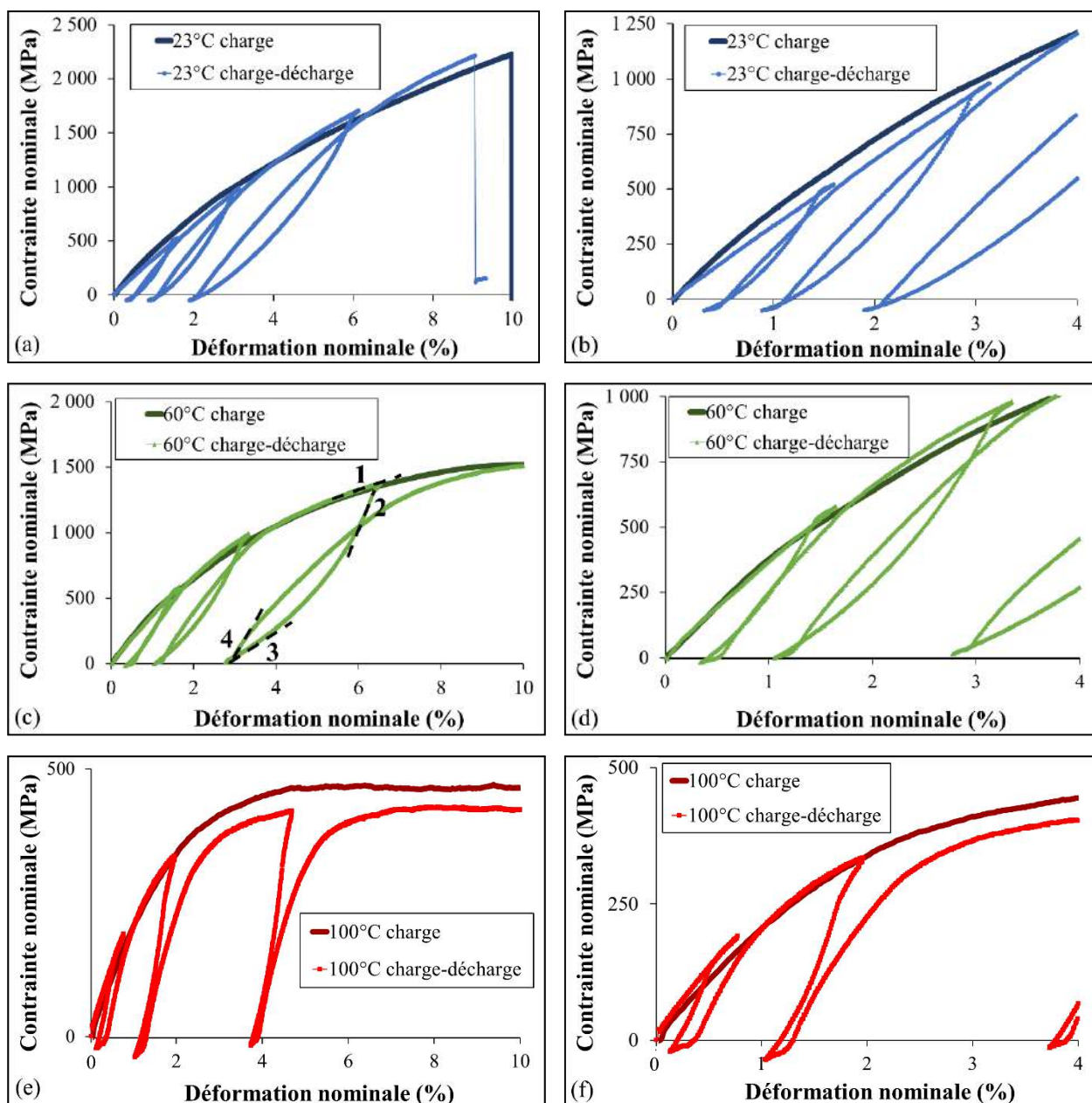
#### *Allure des boucles d'hystérésis en fonction de la température d'essai*

Afin d'identifier le comportement mécanique des fils commerciaux sélectionnés, des essais de charge-décharge croissante ont été effectués. Au regard des applications envisagées pour les SRPE dans le domaine de l'automobile, le comportement doit être étudié à plusieurs températures. Aussi, des essais de charge-décharge non recouvrable ont été réalisés à 23, 60 et 100°C et à une vitesse de déformation locale équivalente à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes obtenues ainsi que des zooms sont présentés aux **Figures 2-36**. Pour chaque température, deux essais ont été effectués, et ils sont apparus reproductibles. Par conséquent, une seule courbe est présentée à chaque fois ainsi qu'une courbe d'un essai de traction monotone conduit à la même température.

Aux deux températures les plus basses, les cycles ont été effectués autour de 1,6 %, 3,2 % et 6,3 % de déformation nominale. À 100°C, les cycles correspondent à 0,8 %, 2 % et 4,4 % de déformation nominale, car à cette température, 6 % de déformation nominale coïncide avec une contrainte supérieure à la limite d'élasticité.

L'hystérésis est l'expression d'une irréversibilité, qui est souvent de la viscosité. À 23 et 60°C, la première boucle est quasiment fermée, preuve qu'il s'agit encore de la zone élastique. Aucune énergie n'est alors associée aux phénomènes irréversibles. À 23°C, une contre-courbure est visible au début de la décharge. À 60°C, les contre-courbures sont davantage observables au début de la décharge et de la recharge. Ces contre-courbures suggèrent un comportement de type "hyperélastique" à ces températures. Ce type de comportement est comparable à l'effet Mullins qui apparaît pour les élastomères. À 100°C, les contre-courbures sont un peu moins observables au début de la décharge et de la recharge et les chemins suivis lors du déchargement et du rechargement ne se croisent plus du tout, confirmant un écoulement visqueux prononcé.

En ce qui concerne les contre-courbures, l'introduction d'une torsion lors de la mise en place du fil dans le protocole expérimental proposé est une hypothèse qui pourrait aussi les expliquer. Lors de la décharge, la torsion imposée pourrait retarder légèrement le retour du fil à un état moins déformé. L'extension des fibrilles pourrait être un effet de torsion. Aux **Figures 2-37**, les courbes d'essais de traction en charge-décharge réalisés à 23°C à partir de fils disposés dans les configurations MEO1 et MEO2 (**Table 2-3**) sont tracées. Pour chacune des configurations, et donc quel que soit le nombre de torsions imposées, les contre-courbures sont présentes. Cela indique qu'il s'agit de l'effet du comportement et non de la manière dont les fils sont testés.

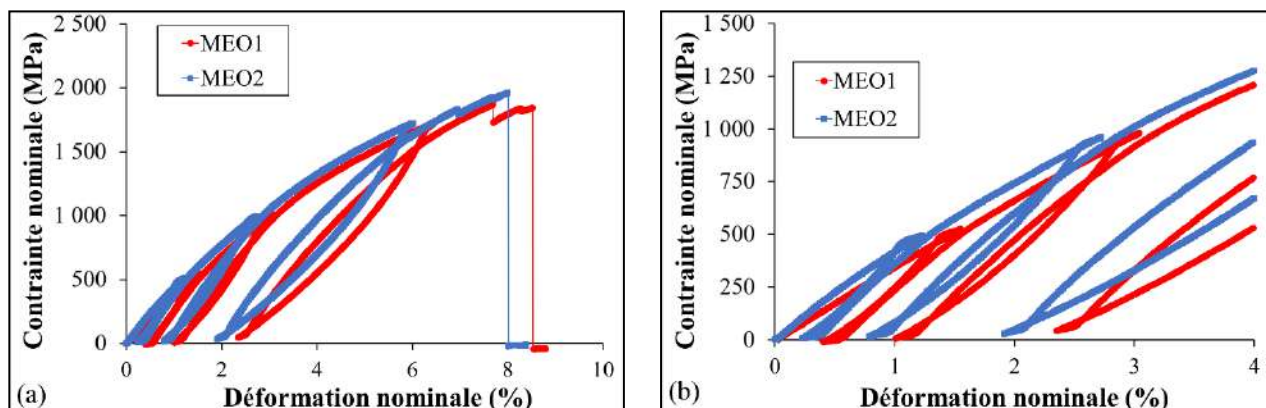


**Figure 2-36 :** Courbes contrainte nominale/déformation nominale d'essais de traction monotone et de charge-décharge conduits sur des fils commerciaux UHMWPE à (a) 23°C, (c) 60°C et (e) 100°C - Zoom de ces courbes aux différentes températures, à (b) 23°C, (d) 60°C et (f) 100°C

Comme souligné précédemment, à 100°C, l'hystérésis ne forme pas une boucle, le type de comportement est essentiellement de type élasto-viscoplastique. Le fil étudié tend vers l'écoulement. L'effet de la viscosité se retrouve encore dans le décalage de la courbe entre le début de la décharge et la recharge. Il pourrait être intéressant de relier ces résultats à l'état physique des fils.

Par ailleurs, dans les hystérésis, les fibrilles peuvent avoir rompu, du frottement entre les fibrilles peut s'exprimer et interagir avec la viscosité. Pour déterminer la présence

d'endommagements, il faudrait effectuer des trajets supplémentaires ainsi que des observations locales, afin de permettre de séparer les mécanismes irréversibles.



**Figure 2-37 :** (a) Courbes contrainte nominale/déformation nominale pour des essais de charge-décharge sur des fils à 23°C disposés selon les configurations MEO1 et MEO2 - (b) Zoom des courbes précédentes

### Influence de la température sur les modules tangents mesurés

Les boucles ont donc une forme très différente selon les températures de test appliquées. Les modules tangents  $E_T$  ont été mesurés et les valeurs ont été reportées dans la **Table 2-4** à plusieurs points clés des courbes : à chaque fin de charge et de décharge, aux points 1 et 3 indiqués à la **Figure 2-36c**, et à chaque début de décharge et de recharge, aux points 2 et 4 reportés sur la même figure, pour les trois cycles à 23, 60 et 100°C. Des traits noirs pointillés donnent une indication plus précise des pentes mesurées.

À 23 et 60°C, les modules tangents sont similaires au début de la décharge, à la position 2, ce qui n'est pas le cas à 100°C, et au début de la recharge, en position 4, quelle que soit la boucle considérée. À la température la plus élevée, les modules tangents à la fin de la décharge, en position 3, et au début de la recharge, en position 4, sont très proches, pour toutes les boucles d'intérêt. Un glissement de la base de l'hystérésis se produit et l'historique mécanique semble être effacé. Là encore, un changement de comportement radical est observé entre 100°C et les températures plus basses. Une conformation de chaînes dissemblable des fils étudiés à différentes températures semble être confirmée et des modifications de l'arrangement des phases cristallines pourraient en être la cause.



## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

**Table 2-4 : Modules tangents mesurés à différents endroits sur les boucles d'hystérésis à (a) 23°C, (b) 60°C et (c) 100°C**

(a)	Déformation nominale	Température de test	E <sub>T</sub> (GPa)			
			Position 1	Position 2	Position 3	Position 4
<b>Boucle 1</b>	1,6 %	23°C	32,3	71,8	38,2	49,7
<b>Boucle 2</b>	3,2 %	23°C	30,4	73,7	32,2	46,7
<b>Boucle 3</b>	6,3 %	23°C	21	70,3	26	46,9
(b)	Déformation nominale	Température de test	E <sub>T</sub> (GPa)			
			Position 1	Position 2	Position 3	Position 4
<b>Boucle 1</b>	1,6 %	60°C	31,7	66,4	39,7	54,7
<b>Boucle 2</b>	3,2 %	60°C	20,5	66,9	26,8	50,4
<b>Boucle 3</b>	6,3 %	60°C	12	65,3	18,7	49,5
(c)	Déformation nominale	Température de test	E <sub>T</sub> (GPa)			
			Position 1	Position 2	Position 3	Position 4
<b>Boucle 1</b>	0,8 %	100°C	21,8	51,9	35,7	39,6
<b>Boucle 2</b>	2 %	100°C	10,6	32,7	33,1	39,6
<b>Boucle 3</b>	4,4 %	100°C	2,1	42,7	34,3	38,1

### Synthèse

Des essais de traction en charge-décharge ont permis de mettre en évidence un comportement totalement différent à 100°C par rapport aux autres températures analysées de 23 et 60°C, de par la présence et la forme des boucles ainsi que les valeurs des modules tangents à des points d'intérêt, en fin de charge, en début et en fin de décharge ainsi qu'à la recharge. Entre 23 et 60°C, quelques différences apparaissent cependant, concernant la forme des boucles d'hystérésis obtenues et les trajets empruntés lors des décharges et des montées en charge.

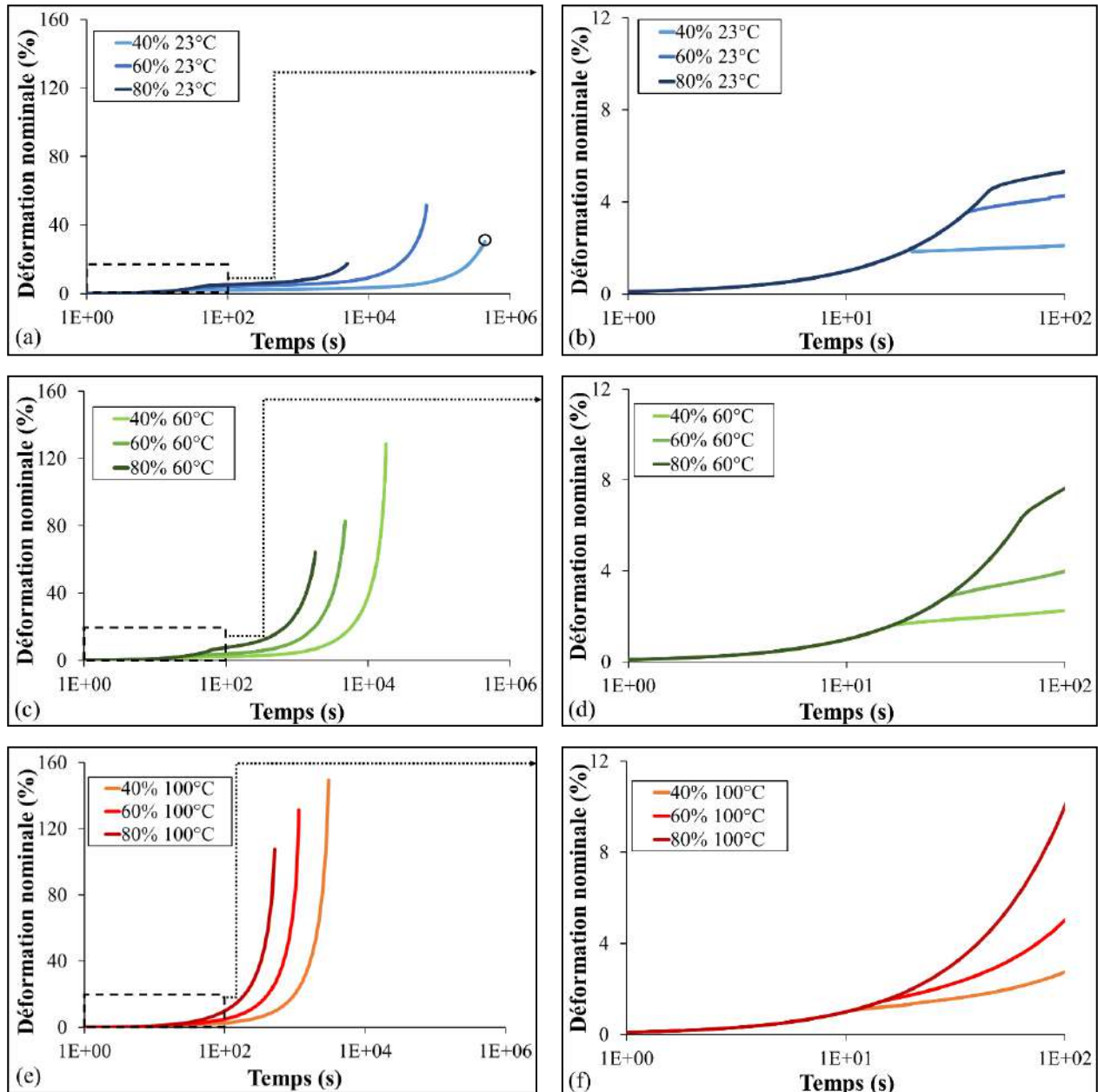
Au regard de ces constatations, le comportement varie donc selon la température d'essai. À 100°C, le comportement est de type élasto-viscoplastique alors qu'à 23 et 60°C, il est de type hyperélastique, auquel s'ajoute un résiduel plastique. Une certaine complexité du comportement des fils UHMWPE commerciaux examinés ressort.

#### 2.5.4. Comportement en fluage des fils UHMWPE

##### *Incidence de la température sur le comportement en fluage*

Comme les renforts examinés vont être un élément constitutif d'un composite SRPE et en vue d'applications qui doivent pouvoir tenir une charge sur le long terme, les fils commerciaux ont été caractérisés en fluage. Des tests de fluage en traction uniaxiale ont été réalisés à trois températures différentes, à 23, 60 et 100°C, et à plusieurs niveaux de charge, à 40, 60 et 80 % de la charge maximale qui entraîne la rupture en traction dans chacune des conditions de température. Lors de l'étape de

mise en tension des fils avant le maintien en charge, la traverse se déplace à une vitesse de 0,9 mm/min. Au moins deux essais ont été effectués pour chaque condition, excepté pour l'essai conduit à 23°C à 40 % du niveau de charge entraînant la rupture. En fluage, les essais sont moins reproductibles que les essais de traction ou de charge-décharge car, dans la troisième phase de fluage, l'influence de la variabilité des fils et de leurs défauts est prédominante (Dessain et al. 1992). Les valeurs indiquées seront des moyennes et une unique courbe représentative est présentée pour chaque situation analysée aux **Figures 2-38**.



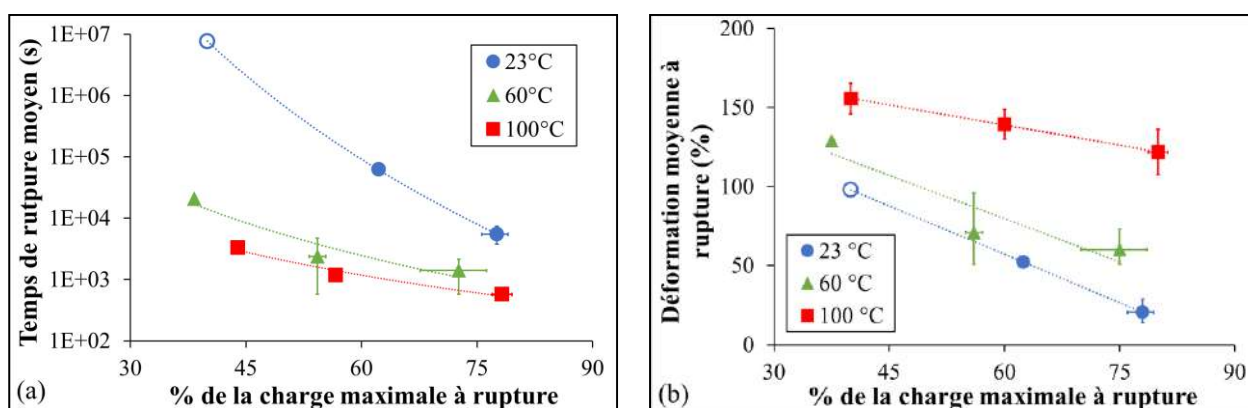
**Figure 2-38** : Courbes présentant la déformation nominale en fonction du temps pour des essais de fluage effectués à différents niveaux de charge à (a) 23°C, (c) 60°C et (e) 100°C - Zoom du mode de fluage primaire sur les courbes de déformation nominale en fonction du temps, des essais de fluage réalisés à différents niveaux de charge à (b) 23°C, (d) 60°C et (f) 100°C



Le test de fluage effectué à 23°C à 40 % de la charge maximale pendant plus de 5 jours n'a pas rompu. Cela est signalé par un symbole vide ajouté à la **Figure 2-38a**. Au regard des courbes des **Figure 2-38**, le système d'écoulement classique des polymères, caractéristique de leur écoulement visqueux est retrouvé. Les **Figure 2-38a, c, et e** montrent que la cinétique de fluage présente les trois zones classiques de fluage : primaire, secondaire et tertiaire. La plage de temps de ces zones dépend de la température. En effet, la zone secondaire, dont la pente de la déformation nominale en fonction du temps, est presque horizontale, diminue avec la température et est pratiquement absente à 100°C. À cette température plus élevée, la zone tertiaire est presque seulement observable. À cette dernière température, les phases présentes et les conformations de chaînes associées, doivent faciliter le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres. On retrouve l'écoulement visqueux sous charge-décharge en traction.

### Cinétique de fluage

La cinétique de fluage s'accélère avec la température. En effet, le temps de rupture moyen et la déformation à rupture sont tracés en fonction du niveau de charge appliqué en fluage pour chaque température d'essai aux **Figures 2-39**. Les barres d'erreur indiquent les valeurs extrêmes obtenues expérimentalement. Comme attendu, le temps moyen pour atteindre la rupture de l'échantillon diminue avec la température et le niveau de chargement. Pour des écarts de températures très proches, les différences pour le temps moyen à rupture sont bien supérieures entre les températures 23 et 60°C qu'entre 60 et 100°C. D'autant plus que l'axe des ordonnées de la **Figure 2-39a** est en échelle logarithmique. En ce qui concerne la déformation moyenne à rupture, elle varie de moins en moins avec le niveau de charge pour les températures analysées et très peu à 100°C. Les fluctuations des valeurs de déformation sont très faibles à 100°C. Aux différentes températures étudiées, le comportement du fil apparaît bien différent.



**Figure 2-39 :** Courbes montrant (a) le temps de rupture moyen et (b) la déformation moyenne à la rupture en fonction du pourcentage de la charge maximale de rupture appliqué lors d'essais de fluage

Une loi de puissance et une loi linéaire semblent permettre de prédire le temps moyen de rupture et la déformation moyenne à rupture, respectivement, à ces trois températures pour tous les niveaux de chargement. À 23°C, pour le niveau de chargement le plus bas, le test n'a pas été assez long pour provoquer une rupture. Aux **Figure 2-39a** et **b**, les symboles non remplis sont des points qui ont été extrapolés à partir des lois de puissance et linéaire qui semblaient ressortir.

### *Superposition temps-température-niveau de chargement*

Pour un même niveau de charge, c'est-à-dire à 40 %, 60 % ou même 80 % de la charge maximale conduisant à la rupture pour chaque température d'essai, les courbes présentant la complaisance en fluage en fonction du temps ont été tracées. La complaisance en fluage est définie comme le rapport entre la déformation de fluage et le niveau de chargement de référence à la température donnée. Deux exemples sont donnés ci-contre, respectivement pour le calcul de la complaisance dans le cas d'un essai de fluage conduit à 23°C et à 40 % de la charge entraînant la rupture à cette température,  $D(23^{\circ}\text{C}, 40\%, t)$ , ainsi que pour un essai mené à 100°C et à 80 % de niveau de chargement,  $D(100^{\circ}\text{C}, 80\%, t)$  :

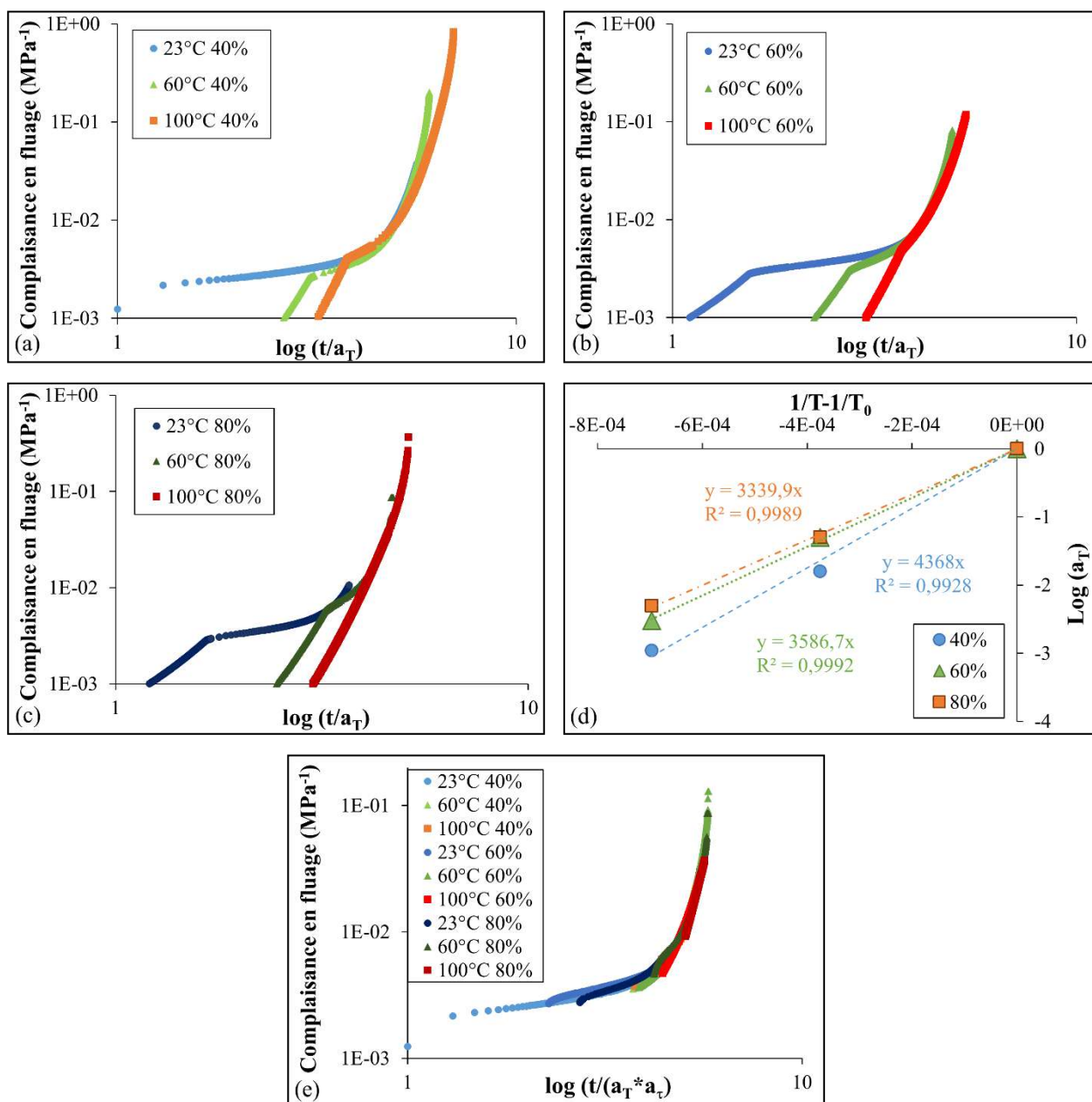
$$D(23^{\circ}\text{C}, 40\%, t) = \frac{\varepsilon(t)}{0.4 \cdot \sigma_{break}(23^{\circ}\text{C})}, \quad (2-7)$$

$$D(100^{\circ}\text{C}, 80\%, t) = \frac{\varepsilon(t)}{0.8 \cdot \sigma_{break}(100^{\circ}\text{C})}. \quad (2-8)$$

Les courbes représentant la complaisance en fonction du temps aux températures examinées semblent pouvoir se « chevaucher » en les décalant sur l'axe horizontale. Des courbes maîtresses peuvent alors être définies. Le décalage des courbes est effectué selon une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins (Seitz et al. 1968). La température de référence choisie est de 23°C. Pour chacun des niveaux de chargement, la superposition des courbes semble satisfaisante et elle est illustrée aux **Figure 2-40a**, **b** et **c**, respectivement pour des niveaux de chargement de 40, 60 et 80 %.

La **Figure 2-40d** représente la dépendance linéaire en température des facteurs de décalage ( $a_T$ ) obtenus expérimentalement. Plus le niveau de chargement est élevé, plus la dépendance à la température est faible. Les valeurs pour les deux niveaux de chargement les plus importants sont assez similaires. Cette première superposition temps-température conduit à des sous-courbes maîtresses. Une superposition temps-niveau de chargement est effectuée dans un second temps. À partir des sous-courbes maîtresses présentées aux **Figure 2-40a**, **b** et **c**, un décalage horizontal est effectué et une courbe maîtresse finale est obtenue à la **Figure 2-40e**. Luo et al. (Luo et al. 2012) ont proposé une superposition temps-température-contrainte pour le PMMA. Pour cela, une loi de type

WLF est adaptée pour déterminer les facteurs de décalage de la superposition temps-température et de la superposition temps-contrainte.



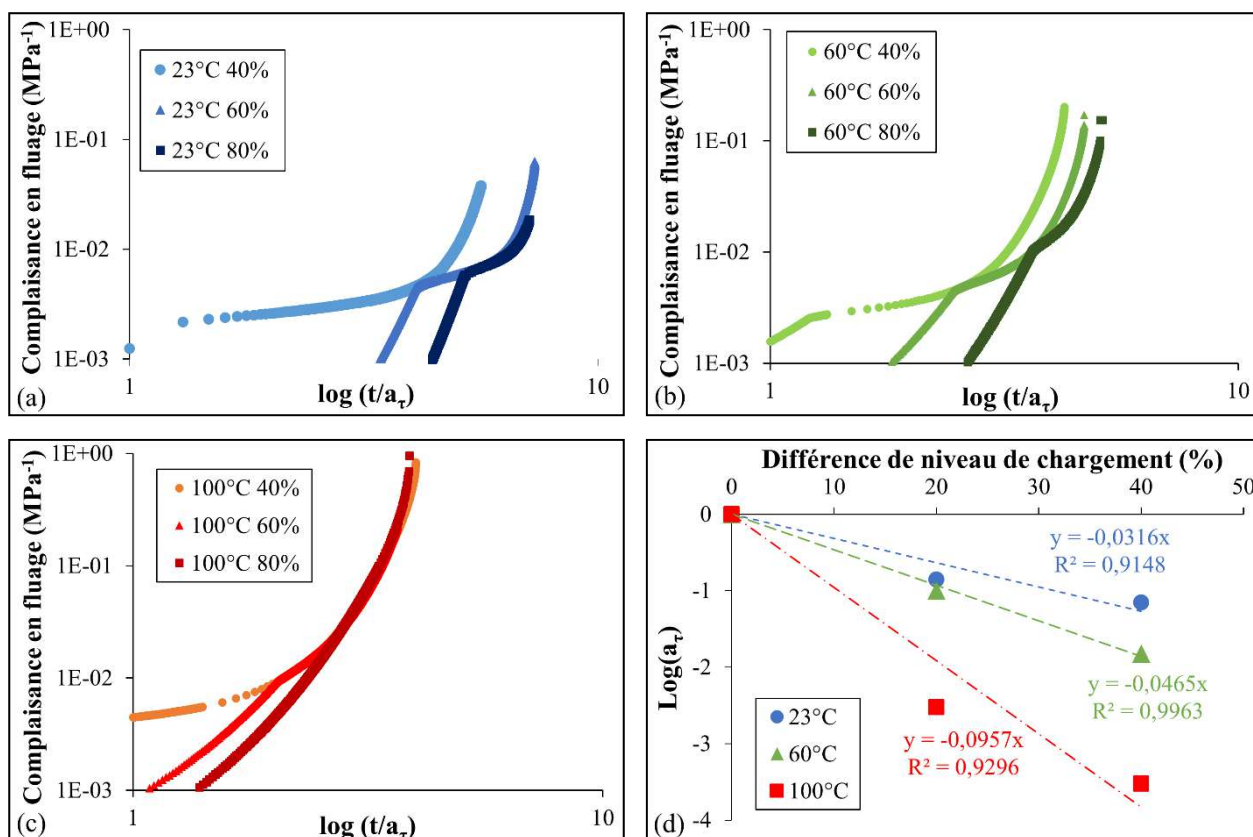
**Figure 2-40 :** Courbes maîtresses obtenues par superposition temps-température pour (a) 40 %, (b) 60 % et (c) 80 % de la charge maximale à rupture à chaque température - (d) Courbes représentatives de la dépendance du facteur de décalage à la température - (e) Courbe maîtresse finale après superposition du temps et du niveau de chargement

Dans la présente étude réalisée sur des fils Doyentrontex<sup>®</sup> UHMWPE, le décalage ne repose pas sur la même contrainte pour les différentes températures mais sur le même niveau de chargement à chaque température. La loi utilisée pour la superposition temps-contrainte par Luo et al. (Luo et al. 2012) est donc légèrement ajustée dans le cadre de cette étude :

$$\log(a_\tau) = -\frac{C1(\tau*\sigma_{break}(T)-\tau_0*\sigma_{break}(T))}{C3+(\tau*\sigma_{break}(T)+\tau_0*\sigma_{break}(T))} \quad (2-9)$$

avec  $C1$  et  $C3$ , deux variables dépendantes du matériau et de la température de référence,  $T$  la température,  $\tau$  le niveau de chargement en pourcentage, et  $\tau_0$  le niveau de chargement de référence en pourcentage, qui a été fixé à 40 % de la charge à rupture à la température de chaque essai.

Des résultats similaires à ceux de Luo et al. (Luo et al. 2012) sont observés. En effet, quel que soit l'ordre de la superposition, d'abord temps-température puis temps-niveau de chargement ou l'inverse, la même courbe maîtresse finale est déterminée, les facteurs de décalage étant multipliés. Les courbes maîtresses obtenues dans un deuxième temps par la superposition temporelle du niveau de chargement sont présentées à chaque température d'essai de fluage aux **Figure 2-41a, b et c**. En outre, les facteurs de décalage dépendent davantage de la différence de niveau de chargement avec la température, ce qui est visible à la **Figure 2-41d**, tout comme le soulignent Luo et al. pour le PMMA (Luo et al. 2012). Dans le cas des fils UHMWPE, des conformations différentes des chaînes pourraient expliquer cela. Grâce à cette superposition temps-température-niveau de chargement, le comportement en fluage des fils étudiés a pu être reconstruit sur une plus longue période (**Figure 2-40e**).



**Figure 2-41** : Courbes maîtresses obtenues par superposition temps-niveaux de contrainte pour plusieurs températures : (a) 23°C, (b) 60°C, et (c) 100°C - (d) Courbes représentatives de la dépendance des facteurs de décalage à la différence du niveau de chargement en %

### *Loi de fluage*

Une loi de fluage a été ajustée aux essais de fluage décrits précédemment. Les modèles exploités dans la littérature pour représenter le comportement en fluage de renforts UHMWPE ont été exposés dans le paragraphe détaillant l'état de l'art du comportement des renforts (2.2.4).

Par ailleurs, dans les logiciels éléments finis, les lois qui peuvent être utilisées de façon standard pour décrire le comportement en fluage sont des lois viscoélastiques, sous la forme de série de Prony, ou de lois viscoplastiques (CREEP). Dans le cas présent, le signe de la charge est toujours positif, ces deux types de lois sont alors équivalents. La loi utilisée ici est une loi viscoplastique et elle est notamment disponible dans le logiciel ABAQUS<sup>®</sup> (Abaqus 6.13, Abaqus Documentation, Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, USA, 2013 (Dassault Systèmes, Simulia Corp. 2013)). Les comportements non-linéaires peuvent aussi être représentés par une loi de puissance en contrainte. La déformation élasto-viscoplastique totale se décompose de manière additive comme la somme d'une déformation élastique, de fluage et thermique. Pour chacun des essais en température effectués, la stabilisation en température, d'une durée approximative d'une heure, est attendue. Le terme associé à la thermique est alors nul. La forme la plus simple pour définir le « time hardening » comprend deux lois de puissance :

$$\dot{\bar{\epsilon}}_{creep} = A\tilde{q}^n t^m, \quad (2-10)$$

avec  $\dot{\bar{\epsilon}}_{creep}$ , la vitesse de déformation en fluage équivalente qui s'exprime via la déformation uniaxiale comme suit :  $\sqrt{\frac{2}{3}} \dot{\epsilon}_{creep}$ ,  $\tilde{q}$  la contrainte uniaxiale déviatorique équivalente, et  $A$ ,  $n$  et  $m$ , des paramètres matériau. Aussi, la déformation équivalente est obtenue par intégration :

$$\bar{\epsilon}_{creep} = \int_{t_0}^t \dot{\bar{\epsilon}}_{creep} dt. \quad (2-11)$$

Comme cette étude s'inscrit dans le cadre d'un fluage en traction uniaxiale, les différents termes peuvent être simplifiés, comme suit :

$$\tilde{q} = \sigma, \quad (2-12)$$

avec  $\sigma$ , la contrainte uniaxiale dans le sens de la sollicitation,

$$\bar{\epsilon}_{creep} = \epsilon_{creep}, \quad (2-13)$$

et  $\epsilon_{creep}$ , la déformation uniaxiale en fluage dans le sens de la sollicitation. Dans le cas où une dépendance temporelle est utilisée pour représenter une sollicitation linéaire sous contrainte, la déformation uniaxiale en fluage sous contrainte locale constante s'exprime comme suit (Lainé et al. 2019) :

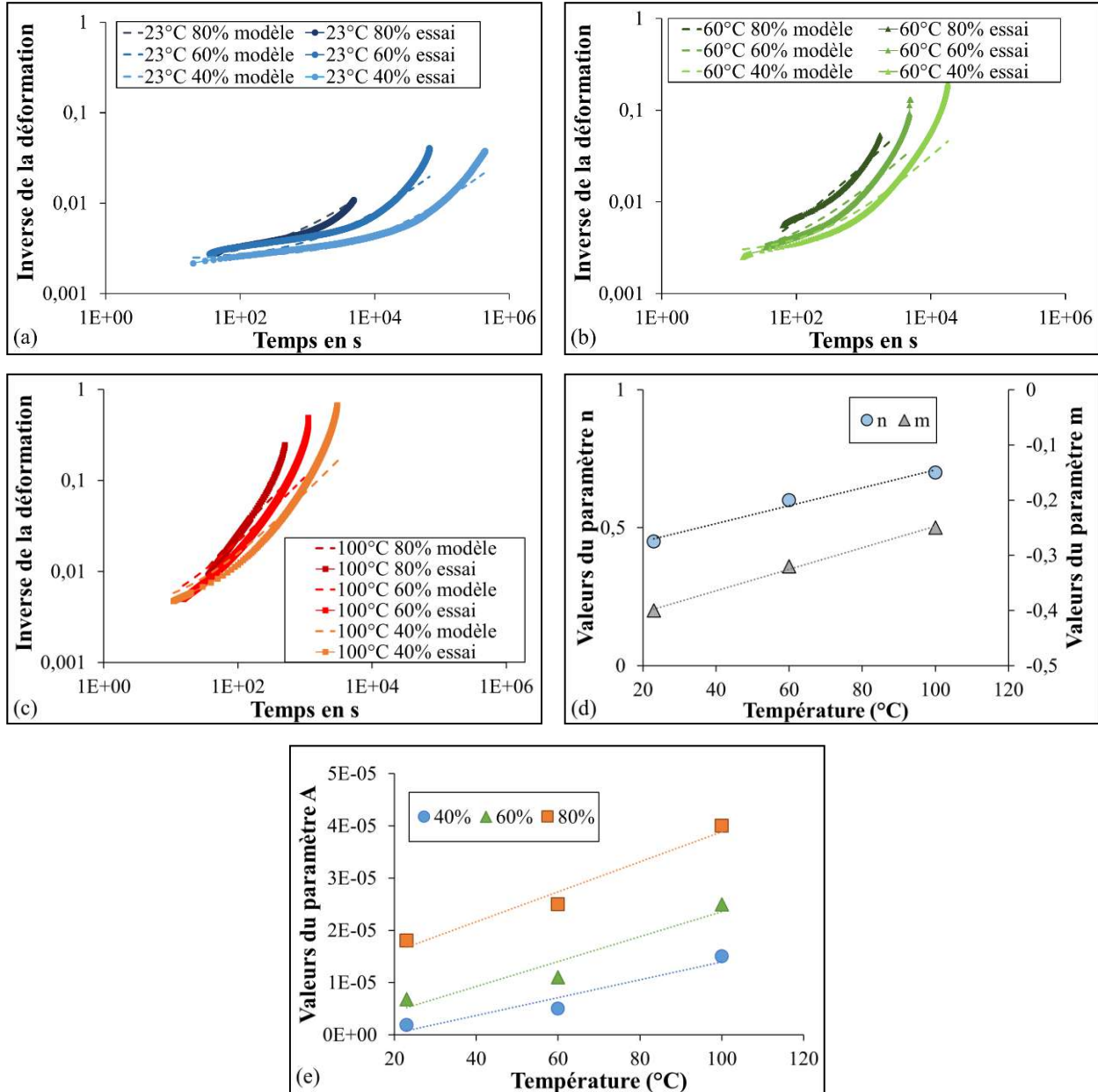
## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

$$\varepsilon_{creep} = \frac{A}{n+m+1} \left(\frac{\sigma}{t_0}\right)^n t_0^{m+1} + \frac{A}{m+1} \sigma^n [t^{m+1} - t_0^{m+1}], \quad (2-14)$$

Au début de l'essai pour  $t_0 = 0$ , la déformation s'écrit alors :

$$\varepsilon_{creep} = \frac{A}{m+1} \sigma^n t^{m+1}, \quad (2-15)$$

ce qui correspond à la définition donnée par Findley et al. (Findley 1960 ; Findley et al. 1989), pour laquelle le terme associé au temps est multiplié par un coefficient dépendant de la contrainte soit ici  $\frac{A}{m+1} \sigma^n$ . Les paramètres matériau à identifier,  $A$ ,  $m$  et  $n$ , dépendent du chargement imposé.



**Figure 2-42 :** Comparaison des courbes donnant l'inverse de la déformation en fonction du temps, obtenues expérimentalement et selon la loi de fluage à : (a) 23°C, (b) 60°C et (c) 100°C - Dépendance à la température (d) des paramètres matériau  $n$  et  $m$  et (e) du paramètre  $A$  défini à chaque niveau de chargement



Dans cette étude, comme explicité dans la section qui présente le protocole de test (2.4.2), les essais de fluage ne sont pas effectués à contrainte réelle constante, car le pilotage à l'aide d'un suivi de marqueurs est très complexe sur des fils UHMWPE. Cependant, si l'on prend en compte la section réellement sollicitée, comme la somme des diamètres des fibres constituant et que l'on fait l'hypothèse d'une faible variation des diamètres de ces fibres, et étant donné leur très petit diamètre, cette loi peut être utilisée (2-14) et (2-15)).

Pour analyser les résultats obtenus, ce n'est pas la déformation uniaxiale en fluage qui sera observée mais son inverse, pour chacune des trois températures d'essai et des trois niveaux de chargement. Les courbes expérimentales et celles ajustées avec la loi de fluage sont comparées aux **Figure 2-42a, b et c**. À 23°C, la loi utilisée reproduit de façon satisfaisante les courbes expérimentales. À 60 et 100°C, des écarts apparaissent. À 60°C, le fluage primaire est déjà peu visible et les fluages secondaire et tertiaire dominant. À 100°C, le fluage tertiaire est prépondérant, comme évoqué en amont, et cela peut expliquer certaines divergences notées. La partie tertiaire, qui précède la rupture, dépend fortement des défauts présents dans les fils. Aussi, sa reproduction avec une telle loi est complexe. Une attention particulière a alors été portée à identifier en priorité la loi sur les parties primaire et secondaire du fluage.

L'évolution des paramètres matériau en fonction de la température est tout de même examinée. Les paramètres  $n$  et  $m$  dépendent linéairement de la température, comme remarquable à la **Figure 2-42d**. Le paramètre  $A$  dépend aussi du niveau de contrainte, comme cela est visible à la **Figure 2-42e**. De plus, en première approximation, une relation affine entre les paramètres  $A$  à chaque niveau de chargement, soit à 40, 60 et 80 %, et la température ressort. Néanmoins, des points supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer la dépendance linéaire à la température.

### *Relation propriétés-structure*

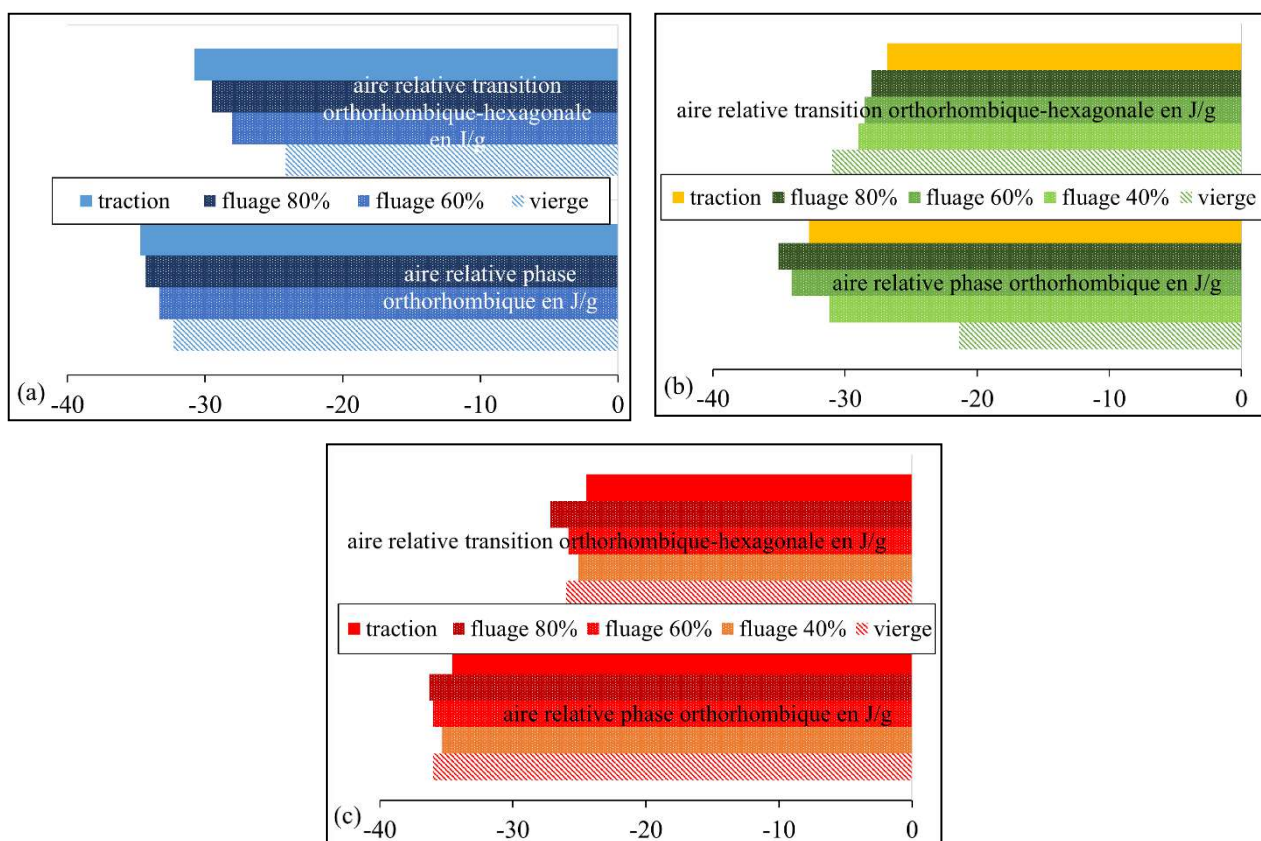
Si l'effet d'une contrainte sur la structure a été mis en évidence, l'influence de sa valeur doit être examinée. Des essais de DSC ont alors été réalisés après des tests de traction et de fluage. Aux **Figures 2-43**, l'aire des différents pics, soit l'enthalpie, est comparée pour différentes valeurs de charge appliquée. Le cas d'une charge nulle pour un fil non sollicité est confronté à des situations pour lesquelles des essais de fluage à 40, 60 et 80 % en termes de niveaux de chargement ont été réalisés ainsi que des essais de traction à 23, 60 et 100°C. À 23°C, comme le seul essai conduit en fluage à un niveau de chargement de 40 % n'a pas rompu, aucun essai de DSC n'a été réalisé pour cette condition :

- D'une part, car la masse de fil pour ce cas de figure n'était pas suffisante ; puisque pour rappel, pour chacun des essais de DSC, plusieurs fils testés de manière identique ont été



introduits dans la capsule, compte tenu de la faible masse d'un unique fil et de la courte longueur utile ;

- Les endothermes et enthalpies obtenus ne peuvent être comparés que pour des masses similaires de matière analysée ;
- D'autre part, parce que les transformations de phase n'étaient, au stade de l'arrêt de l'essai, peut-être pas achevées. Les résultats n'auraient alors pas forcément été indicatifs.



**Figure 2-43 :** Comparaison des enthalpies obtenues après différentes sollicitations en fluage et en traction à (a) 23°C, (b) 60°C et (c) 100°C

Étant donné la sensibilité des essais et le fait qu'un seul essai de DSC ait été effectué pour chaque condition, seules des tendances peuvent être mises en évidence. À 23°C, une cristallisation sous contrainte est largement visible et elle semble proportionnelle à la charge appliquée. L'absence d'un recuit, réduisant la transition de phase est bien visible. La proportion de phase orthorhombique tend à augmenter à 60°C avec la charge tout comme à 23°C mais l'aire associée à la transition caractéristique diminue avec la charge de sollicitation, probablement du fait du recuit. À 100°C, les deux aires étudiées évoluent assez peu avec la valeur de la charge de sollicitation, d'autant plus quand on tient compte de la sensibilité d'une telle déconvolution. Aussi, les transformations de phases apparaissent progressives puisque les enthalpies augmentent ou diminuent graduellement avec le

niveau de chargement pour les températures de 23 et 60°C, températures pour lesquelles des tendances claires se dessinent.

### *Synthèse*

Des essais de fluage à plusieurs températures et niveaux de chargement ont été menés. Une influence forte de la température a été soulignée, sur la forme des courbes de complaisance, sur la plage temporelle des différents modes de fluage, sur le temps à rupture moyen et sur la déformation à laquelle elle intervient. À l'aide d'une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins ainsi qu'une loi WLF adaptée dans le cadre de cette étude, une superposition temps-température-niveau de chargement a été faite et permet de reconstruire de manière satisfaisante le comportement en fluage d'un fil à température ambiante à 40 % de la charge entraînant la rupture en traction à cette température.

Un modèle CREEP d'ABAQUS<sup>®</sup> a été ajusté aux courbes expérimentales et donne un assez bon accord, en particulier à 23°C. Pour les températures plus élevées, toute la courbe n'est pas parfaitement identifiée. Un modèle simple de ce type ne permet pas de reproduire le comportement sur une telle gamme de température, gamme sur laquelle des transformations de phases rentrent en jeu et qu'il faudrait donc prendre en compte. Cela est notamment le cas à 100°C.

Des essais de DSC post-essais de fluage ont été effectués afin d'établir une relation entre la structure et les propriétés. L'application d'une charge et sa valeur ont un impact sur les enthalpies des phases observées tout comme l'ajout d'un environnement à une température supérieure à la température ambiante. Outre la valeur de la charge appliquée, le temps passé à celle-ci, pourrait être intéressant à analyser, comme une comparaison est faite entre des essais menés en fluage et d'autres en traction. Ainsi, la question du temps à considérer et le fait d'examiner plutôt la charge moyenne vue par l'échantillon, s'est posée. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas permis de mettre en évidence des tendances.

### 2.6. Conclusion

Il a été observé que la température avait un fort impact sur la réponse mécanique des fils. En effet, le module et la résistance maximale diminuent avec la température alors que la déformation à rupture augmente. Des tendances similaires sont retrouvées à des vitesses de déformation élevées et à des températures basses ou à des vitesses basses et des températures élevées. Les différents paramètres évalués peuvent alors être superposés et une courbe maîtresse peut être obtenue, selon une loi WLF ou encore une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins, pour obtenir, par exemple, leurs valeurs à 23°C sur une plus large plage de vitesse de déformation. Une transition se produit à des vitesses de déformation très faibles ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  à 23°C ou  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 100°C). En traction, une transition sous contrainte apparaît autour de 47°C et marque le changement entre un comportement fragile et un comportement plutôt ductile.

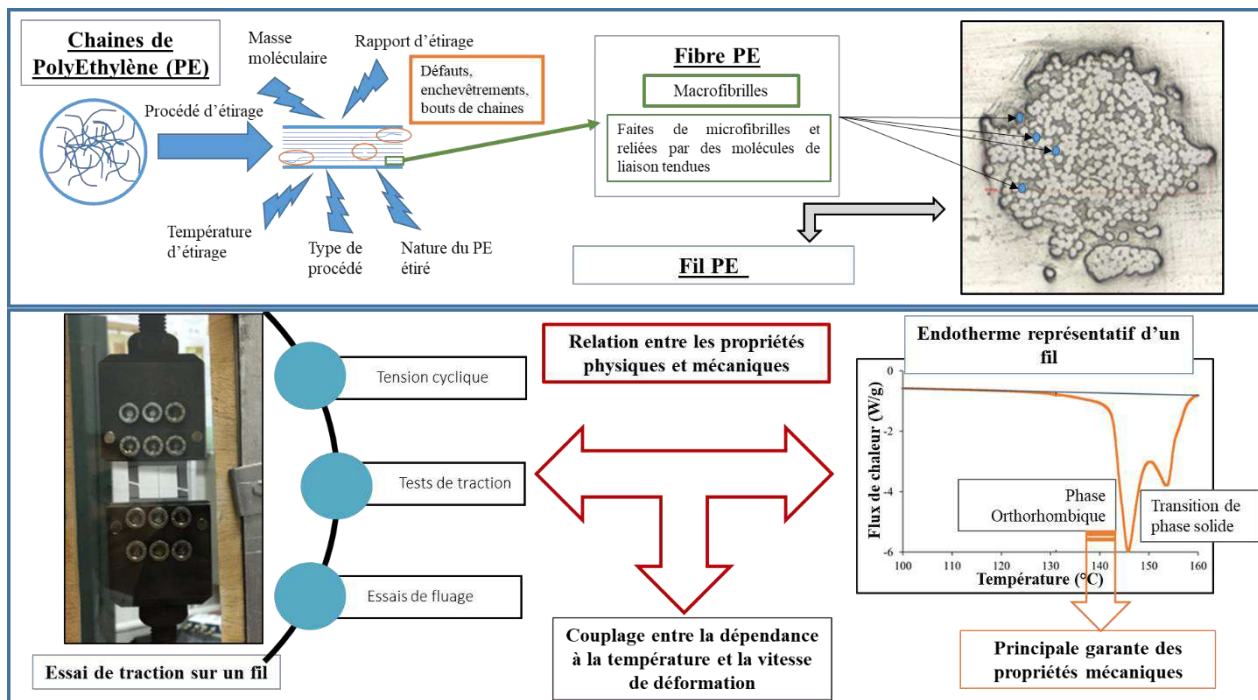
Un comportement dissemblable aux différentes températures testées a également été observé en charge-décharge. Ainsi, étant donné l'hystérésis, le comportement à 100°C est de type élasto-viscoplastique alors qu'à des températures plus basses, il est de type hyperélastique, combiné à de la plasticité. La forme des trajets suivis en charge-décharge varient pour chacune des trois températures examinées et d'autant plus radicalement à 100°C. Le comportement de ces fils est donc très complexe.

En ce qui concerne les essais de fluage, la plage temporelle des trois zones conventionnelles de fluage dépend de la température. À partir d'essais courts, une superposition temps-température-niveau de contrainte est appliquée et elle conduit à la reconstruction du comportement des fils sur une longue période à température ambiante et à 40 % de la contrainte nominale entraînant la rupture, lors des essais de traction à cette même température. Un tel décalage devrait permettre des prédictions à long terme. Toutefois, des transitions de phase pourraient cependant limiter l'extrapolation du comportement sous des conditions données.

Suite à des essais calorimétriques post-essais de traction ou de fluage, il est apparu que certaines conditions de contrainte et de température, entraînaient la modification de la proportion des phases présentes dans la structure. Mais du fait de la forte sensibilité de ce type d'essais, seules des tendances peuvent être mises en évidence et non des analyses quantitatives.

### 2.7. Bilan de la partie 2

➤ Pour les sections se rapportant aux états de l'art sur la structure des renforts UHMWPE et leur comportement, un résumé sous la forme d'un graphique est proposé à la **Figure 2-44**.



*Figure 2-44 : Résumé graphique des éléments clés des différents états de l'art détaillés*

➤ À propos du protocole d'essai proposé, qui permet notamment de combiner la rupture unique des fibres et leur sollicitation directe, et donc la validité des essais, les conditions sont les suivantes :

- Fils testés selon la configuration MEO3 ;
- Vitesse de traverse : 0,9 mm/min équivalente localement à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , sans ajout de graisse ;
- Longueur utile : 15 mm ;
- Calcul de la section à partir du nombre de fibres (406 en moyenne dans un fil) multiplié par la section moyenne de la fibre, supposée circulaire.

➤ Concernant le comportement en traction, il est à souligner :

- L'incidence de la température et de la vitesse de déformation ;
- La transition de comportement autour de  $47^\circ\text{C}$  ;
- La possibilité de superposer en temps-température les résultats ;
- Un auto-durcissement consécutif d'un recuit sous tension ;
- Une influence de l'application d'une contrainte et d'un recuit sur la structure d'un fil.

➤ Suite aux essais en charge-décharge, l'effet de la température été mis en évidence sur :

- La forme des boucles d'hystérésis ;

- Les trajets des charges et décharges ;
  - Le type de comportement ;
  - La mesure de modules tangents en différents points clés des courbes.
- Au sujet du comportement en fluage, il a été relevé :
- L'impact de la température sur la forme des courbes de complaisance, la plage temporelle des zones de fluage, et sur le temps moyen à rupture et la déformation à laquelle elle apparaît ;
  - La possibilité de réaliser une superposition temps-température-niveau de chargement ;
  - L'ajustement modéré aux données expérimentales du modèle CREEP d'ABAQUS® ;
  - L'incidence de l'application d'une contrainte et de sa valeur sur la structure du fil testé en fluage.
- Une synthèse graphique est aussi proposée pour décrire les évolutions des phases avec la sollicitation mécanique et la température :

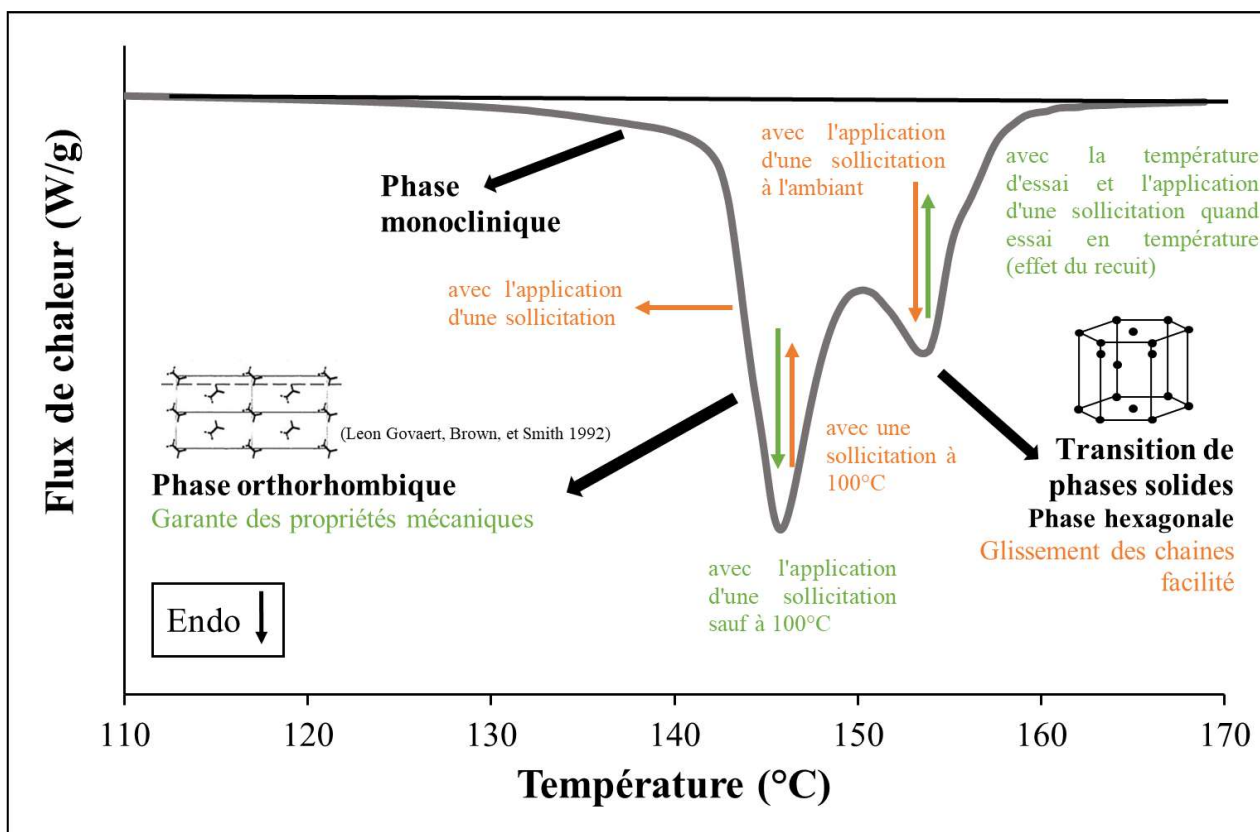


Figure 2-45 : Résumé graphique de l'évolution des phases en fonction de l'application d'une sollicitation et d'une température



## 2.8. Références

- Arridge, R. G. C., P. J. Barham, et A. Keller. 1977. « Self-hardening of highly oriented polyethylene ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15 (3): 389-401. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150301>.
- Arridge, R.G.C., et P.J. Barham. 1978. « A Fibre Composite Model of Drawn Crystalline Polymers ». *Polymer* 19 (6): 654-58. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90118-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90118-0).
- Barham, P. J., et A. Keller. 1976. « A Study on the Achievement of High-Modulus Polyethylene Fibres by Drawing ». *Journal of Materials Science* 11 (1): 27-35. <https://doi.org/10.1007/BF00541071>.
- . 1980. « Some Observations on the Production of Polyethylene Fibres by the Surface Growth Method ». *Journal of Materials Science* 15 (9): 2229-35. <https://doi.org/10.1007/BF00552311>.
- . 1985. « High-Strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning ». *Journal of Materials Science* 20 (7): 2281-2302. <https://doi.org/10.1007/BF00556059>.
- Barham, P.J. 1982. « Gelation and the Production of Stiff Polyethylene Fibres ». *Polymer* 23 (8): 1112-22. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90364-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90364-0).
- Bashir, Z., J. A. Odell, et A. Keller. 1984. « High Modulus Filaments of Polyethylene with Lamellar Structure by Melt Processing; the Role of the High Molecular Weight Component ». *Journal of Materials Science* 19 (11): 3713-25. <https://doi.org/10.1007/BF00552284>.
- Berger, L, H.H. Kausch, et C.J.G. Plummer. 2003. « Structure and Deformation Mechanisms in UHMWPE-Fibres ». *Polymer* 44 (19): 5877-84. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00536-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00536-6).
- Bigg, D. M. 1976. « A Review of Techniques for Processing Ultra-High Modulus Polymers ». *Polymer Engineering and Science* 16 (11): 725-34. <https://doi.org/10.1002/pen.760161103>.
- Boer, J. de, et A. J. Pennings. 1981. « Crosslinking of Ultra-High Strength Polyethylene Fibers by Means of  $\gamma$ -Radiation ». *Polymer Bulletin* 5 (6): 317-24. <https://doi.org/10.1007/BF00255124>.
- Boller, A., et B. Wunderlich. 1997. « Multiple Melting Peak Analysis with Gel-Spun Ultra-High Molar Mass Polyethylene ». *Journal of Thermal Analysis* 49 (1): 343-49. <https://doi.org/10.1007/BF01987456>.
- Capaccio, G., T. A. Crompton, et I. M. Ward. 1976. « The drawing behavior of linear polyethylene. I. Rate of drawing as a function of polymer molecular weight and initial thermal treatment ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 14 (9): 1641-58. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140910>.
- Capaccio, G., et I. M. Ward. 1973. « Properties of Ultra-High Modulus Linear Polyethylenes ». *Nature Physical Science* 243 (130): 143-143. <https://doi.org/10.1038/physci243143a0>.
- . 1975. « Ultra-High-Modulus Linear Polyethylene through Controlled Molecular Weight and Drawing ». *Polymer Engineering and Science* 15 (3): 219-24. <https://doi.org/10.1002/pen.760150316>.
- Capaccio, G., et I.M. Ward. 1974. « Preparation of Ultra-High Modulus Linear Polyethylenes; Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Drawing Behaviour and Mechanical Properties ». *Polymer* 15 (4): 233-38. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90038-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90038-X).
- Carothers, W. H., et J. W. Hill. 1932. « Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers. » *Journal of the American Chemical Society*, 1932, sect. vol. 54, no 4.
- Chailleux, E., et P. Davies. 2005. « A Non-Linear Viscoelastic Viscoplastic Model for the Behaviour of Polyester Fibres ». *Mechanics of Time-Dependent Materials* 9 (2-3): 147-60. <https://doi.org/10.1007/s11043-005-1082-0>.

- Chi, Z., T. -W. Chou, et G. Shen. 1984. « Determination of Single Fibre Strength Distribution from Fibre Bundle Testings ». *Journal of Materials Science* 19 (10): 3319-24. <https://doi.org/10.1007/BF00549820>.
- Chodák, I. 1998. « High Modulus Polyethylene Fibres: Preparation, Properties and Modification by Crosslinking ». *Progress in Polymer Science* 23 (8): 1409-42. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00006-9).
- Clark, E. S. 1973. *Structure and Properties of Polymer Films*. Édité par Robert W. Lenz et Richard S. Stein. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8951-8>.
- Clark, E. S., et L. S. Scott. 1974. « Superdrawn Crystalline Polymers: A New Class of High-Strength Fiber ». *Polymer Engineering and Science* 14 (10): 682-86. <https://doi.org/10.1002/pen.760141004>.
- Clough, S. B. 1970. « Melting of Stress-Crystallized Polyethylene ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 4 (1): 199-214. <https://doi.org/10.1080/00222347008212481>.
- . 1971. « Melting of drawn polyethylene films ». *Journal of Applied Polymer Science* 15 (9): 2141-48. <https://doi.org/10.1002/app.1971.070150908>.
- Cohen, Y., D. M. Rein, et L. Vaykhansky. 1997. « A Novel Composite Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene ». *Composites Science and Technology* 57 (8): 1149-54. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00149-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00149-2).
- Dassault Systèmes, Simulia Corp. 2013. « Abaqus 6.13, Abaqus documentation ».
- Decandia, F., V. Vittoria, et A. Peterlin. 1985. « Time dependence of mechanical and transport properties of drawn and annealed linear polyethylene ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 23 (6): 1217-34. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.180230613>.
- Desper, C. Richard, J. H. Southern, R. D. Ulrich, et R. S. Porter. 1970. « Orientation and Structure of Polyethylene Crystallized under the Orientation and Pressure Effects of a Pressure Capillary Viscometer ». *Journal of Applied Physics* 41 (11): 4284-89. <https://doi.org/10.1063/1.1658458>.
- Dessain, B., O. Moolaert, R. Keunings, et A. R. Bunsell. 1992. « Solid Phase Change Controlling the Tensile and Creep Behaviour of Gel-Spun High-Modulus Polyethylene Fibres ». *Journal of Materials Science* 27 (16): 4515-22. <https://doi.org/10.1007/BF00541588>.
- Dijkstra, D. J., et A. J. Pennings. 1988a. « Annealing of Gel-Spun Hot-Drawn Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibres ». *Polymer Bulletin* 19 (5): 481-86. <https://doi.org/10.1007/BF00263918>.
- Dijkstra, D. J., J. C. M. Torfs, et A. J. Pennings. 1989. « Temperature-Dependent Fracture Mechanisms in Ultra-High Strength Polyethylene Fibers ». *Colloid & Polymer Science* 267 (10): 866-75. <https://doi.org/10.1007/BF01410334>.
- Dijkstra, D.J., et A.J. Pennings. 1988b. « The Role of Taut Tie Molecules on the Mechanical Properties of Gel-Spun UHMWPE Fibres ». *Polymer Bulletin* 19 (1). <https://doi.org/10.1007/BF00255026>.
- Findley, W.N. 1960. « Mechanism and mechanics of creep of plastics », 1960, SPE J. 16 édition.
- Findley, W.N., J. Lai, et K. Onaran. 1989. « Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials: with an Introduction to Linear Viscoelasticity ». *Dover Publications*, 1989.
- Forster, A. L., A. M. Forster, J. W. Chin, J.-S. Peng, C.-C. Lin, S. Petit, K.-L. Kang, et al. 2015. « Long-Term Stability of UHMWPE Fibers ». *Polymer Degradation and Stability* 114 (avril): 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.028>.
- Fouad, H., A.-H.I. Mourad, et D.C. Barton. 2005. « Effect of Pre-Heat Treatment on the Static and Dynamic Thermo-Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene ». *Polymer Testing* 24 (5): 549-56. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.02.007>.
- Frank, F. C. 1970. « The Strength and Stiffness of Polymers ». *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 319 (1536): 127-36. <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0170>.



- Fu, Y., W.Chen, M. Pyda, D. Londono, B. Annis, A. Boller, A. Habenschuss, J. Cheng, et B. Wunderlich. 1996. « Structure-Property Analysis for Gel-Spun, Ultrahigh Molecular Mass Polyethylene Fibers ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 35 (1): 37-87. <https://doi.org/10.1080/00222349608220375>.
- Furuhata, K., T. Yokokawa, et K. Miyasaka. 1984. « Drawing of ultrahigh-molecular-weight polyethylene single-crystal mats ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22 (1): 133-38. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220114>.
- Gao, X., R.E. Jensen, W. Li, J. Deitzel, S.H. McKnight, et J.W. Gillespie. 2008. « Effect of Fiber Surface Texture Created from Silane Blends on the Strength and Energy Absorption of the Glass Fiber/Epoxy Interphase ». *Journal of Composite Materials* 42 (5): 513-34. <https://doi.org/10.1177/0021998307086203>.
- Gibson, A.G., G.R. Davies, et I.M. Ward. 1978. « Dynamic Mechanical Behaviour and Longitudinal Crystal Thickness Measurements on Ultra-High Modulus Linear Polyethylene: A Quantitative Model for the Elastic Modulus ». *Polymer* 19 (6): 683-93. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90123-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90123-4).
- Govaert, L, C Bastiaansen, et P Leblans. 1993. « Stress-Strain Analysis of Oriented Polyethylene ». *Polymer* 34 (3): 534-40. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90546-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90546-M).
- Govaert, L. E., et P. J. Lemstra. 1992. « Deformation Behavior of Oriented UHMW-PE Fibers ». *Colloid & Polymer Science* 270 (5): 455-64. <https://doi.org/10.1007/BF00665989>.
- Govaert, L.E., E.L.J.C.J. D'Hooghe, et A.A.J.M. Peijs. 1991. « A Micromechanical Approach to the Viscoelasticity of Unidirectional Hybrid Composites ». *Composites* 22 (2): 113-19. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(91\)90669-8](https://doi.org/10.1016/0010-4361(91)90669-8).
- Govaert, L.E., et T. Peijs. 1995. « Tensile Strength and Work of Fracture of Oriented Polyethylene Fibre ». *Polymer* 36 (23): 4425-31. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)96848-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)96848-3).
- Govaert, L., B. Brown, et P. Smith. 1992. « Temperature Dependence of the Young's Modulus of Oriented Polyethylene ». *Macromolecules* 25 (13): 3480-83. <https://doi.org/10.1021/ma00039a027>.
- Grubb, D. T., et A. Keller. 1978. « Thermal Contraction and Extension in Fibrous Crystals of Polyethylene ». *Colloid and Polymer Science* 256 (3): 218-33. <https://doi.org/10.1007/BF01550552>.
- Grubb, D. T., et Z.-F. Li. 1992. « Molecular Stress Distribution and Creep of High-Modulus Polyethylene Fibres ». *Polymer* 33 (12): 2587-97. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91142-O](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91142-O).
- Hellmuth, E., et B. Wunderlich. 1965. « Superheating of Linear High-Polymer Polyethylene Crystals ». *Journal of Applied Physics* 36 (10): 3039-44. <https://doi.org/10.1063/1.1702924>.
- Hill, M. J., P. J. Barham, et A. Keller. 1980. « On the Hairdressing of Shish-Kebabs ». *Colloid and Polymer Science* 258 (9): 1023-37. <https://doi.org/10.1007/BF01382398>.
- Holliday, L. 1975. « The Stiffness of Polymers in Relation to Their Structure ». In *Structure and Properties of Oriented Polymers*, édité par I. M. Ward, 242-63. Dordrecht: Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-9803-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-010-9803-8_7).
- Hosemann, R. 1963. « Crystalline and Paracrystalline Order in High Polymers ». *Journal of Applied Physics* 34 (1): 25-41. <https://doi.org/10.1063/1.1729085>.
- Hsieh, Y.-L., et X.-P. Hu. 1997. « Structural Transformation of Ultra-High Modulus and Molecular Weight Polyethylene Fibers by High-Temperature Wide-Angle X-Ray Diffraction ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35 (4): 623-30. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199703\)35:4<623::AID-POLB10>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199703)35:4<623::AID-POLB10>3.0.CO;2-I).
- Hsieh, Y.-L., et J. Ju. 1994. « Melting behavior of ultra-high modulus and molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers ». *Journal of Applied Polymer Science* 53 (3): 347-54. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070530312>.

- Hu, W.-G., et K Schmidt-Rohr. 2000. « Characterization of Ultradrawn Polyethylene Fibers by NMR: Crystallinity, Domain Sizes and a Highly Mobile Second Amorphous Phase ». *Polymer* 41 (8): 2979-87. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00429-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00429-2).
- Huang, W., Y. Wang, et Y. Xia. 2004. « Statistical Dynamic Tensile Strength of UHMWPE-Fibers ». *Polymer* 45 (11): 3729-34. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.062>.
- Iguchi, M. H. Tonami, et T. Kawai. 1967. « Crystallization of Polyethylene under Molecular Orientation ». *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere* 221 (1): 28-40. <https://doi.org/10.1007/BF02091921>.
- Irvine, P. A., et P. Smith. 1986. « Development of the axial Young's modulus with draw ratio of flexible-chain polymers ». *Macromolecules* 19 (1): 240-42. <https://doi.org/10.1021/ma00155a038>.
- Ishikawa, K., K.Miyasaka, et M. Maeda. 1969. « Drawing of single-crystal mats of linear polyethylene ». *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 7 (12): 2029-41. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071205>.
- Jarecki, L., et D. J. Meier. 1979. « Ultra-High Modulus Polyethylene. 1 Effect of Drawing Temperature ». *Polymer* 20 (9): 1078-82. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90297-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90297-0).
- Judge, J. T., et R. S. Stein. 1961. « Growth of Crystals from Molten Crosslinked Oriented Polyethylene ». *Journal of Applied Physics* 32 (11): 2357-63. <https://doi.org/10.1063/1.1777074>.
- Kaji, A., Y. Ohta, H. Yasuda, et M. Murano. 1990. « Phase Structural Analysis of Ultra High-Molecular Weight Polyethylene Fibers by Solid State High Resolution NMR ». *Polymer Journal* 22 (6): 455-62. <https://doi.org/10.1295/polymj.22.455>.
- Kalb, B., et A.J. Pennings. 1980. « General Crystallization Behaviour of Poly(l-Lactic Acid) ». *Polymer* 21 (6): 607-12. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90315-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90315-8).
- Kanamoto, T., E. S. Sherman, et R. S. Porter. 1979. « Extrusion of Polyethylene Single Crystals ». *Polymer Journal* 11 (6): 497-502. <https://doi.org/10.1295/polymj.11.497>.
- Kausch, H. H., et J. Becht. 1972. « Elektronenspinresonanz, eine molekulare Sonde bei der mechanischen Beanspruchung von Thermoplasten ». In *Aktuelle Probleme der Polymer-Physik III*, édité par E. W. Fischer et F. H. Müller, 56-73. Heidelberg: Steinkopff. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-47049-3\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-47049-3_10).
- Kavesh, S., et D.C. Prevorsek. 1983. High tenacity, high modulus polyethylene and polypropylene fibers and intermediates therefore. 4,413,110, issued 1983.
- Keller, A., et F. M. Willmouth. 1972. « Some Macroscopic Properties of Stirring-Induced Crystals of Polyethylene ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 6 (3): 493-537. <https://doi.org/10.1080/00222347208219131>.
- Klein, P. G., D. W. Woods, et I. M. Ward. 1987. « The effect of electron irradiation on the structure and mechanical properties of highly drawn polyethylene fibers ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 25 (7): 1359-79. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250701>.
- Kobayashi, K., et P. H. Geil. 1963. *Polymer Single Crystals*. New York: Interscience Publisher.
- Koh, A.C.P., V.P.W. Shim, et V.B.C. Tan. 2010. « Dynamic Behaviour of UHMWPE Yarns and Addressing Impedance Mismatch Effects of Specimen Clamps ». *International Journal of Impact Engineering* 37 (3): 324-32. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2009.10.008>.
- Kromm, F. X., T. Lorriot, B. Coutand, R. Harry, et J. M. Quenisset. 2003. « Tensile and creep properties of ultra high molecular weight PE fibres ». *Polymer Testing* 22 (4): 463-70. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00127-7).
- Kwon, Y.K., A. Boller, M. Pyda, et B. Wunderlich. 2000. « Melting and Heat Capacity of Gel-Spun, Ultra-High Molar Mass Polyethylene Fibers ». *Polymer* 41 (16): 6237-49. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00839-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00839-3).

- Lacher, R. C., J. L. Bryant, L. N. Howard, et D. W. Summers. 1986. « Linking Phenomena in the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers ». *Macromolecules* 19 (10): 2639-43. <https://doi.org/10.1021/ma00164a030>.
- Lainé, E., C. Bouvy, J.-C. Grandidier, et G. Vaes. 2019. « Methodology of Accelerated Characterization for Long-Term Creep Prediction of Polymer Structures to Ensure Their Service Life ». *Polymer Testing* 79 (octobre): 106050. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106050>.
- Leblans, P. J. R., C. W. M. Bastiaansen, et L. E. Govaert. 1989. « Viscoelastic properties of UHMW-PE fibers in simple elongation ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 27 (5): 1009-16. <https://doi.org/10.1002/polb.1989.090270504>.
- Lemstra, P. J., R. Kirschbaum, T. Ohta, et H. Yasuda. 1987. « High-Strength/High-Modulus Structures Based on Flexible Macromolecules: Gel-Spinning and Related Processes ». In *Developments in Oriented Polymers—2*, édité par I. M. Ward, 39-77. Dordrecht: Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3427-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3427-6_2).
- Li, J., et Y.-W. Lee. 1993. « Evolution of Morphology in High Molecular Weight Polyethylene during Die Drawing ». *Journal of Materials Science* 28 (23): 6496-6502. <https://doi.org/10.1007/BF01352220>.
- Li, L., X. Liu, X. Zhou, J. Hong, X. Zhuang, et X. Yan. 2015. « Mechanical Properties of Unidirectional Continuous Fiber Self-Reinforced Polyethylene Graded Laminates ». *Polymer Composites* 36 (1): 128-37. <https://doi.org/10.1002/pc.22921>.
- Luo, W., C. Wang, X. Hu, et T. Yang. 2012. « Long-Term Creep Assessment of Viscoelastic Polymer by Time-Temperature-Stress Superposition ». *Acta Mechanica Sinica* 25 (6): 571-78. [https://doi.org/10.1016/S0894-9166\(12\)60052-4](https://doi.org/10.1016/S0894-9166(12)60052-4).
- Mackley, M.R., et A. Keller. 1975. « Flow Induced Polymer Chain Extension and Its Relation to Fibrous Crystallization ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 278 (1276): 29-66. <https://doi.org/10.1098/rsta.1975.0020>.
- Maeda, M., K. Miyasaka, et K. Ishikawa. 1970. « Properties and structures of films drawn from polyethylene single-crystal mats ». *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8 (3): 355-69. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080303>.
- Marais, C., et P. Feillard. 1992. « Manufacturing and mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites ». *Composites Science and Technology* 45 (3): 247-55. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(92\)90086-I](https://doi.org/10.1016/0266-3538(92)90086-I).
- Marichin, V. A., L. P. Mjasnikova, D. Zenke, R. Hirte, et P. Weigel. 1984. « Ultra-High Strength and Ultra-High Modulus Fibers from Polyethylene ». *Polymer Bulletin* 12 (4): 287-92. <https://doi.org/10.1007/BF00263140>.
- Matsuo, M., et C. Sawatari. 1988. « Temperature Dependence of the Crystal Lattice Modulus and the Young's Modulus of Polyethylene ». *Macromolecules* 21 (6): 1653-58. <https://doi.org/10.1021/ma00184a022>.
- McDaniel, P. B., J. M. Deitzel, et J. W. Gillespie. 2015. « Structural Hierarchy and Surface Morphology of Highly Drawn Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers Studied by Atomic Force Microscopy and Wide Angle X-Ray Diffraction ». *Polymer* 69 (juillet): 148-58. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.010>.
- Meinel, G., et A. Peterlin. 1967. « Changes in noncrystalline regions of polyethylene during annealing ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 5 (8): 613-18. <https://doi.org/10.1002/pol.1967.110050802>.
- Ohta, T. 1983. « Review on Processing Ultra High Tenacity Fibers from Flexible Polymer ». *Polymer Engineering and Science* 23 (13): 697-703. <https://doi.org/10.1002/pen.760231302>.

- Ohta, Y., et H. Yasuda. 1994. « The influence of short branches on the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ -relaxation processes of ultra-high strength polyethylene fibers ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32 (13): 2241-49. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090321311>.
- Patell, Y. R., et J. M. Schultz. 1973. « Microstructure and Tensile Behavior of Solid-State Polymerized Polyoxymethylene ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 7 (3): 445-64. <https://doi.org/10.1080/00222347308207878>.
- Peijs, T., E. A. M. Smets, et L. E. Govaert. 1994. « Strain Rate and Temperature Effects on Energy Absorption of Polyethylene Fibres and Composites ». *Applied Composite Materials* 1 (1): 35-54. <https://doi.org/10.1007/BF00567210>.
- Pennings, A. J. 1967. « Fractionation of Polymers by Crystallization from Solutions. II ». *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 16 (3): 1799-1812. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160354>.
- . 1977. « Bundle-like Nucleation and Longitudinal Growth of Fibrillar Polymer Crystals from Flowing Solutions ». *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 59 (1): 55-86. <https://doi.org/10.1002/polc.5070590106>.
- Pennings, A. J., R. Lageveen, et R. S. de Vries. 1977. « Hydrodynamically Induced Crystallization of Polymers from Solution: VII.: On the Origin of Persistent Lamellar Overgrowth of Shish-Kebab Fibers ». *Colloid and Polymer Science* 255 (6): 532-42. <https://doi.org/10.1007/BF01549739>.
- Pennings, A. J., C. J. H. Schouteten, et A. M. Kiel. 1972. « Hydrodynamically Induced Crystallization of Polymers from Solution. V. Tensile Properties of Fibrillar Polyethylene Crystals ». *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 38 (1): 167-93. <https://doi.org/10.1002/polc.5070380114>.
- Pennings, A. J., et A. Zwijnenburg. 1979. « Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. VI. Melting behavior of continuous fibrillar polyethylene crystals ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 17 (6): 1011-32. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170610>.
- Perkins, W. G., N. J. Capiati, et R. S. Porter. 1976. « The Effect of Molecular Weight on the Physical and Mechanical Properties of Ultra-Drawn High Density Polyethylene ». *Polymer Engineering and Science* 16 (3): 200-203. <https://doi.org/10.1002/pen.760160313>.
- Peterlin, A. 1965. « Crystalline Character in Polymers ». *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 9 (1): 61-89. <https://doi.org/10.1002/polc.5070090106>.
- . 1971. « Molecular Model of Drawing Polyethylene and Polypropylene ». *Journal of Materials Science* 6 (6): 490-508. <https://doi.org/10.1007/BF00550305>.
- . 1977. « Drawing and Annealing of Fibrous Material ». *Journal of Applied Physics* 48 (10): 4099-4108. <https://doi.org/10.1063/1.323436>.
- . 1987. « Drawing and Extrusion of Semi-Crystalline Polymers ». *Colloid & Polymer Science* 265 (5): 357-82. <https://doi.org/10.1007/BF01412215>.
- Phani, K. K. 1988. « Evaluation of Single-Fibre Strength Distribution from Fibre Bundle Strength ». *Journal of Materials Science* 23 (3): 941-45. <https://doi.org/10.1007/BF01153993>.
- Porter, R. S., et L.-H. Wang. 1995. « Uniaxial Extension and Order Development in Flexible Chain Polymers ». *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 35 (1): 63-115. <https://doi.org/10.1080/15321799508014590>.
- Ratner, S., A. Weinberg, E. Wachtel, P. M. Moret, et G. Marom. 2004. « Phase Transitions in UHMWPE Fiber Compacts Studied by in Situ Synchrotron Microbeam WAXS ». *Macromolecular Rapid Communications* 25 (12): 1150-54. <https://doi.org/10.1002/marc.200400102>.
- Rein, D. M., L. Shavit, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. Terry, et S. Rastogi. 2004. « Phase Transitions in Ultraoriented Polyethylene Fibers under Moderate Pressures: A Synchrotron X-Ray Study ».



- Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42 (1): 53-59. <https://doi.org/10.1002/polb.10725>.
- Reneker, D. H. 1962. « Point dislocations in crystals of high polymer molecules ». *Journal of Polymer Science* 59 (168): S39-42. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205916822>.
- R'Mili, M., et M. Murat. 1997. « Caractérisation des fibres par amélioration de l'essai sur mèche avec mesure directe de la déformation ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy* 324 (6): 355-64. [https://doi.org/10.1016/S1251-8069\(99\)80046-3](https://doi.org/10.1016/S1251-8069(99)80046-3).
- Roiron, C., E. Lainé, J.-C. Grandidier, N. Garois, et C. Vix-Guterl. 2021. « A Review of the Mechanical and Physical Properties of Polyethylene Fibers ». *Textiles* 1 (1): 86-151. <https://doi.org/10.3390/textiles1010006>.
- Rudnik, E., et Z. Dobkowski. 1997. « Thermal Degradation of UHMWPE ». *Journal of Thermal Analysis* 49 (1): 471-75. <https://doi.org/10.1007/BF01987473>.
- Russell, B. P., K. Karthikeyan, V. S. Deshpande, et N. A. Fleck. 2013. « The high strain rate response of Ultra High Molecular-weight Polyethylene: From fibre to laminate ». *International Journal of Impact Engineering* 60 (octobre): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2013.03.010>.
- Santos, R. A.M., L. Gorbatikh, et Y. Swolfs. 2021. « Commercial Self-Reinforced Composites: A Comparative Study ». *Composites Part B: Engineering* 223 (octobre): 109108. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109108>.
- Schwartz, P., A. Netravali, et S. Sembach. 1986. « Effects of Strain Rate and Gauge Length on the Failure of Ultra-High Strength Polyethylene Fibers ». *Textile Research Journal* 56 (8): 502-8. <https://doi.org/10.1177/004051758605600807>.
- Seitz, J. T., et C. F. Balazs. 1968. « Application of Time-Temperature Superposition Principle to Long Term Engineering Properties of Plastic Materials ». *Polymer Engineering and Science* 8 (2): 151-60. <https://doi.org/10.1002/pen.760080211>.
- Smith, P., et P. J. Lemstra. 1980. « Ultra-Drawing of High Molecular Weight Polyethylene Cast from Solution ». *Colloid and Polymer Science* 258 (7): 891-94. <https://doi.org/10.1007/BF01566246>.
- Smith, P., P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers, et A. M. Kiel. 1981. « Ultra-Drawing of High Molecular Weight Polyethylene Cast from Solution: III. Morphology and Structure ». *Colloid and Polymer Science* 259 (11): 1070-80. <https://doi.org/10.1007/BF01524892>.
- Smith, P., et P. J. Lemstra. 1979. « Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing, 2<sup>†</sup>. Influence of solvent on the drawability ». *Die Makromolekulare Chemie* 180 (12): 2983-86. <https://doi.org/10.1002/macp.1979.021801220>.
- . 1980a. « Ultra-High-Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing ». *Journal of Materials Science* 15 (2): 505-14. <https://doi.org/10.1007/BF00551705>.
- . 1980b. « Ultra-High Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning/Drawing. 3. Influence of Drawing Temperature ». *Polymer* 21 (11): 1341-43. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90205-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90205-0).
- Smith, P., P. J. Lemstra, et H. C. Booij. 1981. « Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (5): 877-88. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190514>.
- Smook, J., et J. Pennings. 1984. « Influence of Draw Ratio on Morphological and Structural Changes in Hot-Drawing of UHMW Polyethylene Fibres as Revealed by DSC ». *Colloid & Polymer Science* 262 (9): 712-22. <https://doi.org/10.1007/BF01451543>.
- Smook, J., J. C. Torfs, P. F. van Hutten, et A. J. Pennings. 1980. « Ultra-High Strength Polyethylene by Hot Drawing of Surface Growth Fibers ». *Polymer Bulletin* 2 (5): 293-300. <https://doi.org/10.1007/BF00266703>.

- Smook, J., W. Hamersma, et A. J. Pennings. 1984. « The Fracture Process of Ultra-High Strength Polyethylene Fibres ». *Journal of Materials Science* 19 (4): 1359-73. <https://doi.org/10.1007/BF01120049>.
- Song, M.S., et G.X. Hu. 1991. « Study on the Relationship between the Mechanical Properties and Processing for Self-Reinforced Polymers: A Method for Estimating the Theoretical Strength of UHMWPE Fiber ». *Polymer Testing* 10 (5): 367-78. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(91\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0142-9418(91)90013-N).
- Southern, J. H., et R. S. Porter. 1970a. « Polyethylene Crystallized under the Orientation and Pressure of a Pressure Capillary Viscometer. Part I ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 4 (3): 541-55. <https://doi.org/10.1080/00222347008229373>.
- . 1970b. « The properties of polyethylene crystallized under the orientation and pressure effects of a pressure capillary viscometer ». *Journal of Applied Polymer Science* 14 (9): 2305-17. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140910>.
- Sprague, B. S. 1973. « Relationship of Structure and Morphology to Properties of “Hard” Elastic Fibers and Films ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 8 (1-2): 157-87. <https://doi.org/10.1080/00222347308245798>.
- « Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus of Fibers C1557-03 ». 2004.
- Statton, W. O. 1967. « Coherence and Deformation of Lamellar Crystals after Annealing ». *Journal of Applied Physics* 38 (11): 4149-51. <https://doi.org/10.1063/1.1709098>.
- Sweeney, J., et I. M. Ward. 1990. « A Unified Model of Stress Relaxation and Creep Applied to Oriented Polyethylene ». *Journal of Materials Science* 25 (1): 697-705. <https://doi.org/10.1007/BF00714097>.
- Takahashi, Y., T. Ishida, et M. Furusaka. 1988. « Monoclinic-to-orthorhombic transformation in polyethylene ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 26 (11): 2267-77. <https://doi.org/10.1002/polb.1988.090261107>.
- Takayanagi, M., K. Imada, et T. Kajiyama. 1966. « Mechanical Properties and Fine Structure of Drawn Polymers ». *Journal of Polymer Science Part C*, 1966, sect. n°15.
- Tashiro, K., S. Sasaki, et M. Kobayashi. 1996. « Structural Investigation of Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition in Polyethylene Crystal: The Experimental Confirmation of the Conformationally Disordered Structure by X-ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Measurements ». *Macromolecules*.
- Taylor, W. N., et E. S. Clark. 1978. « Superdrawn Filaments of Polypropylene ». *Polymer Engineering and Science* 18 (6): 518-26. <https://doi.org/10.1002/pen.760180615>.
- Tsubakihara, S., A. Nakamura, et M. Yasuniwa. 1991. « Hexagonal Phase of Polyethylene Fibers under High Pressure ». *Polymer Journal* 23 (11): 1317-24. <https://doi.org/10.1295/polymj.23.1317>.
- . 1996. « Melting and Crystallization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with Appearance of Hexagonal Phase I. Melting Processes of Fibers under Constrained State ». *Polymer Journal* 28 (6): 489-95. <https://doi.org/10.1295/polymj.28.489>.
- Tzou, D.L., K. Schmidt-Rohr, et H.W. Spiess. 1994. « Solid-State n.m.r. Studies of Crystalline Phases in Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene ». *Polymer* 35 (22): 4728-33. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90725-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90725-0).
- Ungar, G., et A. Keller. 1980. « Effect of Radiation on the Crystals of Polyethylene and Paraffins: 1. Formation of the Hexagonal Lattice and the Destruction of Crystallinity in Polyethylene ». *Polymer* 21 (11): 1273-77. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90192-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90192-5).
- Van Aerle, N. A. J. M., et P J Lemstra. 1988. « Chain-Extended Polyethylene in Composites — Melting and Relaxation Behaviour— ». *Polymer Journal* 20 (2): 131-41. <https://doi.org/10.1295/polymj.20.131>.

- Van Der Werff, H., et A. J. Pennings. 1991. « Tensile Deformation of High Strength and High Modulus Polyethylene Fibers ». *Colloid and Polymer Science* 269 (8): 747-63. <https://doi.org/10.1007/BF00657441>.
- Vaughan, A.S., G. Ungar, D.C. Bassett, et A. Keller. 1985. « On Hexagonal Phases of Paraffins and Polyethylenes ». *Polymer* 26 (5): 726-32. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90110-7).
- Vlasblom, M. P., J. Boesten, S. Leite, et P. Davies. 2012. « Development of HMPE Fiber for Permanent Deepwater Offshore Mooring ». In . Houston.
- Wang, Y., et Y.M. Xia. 1999. « Experimental and Theoretical Study on the Strain Rate and Temperature Dependence of Mechanical Behaviour of Kevlar Fibre ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (11): 1251-57. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00035-4).
- Ward, I. M. 1983. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley and Sons Ltd. Weinheim.
- Ward, I. M., et P. J. Hine. 2004. « The science and technology of hot compaction ». *Polymer* 45 (5): 1413-27. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.050>.
- Wikjord, A. G., et R. St. John Manley. 1968. « The Morphology of Fibrillar Polyethylene Crystals ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 2 (3): 501-37. <https://doi.org/10.1080/00222346808212877>.
- Wilding, M. A., et I. M. Ward. 1984. « Creep and Stress-Relaxation in Ultra-High Modulus Linear Polyethylene ». *Journal of Materials Science* 19 (2): 629-36. <https://doi.org/10.1007/BF02403251>.
- Wilding, M.A., et I.M Ward. 1978. « Tensile Creep and Recovery in Ultra-High Modulus Linear Polyethylenes ». *Polymer* 19 (8): 969-76. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90208-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90208-2).
- Wilding, M.A., et I.M. Ward. 1981. « Creep and Recovery of Ultra High Modulus Polyethylene ». *Polymer* 22 (7): 870-76. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90259-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90259-7).
- Williams, J. L., et A. Peterlin. 1970. « A study of the sorption and permeability of gases and vapors in solvent-drawn polyethylene ». *Die Makromolekulare Chemie* 135 (1): 41-47. <https://doi.org/10.1002/macp.1970.021350105>.
- Williams, M. L., R. F. Landel, et J. D. Ferry. 1955. « The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids ». *Journal of the American Chemical Society* 77 (14): 3701-7. <https://doi.org/10.1021/ja01619a008>.
- Woods, D. W., W. K. Busfield, et I. M. Ward. 1984. « Improved mechanical behaviour in ultra high modulus polyethylenes by controlled crosslinking. » *Polymer Communications*, 1984, sect. 25(10).
- Wu, W., P. G. Simpson, et W. B. Black. 1980. « Morphology and tensile property relations of high-strength/high-modulus polyethylene fiber ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 18 (4): 751-65. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180409>.
- Xu, T., et R. J. Farris. 2005. « Shapeable Matrix-Free Spectra® Fiber-Reinforced Polymeric Composites via High-Temperature High-Pressure Sintering: Process-Structure-Property Relationship ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (19): 2767-89. <https://doi.org/10.1002/polb.20556>.
- Yeh, J.-T., et S.-S. Chang. 2002. « Ultradrawing Behavior of Gel Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Low Molecular Weight Polyethylene Blends at Varying Drawing Conditions ». *Polymer Engineering & Science* 42 (7): 1558-67. <https://doi.org/10.1002/pen.11051>.
- Yeh, J.-T., S.-C. Lin, C.-W. Tu, K.-H. Hsie, et Feng-Chih Chang. 2008. « Investigation of the Drawing Mechanism of UHMWPE Fibers ». *Journal of Materials Science* 43 (14): 4892-4900. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2711-1>.
- Zachariades, A.E., et T. Kanamoto. 1987. *High modulus polymers with stiff and flexible chains*. Eds. Zachariades and Porter. New York: Marcel Dekker.



Zachariades, A.E., T. Kanamoto, et R. S. Porter. 1980. « Solid-State coextrusion of high-density polyethylene. II. Effect of molecular weight and molecular weight distribution ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1980, sect. vol. 18 no 3.

### 2.9. Annexes

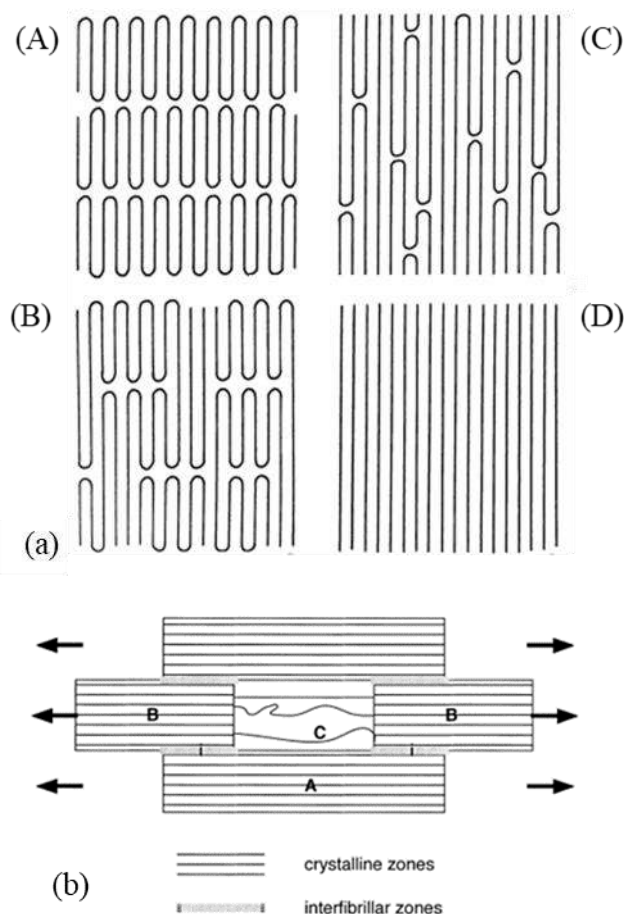
#### 2.9.1. *Modèle microstructural des macrofibrilles*

Plusieurs modèles pour représenter la structure des macrofibrilles ont été suggérés. Clark et al. (Clark et al. 1974) ont souligné la nécessité de proposer quatre modèles différents qu'ils ont simplifiés pour faciliter la compréhension, la partie amorphe n'est pas représentée. Le premier modèle montre la structure lamellaire "en rangée", dans le cas des fibres élastiques rigides (Sprague 1973 ; Clark 1973) (**Figure 2-46a(A)**). Le deuxième modèle est celui sur lequel Peterlin a travaillé (**Figure 2-46a(B)**). Le troisième est une structure plus continue avec des chaînes pliées, qui correspondent à des défauts (Clark et al. 1974) (**Figure 2-46a(C)**). Le dernier modèle avec des chaînes étendues peut être observé lorsque la polymérisation est induite par le rayonnement de monocristaux (Patell et al. 1973) ou dans la région centrale d'un polymère lorsqu'il est extrudé dans certaines conditions, comme lorsqu'il subit une pression et un cisaillement élevés dans le viscosimètre capillaire à pression (Southern et al. 1970a, 1970b ; Desper et al. 1970) (**Figure 2-46a(D)**).

Une description d'une macrofibrille dessinée comme une série de grands blocs cristallins entrecoupée de zones plus petites et plus désordonnées a été proposée et reprise par plusieurs auteurs (Hsieh et al. 1997 ; Dijkstra et al. 1988b ; Smook et al. 1984 ; Smith et al. 1981 ; Zachariades et al. 1987). Cette représentation est illustrée dans la **Figure 2-46b**. Berger et al. (Berger et al. 2003) ont fourni un schéma intéressant des éléments structurels d'une fibrille où les régions cristallines avec des chaînes étirées sont connectées par des segments non-cristallins. Ces zones plus désordonnées comprennent des enchevêtrements et d'autres défauts, tels que des extrémités de chaînes et des torsions. La charge est alors transmise par cisaillement à l'interface entre les blocs et donc, probablement pas aux cristaux adjacents (Arridge et al. 1978 ; Gao et al. 2008). Pendant l'étape d'étirage, la perfection cristalline augmente avec le rapport d'étirage et les petites fibrilles instables se cassent et se réorganisent. Les diamètres des structures s'homogénéisent, pour permettre une distribution uniforme de la charge sur tout le diamètre (McDaniel et al. 2015). La résistance est donc attribuée aux molécules de liaison tendues dans le domaine désordonné et à la fraction cristalline qui répartit la charge.

Dès lors qu'une sollicitation est appliquée, l'allongement de la fibre à rupture est établi par l'allongement à la rupture des domaines désordonnés mais aussi des blocs cristallins. En outre, le module de traction peut être défini comme le rapport entre la longueur du bloc cristallin et des domaines désordonnés ainsi que la fraction des molécules de liaison tendues (Dijkstra et al. 1988b). Suite à des considérations expérimentales, les régions avec des défauts sont ajoutées à un modèle qui inclut des chaînes étendues et des régions cristallines en série (Berger et al. 2003). L'intensité du

transfert de charge entre les microfibrilles est perçue de différentes manières. À condition que la cohésion en leur sein soit plus importante que les interactions latérales entre elles, elles agissent comme des entités structurales. Gibson et al. (Gibson et al. 1978) ont proposé un modèle de lien cristallin qui en tient compte.



**Figure 2-46 :** (a) Schématisation de quatre modèles : ((A) Modèle de chaîne pliée lamellaire pour des fibres élastiques rigides ; (B) Modèle de bloc lamellaire pour une fibrille étirée ; (C) Matrice cristalline continue avec chaînes pliées défectueuses ; (D) Modèle de chaînes étendues pour une fibrille étirée) (Clark et al. 1974) – (b) Modèle mécanique bidimensionnel d'une macrofibrille UHMWPE (Berger et al. 2003)

### 2.9.2. Taille des éléments qui constituent la fibre

Comme expliqué dans une section précédente (2.1.4), le processus d'étirage en gel, par exemple, est constitué de plusieurs étapes qui compliquent sa structure morphologique. La taille des éléments qui composent la fibre est étudiée au moyen de technologies variées. L'analyse de la nanostructure des fibres commerciales, par WAXS et AFM (Atomic Force Microscope) (McDaniel et al. 2015) ou par microscopie électronique à fond noir, permet de quantifier la taille des éléments caractéristiques. Ainsi, pour des fibres d'un diamètre effectif de 25 à 40  $\mu\text{m}$ , les macrofibrilles mesurent entre 100 nm

et 3  $\mu\text{m}$ , et les microfibrilles qui les constituent, entre 8 nm et 100 nm (McDaniel et al. 2015). Les faisceaux qu'elles forment sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres et de quelques micromètres de large. Selon Peterlin (Peterlin 1971), les microfibrilles étroitement alignées mesurent quelques centaines d'Angströms en largeur et plusieurs dizaines de microns en longueur pour un polyéthylène étiré à froid. Pour les fibres étirées en gel d'un diamètre de 55  $\mu\text{m}$ , le diamètre des macrofibrilles est estimé à 0,5  $\mu\text{m}$  (Smook et al. 1984). Le diamètre des microfibrilles constitutives est estimé entre 15 et 20 nm. Lorsque le rapport d'étirage augmente, la distribution de la largeur de ces structures est plus étroite, selon les analyses RMN (McDaniel et al. 2015). Sur la surface de la fibre, des motifs épitaxiaux peuvent apparaître. Il s'agit de structures ordonnées qui apparaissent perpendiculairement à la fibre et qui s'étendent sur plusieurs largeurs de microfibrilles. Elles sont de l'ordre de dixièmes jusqu'à des centièmes de nanomètres. Ces cristaux épitaxiaux ne peuvent se former que s'il y a suffisamment de vides pour se développer. Ainsi, ces motifs n'apparaissent pas dans le cas de fibres post-étirées car l'étirement et la fusion ont consolidé les vides entre les filaments. En utilisant l'analyse WAXS et la microscopie électronique à champ sombre (Pennings et al. 1979), des blocs cristallins de fibres étirées en gel ont été mesurés et estimés à au moins 70 nm de long et 20 nm de large, exactement le diamètre des microfibrilles selon les auteurs. Le domaine plus désordonné qui croise les blocs cristallins est estimé à 4 nm.

### 2.9.3. Formation de la structure pendant le procédé de mise en œuvre

Le PE initialement utilisé pour la transformation présente une partie cristalline et une partie amorphe, dans laquelle les lamelles sont dispersées de manière aléatoire. L'espace entre les sphérolites est moins organisé que dans la partie cristalline. Les lamelles courtes sont prélevées dans la partie amorphe du matériau. Lorsque le PE est étiré, les sphérolites initialement présentes s'alignent dans l'axe d'étirement. La formation de la structure fibrillaire du PE étiré est différente selon le procédé d'étirage appliqué. L'organisation de la structure est décrite pour des procédés variés.

#### *Extrusion à l'état solide*

Li et al. (Li et al. 1993) ont décrit en détail l'évolution de la morphologie au cours du processus d'étirage, extrusion à l'état solide à partir d'un lopin. Dès le début du processus d'étirage, ces structures s'alignent davantage dans la direction de l'étirage. Les lamelles qui les séparent grandissent et sont plus nombreuses, en raison de la recristallisation induite par la déformation pendant l'étirage. De petites sphérolites orientées apparaissent également entre les grandes. Si le processus d'étirage se poursuit, ces structures changent de forme et deviennent ordonnées et rangées dans la direction de l'axe d'étirement. Cet arrangement est contraint par la fusion des lamelles courtes, qui sont situées

autour des sphérolites, sous l'effet thermique du processus d'extrusion. Les sphérolites sont plus petites et alignées. Les lamelles deviennent plus fines et plus longues.

Iguchi et al. (Iguchi et al. 1967) l'ont également souligné pour l'étirage à l'état fondu, en notant une température de fusion qui augmente avec l'étirage du polymère, le refroidissement doit donc être plus important, et les lamelles sont plus fines. L'empilement des lamelles est dû à la nucléation intramoléculaire au sein d'une même molécule à partir de segments qui ont été rapprochés. Les nucléi se développent le long de la chaîne moléculaire et s'agglomèrent en un faisceau. Ces derniers, une fois formés, sont alors capables de s'orienter dans le sens de l'orientation moléculaire. Une deuxième cristallisation a lieu. Il s'agit de la cristallisation des molécules de liaison tendues qui se développent latéralement entre les lamelles adjacentes.

Si un rapport d'étirage de 7 est atteint, les sphérolites complètes sont peu nombreuses et les rangées ordonnées disparaissent (Li et al. 1993). Seules les lamelles à orientation prédominante persistent et certaines fusionnent. Les lamelles sont alors plus orientées, plus fines et plus longues que dans le tracé initial. Les lamelles subissent une déformation plastique permettant l'apparition de microfibrilles pour un rapport d'étirage au-delà de 12,6 (Li et al. 1993). Certaines d'entre elles conservent de petites ondulations qui tendent à disparaître plus loin dans la filière. Ainsi, grâce à la recristallisation induite par la déformation lors de l'étirage, la fusion locale et la déformation plastique des lamelles, des fibrilles peuvent alors se former. Lors de la cristallisation, les chaînes désordonnées changent donc de structure pour adopter une conformation régulière dans la phase cristalline (Tashiro et al. 1996).

### *Étirage à froid et à chaud*

Peterlin (Peterlin 1971) a également proposé un modèle pour décrire le processus de déformation dans le processus d'étirage à froid. Il a considéré trois étapes pour former les microfibrilles du matériau orienté, qui sont :

- La déformation plastique continue des sphérolites avant la striction, qui se produit dans l'ensemble de l'échantillon à peu près à la même faible contrainte ;
- La transformation des sphérolites en fibrilles, qu'il attribue à la rupture des petits blocs cristallins présents dans les paquets de lamelles, à la réorientation et au réarrangement en piles. Cette transformation discontinue de la structure sphérolitique en structure fibrillaire se fait par micro-striction. En effet, la formation de faisceaux de microfibrilles est favorisée par la fissuration des lamelles de la chaîne pliée et par la présence de nombreuses micro-strictions au niveau de la fissure ;
- La déformation plastique de ces fibrilles après la striction. Le glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres étire les molécules de liaison tendues. Les

sections de chaîne par lesquelles ces molécules sont attachées aux blocs cristallins peuvent alors se déplier. La densité, la cristallinité et la résistance à l'étirement augmentent alors. Le processus de durcissement se poursuit ensuite jusqu'à la rupture.

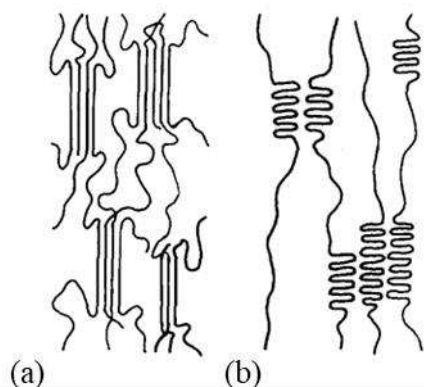
Ainsi, le mécanisme qui sous-tend la déformation est défini. Il est associé à la transformation de phase, au jumelage, à l'inclinaison de la chaîne et à son glissement. Cela conduit à la rupture complète des cristaux initiaux en blocs plus petits, qui sont incorporés dans les fibrilles étirées (Peterlin 1965). Ce sont l'inclinaison et le glissement des chaînes qui permettent la très grande déformation des cristaux. Cette dernière profite de la présence de défauts linéaires et rend possible la formation de fibrilles qui sont des chaînes macromoléculaires très alignées qui s'extraient du réseau cristallin fortement incliné (Kobayashi et al. 1963). Le modèle moléculaire proposé par Peterlin (Peterlin 1971) pour représenter la déformation plastique peut également être appliqué au polypropylène.

Selon cette représentation en trois étapes du processus de déformation pour une éprouvette étirée à froid, le rapport d'étirage naturel correspond ainsi au rapport d'étirage du processus de microstriction. Le modèle décrit peut être appliqué au procédé d'étirage à chaud mais avec quelques réserves. En effet, l'ajout de température au cours du processus conduit à une distribution aléatoire des zones de dommage, une diminution des molécules de liaison, une cicatrisation des défauts cristallins, et des chaînes plus mobiles. Par conséquent, aucune limite d'élasticité n'est présente. Li et al. (Li et al. 1993) n'ont pas observé la déformation plastique des sphérolites. Au cours de l'étirage par extrusion à l'état solide, la structure sphérolitique initialement présente dans la phase amorphe s'est transformée en une structure finale composée de microfibrilles coalescées, séparées par la phase amorphe.

Pour rappel, l'axe  $c$  est parallèle à la chaîne macromoléculaire. Les axes  $a$  et  $b$ , par contre, sont disposés dans des directions transverses aux chaînes. Concernant l'orientation des chaînes moléculaires avec le processus d'étirage, Peterlin (Peterlin 1965) a remarqué, à l'aide de diagrammes de rayons X aux grands angles, que le déplacement des axes  $a$  et  $b$  avec la direction d'étirage et l'orientation de l'axe  $c$  sont progressifs dans cette direction. Une analyse de la diffusion aux petits angles permet d'observer la suppression des lamelles perpendiculaires à l'axe d'étirage. La forte inclinaison des lamelles facilite le glissement des chaînes.

Judge et al. (Judge et al. 1961) se sont plus particulièrement intéressés à la croissance des cristaux en fonction du rapport d'étirage (**Figure 2-47**) pour un procédé à l'état fondu. Dans le cas d'un rapport d'étirage élevé, les cristaux vont croître avec un axe  $c$  dans la direction de l'élongation pour former des faisceaux de cristallites alors que pour un rapport d'étirage plus faible, ils ont supposé un mode de croissance avec l'axe  $a$  parallèle à l'axe d'étirage pour permettre la formation de lamelles.





**Figure 2-47** : Modèle proposé par Judge et al. (Judge et al. 1961) pour la croissance des cristaux pour une cristallisation à (a) orientation élevée et (b) orientation plus modérée

### *Étirage à partir d'une solution*

Dans le cas de l'étirage à partir d'une solution, les chaînes cristallisent par la formation de lamelles, au sein desquelles les chaînes sont repliées (Barham et al. 1985). Pour les solutions stationnaires, la précipitation des cristaux a lieu lors du refroidissement. Les plaquettes restent alors en suspension et présentent une configuration pliée.

Un autre mode de cristallisation est possible pour les solutions coulantes. Il est induit par l'étirement de la chaîne et cela se fait en agitant la solution (Pennings 1967). La solution doit être agitée à une température suffisamment élevée pour que les cristaux pliés qui se forment habituellement n'apparaissent pas. Les cristaux peuvent cependant précipiter sur l'agitateur sous forme de réseaux fibreux. La structure fibreuse est caractérisée par un assemblage plaquettes-fibres également appelé shish-kebab. Ce type de cristallisation est facilité par des masses moléculaires élevées.

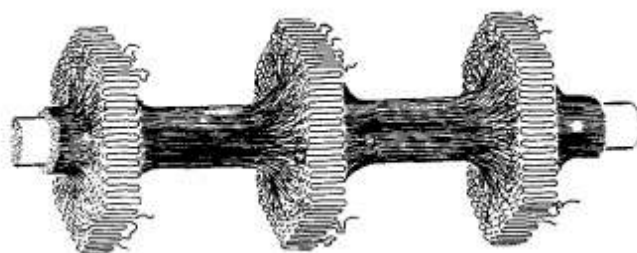
Le troisième mode de cristallisation mis en évidence conduit à la formation de gels. Il s'agit de réseaux gonflés dans lesquels des jonctions se forment entre les régions cristallines. Ces jonctions peuvent prendre plusieurs formes : chaînes de plaquettes, cristaux fibreux (shish-kebab), ou micelles minuscules (Barham et al. 1985). Là encore, la cristallisation gélifiante est favorisée par des masses moléculaires élevées mais aussi par la concentration de la solution initiale. Dans la cristallisation monocristalline lamellaire comme dans la cristallisation gélifiée, les chaînes ne sont ni étendues ni orientées. Cette étape d'alignement est nécessaire pour obtenir des fibres avec de bonnes performances. Les tapis monocristallins, caractérisés par des plaquettes en suspension, sont composés d'entités lamellaires distinctes mais avec une forte cohésion entre les différentes couches. Il est alors possible de les étirer.

### 2.9.4. Structure particulière des shish-kebabs

Il est important de souligner et d'expliquer la structure caractéristique shish-kebab des microfibrilles générées pendant l'étirage. Les structures shish sont représentées comme des chaînes étendues tandis que les structures kebab sont associées à des plaquettes cristallines de lamelles, comme le présente la **Figure 2-48**.

Pendant l'étirement, les lamelles sont allongées puis fusionnent avec les chaînes étendues. Li et al. (Li et al. 1993) n'ont pas observé cette structure dans le cas de l'étirage par extrusion à l'état solide de lopins, soit à cause des limitations de l'équipement microscopique, soit parce que les microfibrilles sont une phase cristalline continue, formée par recristallisation induite par la déformation pendant l'étirage. Ces morphologies de chaînes étendues dépendent des paramètres du processus d'étirage du gel, tels que la température et le rapport d'étirage atteint (McDaniel et al. 2015). Ainsi, sur une certaine plage de température, supérieure à la température de cristallisation des monocristaux, la formation d'agrégats de structures shish-kebab peut être obtenue sur l'agitateur lors de l'étirage à partir d'une solution S (Pennings 1967). Ces structures particulières ne peuvent apparaître que lorsque des tourbillons sont générés pendant l'agitation.

Comme expliqué en amont, une masse moléculaire élevée facilite la cristallisation en structures fibreuses. En effet, l'agitation qui allonge les chaînes est plus efficace sur les longues molécules (Mackley et al. 1975). Les chaînes plus courtes qu'une certaine longueur, et ce, pour une vitesse d'agitation donnée, ne peuvent pas être étirées en shish et conduisent alors à la création de plaquettes, sous forme de lamelles repliées faisant partie de la structure appelée kebab. Pour optimiser les performances des fibres utilisées, il est intéressant de minimiser la formation de ces plaquettes. Ceci peut être réalisé par filtration à température d'agitation, les plaquettes étant plus solubles que les structures shish. Ces dernières ne sont jamais parfaitement lisses (Wikjord et al. 1968 ; Keller et al. 1972) et sont aussi en elles-mêmes des structures shish-kebab. Une distinction peut être faite entre les structures avec des plaquettes amovibles (macro shish-kebab) et les plaquettes permanentes avec une forte connexion moléculaire (micro shish-kebab).



**Figure 2-48** : Représentation schématique d'une structure micro shish-kebab, connexion entre les plaquettes (Pennings 1977)

Le type de refroidissement ainsi que la durée de séjour du matériau à la température maximale influencent la taille et les espaces de la structure (Pennings et al. 1977). Ces derniers paramètres caractéristiques des plaquettes peuvent également être impactés après leur développement par un stockage à une température donnée inférieure à la température initiale de formation des fibres. Les fibres formées sont " chevelues " avec des poils lâches, pendulaires et capables de cristalliser en chaînes sous l'influence des conditions de refroidissement. Les poils peuvent se métamorphoser en plaquettes constituées de chaînes pliées ou en fibres lisses (Pennings et al. 1977). Un flux d'élongation particulier dans le cas de l'étirage à partir d'une solution crée les conditions d'une croissance continue des fibres, ce qui est nécessaire pour produire des structures shish-kebab. Ces conditions ne sont pas nécessairement réunies dans le cas d'un étirage plus traditionnel où les rapports d'étirage ne sont pas très élevés.

Ainsi, deux mécanismes peuvent conduire à la formation de fibres performantes. La méthode de " croissance libre " (Pennings et al. 1979), la méthode de croissance en surface et l'étirage en gel humide sous agitation (Barham 1982) répondent aux exigences pratiques de la production continue d'un assemblage parallèle de shish-kebabs à des températures élevées, telles que les monocristaux ne peuvent se former ou survivre. Le deuxième mécanisme est la déformation à grande échelle des monocristaux. Ce mécanisme peut se produire lors de l'étirage de tous les gels dans lesquels des monocristaux ont pu se développer. Ces structures semblent être fortement liées à la performance des fibres utilisées (Hill et al. 1980).

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

### 2.9.5. Phases observées en DSC sur différentes fibres UHMWPE

**Table 2-5 :** Tableau récapitulatif des phases remarquables observées suite à une analyse DSC dont les conditions sont spécifiées

Auteur	Type de fibre	Condition	Masse (mg)	Vitesse de chauffe	Température de fusion (°C)			Autres phases
					Phase orthorhombique	Transition de phase	Phase hexagonale	
(Tsubakihara et al. 1996)	Spectra® 900	Non contraintes ; Mw = $2 \times 10^6$		5 K/min	≈143–144			
-	Spectra® 900	Contraintes ; Mw = $2 \times 10^6$		5 K/min	143	155	159	
-	Spectra® 900	Non contraintes ; Mw = $7 \times 10^5$		5 K/min	143		155	
-	Spectra® 900	Contraintes ; Mw = $7 \times 10^5$		5 K/min	142	153	155	
(Pennings et al. 1979)	Non-commercial	Contraintes	[0,4 ; 0,8]	[1,25°C/min ; 20°C/min]	[142 ; 147]	[152 ; 154]	[160 ; 166]	
-	-	Contraintes	[0,4 ; 0,8]	5°C/min	143,5	153	164	
(Van Aerle et al. 1988)	Non-commercial	Non contraintes		10°C/min	145			
-	-	Fibres contraintes avec de la résine époxy		10°C/min		153	176	
(Dijkstra et al. 1988a)	Hifax® 1900	Contraintes ; enroulées autour d'une pièce de 30 cm		0,1°C/min		152		
(Marais et al. 1992)	Dyneema® SK60				141			
(Hsieh et al. 1994)	Spectra® 1000	Contraintes ; Premier chauffage		[3,5 ; 4]	5°C/min		150	160

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Hsieh et al. 1994)	Spectra® 1000	Contraintes ; Second chauffage		[3,5 ; 4]	5°C/min	141		
-	Spectra® 1000	Contraintes ; Premier chauffage		[3,5 ; 4]	[5°C/min ; 29,9°C/min]		[150 ; 172]	[160 ; 188]
(Hsieh et al. 1997)	Spectra® 1000	Contraintes pendant 2 à 10 min		[3,5 ; 4]	5°C/min	150 (surchauffe des cristaux)	≈152	
-	Spectra® 1000	Non contraintes		[3,5 ; 4]	5°C/min	150 (surchauffe des cristaux)	≈152	160
(Boller et al. 1997)	Spectra® 900		0,024	10 K/min		≈143		
-	Spectra® 900		[0,891 ; 4]	10 K/min		≈146–147	[150 ; 155]	
(Rudnik et al. 1997)	Poudre Hizex (Mitsui Petrochemical Industries)	Mw = [89,6 ; 456] × 10 <sup>-4</sup>	10	10°C/min		[145 ; 150]		
-	HF210 HDPE pellets (Idemitsu)		10	10°C/min		130		
(Kwon et al. 2000)	Spectra® 900	Contraintes ; Fibres coupées ≈ 0,5 mm ; Mw > 10 <sup>6</sup>		[0,025 ; 1,2]	10 K/min	[142,05 ; 143,65]	[150,35 ; 152,6]	
-	Spectra® 900	Non contraintes ; Fibres coupées of ≈ 0.5 mm ; Mw > 10 <sup>6</sup>		[0,025 ; 1,2]	10 K/min	144		
(Yeh et al. 2008)	Non commerciale	Rapport d'étirage = 1 ; Mw = 4.5 × 10 <sup>6</sup>		0,5	3°C/min	132		
-	-	Rapport d'étirage entre 20 et 150 ; Mw = 4.5 × 10 <sup>6</sup>		0,5	3°C/min	[136 ; 142]	[148 ; 152]	154
(Ratner et al. 2004)	Dyneema® SK75	Fibres compactées, préparées à 145°C	[9 ; 12]	1 K/min	145	151 et une bosse autour de 152	155	

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Ratner et al. 2004)	-	Fibres réticulées compactées, préparées à 145°C	[9 ;12]	1 K/min	$\approx 146-147$	151	155	
-	-	Fibres réticulées compactées, préparées à 150°C	[9 ; 12]	1 K/min	148	153	156	Fusion des chaînes pliées orthorhombiques à 138



## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

### 2.9.6. Nature des essais de caractérisation réalisés dans la littérature et conditions associées

**Table 2-6 :** Tableau récapitulatif non-exhaustif des conditions utilisées pour les différents tests mécaniques réalisés sur des renforts UHMWPE

Auteurs	Type d'essai	Type de fibre	Condition	Pilotage	Longueur utile	Intervalle d'étude	Calcul de la déformation	Caractéristiques mécaniques
(Kromm et al. 2003)	Essai de traction	Dyneema® SK75	Fibres fixées à un cadre rigide à l'aide d'une résine époxy	Déplacement de la traverse de la machine aux vitesses de [0.04 ; 160 mm/min]	[40 ; 200 mm]	Plusieurs vitesses de déformation : 0,1 ; 1 ; 4 and 100 %/min	Déterminé par le déplacement de la traverse de la machine d'essai	1 %/min: 71 (Y), 2,4 (S), 3,95 (E) 4 %/min: 71 (Y), 2,4 (S), 4 (E) 100 %/min: 62 (Y), 2,4 (S), 3,76 (E) 0,1 %/min: 56 (Y), 2,4 (S), 4,88 (E)
-	Essai de traction	Dyneema® SK75	Fibres fixées à un cadre rigide à l'aide d'une résine époxy	Déplacement de la traverse de la machine aux vitesses de [0.04 ; 160 mm/min]		Plusieurs températures [70 ; 140°C]		Seulement les courbes Y ≈ [5 ; 71] et S ≈ [0,250 ; 2,4]
-	Essai de fluage	Dyneema® SK75	Charge constante appliquée aux spécimens par l'intermédiaire d'un petit levier métallique.	Charge constante		Plusieurs températures [70 ; 140°C] et contraintes constantes entre 360 et 575 MPa		Seulement les courbes
(Dessain et al. 1992)	Essai de traction	Dyneema® SK60	Les fibres étaient simplement saisies dans les mors entre des morceaux de carton fin pour éviter de les endommager. "Pour les tests effectués à une température inférieure à la température ambiante, les fibres ont été scotchées à une planche de montage afin de pouvoir les positionner rapidement dans la machine et d'éviter une trop forte élévation de température"	Un système de pont de jauges de contrainte avec une amplification appropriée fournit des signaux directement proportionnels à la charge maximale et moyenne sur la fibre testée et actionne un servomécanisme	150 mm et 30 mm pour les températures nulles et négatives	Plusieurs températures [-175 ; 100°C], 10 mm/min	Déterminé par le déplacement des mors	Toutes les valeurs pour ces températures: -175, -160, -125, -100, -60, -30, 0, 24, 40, 70, 100°C; Y = [114,1 ; 29,3], S = [0,6 ; 3,76]

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Dessain et al. 1992)	Essai de traction	Dyneema® SK60	Les fibres étaient simplement saisies dans les mâchoires entre des morceaux de carton fin pour éviter de les endommager	Un système de pont de jauges de contrainte avec une amplification appropriée	Différentes longueurs utiles	24°C, 50 % d'humidité relative, 10 mm/min	
-	Essai de fluage	Dyneema® SK60		Maintien d'une charge constante par la machine	150 mm	Charge constante à 70 % de la rupture moyenne pour de nombreuses températures entre [25; 100°C]	Toutes les valeurs pour : 25, 40, 55, 70, 85, 100°C; Er = [7,15 ; 20,16], T = [1561 ; 7816]
-	Essai de fluage	Dyneema® SK60		Maintien d'une charge constante par la machine	150 mm	Charge constante entre [50 ; 85 %] de la rupture moyenne à 70 et 100°C	Pour 70°C, toutes les valeurs pour 50, 60, 70, 80 et 85 %; Er = [8,5 ; 16,78], T = [306 ; 9194] Pour 100°C, toutes les valeurs pour 50, 60, 70, 80 et 85 %; Er = [17,53 ; 21,20], T = [556, 2957]
(Dijkstra et al. 1989)	Essai de traction	Grade non commercial	L'échantillon et les pinces sont entourés d'un cylindre en laiton, qui était également entouré d'un verre. Un flux d'azote froid est utilisé pour refroidir le cylindre en laiton si nécessaire. Pour les températures supérieures à la température ambiante, l'essai a été réalisé dans un dynamomètre et un dispositif de chauffage, constitué de deux blocs de laiton chauffés. L'échantillon est placé dans une cavité.	Vitesse d'élongation : $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	50 mm	Nombreuses températures : [-150 ; 139°C]	Seulement les courbes

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Dijkstra et al. 1988a)	Essai de traction	Hifax® 1900		Vitesse de déplacement de la traverse : 24 mm/min	50 mm	Température ambiante, températures de recuit entre [149 ; 152°C] pendant [1 ; 24 h]		Pour la fibre initiale, Y= 150 et E = 3 et pour le recuit à 149°C pendant 24 h, Y= 70 et E = 6, sinon pas de valeurs précises, seulement des courbes.
(Dijkstra et al. 1988b)	Essai de poids tombant	Hifax® 1900	Différents poids fixés à l'extrémité libre du spécimen		50 cm	Température ambiante	Déterminé par le déplacement des mors	Seulement les courbes
-	Essai de traction	Hifax® 1900		Plusieurs vitesses de déplacement de traverse correspondant à [ $3,3 \times 10^{-5}$ ; $3,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]		Température ambiante		Seulement les courbes mais E $\approx$ [3 ; 6,5] et S $\approx$ [2,3 ; 4]
(Smook, et al. 1984)	Essai de poids tombant	Hifax® 1900 vierges, puis les fibres sont réticulées			25 cm	Varioues temperatures: [25 ; 143°C]		Only curves for lifetime at 25, 43, 73, 98, 121, 138, and 143°C for various nominal stresses
-	Essai de traction	Hifax® 1900 vierges, puis les fibres sont réticulées		Vitesse de déplacement de traverse : 12 mm/min	25 mm	À 20°C		
(Forster et al. 2015)	Essai de traction	Fils étirés en gel	Expériences réalisées selon la norme ISO 2062	Vitesse de déplacement de traverse : 250 mm/min	25 cm	Avec une température de vieillissement de 43, 65, 90 et 115°C pendant des semaines	Norme ISO 2062	Courbes uniquement pour différents vieillissements à 43, 65, 90 et 115°C
(Schwartz et al. 1986)	Essai de traction	Spectra® 900	Des inserts de cabestan spéciaux ont été développés pour s'adapter aux poignées pneumatiques standard d'Instron		50 mm	Several strain rates: [0,004 ; 1,0 min <sup>-1</sup> ], at 21°C and 65 % RH		0,004 min <sup>-1</sup> : S = 2,126 0,04 min <sup>-1</sup> : S = 2,652 0,10 min <sup>-1</sup> : S = 2,982 0,40 min <sup>-1</sup> : S = 3,040 1,0 min <sup>-1</sup> : S = 3,336
-	Essai de traction	Spectra® 900	Des inserts de cabestan spéciaux ont été développés pour s'adapter aux poignées pneumatiques standard d'Instron		Plusieurs longueurs utiles : [10 ; 100 mm]	À 21°C, 65 % RH, et 0,1 min <sup>-1</sup>		10 mm: S = 2,992 50 mm: S = 2,982 100 mm: S = 3,025 200 mm: S = 3,053

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Russell et al. 2013)	Essai de traction	Dyneema® SK76	Le fil est enroulé autour d'une enclume semi-circulaire. Pour les essais de vitesse $> 100 \text{ s}^{-1}$ , un projectile charge le système, alors que pour les essais $< 100 \text{ s}^{-1}$ , la charge est appliquée par une machine servo-hydraulique, reliée au dispositif par une tige.	Plusieurs longueurs utiles : [5 ; 20 mm]	Plusieurs vitesses de déformation : [ $10^{-3}$ ; $10^4 \text{ s}^{-1}$ ]	DIC (Digital Image Correlation) à partir de l'identification de deux bandes de marqueurs. Mesures vérifiées avec un système LVDT disposé sur la traverse de la machine.	Courbes uniquement mais $Y \approx [92 ; 130]$ , $S \approx [2 ; 2,6]$ , et $D \approx [2 ; 3,2]$
(Van Der Werff et al. 1991)	Essais cycliques	Hifax® 1900 (2 différentes masses moléculaires Mw)	Utilisation de mors pneumatiques. Les fibres ne peuvent pas glisser car la force de préhension est ajustée par la pression d'air.	Vitesse constante de la traverse : 50 mm/min	500 mm		Courbes uniquement
-	Relaxation de contraintes	Hifax® 1900 (2 différentes masses moléculaires Mw)					Courbes uniquement
-	Essai de traction	Hifax® 1900 (2 différentes masses moléculaires Mw)			28 mm	Plusieurs vitesses de traverse : [0,5 ; 512 mm/min]	Courbes uniquement mais $S \approx [0,88 ; 1,15]$
-	Essai de traction	Hifax® 1900 specimen b		Vitesse constante de la traverse : 50 mm/min	500 mm	Plusieurs rapports d'étirage : 15, 30 and 70	$S = [0,85 ; 4,16]$ ; $Y = [22,6 ; 175]$ , $D$ élastique = [2,38 ; 3,8] et $D$ plastique = [1,56 ; 21,17]
(Govaert et al. 1995)	Essai de traction	Dyneema® SK60	Le four est contrôlé de façon thermostatique et des mors pneumatiques sont utilisés		250 mm	Plusieurs vitesses de déformation : [ $10^{-5}$ ; $10^1 \text{ s}^{-1}$ ]; et températures: [ $-40$ ; $80^\circ\text{C}$ ]	Courbes uniquement mais $Y \approx [20 ; 100]$ et $S \approx [1 ; 2,2]$
-	Essai de fluage	Dyneema® SK60	Le four est contrôlé de façon thermostatique et des mors pneumatiques sont utilisés. Les fils sont collés sur des languettes en carton.			Différents niveaux de contrainte : [250 ; 1250 MPa]; et températures : [23 ; $90^\circ\text{C}$ ]	Déterminé à l'aide d'un extensomètre Courbes uniquement

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Berger et al. 2003)	Essai de fluage	Dyneema® SK60	Deux machines d'essai de traction ont été utilisées : une commerciale et une construite en interne.		Plage de contraintes de 0,65 à 2 GPa pour une période de 30 h	Mesuré à partir d'un extensomètre optique avec une caméra vidéo	Seulement les courbes
(Fouad et al. 2005)	Essai de traction	Fabriquées à partir de feuilles UHMWPE (GUR 410)	Après les traitements de préchauffage, retour à température ambiante dans un four.	Vitesse constante de la traverse : 3 mm/min	Avant l'essai, traitements de préchauffage des échantillons de UHMWPE à 50, 80 et 100°C pendant 2 et 4 h, Essais à température ambiante.	Défini à partir d'un extensomètre fixé sur le spécimen	Vierge : 1,136 (Y), 0,025 (S) 50°C 2 h : 1,264 (Y), 0,026 (S) 50°C 4 h : 1,350 (Y), 0,0276 (S) 80°C 2 h : 1,358 (Y), 0,0268 (S) 80°C 4 h : 1,410 (Y), 0,02865 (S) 100°C 2 h : 1,390 (Y), 0,0275 (S) 100°C 4 h : 1,420 (Y), 0,0292 (S)
-	Essai DMA	Fabriquées à partir de feuilles UHMWPE (GUR 410)			Avant l'essai, traitements de préchauffage des échantillons UHMWPE à 50, 80 et 100°C pendant 2 et 4 h. Gamme de fréquence de 0,01 à 100 Hz à des températures de 30 à 100°C, obtenues en utilisant une vitesse de chauffage de 1°C/min.		Seulement les courbes
(Leblans et al. 1989)	Relaxation de contraintes	Dyneema® SK60	Le four est contrôlé de façon thermostatique et des mors pneumatiques sont utilisés	Vitesse constante de la traverse	Plusieurs températures : 13, 50 et 90°C, et différentes déformations de Hencky : [0,2 ; 2 %]		Seulement les courbes
-	Essai de fluage	Dyneema® SK60	Le four est contrôlé de façon thermostatique et des mors pneumatiques sont utilisés	Contraintes constantes	À 50°C, et sous différentes contraintes : 0,4 et 0,8 GPa		Seulement les courbes

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Leblans et al. 1989)	Montée en contrainte sous une vitesse de déformation de Hencky constante	Dyneema® SK60	Des mors pneumatiques sont utilisés	Vitesses de déformation constantes de Hencky		Plusieurs vitesses de déformation de Hencky : [8,4 × 10 <sup>-4</sup> ; 4,2 × 10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup> ]		Seulement les courbes
(Govaert et al. 1993)	Essai DMA	Dyneema® SK66	Pour éviter le fluage, un niveau de contrainte statique relativement faible de 150 MPa a été choisi.		20 mm	Différentes fréquences : [0,2 ; 3 Hz] ; et des températures : [-20 ; 105°C]		Seulement les courbes mais DM ≈ [40 ; 120]
-	Relaxation de contraintes	Dyneema® SK66	Les extrémités des fibres ont été collées sur des languettes de carton avec une résine époxy, pour améliorer le serrage.		255 mm	Plusieurs déformations : [0,5 ; 2,5 %] ; et températures [30 ; 70°C], temps de chargement < 150 h	Défini à partir d'un extensomètre	Seulement les courbes
-	Essai de fluage (poids tombant)	Dyneema® SK66	Les extrémités des fibres ont été collées sur des languettes de carton avec une résine époxy, pour améliorer le serrage.		255 mm	Différentes charges : [200 ; 1500 MPa], et températures : [30 ; 90°C], temps de chargement < 50 h		Seulement les courbes
(Wilding et al. 1978)	Essai de fluage (poids tombant)	Fabriquées à partir de grades PE commerciaux (Rigidex 50 et H020-54P)		Charge constante		Test à 20°C et plusieurs contraintes appliquées : [0,05 ; 0,5 GPa] en fonction de l'échantillon	Déterminé par le déplacement des mors	Courbes et valeurs du module et de la viscosité de chaque élément du modèle mécanique à quatre éléments proposés
(Wilding et al. 1981)	Essai de fluage (poids tombant)	Fabriquées à partir de grades PE commerciaux (Rigidex 50, H020-54P et 002-55)		Charge constante	10 cm	Temps de chargement entre 24 et 48 h, température [20 ; 70°C] et niveaux de contrainte [0,1 ; 0,2 GPa]	Déterminé par le déplacement des mors	Courbes uniquement



## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Wilding et al. 1984)	Essai de fluage (poids tombant)	Fabriquées à partir de grades PE commerciaux (Rigidex 50 et H020-54P)		Charge constante	10 cm	Niveaux de contrainte : [0,093 ; 0,3 GPa]	Déterminé par le déplacement des mors	Courbes et paramètres ajustés au modèle modifié
-	Relaxation de contraintes	Fabriquées à partir de grades PE commerciaux (Rigidex 50)	Un dispositif spécialement conçu à cet effet a été mis au point. Le mors fixe était attaché à un capteur de charge de poutre de flexion, et le second mors était entraîné, via un embrayage électromagnétique, par une boîte de vitesse variable.			Contrainte maximale appliquée : 0,27 GPa, relaxation de la contrainte entre 0,2 et 10 <sup>6</sup> s.		Courbes uniquement
(Peijs et al. 1994)	Essai de traction	Dyneema® SK60	Des mors pneumatiques pour fibres sont utilisés.		250 mm	Plusieurs vitesses de déformation : [10 <sup>-5</sup> ; 10 <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ], et températures [-40 ; 80°C]	Déterminé par le déplacement des mors	Courbes uniquement mais Y ≈ [20 ; 100] et S ≈ [1 ; 2,2]
-	Essai de fluage	Dyneema® SK60	Les fils sont disposés sur des languettes en carton adhésives.	Charge constante		Plusieurs contraintes : [250 ; 1250 MPa], et températures [23 ; 90°C]	Défini à partir d'un extensomètre	Courbes uniquement
-	Essai DMA	Spectra® 1000	Des essais d'extension uniaxiaux ont été réalisés			Différentes fréquences : [0,2 ; 3 Hz] ; et températures : [-20 ; 105°C]		Courbes uniquement

## Partie 2 : Renforts UHMWPE : propriétés et structure

(Sweeney et al. 1990)	Relaxation de contraintes avec paliers	Alathon® 7050	Un moteur électrique fonctionnant par l'intermédiaire d'un réducteur, contrôlé par un embrayage électromagnétique, permet d'appliquer une contrainte et la force dans l'éprouvette est détectée par un transducteur à jauge de contrainte. Un micro-ordinateur commande le moteur et l'embrayage par des signaux numériques.	Chargement rapide à $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	65 mm	Contrainte limite inférieure : 205 MPa, et différents paliers : [13,7 ; 58,4 MPa]	Courbes uniquement
-----------------------	--	------------------	--	---	-------	---	--------------------

*Y : Module d'Young (GPa) ; S : Résistance en traction (GPa) ; E ou D : Élongation ou déformation à rupture (%) ; Er : Déformation moyenne jusqu'à la rupture (%) ; Tr : Durée de vie moyenne (s) ; DM : Module dynamique (GPa).*

### 2.9.7. Modes de rupture

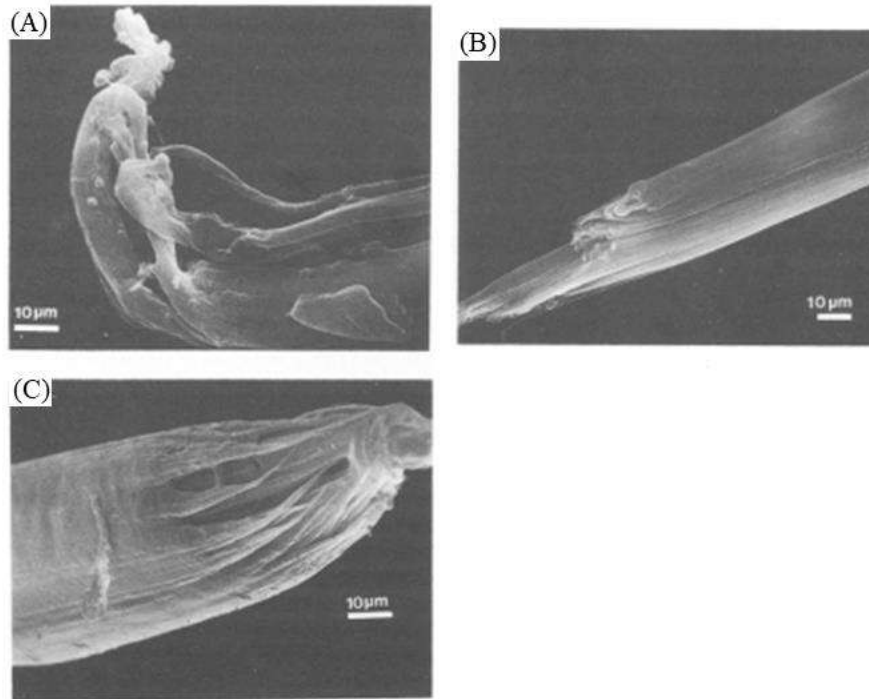
#### *Différents modes de rupture dépendants de la température et la vitesse de déformation de l'essai*

Cette partie se concentre sur les modes de rupture. Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989) ont distingué deux mécanismes de rupture qui dépendent de la température. Plus précisément, 20°C semble correspondre à un palier auquel le mécanisme de rupture change et constitue donc une température de transition.

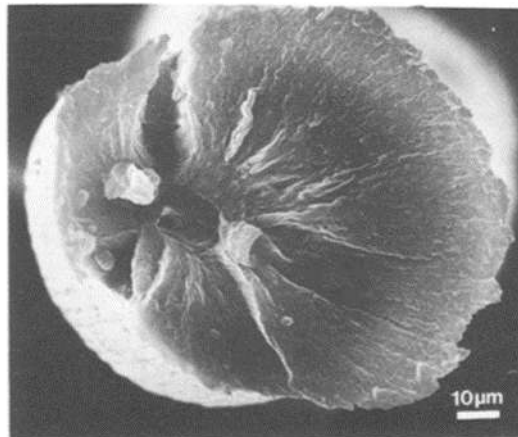
En dessous de 20°C, la résistance est déterminée par la rupture des liaisons covalentes ou des liaisons primaires des molécules de liaison tendues et/ou des chaînes enchevêtrées et piégées. La rupture de ces liaisons peut être obtenue par l'application d'une contrainte ou par une vibration thermique. La contrainte nécessaire pour induire la transition caractéristique peut, à certaines températures, dépasser la résistance des liaisons carbone-carbone soumises à une contrainte excessive. Le contrôle de la rupture par les liaisons covalentes carbone-carbone a également été affirmé par Dessain et al. (Dessain et al. 1992), en dessous de la température de transition de 5°C, dans ce cas. Comme la phase cristalline est plus importante que la phase amorphe dans les fibres UHMWPE, cette phase domine tout au long de la rupture.

Au-dessus de la température de transition de 20°C (Dijkstra et al. 1989), les fibres rompent en fluage. Ce mécanisme est associé à la transition de la phase orthorhombique à la phase hexagonale, transition dépendante de la contrainte. La mobilité des chaînes moléculaires est accrue dans cette phase. La rupture se fait par écoulement moléculaire et la résistance est donc déterminée par la rupture des liaisons secondaires. Ce mode de rupture a été corroboré par Govaert et al. (Govaert et al. 1995). Si aucune contrainte n'est appliquée, la rupture se produit vers 150°C et les fibres rompent en fluage. Les tests cycliques montrent que le processus d'écoulement, le fluage et la relaxation des contraintes dominant en plus du processus élastique (Van Der Werff et al. 1991). En raison de la récupération du comportement après des essais de traction cycliques jusqu'à une déformation de 3-4 %, le processus d'écoulement est considéré comme réversible. Jusqu'à la rupture, aucune quantité d'énergie de déformation n'est détectée pour rompre les ponts des chaînes polymériques.

Pour Smook et al. (Smook et al. 1984), 100°C marque un plateau pour les mécanismes de rupture. Des surfaces de rupture fortement fibrillées sont visibles sur les **Figure 2-49**. La fusion de certaines fibrilles grâce à une grande quantité d'énergie libérée apparaît. Cependant, cette fibrillation est invisible dans le cas de la rupture de fibres réticulées, comme à la **Figure 2-50**. Elle est empêchée par la réticulation chimique, qui conduit à une rupture fragile. Pour ces fibres, la durée de vie est plus sensible à la réduction des contraintes que pour les fibres classiques, car les chaînes sont alors reliées par des liaisons covalentes.



**Figure 2-49 :** Observations microscopiques réalisées au MEB de la surface de rupture d'une fibre UHMWPE non réticulée testée en tension à (A) température ambiante et essai de traction monotone classique, (B) 73°C et 0,37 GPa, et (C) 138°C et 0,06 GPa (Smook et al. 1984)



**Figure 2-50 :** Observation microscopique au MEB d'une fibre UHMWPE réticulée après un essai de poids tombant à 25°C et à une contrainte nominale de 0,77 GPa (Smook et al. 1984)

La température et la vitesse de déformation jouent des rôles similaires dans le comportement des fibres UHMWPE. Ainsi, en plus de la température, qui semble marquer un changement dans les mécanismes de rupture, la vitesse de déformation a également une influence importante sur les surfaces de rupture en traction (Schwartz et al. 1986). Ainsi, à des vitesses de déformation faibles, une striction des fibres se produit et peu d'énergie est libérée, alors qu'à des vitesses de déformation

plus élevées, la rupture est plus fragile avec beaucoup d'énergie libérée par la fibrillation des sites de fracture. Des bandes de glissement peuvent même être visibles sur l'échantillon.

### *Origine des défauts qui initient la rupture*

Sauf dans le cas de la réticulation, les régions présentant des défauts, qui consistent en des extrémités de chaînes ou des enchevêtrements piégés, sont créées pendant le procédé d'étirage. Des fissures peuvent alors se développer sur ces sites plus faibles. La scission des fibrilles semble se produire au niveau des défauts topologiques par une combinaison de ruptures chaînes de molécules de liaison tendues ou de molécules enchevêtrées. La cause de la rupture est constituée par des irrégularités de surface, telles que des bandes de glissement, qui peuvent provoquer la formation de fissures (Smook et al. 1984). Ces bandes de glissement sont principalement développées lors de l'étirage à chaud, par des contraintes de compression mais aussi par des contraintes thermiques. En effet, dans le cas de filaments plus épais, par exemple, la température d'étirage est d'abord atteinte dans la peau avant le cœur du filament. La résistance à la rupture dépend alors du diamètre de la fibre (Smook et al. 1984). Une relation a été suggérée pour traduire cette dépendance. Elle indique que la résistance à la rupture des fibres est inversement proportionnelle à la racine carrée du diamètre. Si les filaments sont fins, la quantité de bande de glissement est moindre et les fibres sont plus cristallines et plus continues (Smook et al. 1984). Dans ce cas de figure, l'extrapolation à 0 des diamètres conduit à une résistance de 26 GPa, qui est proche de la résistance théorique du PE.

Plusieurs théories suggèrent que les molécules de liaison tendues qui prennent la charge dans le domaine désordonné et rejoignent les blocs cristallins sont des précurseurs de fissures qui initient la rupture. Mais l'énergie nécessaire pour mener à la rupture des enchevêtrements piégés est plus faible que celle de la rupture des molécules de liaison tendues. Les enchevêtrements sont alors considérés comme les liaisons faibles des fibres (Dijkstra et al. 1989) à l'origine de la rupture des fibres, notamment à basse température.

### *Proposition d'un modèle pour estimer la durée de vie*

Par ailleurs, il semble complexe de créer un modèle de durée de vie qui puisse expliquer parfaitement le comportement de rupture de ces fibres en polymère, car le mécanisme de rupture dépend de nombreuses conditions : morphologie, masse moléculaire, temps, orientation moléculaire, température, défauts structurels, impuretés, enchevêtrements (Smook et al. 1984). Une approche phénoménologique et continue du processus de rupture ne tiendrait pas compte des liens avec la structure microscopique de la fibre. Les différents modèles examinés par ces auteurs (Smook et al. 1984) peuvent décrire quantitativement le processus de rupture, mais en aucun cas ils ne sont basés sur, et en accord avec, les interprétations physiques.

### *Solutions pour augmenter la durée de vie*

La spectroscopie Raman (Berger et al. 2003) permet de comprendre la destruction de la structure à des échelles plus fines. Une absence de dédoublement des chaînes, ainsi qu'une dépendance importante de la contrainte de rupture à la température et à la vitesse de déformation, et un glissement des chaînes le long du squelette semblent conduire principalement à la désintégration de la structure hautement orientée. Le glissement des chaînes comprend l'arrachement des chaînes, la plasticité des cristaux et le glissement du bloc entier.

Pour augmenter le nombre de segments de chaînes chargés jusqu'à leur capacité maximale, initialement estimée à 6 %, il faut limiter la présence de défauts et rendre le glissement plus difficile. La limitation de la présence de défauts et du glissement peut être obtenue par l'allongement des chaînes à des rapports d'étirage plus élevés (Berger et al. 2003), à des températures plus élevées (Marichin et al. 1984), par la réticulation des chaînes par irradiation (Woods et al. 1984), ou par la modification chimique du squelette du polymère en introduisant des branches méthyles (Ohta et al. 1994). L'ajout de branches méthyles n'affecte cependant pas le glissement à la frontière du grain et plus le nombre de branches méthyles est important, plus la résistance et le module sont élevés (Ohta et al. 1994).

La résistance est donc limitée par les imperfections et les fissures. Elle dépend non seulement des liaisons covalentes mais aussi de la morphologie et des dimensions des fibres.

### *2.9.8. Développement d'un modèle de fluage*

#### *Modèle de Wilding et al. (Wilding et al. 1978, 1981, 1984)*

Pour rappel, ce modèle a d'abord été développé par Wilding et al. (Wilding et al. 1978, 1981, 1984) pour les fibres étirées à l'état fondu, puis étudié par Sweeney et al. (Sweeney et al. 1990), et Klein et al. (Klein et al. 1987), entre autres, et étendu aux fibres étirées en solution (Leblans et al. 1989 ; Govaert et al. 1993) ; il est également capable de prédire le comportement sur de courtes périodes. La distinction est faite entre une composante viscoélastique linéaire recouvrable et une composante non-linéaire non recouvrable et peut être liée à des considérations morphologiques.

Le premier terme domine pour des temps de charge courts, des niveaux de contrainte faibles ou des températures basses. Le second terme prévaut pour des temps longs ou des contraintes et températures élevées. La déformation non récupérable peut être identifiée par des tests de fluage. Avec ce modèle, les critères de sélection des fibres, pour une application à des structures, ne sont pas modifiés car la rupture se produira sur des temps de chargement courts (Peijs et al. 1994). Pour de telles durées, la contrainte n'influence pas la déformation.

Cependant, pour des temps de chargement plus longs, la contrainte affecte la vitesse de fluage. Une loi de puissance peut représenter cette dépendance. La pente de cette loi est indépendante de la température (Peijs et al. 1994 ; Govaert et al. 1995).

La dépendance à la température du composant non récupérable peut être décrite par un seul processus thermiquement activé (Eyring) (Wilding et al. 1981, 1978, 1984 ; Klein et al. 1987). L'énergie d'activation de ce processus unique est très similaire, que les échantillons soient réticulés ou non et qu'ils s'agissent d'homopolymères ou de copolymères (Wilding et al. 1981). Elle est similaire à celle de la relaxation diélectrique alpha. On suppose alors une relation incluant la diffusion des défauts de déformation dans les régions cristallines. Si une contrainte est appliquée, ce mouvement de rotation ou de translation de 180°C de la tige cristalline à travers une lamelle peut provoquer un glissement de la chaîne (Govaert et al. 1995). Govaert et al. (Govaert et al. 1995) ont introduit une déformation plastique pour pouvoir spéculer sur la limite d'élasticité pour des vitesses de déformation constantes. À basse température et à des vitesses de déformation élevées, la limite d'élasticité estimée est parfois supérieure à la résistance du matériau. La rupture des fibres se produit alors avant la limite d'élasticité. Une loi de puissance peut aussi décrire la variation du module de relaxation des contraintes en fonction du temps.

Les deux termes sont également affectés par le rapport d'étirage et la masse moléculaire (Wilding et al. 1981). Pour les fibres de masse moléculaire élevée, fabriquées à partir d'un copolymère ou d'un polymère irradié, la partie irréversible du fluage est négligeable en dessous d'une contrainte critique donnée, le processus d'écoulement n'ayant pas lieu. Une influence identique de la masse moléculaire élevée et de la réticulation s'explique par la présence de points de jonction dans les réseaux d'enchevêtrements et de réticulation chimique qui réduisent la sensibilité au fluage.

Ce second terme diminue lorsque la vitesse d'étirage augmente ou que la masse moléculaire diminue car le degré d'écrouissage est réduit (Wilding et al. 1978). L'augmentation du rapport d'étirage entraîne l'élimination d'obstacles tels que la structure lamellaire. La partie non récupérable est alors considérée comme un prolongement de l'étirage.

Aux faibles masses moléculaires, le fluage est obtenu par le glissement d'un cristal qui conduit à la suppression d'une chaîne pliée. Dans ce cas, une déformation plus importante du réseau peut être obtenue par la déformation plastique des régions cristallines. Alors que pour les masses moléculaires plus importantes, le fluage est attribué à l'étirement d'un enchevêtrement ou à la rupture d'une molécule de liaison tendue, localisée entre les cristaux. Une déformation plus importante est nécessaire pour détruire ou rompre les enchevêtrements auxquels le réseau est relié en premier lieu. Ces paramètres, rapport d'étirage et masse moléculaire, n'ont cependant qu'une faible influence sur le terme lié au comportement viscoélastique récupérable (Wilding et al. 1978).



Ainsi, le modèle proposé et repris par différents auteurs (Wilding et al. 1981, 1984, 1978 ; Klein et al. 1987 ; Sweeney et al. 1990) permet de traduire à la fois le comportement de fluage à long terme et à plus court terme et est lié à des considérations moléculaires. La partie irréversible est associée au glissement des chaînes dans les cristaux tandis que la partie réversible provient de la nature entropique des segments de chaînes, liée à l'extension imparfaite de la chaîne.

### *Autres lois proposées*

Une loi de fluage exponentielle de type Bayley-Norton a été proposée par Kromm et al. (Kromm et al. 2003) afin de pouvoir prédire la déformation de fluage sans avoir nécessairement à considérer la distinction entre les parties recouvrables et non recouvrables. Les différents paramètres ont été déterminés à partir d'essais de fluage effectués à plusieurs températures et charges de sollicitation. La fonction reliant la déformation au temps était linéaire jusqu'à la rupture (donc une évolution non-linéaire en logarithme du temps). Ceci suggère une croissance exponentielle de la vitesse de déformation jusqu'à la température de fusion, bien que les essais n'aient été réalisés que jusqu'à 100°C, conformément aux travaux de Dessain et al. (Dessain et al. 1992). Cette réponse a également été constatée par Berger et al. (Berger et al. 2003).

Les changements de comportement liés à une dépendance de la contrainte et de la température sont attribués à la transformation de phase solide caractéristique d'une structure orthorhombique à hexagonale, qui induit des vitesses de déformation beaucoup plus élevées que celles observées à plus basse température. La contrainte à appliquer pour obtenir ces modifications de structure en fonction de la température peut être établie (Dessain et al. 1992). Ces modifications cristallographiques ont également été mises en évidence par les points d'inflexion des courbes de déformation à la rupture en fonction de la contrainte appliquée et de la durée de vie de l'éprouvette en fonction de la même contrainte et à différentes températures. À partir d'essais de poids tombant, Smook et al. (Smook et al. 1984) ont montré une dépendance exponentielle de la durée de vie avec la charge appliquée.

# **Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure**

## Table des matières

3. Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure .....	184
3.1. État de l'art sur les SRP .....	184
3.1.1. Procédés de mise en œuvre .....	184
Les principaux procédés.....	184
La « hot compaction » .....	187
La co-extrusion associée à de la « hot compaction » .....	190
L'empilement de films .....	191
Les améliorations possibles.....	192
Les moyens d'agrandir la fenêtre de processabilité .....	194
Synthèse .....	196
3.1.2. Paramètres d'influence sur le comportement des SRP.....	196
Paramètres associés à la matrice .....	196
Paramètres associés au renfort .....	196
Paramètres associés au procédé.....	198
Vitesse de refroidissement, pression et durée des cycles .....	198
La température de mise en œuvre .....	200
Présence d'une température optimale .....	201
Un pilotage en pression pour réduire la dépendance à la température.....	206
Compromis entre bonne consolidation et phénomènes thermiquement activés.....	208
Synthèse .....	209
3.1.3. Caractéristiques de l'interface .....	210
Nature et structure de l'interface .....	210
Autres hypothèses de formation, cinétique de formation et structure.....	211
Paramètres qui influencent sa présence et son épaisseur .....	213
Paramètres liés au renfort.....	213
Facteurs liés à la matrice .....	215

Relation avec le procédé .....	215
Apports au matériau .....	216
Inconvénients de la présence de la couche transcristalline .....	217
Synthèse .....	217
3.1.4. Attention particulière portée au comportement en fluage .....	219
Étude du fluage.....	219
Caractérisation.....	219
Comportement des SRP .....	220
Enjeux de la prédiction sur le long terme.....	221
Comportement en recouvrance.....	223
Synthèse .....	224
3.2. Manquements relevés et définition des axes de l'étude.....	224
3.3. Matériaux et outils expérimentaux.....	227
3.3.1. Matériaux.....	227
mPE : grade A .....	227
mMDPE : grade B .....	227
Matrice PA6 .....	227
Fils PA6.6.....	228
3.3.2. Procédé de mise en œuvre des composites : moulage par compression .....	228
Machine de traction .....	228
Moule .....	229
Réalisation de plaques de polymère non-renforcé .....	230
Réalisation de plaques de composite.....	232
3.3.3. Caractérisation.....	233
Usinage et préparation des éprouvettes .....	233
Pilotage des essais de traction .....	234
Essais de fluage et recouvrance.....	235

Essais en température .....	236
DSC .....	236
Tomographie .....	237
Microscope électronique à balayage TESCAN.....	240
3.4. Résultats .....	241
3.4.1. Mise en œuvre et réponse typique en traction des matériaux.....	241
Influence des paramètres du procédé sur l'état initial des plaques fabriquées.....	242
Influence des paramètres du procédé sur le comportement thermomécanique des plaques de polymère non-renforcé .....	244
Influence de la charge $L_{MEO}$ appliquée lors du procédé .....	244
Influence de la température $T_{MEO}$ imposée lors de la conception des plaques .....	245
Réponse typique du composite à une sollicitation en traction et incidence du procédé ..	246
Influence de la $L_{MEO}$ sur le comportement en traction.....	247
Influence de la température $T_{MEO}$ du procédé .....	249
Influence de la densité du renforcement sur le comportement thermomécanique .....	253
Présentation des différentes configurations étudiées .....	253
Incidence de la fraction de renforts sur le comportement en traction .....	254
Effet de l'architecture sur les propriétés du SRPE .....	258
Synthèse .....	261
3.4.2. Particularité du comportement du SRPE.....	262
Début de courbe et origine de l'apparition du point d'inflexion.....	262
Explication du début de courbe .....	262
Hypothèse n°1 : désalignement des fibres qui composent le fil.....	264
Hypothèse n°2 : chargement tardif des renforts .....	265
Hypothèse n°3 : effet du procédé .....	266
Hypothèse n°4 : impact de la nature de la matrice .....	271
Hypothèse n°5 : nature intrinsèque des renforts.....	272

Hypothèse n°6 : nature du SRP .....	273
Après le point d'inflexion .....	274
Règle des mélanges .....	275
Section réelle à considérer.....	276
Considération de la couche transcristalline .....	277
Étude complémentaire pour évaluer la qualité de l'interface.....	280
Modélisation de chaque partie de courbe .....	284
Synthèse .....	289
3.4.3. Comparaison de la tenue en fluage sur le court terme d'un SRPE par rapport à un PE non-renforcé .....	289
Comparaison de l'influence de la contrainte sur le comportement en fluage d'un SRPE et d'un mPE.....	290
Comparaison de l'influence de la température sur la tenue en fluage à court terme d'un PE auto-renforcé et du polymère associé non-renforcé .....	293
Synthèse .....	295
3.4.4. Tenue en fluage sur le long terme .....	295
Prédiction sur le long terme à partir d'essais de 24 heures .....	296
Modèle de fluage .....	301
Comparaison entre les prédictions et les expériences à des temps longs.....	304
Cinétique de transition .....	307
Évolution de la microstructure avec la température.....	309
Étude de l'influence de la température sur la vitesse de fluage .....	310
Incidence du taux de renforcement sur le comportement en fluage des composites auto-renforcés.....	311
Synthèse .....	312
3.4.5. Comportement en recouvrance.....	313
Influence des conditions de contrainte et de température sur le comportement en recouvrance .....	313

Effet des conditions de temps, de contrainte et de température sur les modules .....	316
Forme des courbes de recouvrance et comparaison des rapports des modules.....	316
Effet du temps de sollicitation sur les modules en début de recouvrance.....	318
Incidence de la température sur la montée et la descente en charge .....	319
Lien avec les résultats obtenus à propos des fils UHMWPE .....	320
Synthèse .....	322
3.5. Conclusion .....	323
3.6. Bilan de la partie 3 .....	325
3.7. Références .....	327
3.8. Annexes.....	337
3.8.1. Endommagement.....	337
Principaux mécanismes d'endommagement .....	337
Mécanismes .....	337
Facteurs d'influence .....	337
Une rupture différente des composites classiques.....	339
Des pistes d'amélioration pour la résistance à la rupture.....	339
Identification de ces mécanismes : l'émission acoustique .....	340
3.8.2. Discussion sur l'utilisation de la règle des mélanges pour le cas des SRP .....	341
3.8.3. Influence de l'irradiation sur le comportement des composites.....	342



### 3. Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure

Cette partie aborde le comportement des composites SRPE, en se focalisant sur la compréhension des mécanismes de base et en s'appuyant sur des configurations particulières de composites, avec un nombre de fils restreints. Évidemment, l'analyse conduite s'appuiera sur les résultats de la précédente partie (2), qui a mis en lumière les points clés du comportement des renforts UHMWPE sélectionnés et notamment, la relation propriétés/structure. L'objectif est donc d'améliorer la compréhension du comportement du SRPE mis en œuvre et d'en cerner les limites.

Une partie bibliographique appropriée est en premier lieu présentée pour exposer les différents procédés de mise en œuvre qui permettent de fabriquer des SRP et l'impact de leurs paramètres sur le comportement des SRP. Les axes généraux du comportement des SRP ont déjà été développés dans la première partie de ce manuscrit (1), en particulier vis-à-vis des polymères non-renforcés ainsi que des composites plus conventionnels. D'autre part, l'influence de l'interface sur les propriétés des SRP sera détaillée. L'accent sera aussi mis sur les caractéristiques des SRP en fluage. Les manquements qui apparaissent à cet état de l'art seront mis en évidence.

Le procédé de moulage par compression utilisé dans cette étude est décrit avec attention aux côtés des différentes technologies expérimentales exploitées. L'influence des paramètres du procédé est analysée afin de déterminer une combinaison de ces paramètres, qui permet d'optimiser les propriétés des SRPE alors conçus. En traction, les SRPE montrent un comportement particulier en petites déformations, comportement qui sera étudié plus spécifiquement. Par ailleurs, la tenue des SRPE à une sollicitation constante en température est examinée sur 24 heures, mais aussi sur le plus long terme. La pertinence d'une prédiction du comportement sur le très long terme sera également discutée. Enfin, les caractéristiques des SRPE en recouvrance après une période de fluage plus ou moins longue sont considérées.

#### 3.1. État de l'art sur les SRP

##### 3.1.1. Procédés de mise en œuvre

##### *Les principaux procédés*

Kmetty et al. (Kmetty et al. 2010) ont récapitulé l'ensemble des procédés utilisés pour mettre en œuvre les SRP et les ont réparti selon s'il s'agissait de procédés directs ou non et quelle classe de SRP pouvaient être alors fabriqués. Un graphique récapitulatif est présenté à la **Figure 3-1**. Ainsi, la mise en œuvre de SRP à un unique constituant peut se faire par le biais :

- De l'extrusion-calandrage (Wang et al. 1999, 2018) ;
- Du LCM (Liquid Composites Molding) : la méthode est très prometteuse mais l'infiltration de la résine fondue doit entre-autre être encore étudiée (Karger-Kocsis et al. 2014) ;
- D'alternatives du moulage par injection telles que l'OPIM (oscillating packing injection molding), le SCORIM (shear-controlled orientation in injection molding) ou encore le VIM (vibration injection molding).

Ces derniers procédés ne permettent cependant pas l'utilisation de renforts longs et continus. Le SCORIM (**Figure 3-2a**) induit une orientation prononcée des molécules dans l'entière section transverse de la structure moulée, par des mouvements d'oscillation et de cisaillement répétés jusqu'à ce que le polymère alors fondu se solidifie. Cela supprime la relaxation des molécules orientées. Le VIM (**Figure 3-2b**) génère la compression et la décompression du polymère à l'état fondu, ce qui entraîne l'amélioration des propriétés mécaniques par rapport à de l'injection pure. La résistance mécanique augmente avec la fréquence et l'impact.

Les procédés multi-étapes prennent en compte la création de la préforme et la génération de la structure des renforcements. Parmi eux, sont présents l'empilement de films, la « hot compaction », l'extrusion en phase solide associée à de la « hot compaction » ou bien le laminage, entre autres. Lors de ce dernier, la structure sphérolitique initiale est transformée en une structure fibrillaire. Le laminage augmente l'orientation moléculaire des parties amorphe et cristalline. Cette dernière est responsable de l'amélioration du module d'Young et de la résistance du polymère. Chose remarquable, la cavitation souvent occasionnée lors de la déformation plastique peut être supprimée par une contrainte de compression.

Plusieurs voies pour imprégner les fibres sont possibles, comme par exemple, une imprégnation dans une matrice à l'état fondu que l'on vient injecter en surmoulage sur un tissu (Khondker et al. 2006) ou une technique d'imprégnation de poudre sèche (Chand et al. 1994 ; Hinrichsen et al. 1996). L'ajout d'une matrice sous forme de poudre est aussi possible (Lacroix et al. 1999 ; Chand et al. 1994 ; Hinrichsen et al. 1996). Celle-ci, sous forme de solution, peut également venir enrober les renforts (Cohen et al. 1997 ; Lacroix et al. 1998). Une autre approche est d'imbriquer la fibre et la matrice. Si la matrice est un copolymère et la fibre un homopolymère, les polymères à l'état fondu sont mélangés puis étirés pour former des fibres (Houshyar et al. 2006). Un procédé de « hot-compaction » peut ensuite permettre la mise en œuvre du composite.

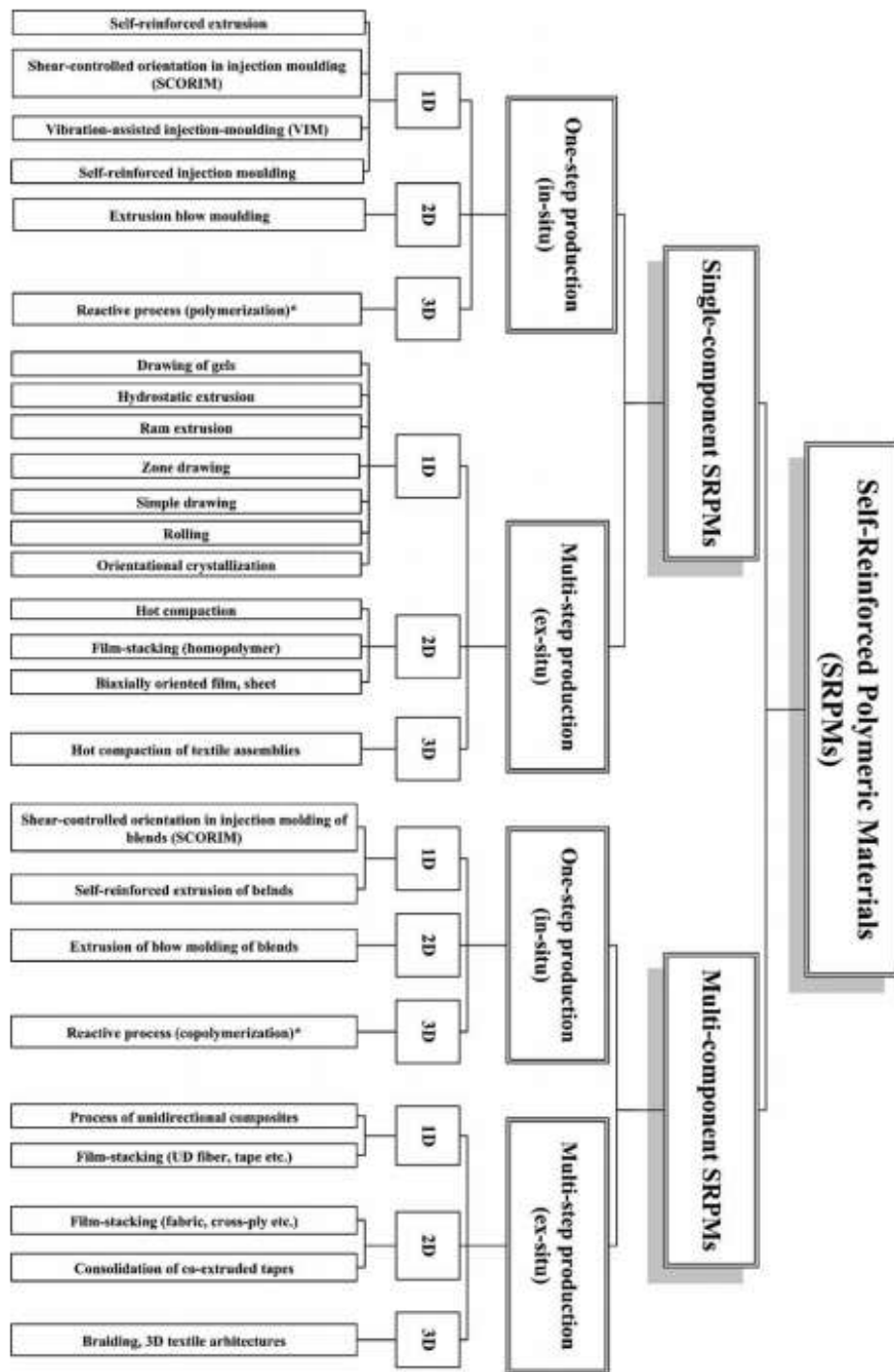


Figure 3-1 : Classification des procédés associés aux différents types de SRP (Kmetty et al. 2010)

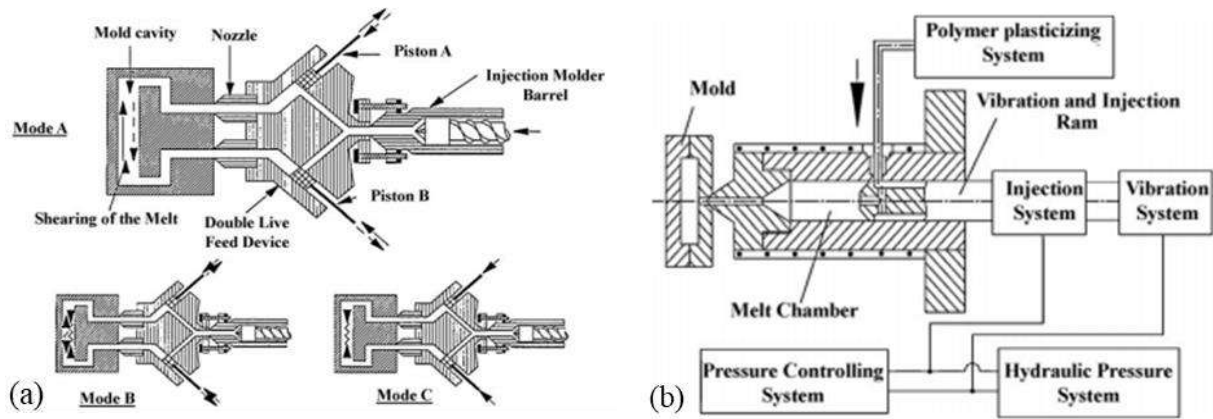


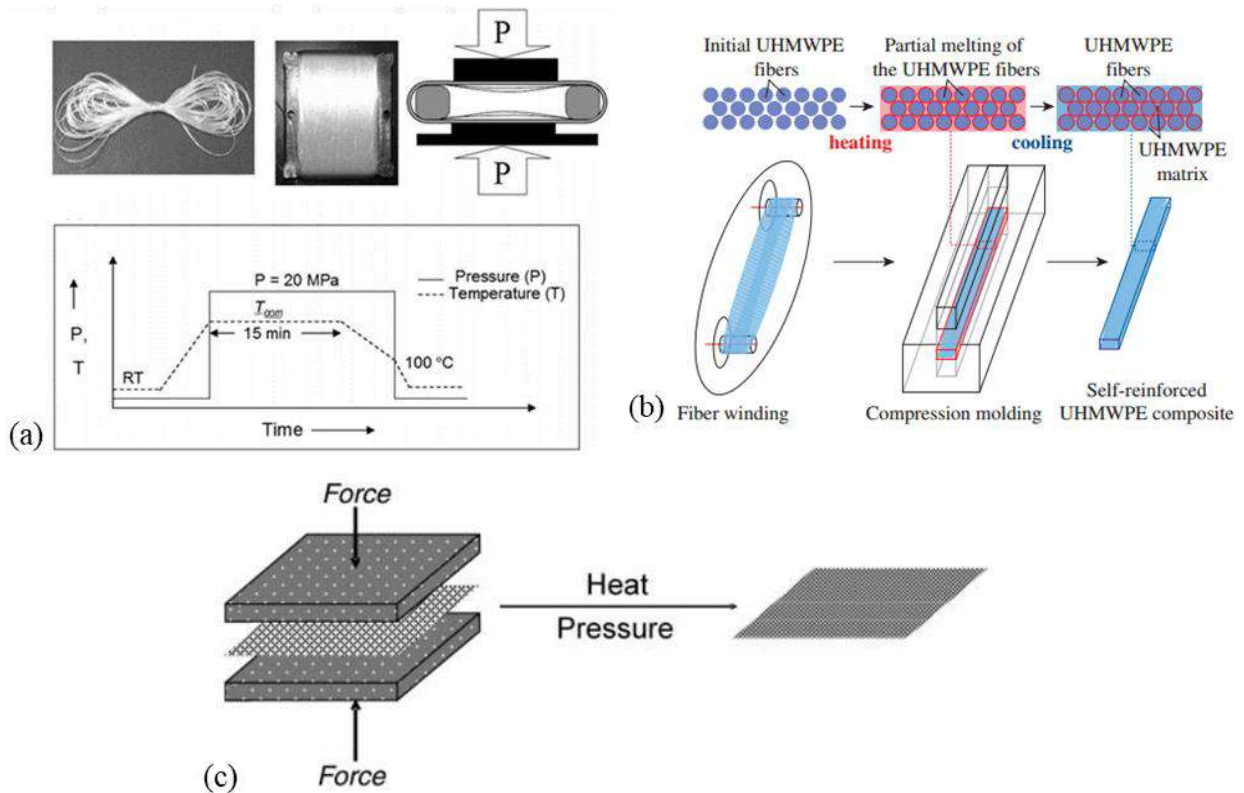
Figure 3-2 : Schéma des procédés de (a) SCORIM et (b) VIM (Kmetty et al. 2010)

En R&D, les procédés majoritairement employés sont des procédés multi-étapes. Il s'agit de la « hot compaction », l'empilement de films et de la co-extrusion associée à de la « hot compaction » car ces procédés laissent plus de liberté sur la forme et le design de la structure finale, tout en apportant un portfolio de propriétés mécaniques intéressantes. Les diverses alternatives de l'injection ainsi que l'imprégnation de fibres, le LCM et le laminage sont plus marginales. Les trois procédés exploités en R&D correspondent à ceux utilisés par les entreprises Don&Low, Propex et DIT, Milliken et MIA, comme décrit dans la première partie de ce manuscrit (1.2.3). Ces procédés majoritairement utilisés et associés à des fibres continues vont être détaillés. Les bénéfices ainsi que les difficultés de chacun des procédés seront soulignés.

### La « hot compaction »

#### Principe

Le brevet de ce procédé a été déposé par Ward et son groupe de recherche (Ward et al. 2004). La « hot compaction », le nom anglais sera alors conservé et mis entre guillemets, permet autant de mettre en œuvre des renforts 1D que des tissus 2D. Dans un premier temps, les renforts sont entourés autour d'un cadre en acier, par exemple, ou alors le tissu est disposé sur une plaque. Une pression et une température données sont ensuite appliquées, de sorte que la fusion partielle de la surface extérieure des fibres constituantes, cristallise en refroidissant pour créer la matrice (Capiati et al. 1975 ; Vecchione et al. 2017 ; Hine et al. 2003 ; Yan et al. 1997 ; Jordan et al. 2003). Un exemple de cycle de pression-température est montré à la **Figure 3-3a**. Le procédé se fait souvent en deux étapes d'application de pression et de température : l'imprégnation ou mouillage de la matrice puis le compactage (Ward et al. 2004). Le principe de ce procédé est schématisé à la **Figure 3-3b**. Le cœur de la fibre conserve une forte orientation moléculaire et agit comme un renfort. Cela est possible car la gaine extérieure de la fibre a un point de fusion moins élevé que le cœur de la fibre, du fait des différences de perfection des cristaux.



**Figure 3-3** : (a) Schéma d'un cycle pression-température appliqué lors d'un procédé de « hot compaction » (Rojanapitayakorn et al. 2005) – (b) Principe du procédé de « hot compaction » (Chukov et al. 2020) – (c) Méthode du procédé « high-temperature high-pressure sintering » (Xu et al. 2005a)

Parallèlement aux travaux menés par Ward et son équipe, Farris, Klocek et leurs collègues de l'Université du Massachusetts ont développé un procédé très proche, appelé procédé « high-temperature high-pressure sintering », en une seule étape de pressage et chauffage, sans ajout de matrice ou d'agent de liaison. Des sandwichs de tissus sont donc compressés sous une presse à chaud, comme le montre la **Figure 3-3c**, et le refroidissement se fait à l'eau avec maintien de pression. Pour cette technologie, une pression latérale contraint les fibres. La structure tissée est conservée malgré l'application du procédé, car la contrainte imposée limite la relaxation et le mouvement des molécules qui entrave la fusion. Elle tire donc parti du phénomène de surchauffe explicité davantage dans la suite de cette sous-section. Plusieurs brevets ont été déposés (Klocek et al. 1999a, 2000a, 2000b, 1999b) et des études associées ont été conduites, notamment sur la résistance au choc (Xu et al. 2005a).

### Bénéfices

Ce procédé possède de nombreux avantages. En effet, la continuité moléculaire est assurée entre les phases et une bonne adhésion fibre/matrice peut ainsi être assurée, comme les structures chimiques des renforts et de la matrice sont très similaires. La fraction de renforts atteignable est très importante.

Lorsque les conditions optimales du procédé sont réunies, les performances mécaniques, et notamment le module initial, sont supérieures dans le cas d'une mise en œuvre par « hot compaction » en comparaison d'un procédé d'empilement de films, pour un même polymère (PA6.6). Cela est notamment imputable à la plus grande fraction de renfort atteinte (Duhovic et al. 2009). Aucun problème de mouillage de matrice n'est rencontré car chaque fibre est initialement entourée par la quantité de phase matricielle nécessaire (Kmetty et al. 2010). Ce procédé est rapide car la matrice doit s'écouler sur peu de distance (Cabrera et al. 2004). La post-formabilité des structures est possible et aisée de telle sorte que les formes et les angles pour les pièces finales sont peu restreints. Un bon portfolio de propriétés mécaniques peut être obtenu dès lors qu'une quantité suffisante de fibres fond, pour remplir les vides entre les renforts. Autre avantage, la circularité des fibres est conservée lors de la compaction car la couche externe fondue joue l'effet d'un amortisseur (Hine et al. 2001).

### **Difficultés de mise en œuvre**

Toutefois, la quantité de renforts qui fond ne doit pas être excessive, pour ne pas perdre le bénéfice de la présence des renforts. Pour l'obtention de propriétés optimales pour les SRP réalisés, environ 10 % du diamètre initiale de la fibre doit fondre, ce qui correspond approximativement à la quantité nécessaire pour remplir les vides (Kmetty et al. 2010). Cela implique la formation d'environ 20-30 % de matrice finale et la température doit donc être contrôlée de façon très précise, au degré près (Hine et al. 2003 ; Rojanapitayakorn et al. 2005). D'autres auteurs ont mis en évidence que seul 10 % de recristallisation de la phase fondue était nécessaire pour optimiser le procédé de « hot compaction » (Hine et al. 2001) lorsque les renforts étaient des fibres tandis que pour un tissu, ces préconisations changent, et une phase fondue de 20 à 30 % était requise pour un compactage satisfaisant. Cette quantité est donc surtout dépendante de l'architecture des renforts (Hine et al. 2001). En estimant les vides pour un arrangement hexagonal de cylindres, Hine et al. (Hine et al. 1993) ont calculé la fraction de matériau nécessaire pour remplir ces vides.

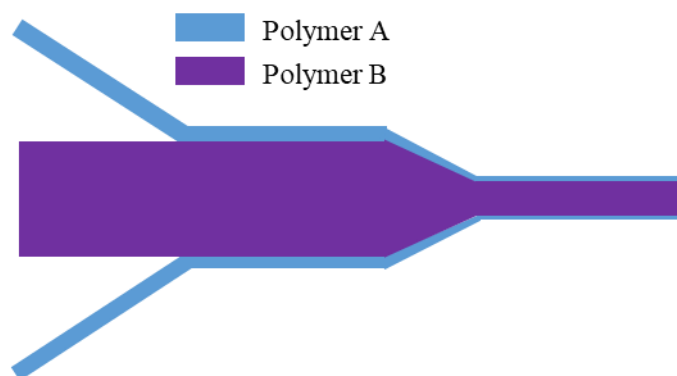
La fenêtre de processabilité, gamme de température sur laquelle la mise en œuvre d'un composite aux propriétés satisfaisantes est possible, est donc très étroite. De ce fait, les conditions de température, temps, pression, vitesse de refroidissement et de déformation doivent être appropriées et contrôlées avec précision. Le détail de leur influence sur le comportement final du SRP sera explicité dans une prochaine section (3.1.2). De plus, des conditions de procédé optimales pour un matériau et un tissu donnés sont différentes de celles d'un renfort 1D fait du même matériau, car l'espace interstitiel est plus grand pour un tissu.



### La co-extrusion associée à de la « hot compaction »

#### Principe

Cette combinaison a été en premier lieu proposée par Peijs et son équipe de travail sur des bandes de PP étirées à l'état solide (Cabrera et al. 2004 ; Peijs 2003). Loos et al. (Loos et al. 2001), quant à eux, ont développé une technique qui comprend des rubans bi-composants. Le SRP est obtenu en deux étapes. Premièrement, le renfort est co-extrudé. Lors de cette extrusion, un homopolymère est enrobé d'un copolymère associé, comme montré à la **Figure 3-4** (Kim et al. 2008). Le renfort ainsi obtenu, a la possibilité d'être ensuite mis en œuvre par « hot compaction ». Dans ce cas, la portion de renfort qui fond correspond à celle du copolymère.



*Figure 3-4 : Représentation graphique du principe du procédé de co-extrusion*

#### Intérêts

Outre les bénéfices déjà cités apportés par la « hot compaction », l'ajout en amont de la co-extrusion élargit la fenêtre de processabilité. En effet, la température de fusion d'un copolymère est inférieure à celle de l'homopolymère associé, car le copolymère possède une structure moléculaire moins régulière. Par conséquent, les propriétés de l'homopolymère dominent celles du copolymère (Alcock et al. 2009).

Le contrôle de la température du procédé ne nécessite pas d'être aussi précis que pour la technique de « hot-compaction » à partir d'un tissu composé d'un unique polymère, mais cela dépend bien sûr, de la différence entre la température de fusion de l'homopolymère et celle du copolymère associé. De plus, la quantité de renfort de la structure finale peut atteindre plus de 80 % (Cabrera et al. 2004 ; Alcock et al. 2009). Il est plus aisé pour l'opérateur de la contrôler, en introduisant la quantité d'homopolymère correspondante. Le copolymère va adhérer de façon cohésive à l'homopolymère.

De plus, l'utilisation de bandes de SRPP co-extrudées pour concevoir des SRPP est rentable et élimine les problèmes d'imprégnation auxquels se heurte classiquement la fabrication des composites faits à partir de thermoplastiques (Cabrera et al. 2004). En effet, le module d'Young du laminé dans



la direction de la bande n'est que peu affecté par la température du procédé, tout comme la résistance à la compression transverse (Cabrera et al. 2004).

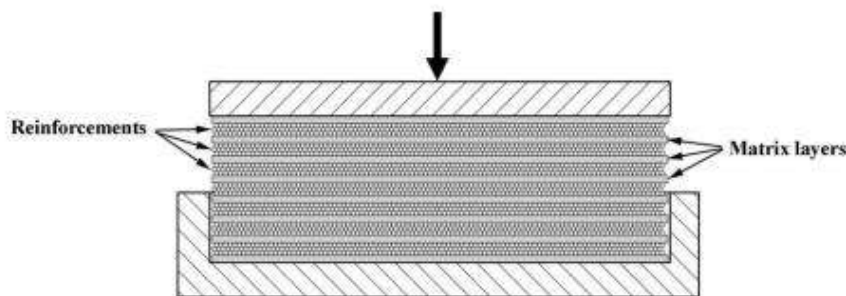
### Complications lors de la fabrication

Cependant, l'utilisation d'un copolymère plutôt que d'un polymère chimiquement identique peut entraîner une plus faible « interface » entre renfort et matrice par rapport à la technique de « hot compaction » classique (Kim et al. 2008). D'autre part, l'interface renfort/fibre n'est pas que le résultat de la fusion du copolymère mais aussi de la fusion partielle de l'enveloppe extérieure de l'homopolymère. Si la température de compaction n'a pas d'influence sur le module d'Young ni sur la résistance à la compression transverse, la résistance au déchirement à l'interface est cependant affectée par la température de compaction, étant donné que la température du procédé joue un rôle sur la nature de l'interface fibres/matrice.

### L'empilement de films

#### Principe

Cette seconde méthode est la technique la plus utilisée. Des films de matrice sont conçus en amont et le renfort est lui, formé au préalable par l'un des procédés d'étirage décrit dans la seconde partie de ce manuscrit (2.1.3). Les couches de renforts et de matrice sont empilées entre deux plateaux chauffants, comme cela est observable à la **Figure 3-5**. Un cycle de pression-température est appliqué à l'ensemble, de façon à ce que la matrice, dont la température de fusion est inférieure à celle des renforts, fonde et infiltre les structures du renfort (Kmetty et al. 2010 ; Kazemahvazi et al. 2015).



*Figure 3-5 : Schéma de principe du procédé d'empilement de films (Kmetty et al. 2010)*

#### Avantages

Les avantages de cette méthode sont similaires au premier procédé exposé mise à part que la fenêtre de processabilité est plus large que pour la « hot compaction ». En effet, si le renfort est suffisamment étiré, comme détaillé dans la seconde partie de ce manuscrit (2.1.3 et 2.1.4), la température de fusion de la matrice est suffisamment différente de celles des renforts, pour qu'elle seule fonde, avec un contrôle satisfaisant de la température.

### Complexités de mise en œuvre

L'imprégnation des fibres peut être problématique dans ce procédé car le polymère de la matrice doit s'écouler dans les torons de fibres ou dans le tissu. Selon cette imprégnation, les propriétés du SRP vont fluctuer (Cabrera et al. 2004). De la même façon que précédemment, les paramètres du procédé ont une incidence sur les propriétés du SRP. Ainsi, la qualité de la consolidation est notamment liée à la température du procédé. Une étude plus précise de son influence est faite par la suite (3.1.2).

### *Les améliorations possibles*

La combinaison de la « hot compaction » et de l'empilement de films pourrait permettre de limiter la précision requise pour le contrôle de la température lors du procédé de « hot compaction ». En effet, l'ajout de films de matrice peut permettre de remplir les vides. Une quantité moins précise de fibres doit alors fondre pour combler les vides interstitiels (Kmetty et al. 2010). Cette association est d'autant plus réalisable lorsque renfort et matrice partagent des phases communes, phases qui peuvent être mises en évidence en DSC. La phase commune participe à la constitution d'une bonne interface. L'intervalle de processabilité est donc élargi par rapport au procédé de « hot compaction » et la mouillabilité des renforts est améliorée, en comparaison avec le procédé d'empilement de films (Bhattacharyya et al. 2009).

De plus, une solution pour améliorer la résistance à l'interface lors de la « hot compaction » est d'irradier les fibres avec un rayonnement gamma dans le but d'entraîner une réticulation suite aux ouvertures de chaînes générées par le rayonnement (Ward et al. 2004 ; Ratner et al. 2003). Des réactions thermochimiques, comme un traitement au peroxyde, peuvent aussi être un moyen de réticulation et permettre alors la formation de liaisons covalentes (Ratner et al. 2003). En outre, les fibres réticulées sont plus stables thermiquement (Bonner et al. 1998) car elles ont conservé leur orientation moléculaire pendant le procédé (Mosleh et al. 1998). Une interface réticulée possède de meilleures propriétés en fatigue qu'une couche transcristalline épitaxiale, dont les caractéristiques seront davantage détaillées par la suite (3.1.3). La réticulation semble permettre de confiner la fusion de la fibre à sa gaine extérieure (Mosleh et al. 1998). Toutefois, Hine et al. (Hine et al. 1993) ont même observé une inhibition de la fusion partielle de la fibre, éliminant tout le profit d'un procédé de « hot compaction ».

La génération de ponts entre les composants des SRP peut être favorisée par des transréactions qui sont possibles pour les polymères de condensation lorsque les conditions sont réunies (Bhattacharyya et al. 2009). L'ajout de catalyseur encourage ces réactions. Dès lors que des ponts chimiques entre matrice et renforts sont créés, l'interface constituée est de très bonne qualité. Mais la réticulation peut

aussi présenter des inconvénients en détériorant la structure cristalline ou en la contaminant avec des agents chimiques. De plus, comme l'irradiation gamma ou électronique affecte principalement la région amorphe des fibres et que ces dernières sont très cristallines, la densité de réticulation ne peut parfois être alors augmentée de façon suffisamment significative pour observer un apport mécanique (Mosleh et al. 1998).

En outre, dans l'objectif de fabriquer des SRPE, l'utilisation de fibres UHMWPE apparaît comme étant optimale, au regard de la seconde partie de ce manuscrit (2.1.2). Mais les fibres non traitées UHMWPE peuvent parfois présenter une affinité faible avec une matrice de la même famille. Aussi, plusieurs techniques d'activation de la surface ont été proposées, comme le recours à une méthode physique par un traitement des fibres en solution qui entraîne le gonflement de la surface de la fibre (Cohen et al. 1997, 1999). L'ambition est de créer un enchevêtrement entre les macromolécules de la surface gonflée et la solution environnante afin de former une couche solide entre les fibres et la matrice après cristallisation. D'autres traitements ont pu être, entre autres, effectués sur des fibres UHMWPE :

- Des traitements plasma ou des attaques à l'acide chromique (Rochette et al. 2002) ;
- Une oxydation au polypyrrole pour augmenter la rugosité de surface (Silverstein et al. 1994) ;
- Des traitements corona dans l'O<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> (Tissington et al. 1991 ; Yamanaka et al. 2007) ;
- Un traitement à l'acide nitrique fumant afin d'estérifier les fibres et d'améliorer la réactivité de l'interface (Taboudoucht et al. 1992).

Lorsque la topographie de la surface est affectée, un mécanisme de verrouillage mécanique peut être impliqué, sinon ce sont les interactions chimiques et physico-chimiques qui gouvernent l'interface (Nardin et al. 1987). L'optimisation des propriétés mécaniques du SRP dans le sens de la fibre est la conséquence de l'amélioration de la performance des fibres mais aussi de celle du transfert de contraintes à l'interface. Plus le traitement est sévère et meilleures sont les propriétés en traction uniaxiale mais la résistance élastique à l'interface diminue alors, causant la chute des propriétés dans le sens transverse aux renforts (Rochette et al. 2002). En outre, ces différents traitements peuvent entraîner la dégradation des fibres.

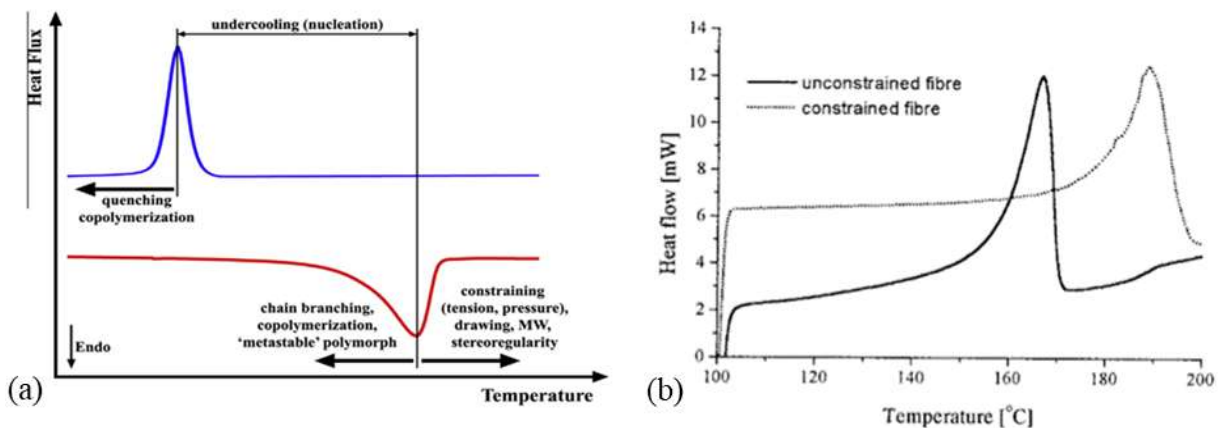
La contrainte des renforts est une voie de traitement proposée par Alcock et al. (Alcock et al. 2006). En effet, ils ont développé une méthode de production de SRPP à partir de rubans de PP co-extrudés contraints afin d'élargir la fenêtre de traitement en créant une surchauffe, qui induit une différence de fusion artificielle entre les deux composants.

D'autres moyens d'étendre la plage sur laquelle peuvent être mis en œuvre les SRP vont être alors décrits, car sa taille constitue un point clé de la fabrication des composites auto-renforcés.

### *Les moyens d'agrandir la fenêtre de processabilité*

Un axe important en vue du développement des SRP est d'étendre la fenêtre de processabilité car son étroitesse complexifie chacun des trois procédés détaillés. En effet, pour conserver le bénéfice apporté par des fibres anisotropes, il est important de réaliser le procédé sur un intervalle de température ne permettant pas la fusion complète des fibres mais la fusion de la matrice, ou de l'enveloppe extérieure des fibres dans le cas de « hot compaction », et la bonne adhésion des deux, tout en évitant la détérioration des propriétés mécaniques et la relaxation des molécules orientées des fibres. Il est donc d'un grand intérêt d'agrandir la fenêtre de processabilité, sans quoi un contrôle très précis de la température est indispensable (Cabrera et al. 2004).

Du point de vue de la pression à appliquer, une limite inférieure est fixée afin d'obtenir une bonne interface. Une pression trop importante pourrait, en revanche, rompre l'alignement des molécules engendré lors de l'étirage. L'intervalle entre la température de fusion de la matrice et celle, plus élevée, des renforts peut être sélectionné comme fenêtre de processabilité (Kim et al. 2008). Pour l'agrandir, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres, dont des exemples sont indiqués à la **Figure 3-6a** (Karger-Kocsis et al. 2014).



**Figure 3-6 :** (a) Stratégies pour augmenter la fenêtre de processabilité des SRP (Karger-Kocsis et al. 2014)  
- (b) Influence de l'état contraint d'une fibre sur sa température de fusion par comparaison avec une fibre non contrainte (Loos et al. 2001)

Exploiter la tacticité des polymères est une des solutions. En effet, un polymère, selon sa tacticité, peut avoir plusieurs formes (pour les PP, iPP (isotactique), sPP (syndiotactique) etc). La température de fusion diffère entre ces formes puisqu'alors les arrangements atomiques sont dissemblables. Cela pourrait être pris en compte pour la fabrication de SRP mais la compatibilité de fusion n'est pas toujours forcément bonne.

Les mêmes raisons poussent à se servir des différents stéréo-isomères d'un polymère. En outre, des branchements réguliers des chaînes des polymères peuvent être générés par le biais de différentes conditions (pression, catalyseurs...). La densité ainsi que l'ampleur des branches ont une forte influence sur la cristallisation, la cristallinité et sur la fusion. Par exemple, les chaînes des copolymères sont moins régulières et les cristaux moins parfaits que les homopolymères associés, leur température de fusion est alors moins grande. Cela est en particulier exploité dans le procédé de co-extrusion. Le copolymère est toujours la matrice constituante, dans le cas de PP par exemple (Kitayama et al. 2003).

Le recours à des fibres étirées en gel est aussi une possibilité. Ces fibres peuvent être compactées avec des propriétés acceptables sur un plus grand éventail de température au-dessous du point de fusion alors que les fibres étirées à chaud sont mises en œuvre à une température à peine inférieure à la température de fusion (Yan et al. 1997).

Il est également possible de tirer avantage du phénomène de surchauffe des fibres. En effet, les renforts très orientés montrent une plus grande température de fusion lorsqu'elles sont chauffées sous contrainte, aussi bien en traction qu'en compression. Ce phénomène est illustré à la **Figure 3-6b**, cela a été mis en évidence de façon plus détaillée dans le chapitre bibliographique relatif aux renforts UHMWPE (2.1 et 2.2). La relaxation des renforts est empêchée et cela conduit à une augmentation de la température de fusion (Loos et al. 2001 ; Karger-Kocsis et al. 2014 ; Ward et al. 2004 ; Gao et al. 2012 ; Cabrera et al. 2004 ; Alcock et al. 2009). D'autre part, Cabrera et al. (Cabrera et al. 2004) ont montré que combiner l'étirage et la contrainte de bandes de PP permet d'agrandir de 20 % la fenêtre de processabilité. Le procédé est ainsi simplifié et il est possible de l'accélérer.

De même, des polymères de masses moléculaires variées possèdent différentes températures de fusion. En effet, la température de fusion est plus élevée pour des polymères avec une grande masse moléculaire (Capiati et al. 1975 ; Karger-Kocsis et al. 2014). Un étirage important des renforts conduit, comme expliqué précédemment dans la deuxième partie de ce manuscrit, à une augmentation de la température de fusion, car il mène à une modification de la morphologie des renforts (2.1.4).

Enfin, une trempe peut permettre de décaler la température de cristallisation. En effet, un refroidissement très rapide permet d'obtenir des formes très amorphes du polymère. Entre la température de transition vitreuse,  $T_g$ , et la température de fusion,  $T_f$ , ces matériaux trempés subissent des cristallisations à froid. Les chaînes désordonnées peuvent cristalliser lorsque la température augmente au-dessus de la température de transition vitreuse. En fait, à la transition vitreuse, les chaînes macromoléculaires qui étaient figées dans l'état vitreux, acquièrent suffisamment de mobilité et parviennent à adopter les configurations adéquates pour cristalliser (Karger-Kocsis et al. 2014).

### *Synthèse*

De nombreux procédés permettent de fabriquer des composites auto-renforcés. Sur le plan industriel, les entreprises ont besoin d'un procédé économiquement viable et robuste. Toutefois, la difficulté principale de la mise en œuvre, commune à l'ensemble des procédés, réside dans l'étroite fenêtre de processabilité. Cette dernière correspond à l'intervalle entre les températures de fusion des deux constituants, et pour chaque composant, à la palette de température entraînant la présence de la phase cristalline, soit entre la température de cristallisation et celle de fusion.

L'agrandir représente donc un enjeu majeur pour le développement des SRP. Il existe ainsi de multiples façons de l'étendre en jouant notamment sur l'arrangement atomique du polymère semi-cristallin constituant le SRP. Même si cette fenêtre est plus large et donc, qu'un contrôle moins précis des procédés est possible, la compréhension et la prise en compte de l'influence des paramètres du procédé sont indispensables pour que les propriétés de la structure du SRP soient optimales.

#### *3.1.2. Paramètres d'influence sur le comportement des SRP*

Dans cette section, des liens vont être établis entre les paramètres associés aux matériaux et au procédé, et le comportement du SRP.

##### *Paramètres associés à la matrice*

Le choix de la matrice est important car elle joue le rôle du transfert de la charge aux renforts. Aussi, dans le cas où la température de fusion de la matrice est faible, la température d'utilisation du composite sera restreinte. Dès qu'elle perdra en rigidité, le transfert de charge ne pourra plus se faire. Si la température de fusion de la matrice doit être inférieure à celle des renforts pour permettre la mise en œuvre tout en conservant le fort alignement des molécules dans les fibres, elle doit être la moins faible possible sans quoi la fenêtre d'application du composite sera limitée (Marais et al. 1992).

D'autre part, la nature de la matrice a un impact. En effet, deux matrices PE, une LDPE et une HDPE sont comparées par Rochette et al. (Rochette et al. 2002). Il est par exemple apparu que l'efficacité d'un traitement donné sur les fibres pour améliorer l'interface, était deux fois supérieure dans le cas d'une matrice HDPE, par rapport à une matrice LDPE.

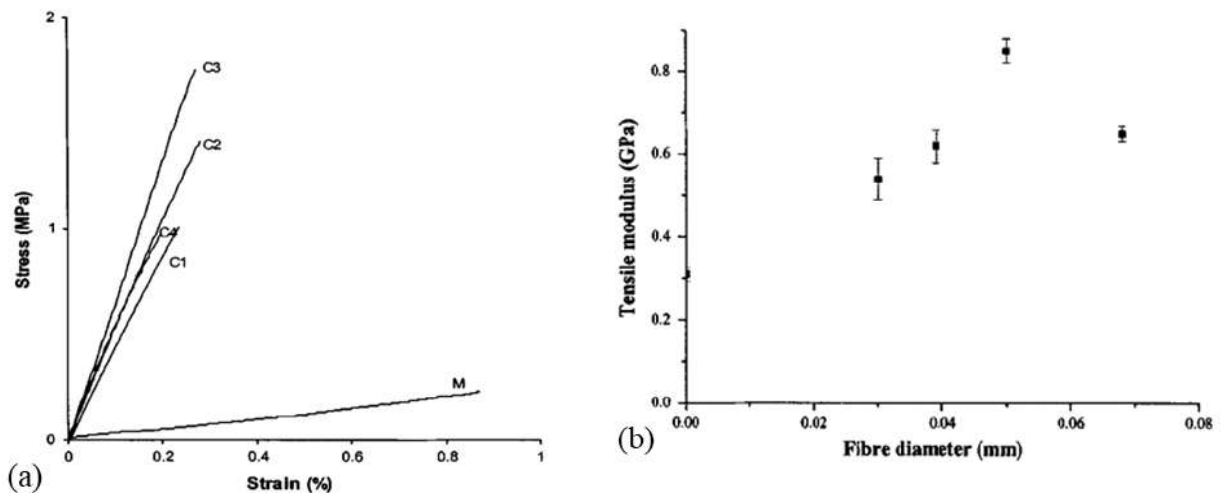
##### *Paramètres associés au renfort*

Le diamètre des fibres utilisées a son importance pour le cas du procédé d'empilement de films. En effet, la quantité et le diamètre des fibres impactent en particulier la rigidité, la résistance au fluage et à la traction. Ainsi, des diamètres plus importants de fibres permettent de diminuer la quantité de vides dans le SRP. En résulte alors, une plus grande résistance à la traction du fait des bénéfices apportés par les renforts au SRP. Le diamètre des fibres permettant d'obtenir une résistance maximale a été déterminé comme étant de 50 $\mu$ m (Houshyar et al. 2004). Si les fibres sont plus étirées, leurs



diamètres sont moins importants et la résistance à la traction est plus faible. L'effet du diamètre sur les valeurs de résistances et de modules d'un SRPP est illustré aux **Figure 3-7a** et **b**. Ces résultats peuvent être expliqués par une concentration de contrainte dans la petite épaisseur qui engendre des faiblesses ou des ruptures.

Une incidence similaire du diamètre des fibres sur les propriétés en fluage a été observée (Houshyar et al. 2004, 2005). La déformation en fluage diminue dès lors que le diamètre des fibres augmente. Et cela, jusqu'à une valeur optimale au-delà de laquelle la déformation croît. Le comportement en fluage des SRP est lié à des effets combinés de changements de morphologies qui influencent le comportement relaxant de la matrice, comme par exemple l'orientation et la cristallisation, ainsi que par la qualité de l'adhésion fibre/matrice. De ce fait, le comportement en fluage est modifié par le diamètre des renforts en rigidifiant la matrice et en augmentant la résistance à la mobilité des chaînes du polymère.



**Figure 3-7 :** (a) Courbes contrainte/déformation d'un SRPP en fonction du diamètre des fibres (le diamètre augmente entre les échantillons C1 et C4, 50 $\mu$ m correspond à l'échantillon C3, M pour matrice) (Houshyar et al. 2004) - (b) Modules de traction d'un SRPP en fonction du diamètre des fibres constituant le renfort (Houshyar et al. 2004)

Si la plupart des SRP examinés dans la littérature sont des SRP renforcés de fibres longues, des fibres courtes ont aussi été intégrées à certains SRP. Plus les fibres sont longues et meilleures sont les propriétés. Mais l'amélioration des caractéristiques mécaniques est aussi le fruit du compromis avec la concentration des fibres car l'augmentation du nombre d'extrémités affaiblit le composite, à longueur égale de fibres (Ajji et al. 1992).

Par ailleurs, des bandes sont plus faciles à compacter que des fibres circulaires et il est alors possible d'obtenir des SRP plus fins (Jordan et al. 2003 ; Cabrera et al. 2004 ; Hine et al. 2001). En



effet, des rubans peuvent par exemple se chevaucher dans la direction transverse, ce qui accentue ainsi l'effet de renforcement.

Mais quel que soit le procédé, l'architecture du renfort sélectionnée influence fortement les propriétés mécaniques du SRP. Dans la première partie de ce manuscrit (1.2.4), l'incidence de l'architecture ainsi que celle du sertissage sur les modes d'endommagement et sur la résistance à la compression ont déjà été présentées (Wu et al. 2017). Ainsi, un tissu toile apporte un comportement plus ductile au matériau alors qu'un tissu satin, avec peu d'entrelacement et un grand nombre de fibres de grandes longueurs (Kmetty et al. 2010 ; Swolfs et al. 2014), permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques en général. De plus, une ondulation réduite du tissu permet de conserver l'efficacité de la phase orientée et d'assurer un bon contact entre les différentes couches (Hine et al. 2003 ; Jordan et al. 2003 ; Xu et al. 2007). Dans leur brevet à propos de la fabrication d'un bagage en SRPP via un procédé multi-étapes de thermoformage, Taeye et al. (Taeye et al. 2007) ont souligné que la fabrication était améliorée par la mise en tension permanente du matériau pendant l'ensemble des stades de la fabrication. D'autre part, des tissus types feutres montrent une surface plane et donc un très bon contact (Xu et al. 2007). L'influence de l'architecture du tissu a également été examinée sur la résistance au fluage (Deng et al. 1997, 1998). Sous une charge de traction constante, un tissu UD a une meilleure performance par rapport au tissu à couches croisées, ce dernier restant plus résistant que le polymère non-renforcé.

D'autre part, certaines fibres ne sont pas adaptées à tous les principaux procédés énumérés. Par exemple, dans le cas de fibres Dyneema<sup>®</sup>, la fusion de ces dernières lors du procédé se fait à l'intérieur de la fibre, la compaction et la liaison entre les fibres ne permet pas de former des liaisons fortes (Hine et al. 2001). Pour ce type de fibres, d'autres procédés que la « hot compaction » seraient alors plus appropriés, comme l'empilement de films par exemple.

### *Paramètres associés au procédé*

#### **Vitesse de refroidissement, pression et durée des cycles**

Pour chacun des procédés détaillés, un cycle pression-température est appliqué. Le choix et le contrôle de celui-ci est primordial. Ainsi, la vitesse de refroidissement a un effet sur le comportement du matériau obtenu. Plus elle est lente et plus la cristallinité et/ou les interactions à l'interface sont élevées (Amer et al. 2001). Une plus grande cristallinité conduit notamment à une augmentation de la densité et du module d'Young du SRP (Hine et al. 2003). En revanche, le module d'une matrice HDPE n'est que peu impacté par la vitesse de refroidissement. Cette vitesse de refroidissement a une incidence sur la couche transcristalline qui peut être observée à l'interface, mais davantage de détails seront donnés dans une section suivante (3.1.3).

Outre la vitesse de refroidissement, la pression appliquée doit être sélectionnée avec soin car elle a une influence sur la microstructure (Rojanapitayakorn et al. 2005). Une pression minimale est requise pour maintenir l'orientation du renfort et permettre la création d'une forte interface entre renfort et matrice (Cabrera et al. 2004 ; Stellbrink et al. 1999). Une augmentation de la pression de compaction pour un procédé de « hot compaction » a pour conséquence une diminution de la teneur en matrice ainsi qu'une moins bonne résistance à la traction de le sens longitudinal et transverse à la direction des renforts (Zherebtsov et al. 2021). Cela peut être justifié par l'effet de la pression sur le changement de phase, en s'appuyant sur la relation de Clausius-Clapeyron. Une trop forte pression suscite aussi la chute des raideurs mécaniques, le module des fibres est alors réduit à cause de la perte de l'orientation moléculaire (Amer et al. 2001). L'adhésion à l'interface paraît également détériorée dans le cas de l'application d'une pression élevée. L'existence d'une pression optimale comme étant la charge minimale suffisante pour que la matrice pénètre dans les fibres (Amer et al. 2001) est signalée. Toutefois, la résistance à l'impact est davantage affectée par le temps et la température par rapport à la pression, pour un procédé « high-temperature high-pressure sintering » (Xu et al. 2005a). En outre, un protocole avec plusieurs paliers de maintien en pression est également proposé (Hine et al. 1993).

Un autre paramètre procédé doit être pris en compte, il s'agit de la durée du cycle pression-température appliqué. Ainsi, dans un travail de thèse, Wanyama (Wanyama 2014) a montré que la déformation au fluage apparaît plus faible, dans le cas de l'étude d'un SRPP avec un temps de consolidation plus important. La durée de compaction doit être inférieure au temps de relaxation d'une fibre seule, sans quoi une perte de l'orientation de la morphologie est observée dans les SRP ainsi fabriqués (Gao et al. 2012). Cependant, aucun impact de la durée du procédé n'a été observé sur le module des fibres dans la gamme de durée étudiée. Une dégradation de l'adhésion est en revanche notée au bout d'une durée de 2 heures, car l'inter-diffusion des molécules à l'interface augmente avec la durée de mise en œuvre (Amer et al. 2001).

Le temps est aussi un paramètre important puisqu'il facilite le transfert de chaleur et ainsi l'adhésion jusqu'à un certain point où une perte d'orientation peut apparaître (Xu et al. 2005a). Cela, même si, l'UHMWPE possède un temps de relaxation très long et que, de par sa nature caoutchouteuse, la perte d'orientation est retardée. Tout comme pour les conditions de température et de pression, une valeur optimale de ce paramètre semble exister. Cette durée optimale dépend de la matrice. En effet, pour des durées supérieures à cette durée optimale, une possible séparation de phases au niveau de l'interface pourrait apparaître (Amer et al. 2001). Hine et al. (Hine et al. 1993) ont mis en évidence que le temps passé sous haute-pression doit être relativement court, une dizaine de secondes, pour mener à bien le procédé de « hot compaction » et expulser l'air. Pour une durée

supérieure, la fusion sélective des fibres serait alors inhibée. En amont, les basses pressions doivent maintenir les fibres ensemble pendant 10 minutes.

### La température de mise en œuvre

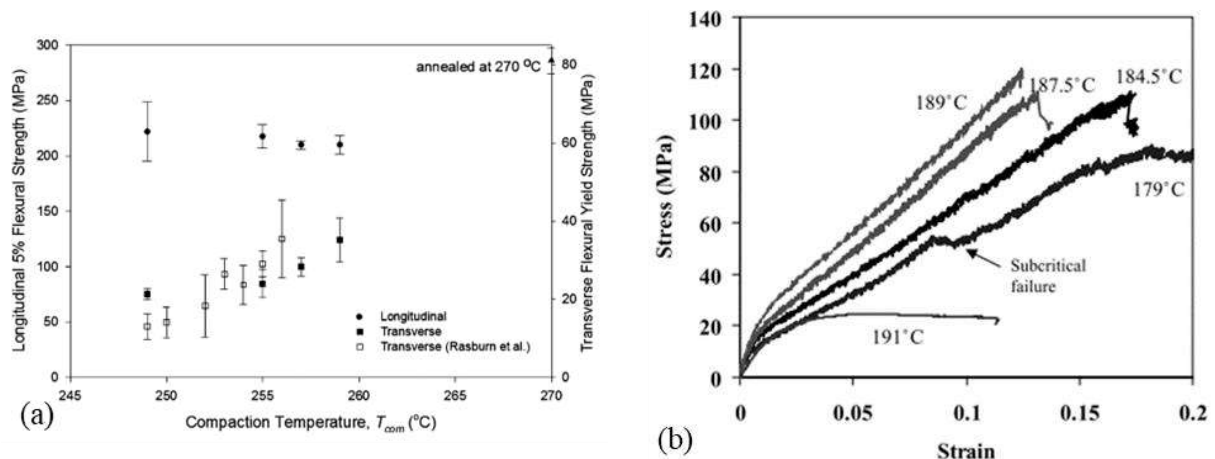
Il apparaît clairement que le paramètre clé des procédés permettant de constituer les SRP est la température. De très petites modifications de celle-ci changent de manière significative les propriétés mécaniques et les mécanismes d'endommagement (Kim et al. 2008) en modifiant le degré de cristallinité, la morphologie cristalline et le comportement thermique du SRP. Plus la température de compaction est importante et plus la résistance en flexion transverse (Rojanapitayakorn et al. 2005), la rigidité, et la résistance au fluage (Kim et al. 2008 ; Izer et al. 2010), au pelage et à la traction augmentent au détriment de l'allongement à rupture (Kmetty et al. 2010 ; Karger-Kocsis et al. 2014 ; Hine et al. 2003 ; Kim et al. 2008 ; Xu et al. 2007), de la résistance à la flexion longitudinale (Rojanapitayakorn et al. 2005 ; Ward et al. 2004 ; Yan et al. 1997) et de la résistance à l'impact (Cabrera et al. 2004 ; Xu et al. 2005a, 2005b).

L'incidence de la température du procédé sur la résistance en flexion longitudinal et transverse est illustrée à la **Figure 3-8a**. Concernant la résistance à la flexion longitudinale, plus la température utilisée lors du procédé est faible et meilleur est le module du composite (Amer et al. 2001). Dans le sens transverse, plus la température de mise en œuvre est élevée (Hine et al. 1993), plus la résistance est importante, sans valeur maximale, car elle continuera d'augmenter avec l'augmentation de la température du procédé. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une fois que les fibres possèdent une bonne adhésion les unes par rapport aux autres, la rupture transverse s'opère par des ruptures dans la fibre. Ce mode de rupture est ensuite éliminé, puisque les fibres elles-mêmes fondent. La résistance transverse des SRP est, elle, régit par la résistance transverse des fibres (Hine et al. 1993).

La température de compaction doit être bien choisie par rapport aux renforts, pour conserver l'ensemble de leurs bénéfices, mais elle ne doit pas trop excéder la température maximale de traitement de la matrice, hors cas de la « hot compaction » puisque pour ce procédé, aucun ajout de matrice n'est nécessaire. Sans quoi, la matrice sera expulsée complètement du moule sous l'effet de la chaleur et de la pression (Xu et al. 2007). Par ailleurs, la température de consolidation a aussi une incidence sur le nombre d'évènements acoustiques enregistrés et sur les formes des courbes des évènements cumulés, lors de l'étude des endommagements subis par un SRP par émission acoustique. En effet, plus elle est élevée, meilleure est l'interface renfort/matrice et plus grande est l'efficacité du transfert de contraintes (Izer et al. 2010).

D'autre part, une relation univoque n'apparaît pas clairement entre la rigidité d'un SRP et celle du renfort correspondant (Santos et al. 2021). En effet, les bandes Curv<sup>®</sup> ont une rigidité similaire à

celle des bandes Torodon<sup>®</sup> et Pure<sup>®</sup> mais la rigidité des SRP fabriqués à partir des renforts Curv<sup>®</sup> est bien inférieure à celle des autres SRP. Ceci a été imputé à la température de mise en œuvre appliquée, qui est plus élevée dans le cas des bandes Curv<sup>®</sup>. De plus, le fait que la déformation à rupture des SRPET fabriqués ne soit pas forcément supérieure à celles des renforts à partir desquels ils ont été conçus, s'explique aussi en partie par la température du procédé. Une température élevée induit une relaxation moléculaire plus importante.



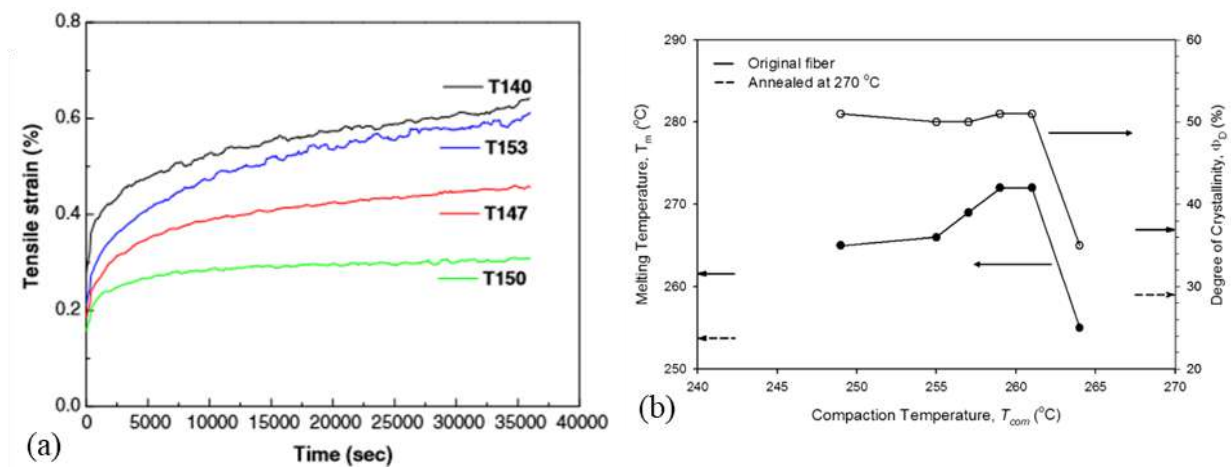
**Figure 3-8 :** (a) Influence de la température de compaction sur les modules de flexion longitudinal et transverse (Rojanapitayakorn et al. 2005) - (b) Effet de la température de compaction sur le comportement en traction d'un SRPP (Hine et al. 2003)

En outre, l'énergie d'impact est la relation inverse de la résistance à l'interface. Ainsi, plus la température de compaction augmente et plus l'énergie de pénétration diminue. Au-dessus d'une certaine température, la résistance décroît car les renforts perdent leur orientation et fondent. Des bandes compactées à de plus basses températures, ont une faible adhésion à l'interface, puisque peu de renfort a fondu et a donc pu recristalliser et former des liaisons fortes avec la matrice, dans le cas de la « hot compaction » par exemple. La rupture lors de l'impact se fait alors par délamination ou arrachement de fibres sur une grande région. Dès lors que la résistance à l'interface est meilleure, la rupture se fait plus localement par rupture d'une fibre. Cependant, le mécanisme d'arrachement absorbe plus d'énergie. Toutefois, dans certaines situations, ou en tout cas sur la gamme étudiée dans les travaux correspondants, seule une influence faible des paramètres du procédé est observée (Teishev et al. 1993).

#### Présence d'une température optimale

L'existence d'une température optimale de compaction est à souligner, une fois dépassée un changement de comportement est observé pour une température de 191 °C, comme à la **Figure 3-8b** par exemple, figure à laquelle l'évolution du comportement d'un SRPP compacté à différentes

températures est visible (Hine et al. 1993, 2003 ; Kim et al. 2008). Plus la température de compaction augmente et plus la proportion de matériau fondu augmente, ce qui améliore l'interface renfort/matrice lors de la cristallisation consécutive, et donc qui tend à augmenter le module et la résistance à la traction et à la flexion transverse. L'augmentation de la résistance au fluage s'accroît avec la température de consolidation, comme le montre la **Figure 3-9a**. La plus grande cause de déformation est le cisaillement et l'élongation dans la matrice. Cependant, les essais de fluage ont été conduits à faible contrainte, à 5 MPa. La contrainte n'est pas suffisamment élevée pour entraîner un allongement important. Aussi, les adhésions, et notamment celle à l'interface fibres/matrice, ont un effet prépondérant sur la déformation au cours du temps, adhésion améliorée avec la croissance de la température de compaction.



**Figure 3-9 :** (a) Réponses en fluage de SRPP réalisées par co-extrusion puis « hot compaction » pour différentes températures de consolidation (Kim et al. 2008) - (b) Influence de la température de compaction sur la température de fusion et le degré de cristallinité des renforts PET (Rojanapitayakorn et al. 2005)

Deux phénomènes sont en compétition lorsque la température augmente, la relaxation des fibres et une meilleure cristallisation à l'interface (Teishev et al. 1993 ; Kim et al. 2008). Ainsi, plus la température du procédé augmente et plus la résistance à la traction dans la direction des renforts diminue, car les fibres des renforts se relaxent alors. En effet, le retrait augmente, entraînant une réduction de l'orientation moléculaire des renforts. Et si trop de matériau a fondu, une partie de la structure orientée (le cœur du renfort constitué de cristaux parfaits) est perdue et le module et la résistance diminuent. La température doit donc être contrôlée de façon très précise, au degré près, comme le concluent les travaux de Hine et al. (Hine et al. 2003) et Rojanapitayakorn et al. (Rojanapitayakorn et al. 2005).

### Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure

**Table 3-1 : Liste non-exhaustive de température ou gamme de température de mise en œuvre optimale pour la confection de SRP à partir de PE**

<b>Auteurs</b>	<b>Type de SRP</b>	<b>Procédé utilisé</b>	<b>Température ou gamme optimale</b>
<b>(Capiati et al. 1975)</b>	SRPE	Empilement de films	139°C
<b>(Hine et al. 1993)</b>	SRPE	"hot compaction"	138°C
<b>(Hinrichsen et al. 1996)</b>	SRPE	Par imprégnation de poudre sèche	Entre 107 et 127°C
<b>(Deng et al. 1997)</b>	SRUHMWPE	Moulage par compression à partir de poudres	Entre 132,1 et 146,4°C
<b>(Yan et al. 1997)</b>	SRUHMWPE	"hot compaction"	142 à 155°C
<b>(Devaux et al. 1999)</b>	SRPE	Pas de précision "fibre embedded in the low-density polyethylene matrix"	130°C
<b>(Hine et al. 2001)</b>	SRPE	"hot compaction"	Entre 152 et 153°C
<b>(Xu et al. 2005a)</b>	SRPE	"high-temperature high-pressure sintering"	Entre 150 et 152°C selon la durée du procédé
<b>(Xu et al. 2007)</b>	SRPE	"high-temperature high-pressure sintering"	150°C
<b>(Chukov et al. 2020)</b>	SRUHMWPE	"hot compaction"	155°C
<b>(Zherebtsov et al. 2020a)</b>	SRP hybride	"hot compaction"	155-170°C
<b>(Zherebtsov et al. 2020b)</b>	SRUHMWPE	"hot compaction"	160°C



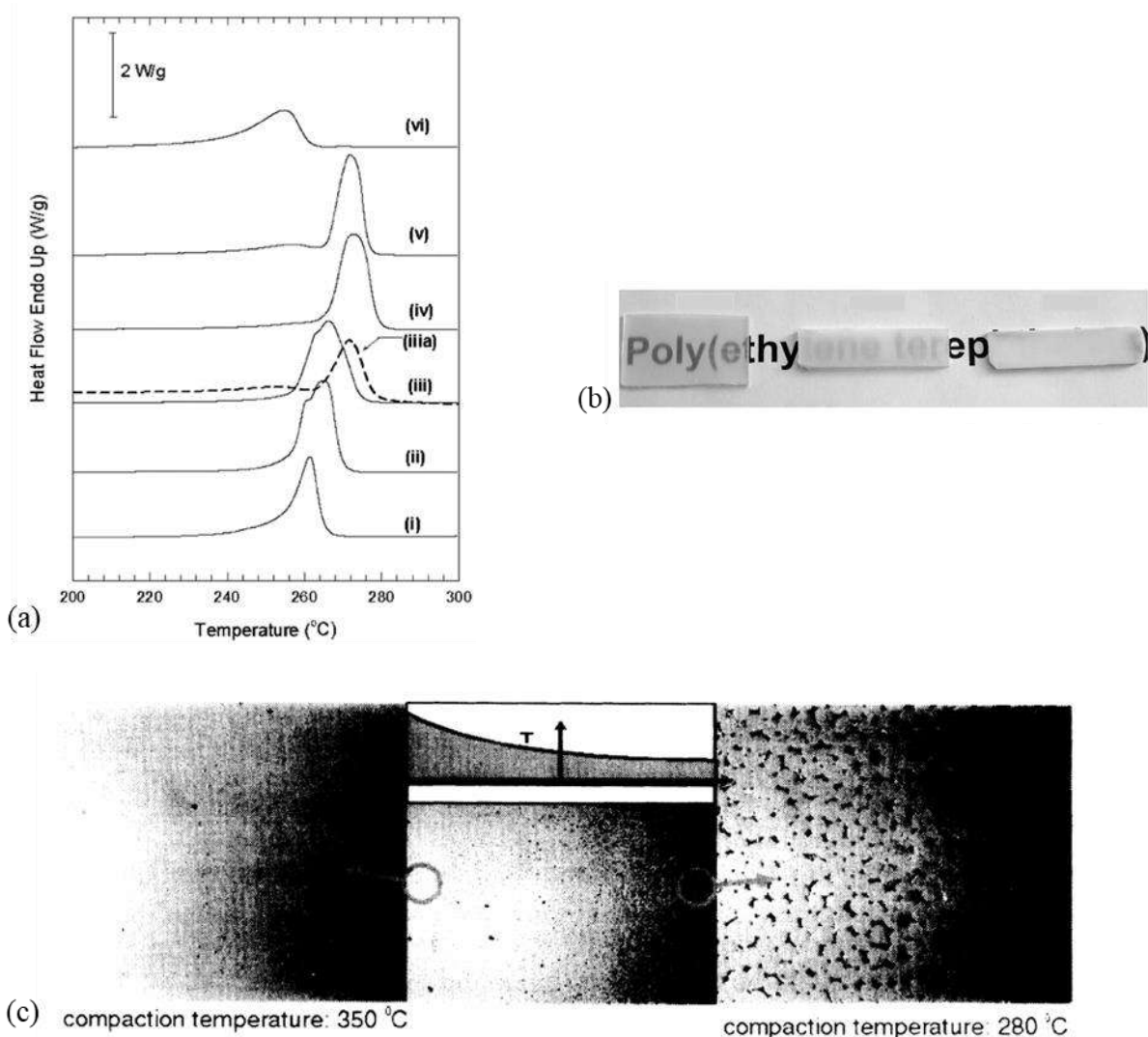
L'étude du comportement thermique des SRP est en corrélation avec ce qui précède. Plus la température de compaction augmente et plus le point de fusion du SRP augmente jusqu'à une certaine température pour laquelle le point de fusion chute, comme constaté à la **Figure 3-9b** (Rojanapitayakorn et al. 2005). Plus la température est élevée et plus les cristaux imparfaits de l'enveloppe extérieure des renforts fondent. Pour des températures de procédé supérieures, la fusion de cristaux plus parfaits situés au cœur des renforts et garants des propriétés mécaniques, peuvent fondre.

Une indication des températures de mise en œuvre optimales pour la fabrication de composites auto-renforcés à partir de PE, SRPE ou SRUHMWPE (Self-Reinforced Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene) pour la plupart, est donnée à la **Table 3-1**. Au-delà de la température optimum, une grande fraction de renfort a donc fondu et recristallisé sous pression. Ainsi, pour déterminer cette température idéale de mise en œuvre, et ce, dans le cas du procédé de « hot compaction », il est proposé d'effectuer des tests de DSC sur des échantillons de composites fabriqués à plusieurs températures de compaction. La température optimale sera celle pour laquelle le pic de l'endotherme principal est le plus important (Hine et al. 2006). La taille des cristaux recristallisés est plus grande et l'orientation lors de la recristallisation ou de la diffusion est moins importante dans la région à l'interface, ce qui explique bien la chute du point de fusion et donc le décalage des endothermes vers de plus faibles températures à la **Figure 3-10a**. Non seulement les endothermes sont décalés mais leur taille est moins importante au-delà de la température de compaction optimale, car moins d'énergie est nécessaire pour que les plus gros cristaux moins orientés ne fondent (Rojanapitayakorn et al. 2005 ; Yan et al. 1997 ; Kmetty et al. 2010).

L'apparence optique des échantillons de SRP est aussi une conséquence de la température de compaction, et corrèle les explications précédentes. Plus cette température est élevée et plus la plaque est opaque, comme l'illustre la **Figure 3-10b** pour des SRPET, car ainsi les régions fondues et recristallisées sont davantage dispersées (Kmetty et al. 2010). Des considérations similaires ont été faites sur des SRPE (Hine et al. 1993). Pour de faibles températures de compaction, la partie amorphe existe principalement entre les fibres, alors qu'elle existe aussi ailleurs pour de plus grandes températures (Rojanapitayakorn et al. 2005). Cela a été observé par Stellbrink et al. (Stellbrink et al. 1999), Yan et al. (Yan et al. 1997) ou encore Yamanaka et al. (Yamanaka et al. 2007) pour le procédé "high-temperature high-pressure sintering". Lors de l'application d'une pression pendant le procédé, les fibres possèdent des sections transverses en forme de polygones irréguliers pour remplir le plus d'espace disponible possible. Lorsqu'une comparaison de la morphologie est faite pour différentes températures de compaction, comme à la **Figure 3-10c**, moins d'espaces sont constatés pour des



températures de compaction plus élevées. À plus haute température, les limites de chaque fibre sont moins visibles.

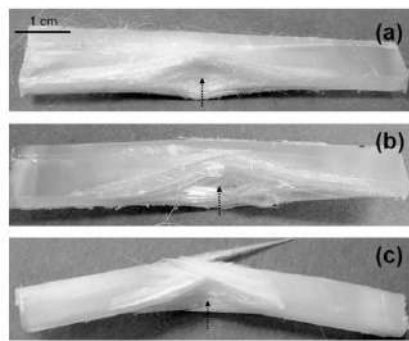


**Figure 3-10 :** Influence de la température de compaction sur (a) la taille et la localisation des endothermes (la température augmentant de bas en haut), (b) sur l'opacité des échantillons de SRPET (la température s'accroît de gauche à droite) (Rojanapitayakorn et al. 2005) et (c) sur la morphologie du laminé (HBA/HNA) (Hydroxy Benzoic Acid/6-Hydroxy-2-Naphtoic Acid) (Stellbrink et al. 1999)

Enfin, la température de compaction a une incidence sur les mécanismes d'endommagement. En effet, la température de compaction est liée aux propriétés de ténacité du SRP. Celle optimale apporte une ténacité maximale en combinant la conservation de l'orientation des fibres et en permettant le développement d'une grande région à l'interface entre les fibres, région qui absorbe de l'énergie (Gao et al. 2012 ; Rojanapitayakorn et al. 2005 ; Yan et al. 1997) Si la température de compaction est élevée, peu de vides seront présents entre les renforts à la **Figure 3-10c**, et alors peu d'énergie pourra

être absorbée, ce qui conduit à une rupture qui est davantage fragile, comme il est possible de l'observer à la **Figure 3-11** (Stellbrink et al. 1999 ; Rojanapitayakorn et al. 2005).

Des compromis de propriétés, entre grande résistance et bonne ténacité, peuvent être recherchés. Stellbrink et al. (Stellbrink et al. 1999) réalise ainsi des SRP à l'aide de deux plateaux chauffants qui ont des températures différentes, pour avoir un profil de température linéaire dans l'épaisseur et combiner les propriétés. Le résultat est un composite à gradient. La face qui est soumise à un impact doit alors être celle qui est anisotrope, face pour laquelle la température de compaction est donc la plus faible. Des matériaux SRPE plus hybrides ont aussi été proposés par Xu et al. (Xu et al. 2007). Du tissu, dont l'ondulation des fibres peut entraîner une plus mauvaise adhésion à l'interface, peut être combiné avec du feutre dont la surface plane est bénéfique à la création d'une bonne interface. Une bonne adhérence et une résistance équilibrée sont alors attendues.



**Figure 3-11** : Influence de la température de compaction sur les mécanismes de rupture, pour des températures de compaction croissantes de haut en bas, soit  $T(a) < T(b) < T(c)$  (Rojanapitayakorn et al. 2005)

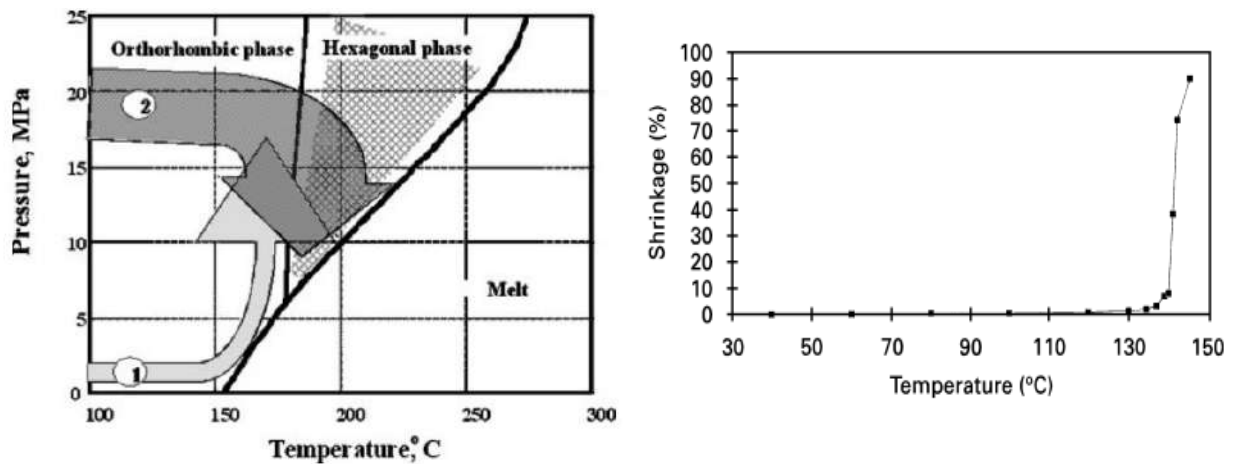
### *Un pilotage en pression pour réduire la dépendance à la température*

Face à la prédominance du paramètre de température, des solutions pour réduire son incidence ont été recherchées. L'utilisation d'une approche appelée compaction à pression inversée a été proposée afin de mieux contrôler les transitions de phases. L'élément clé est le contrôle par pression hydrostatique (Shavit-Hadar et al. 2005).

Dans le cas de renforts en PE, et ce, pour une température donnée et un certain intervalle de pression, une phase métastable hexagonale apparaît sur la **Figure 3-12a** (Shavit-Hadar et al. 2005). Cette phase contribue à la compaction en raison de l'amélioration de la mobilité des chaînes. La flèche sur la **Figure 3-12a**, représentant le procédé de compaction est proche du précipité et donc de la perte de cristallinité, d'où des exigences sévères au niveau du contrôle de la température.

De plus, selon la relation de Clausius-Clapeyron, une pression importante réduit la température de fusion. Inversement, une réduction de pression favorise la fusion des fibres. Ces considérations sont observées par Zhrebstov et al. (Zhrebstov et al. 2020b) lors de l'analyse de composites SRP mis en œuvre à une même température et à des pressions différentes par « hot compaction ». En outre, l'étude

du facteur de Hermans, indice de l'orientation moléculaire par la mesure de la déviation de l'orientation moyenne de la chaîne par rapport à un axe arbitraire d'intérêt, devient sensible à la pression pour une pression au-delà de 25 MPa (Zherebtsov et al. 2021). Si une pression élevée maintient l'orientation cristalline, de basses pressions ne peuvent entraver complètement la relaxation et peuvent alors conduire à la formation d'une matrice moins orientée (Zherebtsov et al. 2020b). Une meilleure orientation est obtenue pour une pression constante du procédé (Zherebtsov et al. 2021). En outre, la pression appliquée pendant le procédé "high-temperature high-pressure sintering" (Xu et al. 2005b, 2007) en une unique étape, permet de conserver de façon satisfaisante l'orientation des renforts. En effet, une cristallisation induite par la pression contraint les molécules à adopter une conformation plus organisée et empêche la randomisation des chaînes.



**Figure 3-12 :** (a) Diagramme de phases des fibres UHMWPE pour le procédé de « hot compaction » ; procédé de « hot compaction » classique (1), procédé de compaction par pression inversée (2) (Shavit-Hadar et al. 2005) - (b) Dépendance du retrait à la température pour des fibres Spectra® UHMWPE (Yan et al. 1997)

Ainsi, un pilotage en pression apparaît préférable. En effet, le contrôle de la température n'a pas besoin d'être aussi précis que dans des cas plus classiques, cas pour lesquels la température permettant la fusion partielle des fibres est difficile à maîtriser. Utiliser la pression comme variable plutôt que la température pourrait permettre de maîtriser les changements de structure dans les fibres et les liaisons entre elles.

Il faut cependant trouver un compromis entre bonne consolidation et phénomènes thermiquement activés car une meilleure consolidation peut être obtenue à plus haute température mais cela s'accompagne de phénomènes thermiquement activés.

### *Compromis entre bonne consolidation et phénomènes thermiquement activés*

Différents phénomènes thermiquement activés peuvent apparaître à des températures plus élevées comme de l'expansion thermique, du fluage et du retrait thermique. Ainsi, par exemple, la nature des bandes de SRPP dont les chaînes sont très alignées, entraîne une instabilité entropique qui peut mener à un retrait dès lors que la température augmente (Diaz et al. 2016). Il est associé à la relaxation entropique des molécules liantes et peut limiter les propriétés des SRP (Yan et al. 1997). Il s'agit d'un phénomène irréversible. Pour observer un retrait comme à la **Figure 3-12b**, il faut que les chaînes soient suffisamment mobiles pour glisser dans la région cristalline et il faut donc atteindre la gamme de fusion, gamme dans laquelle se trouve la température de compaction optimale. La pression initiale appliquée doit alors être suffisante pour retenir les fibres et éviter la perte d'orientation mais lors du procédé de compaction en deux étapes, la pression initiale doit être faible. Un compromis est donc à trouver. Par ailleurs, le retrait thermique diminue pour des rapports d'étirage élevés car la structure cristalline est d'une perfection supérieure et domine la relaxation de la phase amorphe (Schimanski et al. 2007). Le retrait thermique peut être minimisé lorsque l'état de contrainte augmente dans les renforts mais cela peut alors activer des phénomènes de fluage.

Le comportement en fluage des SRP dépend fortement de certains paramètres comme la contrainte, la température, la présence de vide, le chargement des fibres, la structure d'empilement des couches et la cristallinité, entre autres, mais cela sera davantage développé dans une prochaine section (3.1.4). La résistance au fluage augmente avec la consolidation du matériau pour de faibles contraintes de sollicitation (Wu et al. 2017). Il a été remarqué que si les gradients thermiques et les forces lors de la précharge sont minimisés, les contributions du fluage et du retrait thermique sont insignifiantes lors de tests mécaniques (Diaz et al. 2016).

À de faibles températures, mais loin de la  $T_g$ , les mécanismes dominants sont l'expansion thermique et le retrait (Le Bozec et al. 2000). À la différence du retrait, l'expansion thermique est réversible au-dessus de la température de transition vitreuse. Si différents matériaux composent une structure, ils doivent avoir une expansion thermique comparable. Ce qui est complexe dans le cas de matériaux très orientés car ils montrent alors une expansion thermique anisotrope, étant donné que l'expansion thermique est liée à la morphologie du polymère et notamment à sa structure cristalline. Ce sont les régions amorphes qui contribuent principalement à l'expansion thermique, une perte d'orientation conduit à une augmentation de cette expansion. Les régions amorphes alignées vont se relaxer pour relâcher les contraintes bloquées dans le réseau. Une faible expansion thermique requiert alors une structure cristalline stable, acquise pour de grands rapports d'étirage par exemple.

### *Synthèse*

La vitesse de refroidissement, la pression, la température et la durée d'application de ces paramètres influencent grandement le comportement du SRP obtenu. Il existe des paramètres optimaux liés à la nature du matériau. Ces conditions optimales de procédé peuvent être notamment prédites à partir du temps et de la température de relaxation des fibres seules (Gao et al. 2012). La connaissance du comportement des renforts utilisés est donc essentielle. La température optimale de compaction augmente avec la valeur initiale du module des renforts utilisés (Hine et al. 2003). Pour déterminer cette température, il est aussi possible de considérer le diagramme module normalisé vs température normalisée (Karger-Kocsis et al. 2014) ou encore de se référer à la gamme de températures optimales par rapport à la densité et aux modules de flexion longitudinale et transverse (Ward et al. 2004). Celle-ci est souvent très proche de la température de fusion de la fibre.

Un contrôle quasi-parfait de la température du procédé est alors nécessaire. Industriellement, cela peut être limitant pour mettre en œuvre des SRP. L'agrandissement de la fenêtre de processabilité semble en conséquence incontournable, en utilisant par exemple un copolymère en tant que matrice. Si le paramètre de température apparaît comme le paramètre clé, bien combiner ces différents paramètres est capital pour obtenir un portfolio de propriétés le plus optimal, car la température est associée au temps du cycle et à la pression appliquée. Par exemple, augmenter la pression de contrainte des renforts s'accompagne d'une baisse de la température de compaction nécessaire à la mise en œuvre (Cabrera et al. 2004). C'est ainsi qu'est défini le phénomène de surchauffe. Cela est d'autant plus intéressant étant donné que la température optimale est souvent inférieure d'un degré à la température de fusion cristalline. Comme le comportement des SRP est très fortement relié aux paramètres des différents procédés, une comparaison directe des propriétés des matériaux fabriqués doit être effectuée prudemment.

La pression appliquée lors du procédé a aussi un rôle essentiel. En effet, elle doit être suffisante pour permettre l'imprégnation du renfort, lors d'un procédé d'empilement de films par exemple, et maintenir l'orientation des renforts. Si elle est trop importante, une perte des propriétés mécaniques peut être observée, du fait de la détérioration de la liaison à l'interface ou encore de la trop faible teneur en matrice. De plus, la durée pendant laquelle est imposé le cycle pression-température a aussi de l'influence. Un temps de consolidation plus long montre des bénéfices, mais il est limité par le temps de relaxation des renforts seuls. Enfin, une vitesse de refroidissement lente est préférable.

Trois phénomènes dépendants de la température sont susceptibles d'apparaître lors de la mise en œuvre de SRP, car ils sont activés pour des températures proches des températures optimales de consolidation. Il s'agit du fluage, de l'expansion thermique et du retrait. Ces phénomènes impliquent de moins bonnes propriétés mécaniques en statique et dans le temps. Il faut alors faire un compromis

entre bonne consolidation et risque de manifestation de ces phénomènes ou alors utiliser par exemple des gradients thermique et mécanique faibles à certaines étapes de la fabrication.

### 3.1.3. Caractéristiques de l'interface

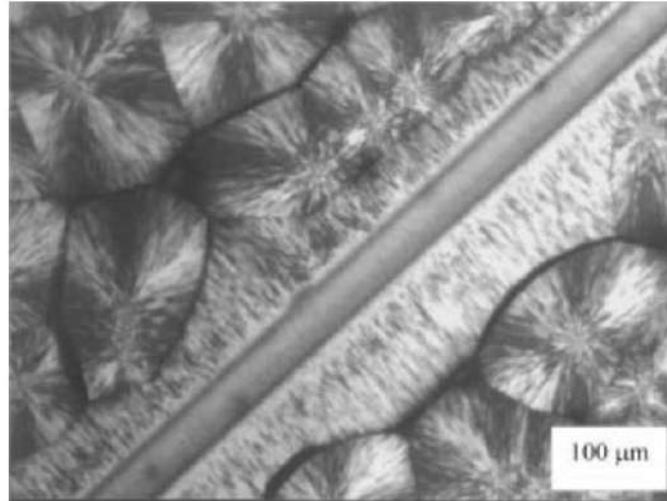
Si le procédé, et spécifiquement la température appliquée, a une incidence sur les propriétés des SRP, cela est relié à son impact sur l'interface entre les renforts et la matrice. Les hypothèses concernant sa formation sont multiples car son mécanisme d'apparition est encore peu connu. La présence de cette interface et son épaisseur sont dépendantes de plusieurs paramètres liés à la matrice, au renfort et aux conditions de mise en œuvre. Les bénéfices apportés par cette couche sont multiples mais ils sont propres à chaque système.

#### *Nature et structure de l'interface*

Dans un composite auto-renforcé, le renforcement d'un polymère par des fibres de la même nature peut conduire à des modifications de morphologie et de cristallinité à l'interface entre renfort et matrice. L'interface peut être caractérisée par la présence d'un gradient de structure, appelée couche transcristalline, dont un exemple est illustré à la **Figure 3-13**. Elle est issue de la nucléation hétérogène à la surface de la fibre. Dans ce cas, la croissance latérale des sphérolites est empêchée car elles n'ont pas assez d'espace pour cristalliser dans le sens longitudinal de la fibre. Elles sont alors contraintes de croître épitaixialement dans la direction perpendiculaire aux fibres. L'épitaxie implique la prolifération orientée d'un cristal sur un autre et le parallélisme des mailles des plans cristallins qui ont les mêmes arrangements atomiques. Plusieurs fibres impliquent la formation d'une couche transcristalline (PE, PA, PEEK, iPP, ...). Cette hypothèse de formation de la couche transcristalline est reprise par plusieurs auteurs (Capiati et al. 1975 ; Karger-Kocsis et al. 2014 ; Loos et al. 2001) et une riche review est proposée par Quan et al. (Quan et al. 2005). Dans le cas de l'introduction de fibres courtes dans un SRPE, une couche transcristalline se développe aussi aux extrémités des fibres (Stern et al. 1997b).

Si la capacité de nucléation de la fibre est pauvre, la surface de la fibre peut être traitée, pour y pallier, par bromation photothermique, traitement par plasma ou encore acide chromique, notamment dans le cas d'un renfort PE (Vaisman et al. 2003 ; Rochette et al. 2002). Néanmoins, Rochette et al. (Rochette et al. 2002) n'observent pas de différences significatives au niveau de la taille des zones transcristallines dans le cas de fibres Spectra<sup>®</sup> traitées et non traitées par plasma.





**Figure 3-13** : Détails de la cristallisation épitaxiale à l'interface fibre/matrice d'un SRPP (Loos et al. 2001)

La température à laquelle se produit la cristallisation épitaxiale a été déterminée approximativement à l'aide d'essais de DSC à très faible vitesse de chauffage, à 0,5 °C/min (Rochette et al. 2002). Elle se trouve autour de 121°C pour un SRPE composé d'une matrice LDPE et de fibres Spectra®. Des mesures de cisaillement oscillatoires de faibles amplitudes et basses fréquences, région dans laquelle la rhéologie du mélange est contrôlé par la dynamique de l'interface, peuvent permettre de conclure que les fibres constituent des sites possibles de recristallisation pour la matrice, si un processus de relaxation à long terme est observé (Rochette et al. 2002). De plus, le processus de recristallisation se fait en deux étapes pour un composite à matrice LDPE et renfort UHMWPE.

Le mécanisme de liaison diffère selon le type de fibre et les conditions du procédé d'étirage qui ont permis de les obtenir.

#### *Autres hypothèses de formation, cinétique de formation et structure*

Plusieurs autres hypothèses, autres que les fibres qui jouent le rôle d'agents de nucléation, ont été proposées quant à la formation de cette couche transcristalline. Les principales sont répertoriées par Quan et al. (Quan et al. 2005), dans leur review. Deux grandes hypothèses ressortent.

Une première assigne la formation de la couche transcristalline à une cristallisation induite par contrainte ou cisaillement. Elle prend en compte le fait que lors de la mise en œuvre du matériau, des contraintes apparaissent à l'interface fibres/matrice. Les contraintes ainsi formées entraînent une chute de la cristallisation, car les molécules du polymère se gênent. Le polymère est en capacité de nucléer à la surface de la fibre avec une très grande densité. Les cristaux se développent ensuite, afin de former la couche transcristalline. La nucléation peut aussi être attribuée à la relaxation des chaînes du polymère et l'orientation des contraintes résiduelles induites thermiquement. Ces contraintes



pourraient être causées par le refroidissement des deux constituants, possédant des coefficients de conductivité thermique différents.

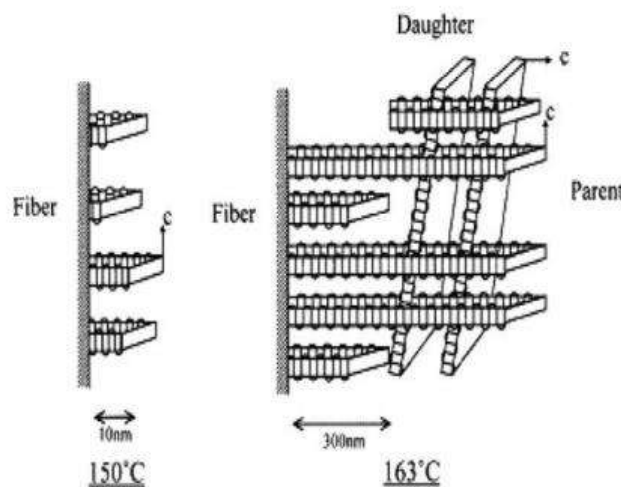
Une seconde hypothèse repose sur le fait que des poussières ou encore des catalyseurs résiduels ou des composés métalliques, présents dans la matrice, entraînent la nucléation de la matrice à l'interface avec une très grande densité. Le mécanisme de formation de cette couche à l'interface n'est donc pas encore pleinement compris et aucune règle empirique n'est instituée. Cela est encore en discussion et fait l'objet de travaux de recherche.

Après nucléation, la couche transcristalline croît. Trois régimes de cristallisation sont constatés (Hoffman et al. 1997) et sont caractérisés par la façon dont les chaînes sont déposées sur le substrat, soit la fibre, par la relation entre la vitesse de croissance des sphérolites et la vitesse de nucléation. La cinétique de la couche transcristalline est fonction de la température de cristallisation et de la nature de la fibre qui compose le renfort.

Les couches transcristallines sont souvent composées de deux régions :

- Dans la région la plus proche de la fibre : les lamelles sont très denses ;
- Plus loin, la structure est hachurée avec des lamelles parents (axes *c* parallèles à la surface de la fibre) et des lamelles filles (axes *c* perpendiculaires à la surface de la fibre et donc aux lamelles parents), comme schématisé à la **Figure 3-14**.

Au niveau des interfaces d'un SRPE, des structures en forme de chevrons ont été indiquées par Hine et al. (Hine et al. 1993). Elles sont le résultat de la nucléation à la surface de la fibre de lamelles recristallisées.



**Figure 3-14** : Schéma de l'orientation des lamelles de la couche transcristalline (Varga et al. 1995)

### *Paramètres qui influencent sa présence et son épaisseur*

Cette couche à l'interface n'est pas toujours présente et son épaisseur est dépendante de nombreux paramètres. Ces paramètres sont liés au renfort, à la matrice et à la mise en œuvre.

#### **Paramètres liés au renfort**

La proportion de renfort a un impact sur la couche transcristalline. Une plus grande concentration de fibres améliore cette couche. De plus, les fibres qui possèdent une grande résistance se révèlent pauvre en site de nucléation contrairement à celles qui possèdent un haut module. Par ailleurs, Jordan et al. (Jordan et al. 2003), qui se sont intéressés au PP, ont montré que la nature des fibres constituant le SRP a une influence. Le diamètre de la fibre a aussi une incidence (Kwei et al. 1967 ; Yamanaka et al. 2007). En effet, pour une teneur similaire en fibres, un composite renforcé par des petites fibres contient alors une plus grande zone transcristalline. Cette dernière, du fait de sa structure, est plus rigide que la matrice (Kwei et al. 1967). Aussi, de tels composites auront un module supérieur à un composite renforcé de fibres de gros diamètres.

En outre, l'énergie de surface du substrat a une influence sur la cristallinité, la densité de nucléi, la microstructure des cristaux et l'épaisseur de la région transcristalline. Ainsi, dans le cas où les fibres ont une grande énergie de surface, elles ont une grande densité de nucléi actifs et une couche transcristalline est en mesure de se développer, sinon l'interface est fine et dominée par des sphérolites. La rugosité de surface a aussi son influence puisqu'elle joue un rôle important dans la nucléation hétérogène.

D'autre part, plus la masse moléculaire de la fibre croît et plus le nombre de sites de nucléation est faible. À l'inverse, une masse moléculaire faible entraîne la croissance d'une couche plus épaisse et plus uniforme (Quan et al. 2005 ; Vaughan et al. 1988 ; Moon 1998 ; Adolphi et al. 1989). La différence de masse moléculaire entre renfort et cristaux fondus joue sur l'épaisseur et la morphologie de la couche (Karger-Kocsis et al. 2014). Pour les polymères avec une masse moléculaire élevée, polymères qui n'ont pas suffisamment de nucléi actifs à la surface des fibres, la présence de couche transcristalline n'est pas possible, les bandes sont soudées ensemble d'où leur résistance au pelage plus importante (Jordan et al. 2003). D'autres auteurs, pour des composites HDPE/fibres UHMWPE, ont tout de même observé une zone de transcristallinité même si elle apparaît dans une moindre mesure, à cause de la vitesse de cristallisation trop rapide de la matrice qui empêche son développement (Rochette et al. 2002).

Des traitements de revêtement (NaOH, cellulase...) sur les fibres peuvent remédier à une faible densité de nucléi actifs en permettant le développement de la surface effective et de la rugosité de la

surface (Quan et al. 2005 ; Quillin et al. 1993 ; Lin et al. 2001 ; Wang et al. 1999 ; Lin et al. 1998, 2001 ; Naiki et al. 2001 ; Son et al. 2000).

Le mécanisme de liaison entre deux fibres pour les composites obtenus à partir de fibres étirées en gel peut différer. Il ne correspond pas à la fusion en surface de la fibre mais à des points irréguliers de soudage le long des polygones de fibres (Yan et al. 1997). La liaison à l'interface dépend donc de la nature de la fibre. Hine et al. (Hine et al. 2001) ont comparé à l'aide d'observations microscopiques les interfaces entre les fibres mises en œuvre par « hot compaction ». Ainsi, des fibres Dyneema<sup>®</sup>, très souples se déforment lors de la compaction, et de par leur structure, la matière fondue est produite à l'intérieur des fibres et ne participe à la création d'une quelconque adhésion avec la matrice. Il s'agit donc de fibres pour lesquelles l'enveloppe extérieure possède un point de fusion supérieur au cœur de la fibre. Ces fibres montrent alors une recristallisation en épitaxie à l'intérieur des fibres, l'interface avec la matrice n'est pas bonne, seule de la pure friction assure le transfert de contraintes (Ward et al. 2004), car les fibres sont simplement emboîtées mécaniquement. L'intérêt d'utiliser des SRP dans ce cas est faible puisque leur atout majeur, qui est l'adhésion directe entre matrice et fibres, ne peut alors être exploité. Pour des fibres Spectra<sup>®</sup>, d'une structure pourtant similaire aux fibres Dyneema<sup>®</sup>, un soudage point par point permet de créer des liaisons entre les fibres pour remplir les espaces entre celles-ci. Enfin, dans le cas de bandes Tensylon<sup>®</sup>, une cristallisation épitaxiale est observée, le matériau fondu est présent à l'intérieur et au niveau du contour des bandes.

De plus, comme la différence de conductivité thermique entre la fibre et le renfort est une des hypothèses conduisant à la formation de la couche, la conductivité thermique de la fibre et plus particulièrement son décalage avec celle de la matrice influence la présence de cette couche (Quan et al. 2005 ; Cai et al. 1997).

Une croissance épitaxiale a été observée à la surface de différentes fibres courtes intégrées dans une matrice LDPE (Ajji et al. 1992), que ce soit des fibres PE, de Kevlar ou de verre. À des conditions des mises en œuvre identiques, la largeur de la couche était supérieure pour les fibres de Kevlar et verre par rapport à celle développée dans le cas de SRPE. Néanmoins, même avec une zone transcristalline plus fine, qui impliquerait alors une plus faible rigidité de la part du composite, les SRPE sont apparus aussi efficaces que les composites auxquels ils sont confrontés. Ainsi, la couche transcristalline, même si son rôle est important, n'apparaît pas comme le facteur d'influence principal du comportement. De façon similaire, une couche transcristalline est observée dans un SRPE renforcé de fibres courtes, mais elle n'a pas l'effet escompté sur l'augmentation du module. L'orientation aléatoire des fibres courtes est une explication avancée par les auteurs (Stern et al. 1997b).

### Facteurs liés à la matrice

Certaines caractéristiques de la matrice ont aussi un effet sur la taille et la présence d'une couche transcristalline à l'interface, outre le décalage de la conductivité thermique par rapport à celle de la fibre. En effet, des impuretés présentes dans la matrice peuvent jouer le rôle d'agents de nucléation et donc permettre la nucléation puis la croissance transcristalline (Quan et al. 2005 ; Billon et al. 1994 ; Chatterjee et al. 1975 ; Campbell et al. 1980 ; Bushman et al. 1996 ; Nagae et al. 1993 ; Oliveira et al. 2001 ; Lee et al. 1986 ; Fraser et al. 1978 ; Kamal et al. 1983 ; Fitchmun et al. 1970).

De plus, la taille de la couche transcristalline diminue lorsque la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation isotherme augmente (Loos et al. 2001). Par ailleurs, la nature de la matrice a son importance puisque Teishev et al. (Teishev et al. 1993) remarquent qu'un composite constitué d'une matrice d'HDPE renforcée en fibres UHMWPE ne montre pas de couche transcristalline, alors qu'une matrice de LLDPE (Linear Low-Density PolyEthylene) renforcée de la même façon en possède une.

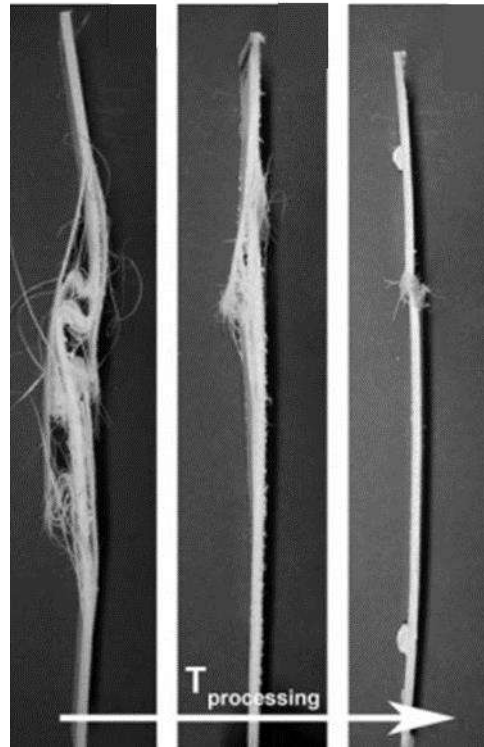
### Relation avec le procédé

Plusieurs paramètres liés à la mise en œuvre du SRP, dont la température et la vitesse de refroidissement, ont une incidence sur la présence et la taille de la couche puisqu'ils influencent la cristallisation, la morphologie et la cinétique. Précisément, plus la température est grande et plus le phénomène d'épitaxie est visible (Ward et al. 2004) et plus l'adhésion à l'interface est bonne, cela se confirme à l'aide de tests de pelage réalisés sur des SRPP fabriqués à différentes températures de compaction (Izer et al. 2010). Les résultats de ces tests de pelage sont présentés à la **Figure 3-15**.

Cependant, au-dessus d'une certaine température de cristallisation, la couche ne se développe plus car la morphologie change, elle passe d'une cristallisation lamellaire épitaxiale à une morphologie sphérolitique (Loos et al. 2001 ; Quan et al. 2005 ; Avella et al. 2004). La couche ne peut se développer que dans un certain intervalle de température (Cai et al. 1997).

Des vitesses de refroidissement lentes améliorent la liaison à l'interface car la cristallinité augmente alors (Gao et al. 2015 ; Hine et al. 2003 ; Rojanapitayakorn et al. 2005). Des vitesses de refroidissement trop rapides, même avec des traitements chimiques ou de plasma sur la surface des fibres, entraînent l'absence de couche transcristalline (Teishev et al. 1995). En effet, l'épaisseur de cette couche augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue (Ton-That et al. 1999). Il a aussi été signalé que la largeur de la couche était contrôlée par la vitesse de cristallisation de la matrice (Rochette et al. 2002). Levitus et al. (Levitus et al. 2001) ont examiné l'effet de l'histoire thermique sur la génération d'une couche transcristalline au sein d'un SRPE, en comparant l'incidence d'une trempe et d'une cristallisation isotherme. Comme le PE conduit peu la chaleur, une trempe à l'eau

glacée ne permet pas pour autant d'arrêter la cristallisation. Une cristallisation isotherme implique la formation d'une cristallinité de meilleure qualité et de meilleur ordre et, spécifiquement, d'une transcristallinité. Stern et al. (Stern et al. 1997b) ont fait des constatations similaires pour des SRPE renforcés de fibres courtes.



**Figure 3-15 :** Résultats de tests de pelage conduits sur des SRPP mis en œuvre à différentes températures de compaction (Izer et al. 2010)

### *Apports au matériau*

Généralement, les propriétés mécaniques des composites dépendent entre autres, de la résistance et du module des fibres, de ceux de la matrice et de l'efficacité de la liaison fibre/matrice dans le transfert des contraintes à l'interface. Ces facteurs s'expriment au travers de la microstructure et donc de la couche transcristalline, de la cristallinité et de la taille des sphérolites de la matrice, contrôlés par la mise en œuvre notamment thermique, des SRP.

La couche transcristalline aura d'autant plus d'influence sur les propriétés que son épaisseur et la proportion de fibres sont grandes. Les effets les plus importants sont attendus lorsque la fraction volumique des fibres est élevée et dans le cas pour lequel l'axe *c* des lamelles de la couche nucléée en épitaxie est alignée avec la direction de la fibre, comme le cas exposé à la **Figure 3-14** (Varga et al. 1995). La couche transcristalline affecte l'efficacité du transfert de contrainte en augmentant la contrainte maximale en cisaillement à l'interface. Ce transfert de charge diffère du mécanisme de transfert usuel dans le cas des composites plus conventionnels, qui correspond majoritairement à de

la pure friction et explique l'amélioration du module et de la résistance sous des sollicitations dans le sens de la fibre.

Les propriétés des SRP, de par le renforcement, sont anisotropes et la cristallinité de l'interface influence plusieurs des propriétés mécaniques. Celles en cisaillement sont rendues meilleures par la fraction et la localisation de la phase amorphe avec une orientation lamellaire particulière dans la couche transcristalline. La cristallinité de cette interface étant plus élevée que pour des composites conventionnels, une meilleure tenue en fatigue est obtenue (Quan et al. 2005). L'orientation des cristallites perpendiculairement à la fibre apporte à la matrice une plus grande rigidité et une résistance supérieure dans le sens longitudinal à la fibre et réduit l'expansion thermique et donc les contraintes thermiques résiduelles. C'est par exemple le cas pour une matrice en PA6.6 renforcée de fibres d'aramide (Tregub et al. 1993 ; Nuriel 1999).

Les propriétés transverses sont aussi impactées. Le fait que les lamelles soient disposées radialement améliore la rigidité radiale par rapport à la rigidité tangentielle. En conséquence, des contraintes normales plus grandes sont induites à la surface de la fibre. Cela augmente aussi la résistance en compression (Schneider et al. 2013 ; Wu et al. 2001). En effet, en comparaison des composites conventionnels, dont l'interface est majoritairement de structure différente, le module et la déformation à rupture sont plus importants en compression pour les SRP (Schneider et al. 2013).

Enfin, dans cette couche une séparation inter-lamellaires peut apparaître (Wagner et al. 1993), mécanisme d'endommagement qui peut limiter les autres mécanismes en compétition. Il en résulte une augmentation de la ténacité et de la capacité d'absorption d'énergie des SRP par rapport aux composites conventionnels, comme le montre précédemment la **Figure 1-9** (Cabrera et al. 2004).

### *Inconvénients de la présence de la couche transcristalline*

Lorsque les fibres sont très proches les unes des autres et que deux couches transcristallines sont adjacentes, les limites des lamelles des deux couches sont en collision, il y a alors ségrégation de défauts et l'adhésion entre ces couches est pauvre. Une fissure peut alors se propager à cet endroit, pouvant entraîner à terme une rupture du SRP (Jordan et al. 2003). De plus, une interface réticulée plutôt qu'une couche transcristalline à l'interface renfort/matrice semble souhaitable, si de bonnes propriétés en fatigue sont désirées, d'après ce qu'ont décrit Kmetty et al. dans leur review (Kmetty et al. 2010). De plus, si la couche est trop épaisse, l'orientation pourrait être perdue à cause de la torsion des lamelles lors de la croissance de la couche (Stern et al. 1997a, 1997c).

### *Synthèse*

Les mécanismes d'apparition de cette couche structurée à l'interface restent encore peu connus. La distribution de l'orientation des chaînes du polymère dans la couche transcristalline détermine la



nature et l'ampleur de son effet sur les propriétés mécaniques du composite. Cette orientation est déterminée par une combinaison de mécanismes de croissance des cristaux, et de facteurs liés au renfort, à la matrice constituante ainsi qu'aux conditions de mise en œuvre. Les apports de cette couche sont parfois mitigés et ils sont alors propres à chaque système.

Plusieurs auteurs ont montré l'amélioration des propriétés à l'interface grâce à la formation de cette couche transcristalline (résistance en flexion, à l'impact, au cisaillement, rigidité, ténacité, réduction de la concentration de contrainte et de la cavitation en bout de fibre, changement des mécanismes de rupture) et présence de déformation plastique qui permet l'absorption de plus d'énergie, et qui a donc pour conséquence une meilleure tenue à l'impact. Dans leur review, Quan et al. (Quan et al. 2005) font référence à de nombreux auteurs qui ont travaillé sur la compréhension de l'influence d'une couche transcristalline à l'interface sur les propriétés mécaniques des composites, dont la matrice est semi-cristalline.

Cette interface joue donc un rôle majeur sur le comportement. Aussi, sa présence, son organisation ainsi que sa taille ont leur importance mais le facteur clé est la nature du lien entre les fibres et la région matricielle. En effet, dès lors que les conditions thermiques sont réunies, comme une cristallisation isotherme, elle peut apparaître et ce, quelle que soit la nature des fibres, mais son efficacité est propre aux liens créés (Ajjji et al. 1992).

Les mécanismes d'endommagement et de rupture apparaissant dans les SRP et l'influence de cette couche sur ces mécanismes est un sujet qu'il est aussi nécessaire de détailler, afin de pleinement embrasser la compréhension du comportement du SRP et de l'intégrer en vue de différentes applications structurelles, dans le domaine de l'automobile par exemple. Seule la rupture interlamellaire, associée à la structure spécifique de l'interface de ces composites, se distingue pour les SRP en comparaison des mécanismes d'endommagement usuels des composites classiques. L'identification de ces mécanismes est possible durant l'essai à l'aide de l'émission acoustique. Les SRP montrent une rupture ductile avec de plus grandes déformations que les composites à iso-matrices renforcés en fibres de verre ou de carbone, qui rompent de façon fragile à de petites déformations. Un mode de rupture cohésif est donc observé pour les SRP contre un mode adhésif pour les composites conventionnels (Cohen et al. 1997). Une description plus détaillée et illustrée est insérée en annexe (3.8.1).

Pour des applications nécessitant une forte absorption d'énergie, le SRP semble alors être un bon candidat. Mais la nature et les conditions de mise en œuvre des renforts et des composites auto-renforcés en tant que tels, doivent être connues et bien maîtrisées afin d'obtenir des SRP avec des propriétés optimales.



### 3.1.4. Attention particulière portée au comportement en fluage

Les axes essentiels du comportement en traction des SRP vis-à-vis des polymères non-renforcés et des composites plus conventionnels ont été exposés dans la première partie de ce manuscrit (1.2.4 et 1.4). Le concept de SRP montre d'autant plus un intérêt en fluage. En effet, il est possible de recourir à des nanocharges pour bloquer le fluage des polymères, comme des nanofeuilles de graphite dans du PP (Naz et al. 2021 ; Majidi et al. 2019). Cet ajout limite toutefois le recyclage et peut engendrer une certaine toxicité, tandis que l'intégration de renforts rigides aux propriétés mécaniques remarquables, dans une matrice d'une chimie similaire, peut réduire le fluage sans restreindre le recyclage et est sans danger majeur. Cependant, du fait de la nature thermoplastique des deux éléments qui composent le SRP, la compréhension du comportement en fluage d'un tel matériau est davantage complexe que dans le cas d'un renfort avec un comportement élastique et peu sensible à la température. Aussi, plusieurs auteurs se sont focalisés sur l'analyse de la résistance en fluage des composites auto-renforcés, et notamment à haute température. Un état de l'art concis est ici proposé.

#### *Étude du fluage*

Une des questions qui se pose pour l'utilisation des SRPE dans les structures est la tenue au fluage. Par exemple, dans le cas des réservoirs de stockage, il faut prédire les flèches sur des durées de 20 ans et sous certaines sollicitations thermomécaniques ainsi que valider la durée de vie de l'objet.

La compréhension des mécanismes de fluage d'un tel composite est plus difficile, car il est constitué de deux éléments de même nature chimique mais de microstructures différentes qui s'écoulent au cours du temps, en fonction de l'histoire thermomécanique et de leurs interactions. L'évolution des rigidités anisotropes devient alors complexe et est dépendante de plusieurs facteurs associés aux propriétés des matériaux qui le constituent, comme la cristallinité et l'orientation des chaînes moléculaires. L'effet combiné des composants impliqués dans la déformation viscoélastique conduit alors au fluage du composite thermoplastique. L'objet du paragraphe qui suit est de présenter les travaux de caractérisation de la réponse au thermofluage des SRP.

#### **Caractérisation**

Les campagnes expérimentales d'essais de fluage sur les SRP présentées dans la littérature sont réalisées sous plusieurs températures ou sous diverses contraintes (Little 1985 ; Chukov et al. 2020 ; Deng et al. 1997 ; Wu et al. 2017 ; Wanyama 2014 ; Izer et al. 2010 ; Kim et al. 2008 ; Banik et al. 2007 ; Houshyar et al. 2006 ; Kmetty et al. 2012 ; Houshyar et al. 2004). Les essais sont conduits sur des temps relativement courts puisqu'ils durent entre 12 minutes et 10 heures. Ils sont pour la plupart effectués :

- En DMA, en flexion 3 points (Izer et al. 2010 ; Banik et al. 2007 ; Kmetty et al. 2012 ; Houshyar et al. 2006) ;
- En DMA, en flexion encastrée simple (Wu et al. 2017 ; Wanyama 2014) ;
- En mode extension en DMA (Houshyar et al. 2004) ;
- En traction (Banik et al. 2007).

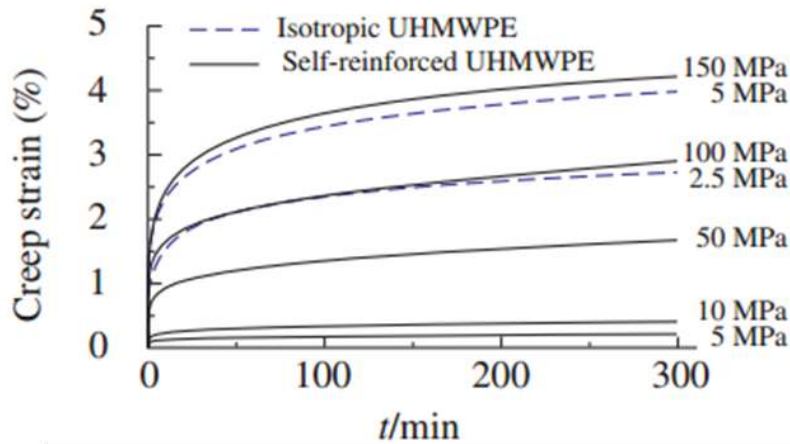
Aussi, d'un point de vue de la durée des essais, Deng et al. (Deng et al. 1997) se distinguent par le fait qu'ils ont réalisé des essais de fluage et de recouvrance à plusieurs contraintes sur 24 heures sur un SRUHMWPE à température ambiante et à 37°C.

### Comportement des SRP

Certains SRPE, et plus particulièrement les SRUHMWPE, ont été étudiés en condition de fluage, par exemple dans le cadre d'une application pour une prothèse. En effet, ces composites biocompatibles peuvent être utilisés comme joints dans des applications médicales. L'extension de la durée de vie des prothèses, afin de réduire la fréquence de leur remplacement chez les patients, est un enjeu majeur. Shalaby et al. (Shalaby et al. 1998) ont alors souligné l'importance de contrôler le fluage d'un SRUHMWPE. Pour ce faire, Little (Little 1985) a testé des échantillons UHMWPE non-renforcés irradiés en fluage en compression à 37°C et ont déterminé le module sécant des échantillons, en amont d'une étude 3D des contraintes du composant d'une prothèse de genou. La comparaison avec le comportement d'un polymère non-renforcé est une première étape. Zapas et al. (Zapas et al. 1984) ont eux aussi étudié un UHMWPE non-renforcé et ont réalisé des tests de fluage à température ambiante en une ou plusieurs étapes, afin d'aboutir à une nouvelle relation constitutive unidimensionnelle pour décrire quantitativement le comportement en fluage du matériau.

La résistance au fluage supérieure du composite par rapport au polymère non-renforcé a été démontrée pour différentes techniques de fabrication tels que la « hot compaction » (Chukov et al. 2020) ou l'empilement de films (Deng et al. 1997, 1998). Plusieurs exemples ont déjà été cités dans des sections antérieures comme à la **Figure 3-9a**, par exemple. De plus, Chukov et al. (Chukov et al. 2020) ont comparé le comportement en fluage d'un UHMWPE isotrope et d'un SRUHMWPE, fabriqué par « hot compaction ». Ils ont montré la résistance supérieure en fluage d'un tel composite par rapport au polymère non-renforcé, comme cela peut être constaté à la **Figure 3-16**. Deng et al. (Deng et al. 1997, 1998) ont aussi travaillé sur des SRUHMWPE, mais les composites analysés étaient réalisés par moulage par compression à partir de poudre UHMWPE, en intégrant des fibres Spectra<sup>®</sup> 1000 à 5 % wt en proportion. Les tests en fluage en compression et traction à plusieurs températures et contraintes ont mis en évidence une réduction de la complaisance dans le cas du

polymère renforcé. L'influence de l'architecture du tissu a également été examinée sur ce type de sollicitations, et cela a déjà été discuté dans une section précédente (3.1.2) (Deng et al. 1997, 1998).



**Figure 3-16 :** Comparaison de la déformation en fonction du temps, pour des essais conduits en fluage sur des échantillons UHMWPE non-renforcés et des SRUHMWPE (Chukov et al. 2020)

Outre les SRPE, d'autres SRP ont également été caractérisés en termes de fluage, comme les SRPET (Wu et al. 2017) ou les SRPP (Wanyama 2014 ; Izer et al. 2010 ; Kim et al. 2008 ; Banik et al. 2007, 2008). Ainsi, Wu et al. (Wu, Lin, et Murakami 2017) ont étudié la performance en fluage de SRPET avec et sans l'ajout d'un retardateur de flamme sur des éprouvettes trouées. Outre la plus grande résistance au fluage apportée par l'ajout des fibres rigides, et l'insensibilité aux entailles déjà discutée (1.2.4), l'ajout d'un retardateur de flamme diminue quelque peu les performances du composite. Le SRPET conserve néanmoins son intérêt mécanique en fluage. L'effet du procédé sur la résistance au fluage a été examiné dans la littérature à plusieurs reprises et a été traité précédemment (3.1.2) (Wanyama 2014 ; Izer et al. 2010 ; Kim et al. 2008).

Des SRP moins conventionnels ont également été testés en fluage. Il s'agit par exemple de composites avec une matrice PPE (PP co-éthylène) et des fibres de PP (Houshyar et al. 2005) et de composites PPE/PP avec un élastomère éthylène-propylène (EP) (Houshyar et al. 2006), ou de composites avec des renforts en PP incorporés dans une matrice élastomère thermoplastique polypropylène TPE et une matrice PP copolymère plus conventionnelle (Kmetty et al. 2012).

### Enjeux de la prédiction sur le long terme

La caractérisation du comportement thermomécanique, c'est-à-dire à différentes contraintes et à différentes températures du SRP, est importante sur une longue période pour comprendre le comportement d'écoulement. Cela est notamment essentiel lorsque le dimensionnement des pièces est considéré et pour pouvoir alors prédire le comportement sur plusieurs années. À titre d'exemple, Shalaby et al. (Shalaby et al. 1998), dans un brevet, ont stérilisé des SRPE pour les rendre résistants

aux fluides corporels. Les SRPE ainsi conçus ont aussi présenté des vitesses de fluage faibles, qui garantissent une durée de vie satisfaisante pour des implants médicaux.

Pour prédire le comportement à plus long terme, et limiter le temps machine consommé pour réaliser les essais, plusieurs auteurs ont utilisé le principe de superposition temps-température (TTSP) pour construire des courbes maîtresses (Deng et al. 1998 ; Wu et al. 2017 ; Wanyama 2014 ; Izer et al. 2010 ; Banik et al. 2008). Ce principe a été explicité dans la deuxième partie de ce manuscrit (2.5.2). Il s'agit d'une technique largement exploitée pour extrapoler un grand nombre de propriétés mécaniques des polymères. Dans le cas du PE, des essais d'une durée de 24 heures ont permis d'obtenir des reconstructions satisfaisantes (Lainé et al. 2019).

L'application d'un tel principe de superposition suppose néanmoins que la structure microscopique du matériau reste inchangée pendant l'essai. Pour les matériaux composites ou plus complexes, cette hypothèse n'est pas entièrement correcte, mais lorsque le matériau conserve globalement sa structure, des résultats satisfaisants de prédiction du fluage à long terme sont obtenus (Acha et al. 2007). Deng et al. (Deng et al. 1998) ont observé, pour le cas d'un SRUHMWPE, un bon accord entre les données reconstruites à partir d'essais de traction courts et les données expérimentales d'essais réalisés sur 110 jours.

D'autres auteurs ont souligné les limites de l'application du TTSP. Par exemple, dans le cas d'une prothèse dont la déformation modifie sa forme initiale au fil du temps et qui subit une usure dans le temps (Little 1985). Par ailleurs, en comparant les courbes obtenues via un TTSP et une équation de Findley extrapolée sur plus de 3 ans, Banik et al. (Banik et al. 2008) ont observé une sous-estimation de la déformation de fluage prédite par le TTSP sur de longues périodes, dans le cas de matériaux dont la transition vitreuse est bien inférieure à la température d'essai. C'est le cas pour le SRPP, mais aussi pour le SRPE considéré dans les présents travaux. Les différences entre les deux prédictions peuvent être expliquées par les variations de microstructure qui se produisent pendant l'essai. Dans leur étude, les auteurs (Banik et al. 2008) ont indiqué que le TTSP, parce qu'il était basé sur des données expérimentales, fournissait une estimation plus précise du comportement à long terme.

Les limites de l'application d'un tel principe se retrouvent également pour d'autres composites à matrice thermoplastique. Par exemple, Acha et al. (Acha et al. 2007) ont examiné des composites avec une matrice PP et des renforts en jute. Un décalage satisfaisant a été obtenu, mais une réponse non-linéaire partiellement viscoélastique a été trouvée. La non-linéarité peut être exacerbée par des défauts ou des discontinuités au sein du composite, qui existent puisque le tissu de jute, un renforcement naturel, présente une variabilité significative dans le nombre et le diamètre des fils. Un comportement non-linéaire a également été noté par Greco et al. (Greco et al. 2007) lors de la caractérisation du fluage en flexion de composites constitués de fibres de verre et de PP mélangées à

une matrice PP. Ce phénomène a été attribué aux propriétés et à la géométrie du renforcement en verre, qui induit un flambage local. L'équation classique WLF (2-5) a alors été quelque peu modifiée pour introduire la température de fusion du matériau.

### *Comportement en recouvrance*

Parmi les études dont il est question, peu se sont penchées sur le comportement en recouvrance. Les recouvrances effectuées dans la littérature sont réalisées après l'application de différentes contraintes et différents temps de fluage. La **Table 3-2** est proposée pour récapituler quelques conditions des essais de recouvrance menés dans la littérature sur des SRP.

**Table 3-2 :** Synthèse des conditions des essais de recouvrance conduits sur des SRP dans la littérature

Auteurs	Type de SRP	Conditions du fluage préalable	Conditions de l'essai de recouvrance
<b>(Marais et al. 1992)</b>	SRPE	Tests de fluage en traction pendant 5 h à 240 N	Tests en traction pendant 1 h
<b>(Banik et al. 2007)</b>	SRPP	DMA en flexion pendant 30 mn à 10 MPa à 25°C	DMA en flexion pendant 30 mn
<b>(Houshyar et al. 2004)</b>	PP/PPE	DMA "extension mode" pendant 10 mn à 4000 mN à température ambiante	DMA "extension mode" pendant 5 mn à 100 mN
<b>(Houshyar et al. 2006)</b>	PP/PPE	DMA "double cantilever" à 10 MPa à 25°C pendant 1200 s	DMA "double cantilever" à 1 MPa et à 25°C pendant 600 s

Houshyar et son équipe ainsi que Banik et ses collègues se sont en particulier intéressés à cette thématique de recouvrance. En effet, l'incidence des renforts, diamètre, longueur et concentration (Houshyar et al. 2004) ou de leur architecture (Banik et al. 2007), a été examinée. L'ajout d'EP et sa concentration au sein d'un composite PPE/PP est analysée (Houshyar et al. 2006). D'autre part, Zapas et al. (Zapas et al. 1984) ont proposé une nouvelle équation constitutive unidimensionnelle pour décrire quantitativement le comportement de fluage et de recouvrance en extension uniaxiale d'un UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight Linear PolyEthylene) en petites déformations. Le modèle est transposable à une grande variété d'autres polymères semi-cristallins. Par ailleurs, l'impact de l'irradiation sur le comportement de fluage/recouvrance d'un composite PE/PE laminé à +/- 45° a été

étudié (Marais et al. 1992). Pour des taux d'irradiation élevés, les déformations élastiques, viscoélastiques récupérables et déformations rémanentes, sont impactées.

### *Synthèse*

De multiples études se sont concentrées sur l'analyse de la réponse en fluage de SRP de plusieurs natures, à diverses contraintes et températures. L'ajout de renforts rigides est un bon moyen de bloquer le fluage. Une meilleure résistance est en effet observée pour des SRP par rapport au polymère non-renforcé. Mais les essais sont souvent faits sur le court terme et majoritairement en DMA. Dans certains cas, il est alors proposé d'utiliser un TTSP pour prédire le comportement sur le plus long terme. L'utilisation systématique du TTSP, notamment pour des matériaux complexes, multiphasés et à microstructures variées, peut parfois être questionnée. Par ailleurs, très peu d'études se sont intéressées à la recouvrance des SRP et en particulier, à celle des SRPE après de longs essais de fluage.

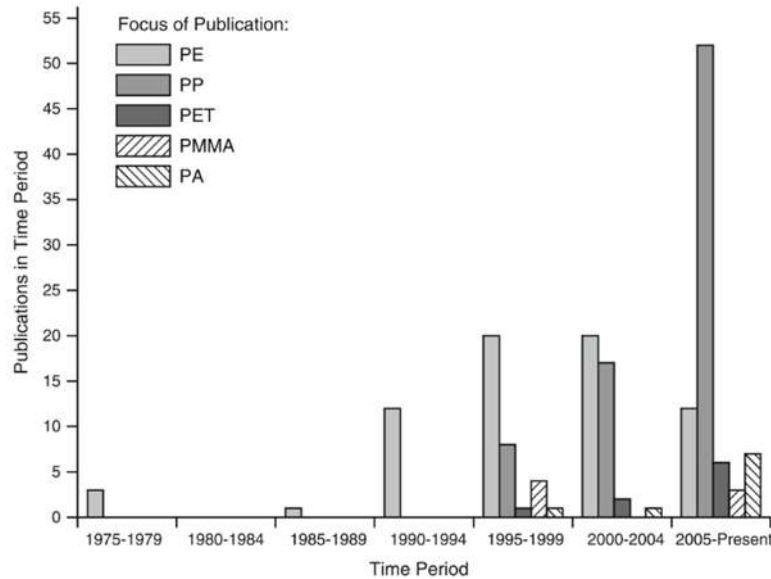
En outre, dans le cas où les renforts sont alignés dans la direction de la sollicitation imposée lors du fluage, ce sont eux qui gouvernent le comportement en fluage du composite. La compréhension du comportement des renforts au sein du composite semble donc être un élément clé.

### 3.2. Manquements relevés et définition des axes de l'étude

Les SRPE sont parmi les premiers SRP à avoir été analysés dans la littérature, d'après la **Figure 3-17**, dès lors que les propriétés remarquables du PE étiré sous la forme de renforts ont été observées. Les études se sont ensuite de plus en plus concentrées sur les SRPP. Cela est en cohérence avec le fait que les SRPP constituent les seuls SRP commercialisés à ce jour, étant donné que leur comportement est bien maîtrisé. Mais les SRPE restent les seconds composites auto-renforcés sur lesquels des publications paraissent, tout au moins jusqu'en 2006. Cela se justifie en particulier par la disponibilité dans le commerce des renforts UHMWPE, le faible coût du PE et les propriétés remarquables de tels renforts (1.3 et 2.1.2).

S'il semble que moins d'intérêt soit porté aux SRPE depuis quelques années, les différents obstacles auxquels se heurte leur développement, en comparaison des SRPP par exemple, peuvent l'expliquer. En effet, le PE est un matériau inerte chimiquement, soit non polaire, il n'y a alors pas de forces secondaires fortes entre les molécules ni d'interactions intermoléculaires fortes (Xu et al. 2005b, 2007 ; Cohen et al. 1999). Aussi les renforts UHMWPE ne peuvent quasiment montrer d'affinité qu'avec une matrice qui possède une chimie similaire. Pour améliorer l'adhésion, divers traitements ont été proposés comme le traitement au plasma ou des attaques chimiques. Un autre inconvénient inhérent aux SRPE est la forte sensibilité à la température qui limite de nombreuses applications (Hinrichsen et al. 1996 ; Ajji et al. 1992). L'étude du SRPE peut donc constituer un défi,

notamment pour son utilisation sur des pièces à valeur ajoutée. Pour déployer le SRPE sur le marché, des connaissances approfondies sont indispensables, plus particulièrement, concernant le comportement thermomécanique des composites.



**Figure 3-17** : Nombre de publications identifiées en fonction de la nature du SRP par rapport à la période de publication des articles (jusqu'à 2006) (Alcock et al. 2006)

Les principaux procédés permettant de fabriquer les SRP ont été présentés et les avantages ainsi que les complexités associées ont été mis avant. Il apparaît qu'en plus de l'influence du renfort et de la matrice, les paramètres du procédé, et spécifiquement la température de mise en œuvre, ont une incidence considérable sur les propriétés des SRP mis en œuvre. Pour déterminer les paramètres optimums, une étude approfondie associée à divers moyens de caractérisation est nécessaire, comme l'ont souligné récemment Zherebtsov et ses collègues (Zherebtsov et al. 2021). D'autre part, au regard de la complexité de la transformation pendant le procédé de traitement des composites, les résultats obtenus à partir d'essais menés sur des renforts individuels ne donnent que des tendances ou indications indirectes sur les propriétés des SRP (Santos et al. 2021).

Aussi, la première section résultat (3.4.1) sera constituée de l'analyse méthodique des conditions du procédé de moulage par compression mis en place dans le cadre de ces travaux et en particulier, de la température et de la charge appliquée. Des tests de traction à plusieurs températures et de DSC permettent de faire ressortir un jeu de paramètres considérés comme optimum. Par ailleurs, les essais de traction effectués ont mis en avant un comportement particulier en petites déformations, avec l'existence d'un point d'inflexion. L'origine de celui-ci sera abordée dans la deuxième section résultat (3.4.2).



Outre, l'évaluation du comportement thermomécanique en traction, pour étendre le champ d'application du SRPE, et donc augmenter la connaissance de son comportement, les propriétés en fluage en température semblent intéressantes à estimer. Une composition mPE (métallocène PolyEthylène)/fils UHMWPE Doyentrontex<sup>®</sup> pour le SRPE de cette étude n'est pas destinée à une application biomédicale mais pourrait révéler si, pour des applications plus domestiques et basiques dans l'industrie, cette combinaison serait attrayante à long terme. L'utilisation d'un SRPE dans le cas de réservoirs, tels que les réservoirs rotomoulés contenant de l'eau, pourrait être avantageuse et une réduction de l'épaisseur de ces structures demandant beaucoup de matière, pourrait être envisagée. Dans le cas du PE bas de gamme, ces réservoirs doivent par exemple résister à 4,31 MPa pendant 10 ans. Si des normes contraignantes stipulent les prérequis pour leur dimensionnement (« DR AS/NZS 4766:2020 » 2020 ; « Standard ASTM D2990-17 » 2017) l'utilisation d'un tel composite est potentiellement intéressante.

Au regard de l'état de l'art effectué, il existe encore un manque de connaissances concernant l'évaluation à long terme du comportement des SRPE à une charge donnée. En effet, peu d'articles ont traité d'essais longs, d'une durée supérieure à 24 heures, sur des SRPE, comme relaté dans la partie (3.4.3). De plus, dans le cas du SRP, il semble important de vérifier que l'utilisation du TTSP peut donner de bonnes prédictions, en particulier pour un composite où les composants fibre et matrice peuvent s'écouler et qui sont fortement sensibles à la température, et d'évaluer l'impact des fils sur le comportement en fluage et sur l'équivalence temps-température (3.4.4). Ceci, afin de pouvoir conclure sur l'apport de l'utilisation de tels composites à long terme. En effet, la présence de fibres affecte majoritairement le comportement en fluage de ces composites et le lien avec la matrice et la température est à établir. De plus, un choix approprié de la durée d'essai à partir de laquelle le TTSP est utilisé pourrait rendre pertinente une prédiction à long terme des propriétés du SRPE. Le troisième pan de la partie résultat (3.4.3) abordera donc la tenue en fluage à court terme d'un SRPE fabriqué dans les conditions optimales mises en évidence tandis que le quatrième pan (3.4.4) évoquera la résistance sur le long terme, pour une durée supérieure à 24 heures.

Enfin, le comportement des SRP après relâchement de la contrainte imposée a peu été caractérisé et il montre un intérêt pour la compréhension des caractéristiques de cette catégorie de composites. Aussi, le dernier axe de la section résultat (3.4.5) se focalisera sur ce sujet.

### 3.3. Matériaux et outils expérimentaux

#### 3.3.1. Matériaux

Les caractéristiques des renforts UHMWPE ont déjà été spécifiées dans la seconde partie de ce manuscrit (2.4.1).

##### *mPE : grade A*

Le grade utilisé pour la matrice du SRPE est un grade de PE produit par TotalEnergies One Tech. Le polyéthylène, qui appartient à la famille des polyoléfinés, est un polymère thermoplastique parmi les plus communs utilisés dans l'industrie, car il est simple et peu coûteux à fabriquer. En effet, il est constitué d'un monomère d'éthylène ( $C_2H_4$ ) répété  $n$  fois.

Ce grade a été fourni sous la forme de granulés. Il s'agit d'un métallocène basé sur un LLDPE. Le volume d'un granulé est en moyenne de  $3,1 \text{ cm}^3$ . Selon la fiche technique, la température de fusion de ce grade est de  $108,5 \text{ °C}$ . Le choix de ce grade a été fait par rapport à sa viscosité, indice de fluidité de  $3,5 \text{ g}/10\text{min}$  conformément à la norme ISO 1133, et non pas pour son champ d'application. La densité renseignée vaut  $0,918 \text{ g}/\text{cm}^3$ . La référence de ce grade est confidentielle et ce dernier sera alors dénommé mPE ou grade A, dans la suite du manuscrit. Lorsque la dénomination mPE sera utilisée, le PE sera alors non-renforcé.

##### *mMDPE : grade B*

Dans une section de ce manuscrit (3.4.2), l'incidence de la nature de la matrice sur le comportement des composites est analysée. Aussi, un second grade est exploité, spécifiquement dans cette section donnée. Il s'agit d'un grade de mMDPE (métallocène Medium Density PolyEthylene) produit par TotalEnergies One Tech. De l'hexène est intégré en tant que comonomère. Ce grade fond à une température de  $120 \text{ °C}$  et possède une viscosité de  $6 \text{ g}/10\text{min}$  selon la norme ISO 1133/D. Une densité de  $0,935 \text{ g}/\text{cm}^3$  est indiquée par la fiche technique. Ce grade a aussi été reçu sous la forme de granulés. La taille des granulés est assez similaire à celle du grade A.

##### *Matrice PA6*

Une partie résultat (3.4.2) est axée sur la détermination de l'origine d'une particularité du comportement du SRPE étudié en petites déformations. La nature même du SRP pourrait constituer une explication. À titre de comparaison, des SRPA ont été mis en œuvre à partir d'une matrice de PA6. Cette dernière se trouve sous la forme de granulés d'environ  $3 \text{ mm}$  de diamètre et provient du détaillant GoodFellow. Ce grade est un grade industriel de la marque Lanxess Durethan dont la référence est B 40 FA 000000. Pour indication, selon la fiche technique, la température de fusion se situe à  $235 \text{ °C}$  et l'indice de fluidité est de  $3 \text{ cm}^3/10\text{min}$ , en accord avec la norme ISO 1133.

### Fils PA6.6

La matrice de PA6 présentée en amont est renforcée de fils de PA6.6, fournis à nouveau par GoodFellow. Il s'agit de fils multi-filamentaires. 140 fibres ou filaments composent le fil et chacun d'eux a un diamètre de 0,0275 mm.

### 3.3.2. Procédé de mise en œuvre des composites : moulage par compression

Dans la majorité des cas, à partir du mPE et de fils UHMWPE, des composites SRPE sont mis en œuvre par moulage par compression. Le choix de ce procédé a été fait car il permet de fabriquer des composites avec les outils simples d'un laboratoire et surtout, de pouvoir contrôler les paramètres de mise en œuvre. La machine de traction utilisée, les systèmes associés ainsi que le moule développé et les étapes principales du procédé sont exposées.

### Machine de traction

La fabrication de plaques de polymère non-renforcé et de composite est réalisée à l'aide d'une machine de traction Instron 4505. Ses propriétés sont listées à la **Table 3-3**. La cellule de charge de 100 kN est utilisée pour le procédé. La machine peut être contrôlée en déplacement de traverse ou en charge.

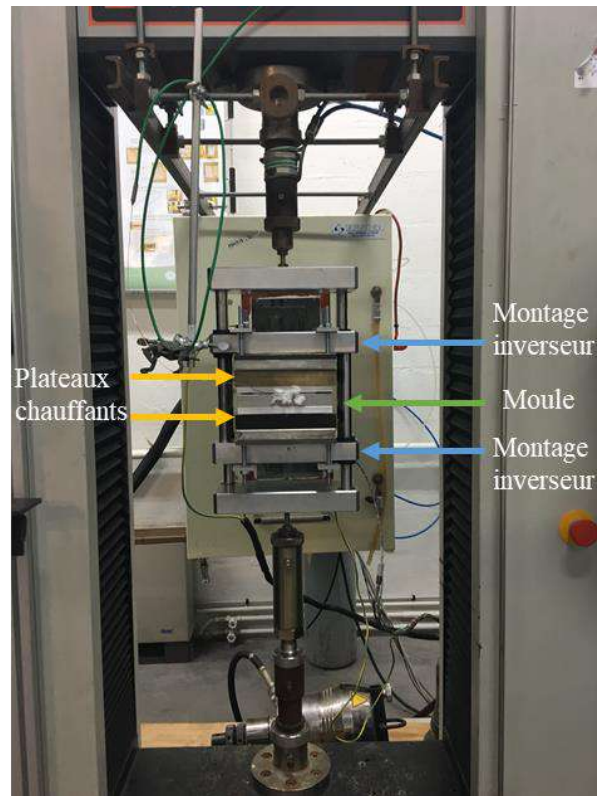
*Table 3-3 : Propriétés de la machine de traction Instron 4505*

Propriété	Valeur
Cellules de charge disponibles	0,5/2/5/50/100 kN
Capacité en course	1120 mm
Environnement	Air – Humidité (avec ajout d'une enceinte supplémentaire)

Une photo de la machine est présentée à la **Figure 3-18**. Pour permettre de réaliser le procédé de moulage par compression, un montage inverseur, des plateaux chauffants ainsi qu'un moule ont été utilisés :

- Le montage inverseur a été développé au laboratoire pour une étude précédente. Il permet d'utiliser la machine Instron 4505 en compression. Des lignes spécifiques ont été dimensionnées afin de pouvoir exercer une compression jusqu'à 35 kN.
- Des plateaux chauffants sont de plus fixés sur le montage inverseur et ont de même été développés au laboratoire et dimensionnés pour une étude antérieure. Ils sont en acier inoxydable et sont constitués d'un cordon chauffant. Ce matériau n'est pas le plus conducteur mais initialement les plateaux ont été dimensionnés pour réaliser de la brasure

d'argent. L'acier inoxydable permettait de réduire l'adhérence entre le plateau chauffant et la pièce en argent, et donc de pouvoir récupérer cette dernière. Les deux plateaux chauffants sont contrôlés de manière indépendante et isolés thermiquement de la machine à l'aide d'un matériau céramique. Les propriétés des plateaux sont données à la **Table 3-4**.



*Figure 3-18 : Présentation de la machine de traction Instron 4505 et des équipements associés pour réaliser le procédé de moulage par compression*

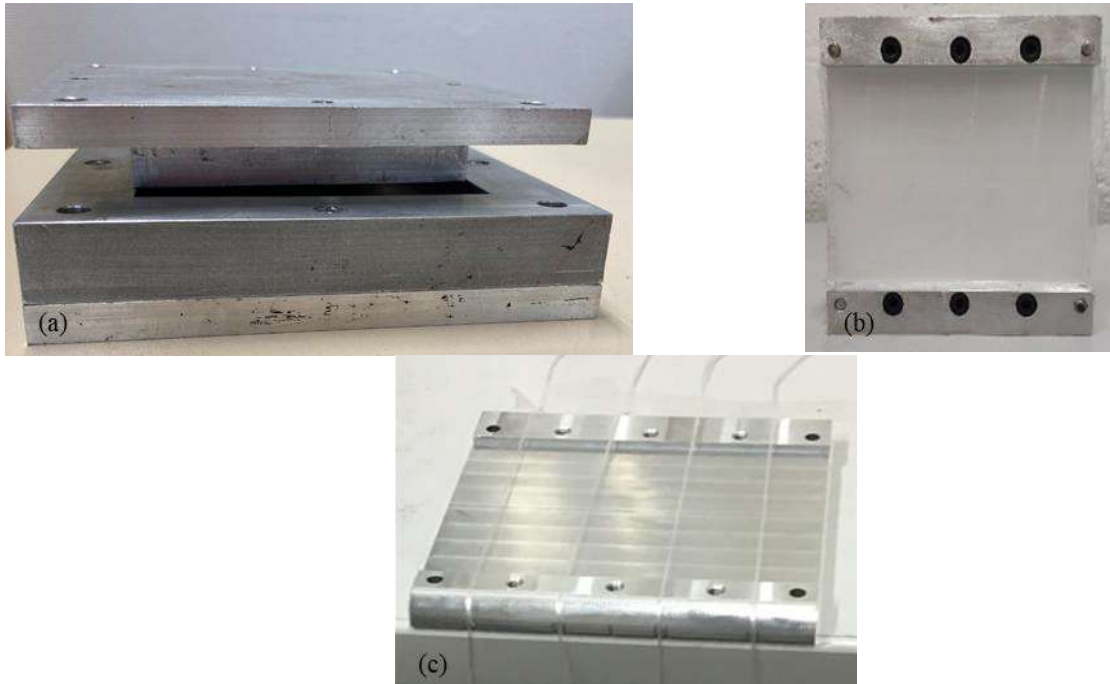
*Table 3-4 : Propriétés des plateaux chauffants*

Propriété	Valeur
Température maximale	400 °C
Taille d'un plateau	160 x 160 mm
Puissance d'un plateau	2 kW

### *Moule*

Pour produire des plaques de polyéthylène ou de composite à partir de granulés de polymère, un moule a été conçu et ajusté en termes de dimensions, de température et de charge acceptables pour les différents éléments du dispositif présentés en amont. Les plaques qui peuvent être fabriquées sont d'une dimension de 100 x 100 mm.

La conception du moule se veut simple. Les trois parties sont constituées d'aluminium, qui est à la fois conducteur et léger. Une photo de l'assemblage final est présentée à la **Figure 3-19a**.



**Figure 3-19** : (a) Illustration des différentes parties assemblées du moule - (b) Dispositif additionnel pour fabriquer une plaque composite - (c) Fils tendus au centre de quatre futures éprouvettes de SRPE mono-filamentaires

La quantité initiale de granulés introduite est approximée, en utilisant la densité des granulés, leur volume, et le volume de la plaque souhaitée. Pour parfaitement combler le volume souhaité, 5 % supplémentaire de matière est additionnée. Il est préférable que la quantité de matière soit quelque peu supérieure à la quantité permettant exactement d'obtenir la plaque de l'épaisseur voulue, et ce, afin de s'assurer qu'aucune bulle d'air ne soit emprisonnée. Le matériau excédentaire s'écoulera par l'interstice laissé, approximativement de trois dixièmes de millimètre. Cependant, en refroidissant, le matériau en surplus peut aussi se rigidifier et bloquer l'évacuation de l'air. De plus, aucun agent démoulant n'a besoin d'être ajouté car le PE est un autolubrifiant.

### *Réalisation de plaques de polymère non-renforcé*

Les étapes du procédé d'élaboration d'une plaque de polymère non-renforcé sont brièvement détaillées, les éléments auxquels il est fait référence ont été désignés précédemment sur la **Figure 3-18** :

- Le moule inférieur, composé du couvercle inférieur et du cadre intermédiaire, rempli de granulés est placé sur le plateau chauffant inférieur.

- Le plateau chauffant supérieur est abaissé et les granulés sont chauffés par convection, et par conduction, par le biais du plateau chauffant inférieur.
- Lorsque tous les granulés commencent à fondre, le couvercle supérieur du moule est inséré.
- La compression commence alors. L'air est d'abord retiré progressivement par étapes de charge, contrôlées manuellement. Cette étape est cruciale, car il s'agit de profiter de l'expansion de la partie inférieure du moule, alors que la partie supérieure est encore froide. Le maximum d'air est évacué à ce moment-ci et la charge est ensuite appliquée à une vitesse de 250 N/min.
- Une étape de 10 minutes à la charge maximale désirée est imposée, avant de retirer le moule du dispositif et de le laisser refroidir à température ambiante avant de l'ouvrir.

La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. Ce dernier indique la température réelle dans le moule jusqu'à ce que le couvercle supérieur du moule soit disposé. Ensuite, comme le moule doit être assez étanche, afin que la pression souhaitée puisse être appliquée, le thermocouple renseigne la température de la partie centrale du couvercle supérieur, soit la partie directement en contact avec les granulés.

Plusieurs essais ont permis d'ajuster les différents paramètres du procédé, qui sont les cycles de pression-température et leur durée, afin de mettre au point un protocole de fabrication de plaques de PE de différentes épaisseurs sans défauts apparents, comme l'absence de bulles. La gamme de charge de compression étudiée dans ces travaux est comprise entre 5 et 12 kN, et la gamme de température, entre 120, température supérieure à la température de fusion de la matrice indiquée sur la fiche technique, et 153 °C. Ces différents intervalles permettent d'obtenir des plaques sans défaut majeur apparent.

Ce protocole a été adapté pour obtenir des plaques de différentes épaisseurs (1, 1,5, 2, 3, 4 et 6 mm), et en particulier par rapport à la durée des cycles et la charge maximale appliquée. Pour des plaques de 1 et 1,5 mm, la répartition initiale des granulés a une très grande influence sur l'état final de la plaque, car le volume de matière est très faible et que le grade de PE utilisé est assez visqueux. Aussi, des trous ont pu être observés lorsque la répartition des granulés n'était pas uniforme.

Afin de valider le procédé de mise en œuvre du PE non-renforcé, les plaques visuellement sans défaut, ont été soumises à des tests de DSC et de traction dans le but de vérifier l'homogénéité des plaques. Des échantillons prélevés à plusieurs endroits sur une plaque ont été analysés et les endothermes se superposaient. Des essais de traction sur des spécimens usinés dans différentes orientations ont été réalisés ainsi que sur des spécimens de plusieurs épaisseurs. Les courbes obtenues



étaient identiques. Cela signifie que les plaques sont homogènes isotropes et ne présentent pas d'effet de peau. Le procédé de moulage par compression d'une plaque de PE a donc été validé.

### *Réalisation de plaques de composite*

Pour pouvoir produire des plaques de SRPE, un dispositif supplémentaire a été conçu et ajouté au moule décrit ci-dessus. Ce dispositif supplémentaire est également fabriqué en aluminium et est présenté à la **Figure 3-19b**. Il permet l'ajout, le centrage et le serrage des fils grâce à des pions et des vis réparties uniformément. La **Figure 3-19c** montre 4 fils disposés, non encore maintenus en place. Ces fils seront centrés dans les 4 éprouvettes qui seront ensuite usinées dans la plaque. Pour tendre les fils UHMWPE, plusieurs charges ont été testées sur un intervalle de force entre [0 ; 8] N. L'influence de la tension sur le comportement a été étudiée mais n'est pas majeure. Aussi, sans autre spécification, une force constante de 8 N a été choisie pour tendre les fils de renforcement. La plaque finalement obtenue mesure 70 x 100 mm. Avec le système développé, pour que les renforts soient situés au centre de l'épaisseur de l'éprouvette, une épaisseur de plaque de 4 mm est recherchée.

Le protocole validé dans le cas des plaques de PE non-renforcé a été adapté pour rendre possible la fabrication de plaques de SRPE. Ainsi, avant l'ajout des granulés, les fils Doyentrontex<sup>®</sup> UHMWPE sont tendus à la moitié de l'épaisseur de la plaque et mis en place selon le protocole spécifié pour les renforts, protocole MEO3 décrit dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.1). Comme exposé dans l'état de l'art qui se trouve dans la même partie du manuscrit (2.1.3), le procédé d'étirage, que les fils ont subi au préalable, oriente les chaînes du polymère et induit un degré élevé d'anisotropie. En raison de la plus grande orientation des chaînes et de la perfection supérieure des cristaux, la température de fusion de ces fils UHMWPE est beaucoup plus élevée que celle de la matrice.

Les étapes du protocole de fabrication d'une plaque de SRPE sont alors semblables à celles du protocole de la plaque de polyéthylène non-renforcé, mais les conditions de température et de charge appliquées, diffèrent. En effet, en se basant sur ce que Ward et son groupe de recherche (Ward et Hine 2004) ont fait pour le procédé de « hot compaction », la température imposée doit permettre la fusion complète de la matrice, et seulement une fusion partielle des renforts pour assurer une bonne interface entre les renforts et la matrice, lors du refroidissement. Ceci paraît crucial étant donné le rôle important de l'interface dans le transfert de charge.

Lorsque des tissus commerciaux (carbone, lin, verre et UHMWPE) sont utilisés pour réaliser des composites, dont les résultats ont été discutés dans la première partie de ce manuscrit (1.4.3), le procédé est décomposé en plusieurs étapes et est semblable à un procédé d'empilement de films. Des films, plaques fines, de PE sont fabriqués, conformément au protocole détaillé en amont, et sont d'une

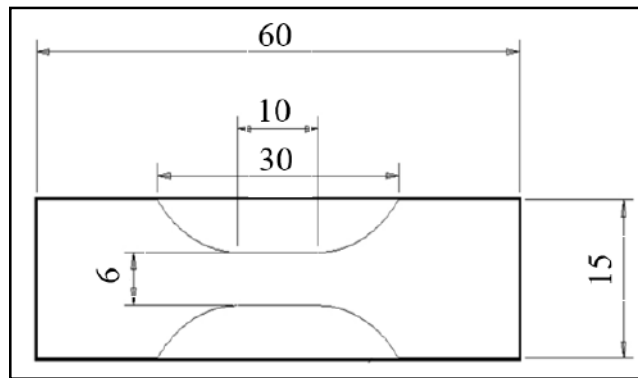


épaisseur souhaitée. Puis, dans un second temps, les films et les morceaux de tissus sont empilés, les tissus étant toujours entre deux films de polymère. Les tissus sont maintenus à l'aide du dispositif illustré à la **Figure 3-19b** et ne sont pas tendus avec une charge donnée, comme dans le cas de l'utilisation de fils en tant que renforts. Ensuite, les étapes de compression en température sont appliquées afin d'obtenir la plaque de composite finale.

### 3.3.3. Caractérisation

#### *Usinage et préparation des éprouvettes*

Que ce soit pour les plaques de PE non-renforcé ou de composites, 4 éprouvettes maximum peuvent en être extraites, en tenant compte du passage des fraises de découpe. Les dimensions des éprouvettes haltères sont indiquées à la **Figure 3-20**.



**Figure 3-20** : Dimensions des éprouvettes usinées dans les plaques mises en œuvre par moulage par compression

L'usinage est réalisé à l'aide d'un Charly Robot 2U et d'une fraise flute carbure, avec une unique dent, d'un diamètre de 3 mm, sur laquelle un revêtement anti-adhérent est présent. Les détails des vitesses de coupe, de rotation et d'avance sont donnés à la **Table 3-5**. De telles conditions d'usinage sont nécessaires, afin d'éviter toute fusion du matériau pendant la découpe des éprouvettes. Le PE étant très sensible à la température, les conditions d'usinage idéales peuvent être atteintes dans un environnement entre 20 et 25°C, sans quoi les plaques perdent en rigidité et les tranches des éprouvettes présentent des traces d'arrachement. Parfois, une petite jupe de plastique est produite à la surface de l'éprouvette et ce, sur l'ensemble des tranches. Celle-ci est retirée délicatement avec du papier de verre. Les sections de la zone utile, zone d'intérêt, sont ensuite mesurées à 3 endroits différents et sont moyennées.

*Table 3-5 : Détails des conditions d'usinage*

Condition d'usinage	Valeur
Vitesse de coupe	55 m/min
Vitesse de rotation	5800 t/min
Vitesse d'avance	1000 mm/min
Avance par dent	0,17 mm/dent
Méthode	En opposition
Profondeur de passe	Entre 1,15 et 1,60 mm
Traitement supplémentaire	Soufflerie sur l'outil et temporisation au plus bas à la descente de l'outil

### *Pilotage des essais de traction*

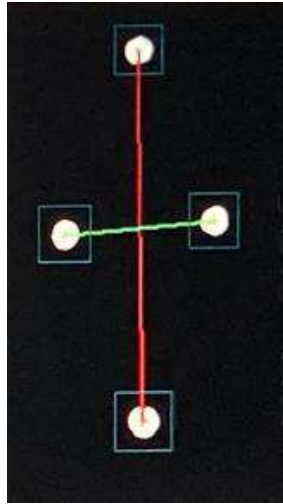
Afin de déterminer les propriétés en traction des SRPE fabriqués, la même machine de traction que pour les fils, machine Instron 1195, a été utilisée. Les caractéristiques de cette machine ont déjà été spécifiées dans la seconde partie de ce manuscrit (2.4.2).

Si pour les fils, la vitesse de déplacement de la traverse est imposée, dans le cas de l'étude du PE et du composite auto-renforcé, un autre type de pilotage est adopté. La machine est pilotée en vitesse de déformation vraie. Sauf mention contraire, cette vitesse est de 6 %/min. Ce contrôle est possible grâce à une méthode de suivi des marqueurs utilisant le système de Videotraction©. Il s'agit d'une technique optique développée par G'Sell et al. (G'Sell et al. 1992). Quatre marqueurs sont peints sur la zone utile, deux dans le sens de la largeur et deux dans le sens de la traction, comme illustré à la **Figure 3-21**. Ils sont repérés par le logiciel et le déplacement du barycentre de ces marqueurs est suivi à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device). La mesure des déformations transverses et longitudinales vraies est ainsi possible. Dans le cas d'essais de traction, une acquisition est faite toutes les 100 ms.

Le calcul de la contrainte vraie, à chaque pas d'acquisition, est établi sous une hypothèse d'isotropie transverse, et est opérée selon l'équation suivante :

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{S_0} * e^{-2*\varepsilon_{xx}(t)}, \quad (3-1)$$

avec  $\sigma(t)$ ,  $F(t)$  et  $S(t)$ , la contrainte, la force et la section au temps t,  $S_0$ , la section initiale et  $\varepsilon_{xx}(t)$ , la déformation transverse en un temps donné. En outre, cette méthode peut tenir compte de la réduction non homogène des sections transverses dans les essais de traction ou encore de fluage (Lainé et al. 2019).



*Figure 3-21 : Marqueurs disposés sur la zone d'intérêt de l'éprouvette*

Le module d'Young du SRPE a été calculé sur la plage de déformation entre 0,05 à 0,25 % car les SRP ont une structure qui se rapproche de celle d'un composite et la norme d'estimation du module d'Young des composites correspond à cette plage de déformation. Dans le cas du mPE, il sera calculé entre 0,05 et 0,5 %. Pour chaque condition analysée, au moins deux échantillons ont été testés.

### *Essais de fluage et recouvrance*

Pour quantifier le comportement sur le long terme des différents matériaux étudiés, des essais de fluage ont été réalisés. Tous les essais de fluage sont effectués en traction uniaxiale. Pour rappel, concernant les essais de fluage sur les fils UHMWPE, une charge constante est imposée, comme cela a été expliqué dans la seconde partie de ce manuscrit (2.4.2). À nouveau, le pilotage est différent dans le cas du PE et du SRPE, par rapport aux renforts UHMWPE testés seuls. Ceci est dû à la complexité de peindre des marqueurs sur les fils de très petite taille, comme détaillé dans la partie précédente (2.5.1).

Pour le polymère non-renforcé et le composite, la machine est pilotée à une contrainte constante vraie sur l'éprouvette globale. Pendant un tel essai, la répartition des contraintes entre les fils et la matrice varie certainement mais cette évolution n'est pas maîtrisable. Ce contrôle de la contrainte est possible grâce à la méthode de suivi des marqueurs Videotraction<sup>®</sup>, explicitée auparavant. Dans le cas du fluage, les dimensions précises de chaque échantillon testé constituent une donnée d'entrée du logiciel. La charge de maintien peut donc être ajustée tout au long de l'essai, via la mesure de la déformation transverse, de manière à ce que la contrainte vraie imposée soit constante. La déformation de fluage est obtenue à chaque temps d'acquisition en calculant le déplacement des marqueurs situés dans la direction longitudinale de l'éprouvette, qui est aussi la direction de sollicitation.

En amont des essais de fluage, pour l'étape de montée en charge, la traverse est entraînée à une vitesse de 1,56 mm/min. Cette vitesse a été choisie car, comme mentionné préalablement, la campagne d'essais de traction a été réalisée à une vitesse de déformation constante de 6 %/min. La vitesse de déplacement choisie correspond approximativement à cette vitesse de déformation en début d'essai de traction pour le composite possédant la fraction de fils d'intérêt.

Plusieurs durées de fluage ont été étudiées, entre 2 heures et 26 jours. Aussi, compte tenu du temps machine nécessaire, tous les essais n'ont pas été reproduits.

À la suite de certains essais de fluage, des essais de recouvrance ont été effectués. La charge est alors diminuée en déplaçant la traverse à une vitesse identique à la montée, soit à une vitesse de 1,56 mm/min, puis la charge est maintenue constante autour de 0 N. Lors de la montée ou de la descente en charge, une acquisition est faite toutes les 100 ms. Mais, 5 minutes après que la contrainte ou la charge constante soit maintenue, l'enregistrement des données est fait toutes les 10 secondes.

### *Essais en température*

Le même four à résistance que celui décrit dans la partie précédente (2.4.2) est exploité pour mener des essais à une température supérieure à la température ambiante, considérée comme étant de 23°C approximativement. Dans le cas de tests conduits à de telles températures, une phase de stabilisation en température, d'une durée entre 45 minutes et 1 heure, est réalisée au préalable. Pour le PE constituant la matrice, qui possède une température de fusion proche de 110°C, la température maximale d'essai a été de 80°C.

Plusieurs fractions volumiques de renforcement ont été intégrées au sein des éprouvettes. Pour les plus fortes densités de fils, les rigidités deviennent importantes et les mors à vis ne permettent pas de bien serrer les éprouvettes. En effet, ces dernières glissent avant la rupture des renforts. Aussi, il a fallu recourir à des mors coniques auto-serrants pour certaines fractions de renforcement. Toutefois, ces mors sont imposants et ne peuvent être utilisés que pour des essais à température ambiante, car ils ne peuvent être contenus dans l'enceinte du four.

### *DSC*

Afin de relier les propriétés mécaniques obtenues à des considérations morphologiques, la DSC Q20 décrite précédemment (2.4.2) a été utilisée. Pour le PE et le composite, les masses des échantillons sont d'environ 11,3 mg à  $\pm 0,2$  mg près. Le spécimen analysé est le plus plat possible pour garantir un bon transfert de chaleur entre la capsule et l'échantillon. Les pesées sont faites à l'aide de la même balance Sartorius M-power qui possède une précision de 0,1 mg.

Les tests de DSC réalisés afin de définir l'influence de la température et de la charge appliquées lors du procédé, ou encore l'impact de la température et de la durée de fluage sur la microstructure, comprennent les étapes suivantes :

- Un maintien à  $-70^{\circ}\text{C}$  pendant 3 minutes ;
- Un chauffage entre  $-70$  et  $180^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $180^{\circ}\text{C}$  étant au-delà du point de fusion de chacun des matériaux étudiés produits à partir de PE ;
- Un palier de stabilisation de 3 minutes à  $180^{\circ}\text{C}$  ;
- Un refroidissement entre  $180$  et  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ;
- Un maintien à  $-70^{\circ}\text{C}$  pendant 3 minutes ;
- Un second chauffage entre  $-70$  et  $180^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Pour chaque condition étudiée, au moins deux échantillons ont été testés pour valider la reproductibilité des essais, étant donnée la forte sensibilité de ce type d'essai.

### *Tomographie*

Dans le but, par exemple, d'avoir connaissance de possibles défauts d'une plaque mise en œuvre ou de quantifier l'impact des paramètres du procédé sur l'état d'une plaque donnée, ou encore, de mesurer la section réelle du renfort introduit dans une éprouvette, une technique non destructive est d'avoir recours à la tomographie ou alors, à la simple radiographie d'éprouvettes ou de plaques. La technique de tomographie permet, entre autres, de reconstruire une image 3D de l'échantillon à partir d'images 2D. Un tomographe UltraTom de la marque RX Solutions est utilisé. Il est présenté à la **Figure 3-22a**. Un zoom de la source se trouvant proche de l'échantillon peut être observé à la **Figure 3-22b**. Les éléments importants sont désignés par des flèches et définis. Les caractéristiques des capteurs, sources et types d'acquisition sont listés à la **Table 3-6**. La combinaison source/capteur est importante et déterminante pour la qualité de l'image obtenue.

Le capteur Varian est utilisé pour chacune des analyses menées. Une source 150 kV peut permettre d'avoir une résolution minimale de  $5\ \mu\text{m}$ . La source de 160 kV, permet d'atteindre une résolution inférieure à  $5\ \mu\text{m}$ . Ce qui diffère entre ces deux précédentes sources, est l'angle du faisceau en sortie,  $140^{\circ}$  pour la source 160 kV et  $43^{\circ}$  pour la source 150kV. Par ailleurs, une source de 230 kV pourrait donner l'accès à des détails d'une taille inférieure au micron mais cette source est trop puissante pour un polymère, qui plus est pour le PE qui possède une faible température de fusion.

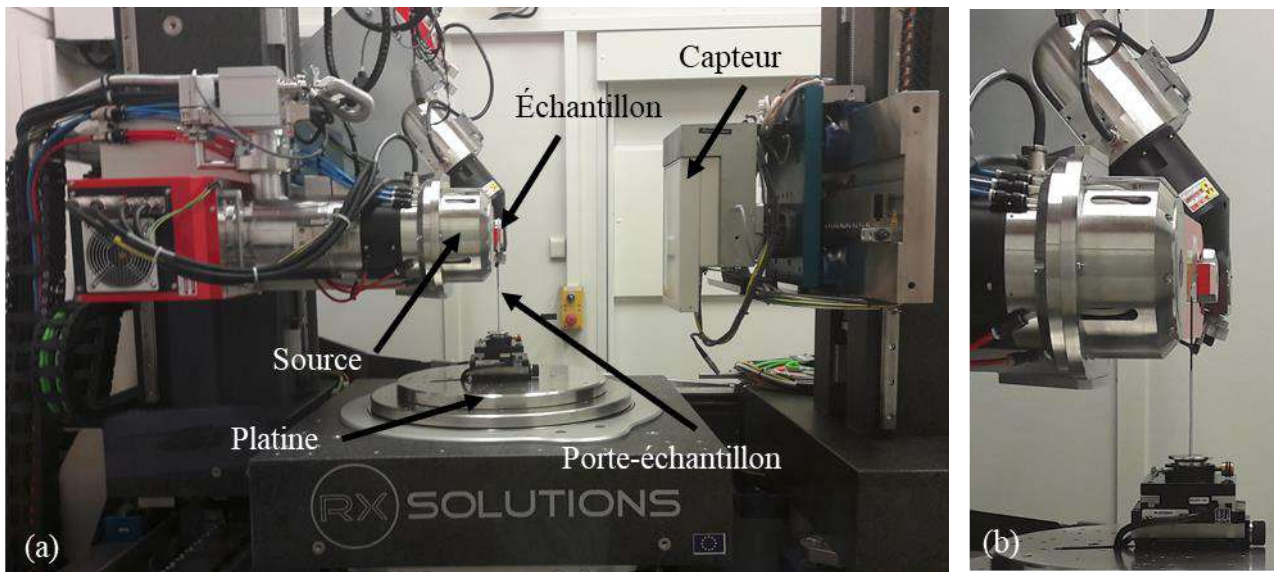


Figure 3-22 : (a) Tomographe UltraTom et les différents éléments clés – (b) Zoom de la source approchée de l'échantillon tomographié

Table 3-6 : Propriétés du tomographe UltraTom

Propriété	Valeur
Sources disponibles	150, 160 et 230 kV
Platine de rotation	Forte capacité (150 kg) et très haute précision
Capteurs disponibles	Varian (24 x 20 cm), 3 MPixels
	Varex (43 x 43 cm), 9 MPixels
Types d'acquisition	Tomographie classique, hélicoïdale, stack

Les paramètres ayant permis les analyses des composites constitués de différents tissus, de carbone, de lin, de verre et à partir de PE, ont été indiqués à la **Table 1-2**. Le choix de la source, le voltage et l'intensité du tube ainsi que la résolution sont notifiés à la **Table 3-7** dans le cas des radiographies réalisées avant essais de traction (3.4.1). Seules des radiographies ont été effectuées pour éviter une éventuelle modification de la couleur et des propriétés due à une exposition prolongée de l'échantillon au rayon X. Une étude du possible effet de l'irradiation sur le comportement des composites a été réalisée et sera présentée en annexe (3.8.3).

**Table 3-7 :** Paramètres utilisés pour les acquisitions radiographiques des plaques avant sollicitation

Paramètres	Valeur
Source	160 kV
Voltage	60 kV
Intensité du tube	100 $\mu$ A
Résolution	$\approx 7,5 \mu\text{m}/\text{pixel}$
Type d'acquisition	Hélicoïdale (pour agrandir la zone d'acquisition en hauteur, sachant que le volume acquis puis reconstruit dépend de la résolution de l'acquisition et de la taille du capteur)

**Table 3-8 :** Paramètres utilisés pour réaliser les clichés des échantillons dont les fils sont sains ou revêtus de Teflon

Paramètres	Valeur
Source	160 kV
Voltage	50 kV
Intensité du tube	105 $\mu$ A
Résolution	$\approx 5 \mu\text{m}/\text{pixel}$
Type d'acquisition	Classique (acquisition avec rotation de l'échantillon)

**Table 3-9 :** Paramètres utilisés pour les acquisitions tomographiques qui permettent de donner des informations sur les sections des renforts

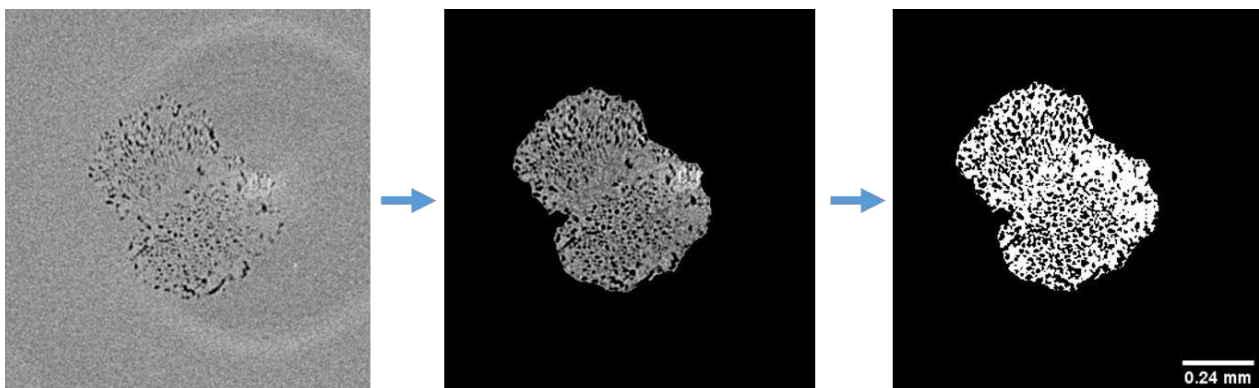
Paramètres	Valeur	
Sources	150 kV	160 kV
Voltage	60 kV	50 kV
Intensité du tube	120 $\mu$ A	100 $\mu$ A
Résolution	$\approx 6 \mu\text{m}/\text{pixel}$	Entre 3 et 4 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
Type d'acquisition	Hélicoïdale	



Pour compléter l'évaluation de la qualité de l'interface (3.4.2), certains échantillons possèdent des fils disposés à 90° et revêtus de Teflon. Des clichés tomographiques des cas sains et revêtus de Teflon sont comparés et effectués selon les paramètres de la **Table 3-8**. Pour le cas de tomographies pratiquées avec l'objectif de connaître la section de renfort réellement intégrée dans le composite, les paramètres sont énoncés à la **Table 3-9**. Deux sources différentes ont été utilisées. En premier lieu, une acquisition avec une résolution plus grossière de 6  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  a été effectuée. Cependant, pour certains échantillons une telle résolution ne permettait pas d'obtenir des observations assez précises.

Pour cette dernière analyse, afin d'estimer la section réelle du renfort UHMWPE introduite au sein du composite, le logiciel Fiji est utilisé pour post-traiter les images obtenues. Comme mentionné dans la première partie de ce manuscrit (1.4.2), les nuances de gris de la matrice et du renfort restent très similaires. Aussi, le traitement des images est quasiment manuel. Le contour des fils est repéré manuellement. Puis les filtres *make binary*, *invert* et *threshold* permettent d'obtenir une image, à partir de laquelle la section de renfort peut être déterminée. Un exemple de post-traitement est présenté à la **Figure 3-23**, pour lequel l'éprouvette a été tomographiée après essai de traction. Comme l'observation est faite après essai de traction, il est plus facile de repérer la limite entre matrice et renforts, car l'interface entre ces constituants est endommagée. Le temps de passage aux rayons X a été allongé pour faire ressortir une différence d'absorption.

Le renfort est dans ce cas constitué de 3 fils tressés. Pour chaque densité de renforcement, au moins six images ont été analysées dans la longueur utile, pour établir en moyenne la section des renforts intégrée dans une éprouvette donnée.



**Figure 3-23** : Exemple du post-traitement d'un cliché tomographique effectué après un essai de traction, sur une éprouvette de SRPE renforcée de 3 fils tressés

### *Microscope électronique à balayage TESCAN*

Afin d'avoir de plus amples informations sur l'interface fil/renfort, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Les échantillons ont été prélevés au sein d'une plaque de SRPE, à l'aide d'une lame de rasoir. La planéité des échantillons observés est recherchée.

Avant toute observation, il est à noter que le PE n'est pas conducteur et il en est de même pour le SRPE, à la différence notamment, des composites plus conventionnels à fibres de carbone. Pour y remédier, les échantillons sont métallisés avec de l'or et du palladium.

Le MEB conventionnel utilisé est un TESCAN VEGA LMU. Un détecteur SE, Secondary Electrons, a été exploité, afin de pouvoir regarder la topographie. Les propriétés de ce MEB sont données à la **Table 3-10**. Dans le cas de cette étude, un haut vide est réalisé et la tension d'alimentation est de 5 kV. Une tension supérieure aurait pu entraîner la modification du matériau ou même sa fusion, compte tenu de la faible température de fusion du PE.

*Table 3-10 : Propriétés du MEB TESCAN*

<b>Propriété</b>	<b>Valeur</b>
<b>Types de vide</b>	Haut ou partiel
<b>Tension maximale d'alimentation</b>	30 kV
<b>Résolution</b>	Haut kV (Haut vide) (SE) : 3,0 nm à 30kV (W) Faible kV (Haut vide) (SE) : 8,0 nm à 3kV (W)
<b>Taille de sonde</b>	Pour une WD (Working Distance) de 7 mm : 68 nm Pour une WD de 17 mm : 116 nm

### 3.4. Résultats

#### 3.4.1. Mise en œuvre et réponse typique en traction des matériaux

Comme décrit dans une précédente section (3.3.2), un procédé de moulage par compression a été mis en place au laboratoire, à partir d'une matière brute sous forme de granulés. Les composites auxquels a recours l'industrie possèdent une fraction significative de renforts. Cependant, dans ces cas de figure, l'effet du procédé peut parfois être masqué par l'architecture et les défauts.

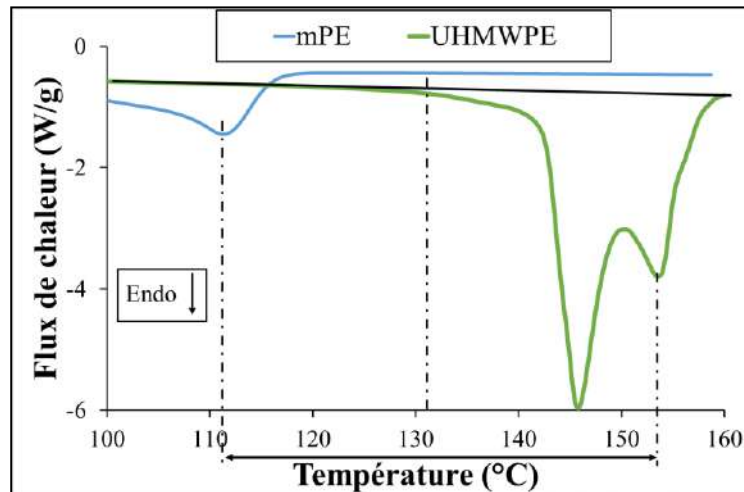
Aussi, dans cette section, le travail se concentrera principalement sur l'étude d'échantillons mono ou bi-filamentaires, afin de comprendre le rôle de la matrice, du renforcement, de l'interface, et de leur interaction ainsi que l'incidence du procédé. Compte tenu de la faible densité volumique du renfort et donc des propriétés mécaniques limitées, tels qu'ils sont, les composites examinés dans cette section ne sont en aucun cas destinés à constituer des pièces de structure. L'augmentation de la densité de renfort et son influence seront tout de même analysées dans une moindre mesure.

Comme explicité, les principaux paramètres du procédé sont la température, alors appelée  $T_{MEO}$ , ainsi que la charge appliquée pour induire une pression, qui sera dénommée  $L_{MEO}$  tout au long de l'article. Il est nécessaire de quantifier leur impact sur le comportement du mPE, qui formera la

matrice, et du SRPE. La compréhension de ces influences est essentielle pour créer des SRPE aux propriétés optimales et donc, pour valider le procédé proposé, à partir de granulés. Ceci est nécessaire pour pouvoir envisager des applications structurelles avec ce type de composite attractif.

#### *Influence des paramètres du procédé sur l'état initial des plaques fabriquées*

L'intervalle de température est défini en fonction des informations obtenues par l'analyse DSC du fil et du grade qui formera la matrice du futur composite.



**Figure 3-24 :** Endothermes obtenus suite à des essais de DSC menés sur un fil Doyentrontex<sup>®</sup> UHMWPE et sur le matériau mPE

La **Figure 3-24** montre l'endotherme obtenu pour un fil Doyentrontex<sup>®</sup> d'une masse de 1,2 mg et un échantillon de mPE de 11,4 mg à une même vitesse de chauffage. L'écart entre la tangente en noir et l'endotherme vert indique un début de fusion du fil autour de 132°C. Le pic principal associé à la phase orthorhombique, garante de la tenue mécanique, se situe approximativement à 146°C. Autour de 153°C, cette dernière n'existe plus du tout, car la transition de phase solide se produit et la transformation en une phase hexagonale s'opère alors. L'enthalpie de l'échantillon UHMWPE est de 289,9 J/g. Le degré de cristallinité est alors très élevé. Il peut être estimé en prenant en compte la valeur de la littérature de l'enthalpie de fusion d'un cristal de PE, qui est de 293,6 J/g (Flory et al. 1963). En première approximation, la plage de température  $T_{MEO}$  étudiée est alors comprise entre 120 et 153°C. 120°C pour être environ 10°C au-dessus de la température de fusion du mPE et 153°C, car au-delà les propriétés du fil sont dégradées.

Une étude de l'influence des conditions de fabrication sur l'état initial des plaques SRPE conçues a d'abord été menée. Pour ce faire, des études radiographiques des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil tomographique. Seules des radiographies aux rayons X ont été réalisées, car une exposition prolongée peut entraîner des modifications du matériau. Comme notifié dans la section qui présente les outils expérimentaux (3.3.3), une annexe (3.8.3) se concentrera sur l'éventuel effet

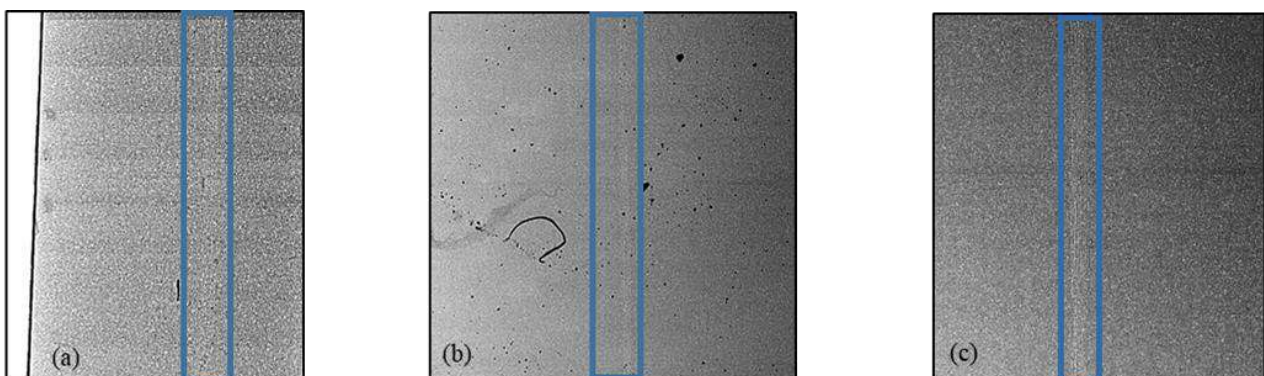
d'une exposition prolongée aux rayons X sur le comportement des matériaux étudiés. La résolution choisie de  $7,5 \mu\text{m}/\text{pixel}$ , est la meilleure résolution qui a été obtenue, celle-ci dépend du volume de l'échantillon radiographié et il ne peut être réduit, car il sera testé ultérieurement.

Les radiographies permettent tout de même d'observer certains défauts. Comme déjà constaté, le contraste est assez faible entre les différents composants. Aussi, des cadres bleus sont ajoutés aux **Figures 3-25** et **Figures 3-26** pour localiser la zone d'intérêt sur les radiographies. Un unique fil est présent au sein des échantillons étudiés. Le choix a été fait de présenter une vue d'ensemble autour d'un fil noyé dans une plaque composite afin de déterminer la qualité de la plaque plus ou moins proche du fil.

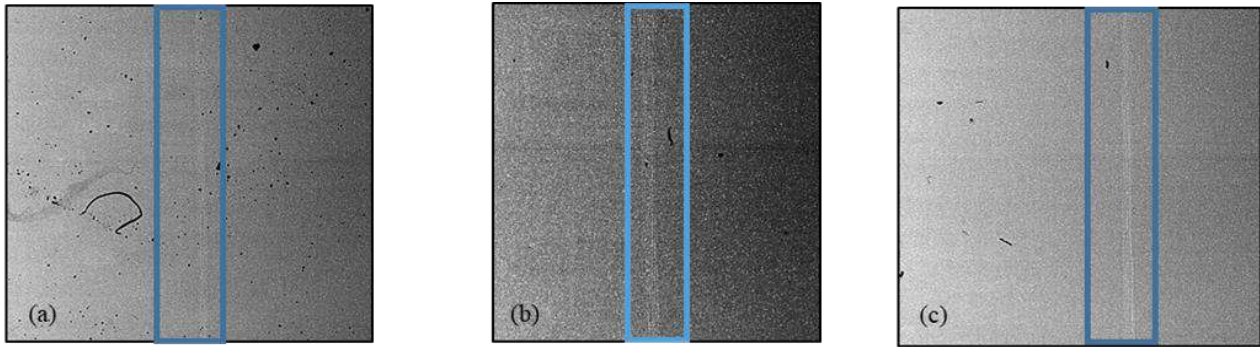
Pour la même charge finale appliquée de 5 kN, les **Figure 3-25a, b** et **c** montrent l'influence de la température maximale imposée sur l'état initial des plaques composites. Trois conditions de température ont été examinées : 132, 137 et 142°C. À 132°C, à la **Figure 3-25a**, les cavités, qui apparaissent en noir, sont présentes en quantité, proches de l'interface et dans le volume total, et semblent plus massives qu'aux autres  $T_{MEO}$ . À 137°C, à la **Figure 3-25b**, les cavités sont discernables en nombre mais semblent plus petites. À 142°C, peu de défauts sont observables près de l'interface et ils sont rares dans le volume sur la **Figure 3-25c**.

L'impact de la  $L_{MEO}$  pour le procédé de moulage par compression et pour une température maximale identique fixée à 137°C, est analysé aux **Figures 3-26**. Ainsi, pour une charge de 5 kN, à la **Figure 3-26a**, on remarque plus de défauts, près de l'interface, ainsi que de nombreux défauts dans le volume. Pour des charges plus élevées de 7,8 et 10 kN, aux **Figure 3-26b** et **c**, peu de défauts apparaissent à l'interface et ils sont peu nombreux dans l'ensemble de l'échantillon.

Il semble alors qu'une charge d'au moins 7,8 kN et une  $T_{MEO}$  minimale de 137°C permettent de parvenir à la confection de plaques composites avec un état initial satisfaisant.



**Figure 3-25** : Radiographies aux rayons X d'échantillons de SRPE soumis à une charge maximale de 5 kN et à une  $T_{MEO}$  maximale de (a) 132°C, (b) 137°C et (c) 142°C



**Figure 3-26 :** Radiographies aux rayons X d'échantillons de SRPE fabriqués à une température maximale de 137°C et à une  $L_{MEO}$  maximale de (a) 5 kN, (b) 7,8 kN et (c) 10 kN

### *Influence des paramètres du procédé sur le comportement thermomécanique des plaques de polymère non-renforcé*

Dans un premier temps, l'impact des conditions du procédé sur le comportement du PE non-renforcé est considéré, dans les gammes de température et de pression définies en amont.

#### **Influence de la charge $L_{MEO}$ appliquée lors du procédé**

Pour deux  $T_{MEO}$  différentes, 138 et 142°C, plusieurs  $L_{MEO}$  ont été appliquées lors de la confection des plaques : 5, 7,8 et 10,2 kN. Pour 142°C, en plus de ce qui précède, 12 kN ont également été imposés. Lorsque cette plus haute charge a été appliquée, beaucoup de matière s'est écoulée en dehors du moule, plus de 10 % par rapport aux  $L_{MEO}$  inférieures, pour lesquelles les épaisseurs résultantes étaient similaires. En raison de la sensibilité de l'estimation de la valeur du module, particulièrement dépendante de l'opérateur, et de la variabilité des essais, l'impact de la charge sur le module est négligeable en dehors de la fenêtre de variabilité à 5, 7,8 et 10,2 kN. À 12 kN, le module est apparu un peu plus élevé mais l'écoulement du polymère au cours du procédé peut entraîner l'orientation des chaînes moléculaires.

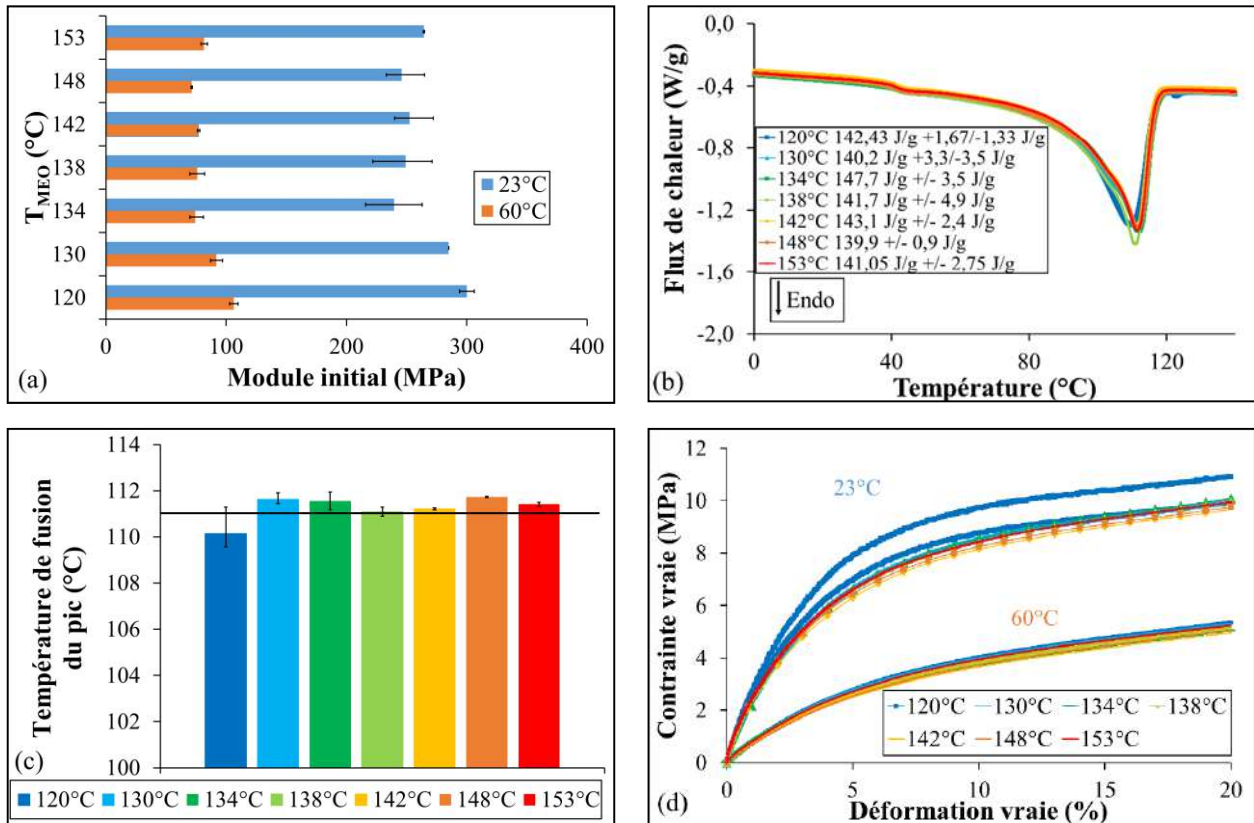
Les courbes contrainte vraie/déformation vraie ont été analysées pour chaque  $T_{MEO}$ , et une tendance se dessine pour une  $T_{MEO}$  de 138°C. Pour les essais réalisés à 23 et 60°C, plus la charge appliquée est importante, plus la limite d'élasticité est faible. Pour une  $T_{MEO}$  de 142°C, ce phénomène est également observable, sauf pour une charge de 12 kN. Comme souligné précédemment, cela peut s'expliquer en partie par l'orientation des chaînes induite pendant l'écoulement à 142°C pour la plus grande  $L_{MEO}$ .

Des tests de DSC ont également été réalisés en parallèle sur des échantillons extraits des plaques, qui n'ont pas été testés en traction. Les enthalpies ainsi que les températures de fusion examinées sont apparues très proches, et ce, quelle que soit la charge appliquée à 138 ou 142°C pendant le procédé. Ces résultats ne sont donc pas illustrés dans ce manuscrit.



**Influence de la température  $T_{MEO}$  imposée lors de la conception des plaques**

Pour une  $L_{MEO}$  de 10 kN, plusieurs  $T_{MEO}$  ont été appliquées pendant la fabrication des plaques non-renforcées : 120, 130, 134, 138, 142, 148 et 153°C. Pour chacune de ces conditions, les modules ont été mesurés et représentés à la **Figure 3-27a**, dans le cas d'essais de traction réalisés à 23 et 60°C. Les barres associées à la variabilité des essais ont été ajoutées. Comme pour le paramètre charge, la variation du module avec la  $T_{MEO}$  reste généralement dans la plage de variabilité, sauf pour une température de traitement de 120°C.



**Figure 3-27 :** (a) Modules initiaux estimés pour des échantillons conçus à différentes  $T_{MEO}$  à la même charge de 10 kN et testés à 23 et 60°C - (b) Endothermes et (c) températures du pic de fusion principal obtenus après analyses DSC, des échantillons fabriqués à différentes  $T_{MEO}$  - (d) Courbes contrainte vraie/déformation vraie pour plusieurs  $T_{MEO}$ , déterminées lors d'essais de traction menés à 23 et 60°C

Des analyses DSC ont ensuite été réalisées pour essayer d'expliquer la supériorité du module à cette dernière température. Les endothermes obtenus sont représentés sur la **Figure 3-27b**. Les enthalpies moyennes associées sont indiquées dans la légende avec le domaine de variabilité. Un premier épaulement est observable aux alentours de 44°C. Ensuite, le pic principal est observé à 111,25°C en moyenne. Les températures de fusion de ce pic sont présentées à la **Figure 3-27c**, et la ligne horizontale noire correspond à la température moyenne. Cette moyenne croise la plupart des plages de variabilité, il n'y a donc pas d'influence prépondérante des températures de conception sur

cette variable. Sur les endothermes de la **Figure 3-27b**, un petit pic apparaît également autour de 123°C, mais seulement pour une  $T_{MEO}$  de 120°C, puisque pour une température de procédé plus élevée, cette phase fond. Cette phase supplémentaire pourrait être à l'origine du module plus élevé observé à la **Figure 3-27a**. Pour une  $T_{MEO}$  entre 130 et 153°C, la température de fusion du pic et l'enthalpie des endothermes obtenus sont peu impactés par la  $T_{MEO}$ , comme on peut le voir aux **Figure 3-27b** et **c**. Une nouvelle fois, la différence de formation et d'organisation des cristaux semble ici trop faible pour être observée en DSC.

Les courbes contrainte vraie/déformation vraie sont considérées pour des essais de traction conduits à 23 et 60°C, à la **Figure 3-27d**. Une seule courbe représentative est tracée si les courbes obtenues pour des conditions identiques de procédé se superposent. Sinon, les courbes extrêmes sont représentées. Que ce soit pour les essais menés à 23 ou 60°C, une tendance semble se dégager. Plus la  $T_{MEO}$  est élevée, plus la limite d'élasticité est faible. Seules deux courbes à 153°C ne suivent pas cette tendance, que ce soit pour les essais conduits à 23 ou 60°C. Une si haute température pourrait être associée à des modifications de la morphologie de la matière.

Les paramètres du procédé étudiés, soit la charge appliquée  $L_{MEO}$  et la température  $T_{MEO}$ , dans la gamme considérée, ont un effet de second ordre sur le comportement thermomécanique du matériau qui constituera la matrice du composite SRPE, sauf sur la limite d'élasticité. Par ailleurs, l'impact de ces paramètres sur le comportement thermomécanique des SRPE doit être évalué avec attention, car ils peuvent affecter la qualité de l'interface entre le renfort et la matrice. Cela est d'autant plus important étant donné que l'interface joue un rôle majeur dans le transfert de charge.

### *Réponse typique du composite à une sollicitation en traction et incidence du procédé*

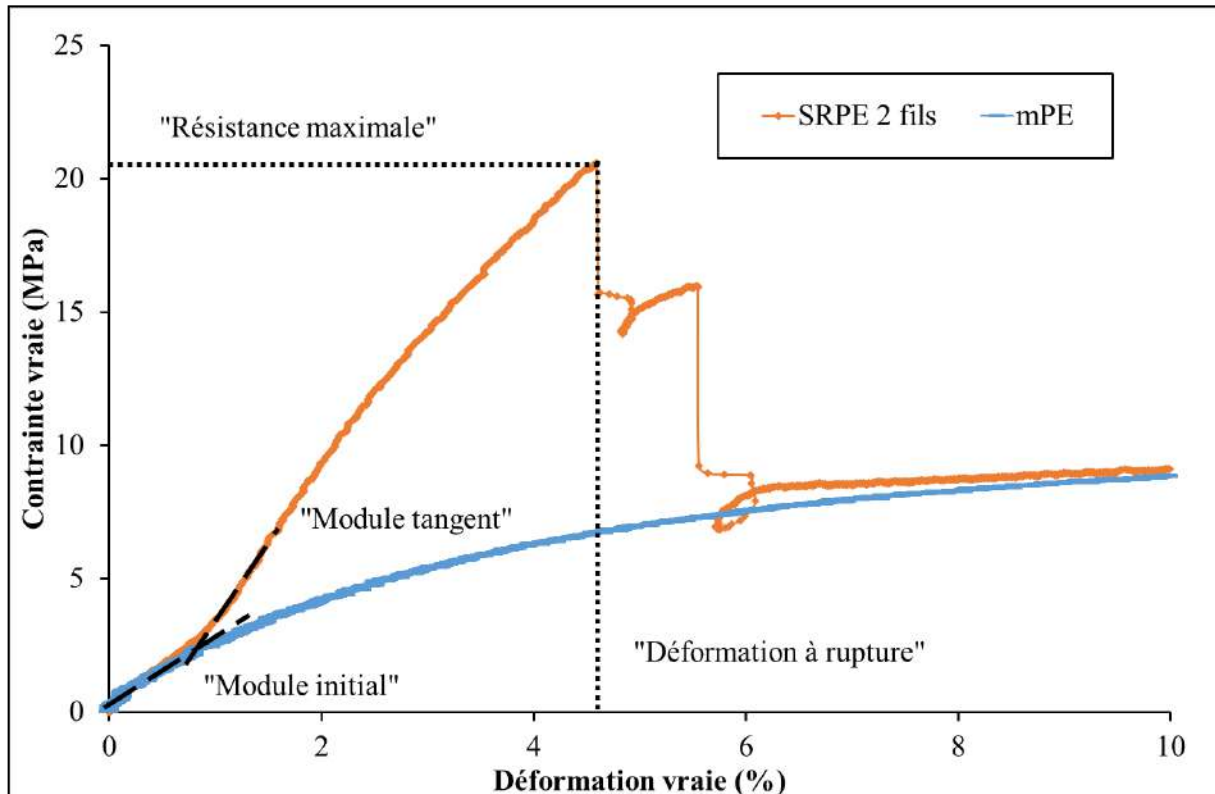
La réponse du composite en traction est considérée avec attention car elle comporte une particularité. Un exemple d'une courbe contrainte vraie/déformation vraie obtenue lors d'un essai de traction réalisé à 23°C sur un composite SRPE renforcé par deux fils est présenté à la **Figure 3-28**. Pour comparaison, la courbe obtenue pour un polymère mPE non-renforcé, conçu dans les mêmes conditions de procédé, est également tracée. Une petite inflexion de la courbe entre 1 et 2 % de déformation vraie peut être remarquée. Ce point d'inflexion fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la prochaine section de résultats (3.4.2).

Un petit point sur la terminologie utilisée pour décrire l'ensemble des résultats doit être préalablement fait. Ainsi, en plus du « module initial » défini en début de courbe, le module après le point d'inflexion est appelé « module tangent » par la suite. Sur ces courbes (**Figure 3-28**), la rupture successive des deux renforts apparaît. La « résistance maximale » correspond alors à la contrainte à la rupture du premier fil, et la « déformation à rupture », à la déformation vraie atteinte lors de la



rupture du premier renfort. Cette définition sera systématiquement appliquée quel que soit le nombre de renforts ajouté.

Dans les sous-sections suivantes, des échantillons de SRPE avec un seul fil et deux fils ont été considérés de façon à bien comprendre les rôles joués par le fil et la matrice. De la même manière que pour la matrice, l'incidence de la  $L_{MEO}$ , pour une même température de conception de  $138^{\circ}\text{C}$ , ainsi que l'impact de la  $T_{MEO}$ , pour une charge identique de 10 kN, sur le comportement thermomécanique ont été étudiés.



**Figure 3-28** : Courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues lors d'un essai de traction mené à  $23^{\circ}\text{C}$ , sur un SRPE renforcé par deux fils et sur un mPE

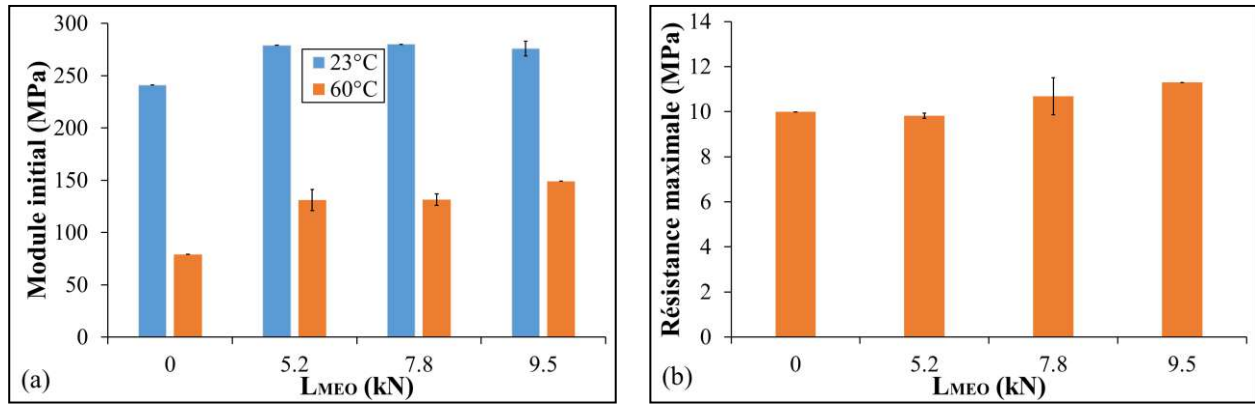
#### Influence de la $L_{MEO}$ sur le comportement en traction

Les évolutions du module initial et de la résistance maximale pour des composites renforcés par un unique fil sont présentées aux **Figure 3-29a** et **b**, respectivement, pour différentes  $L_{MEO}$ . Un procédé de rotomoulage a aussi été exploité pour produire des SRP avec une matrice et des renforts d'une nature identique aux éléments utilisés lors du procédé de moulage par compression. Le rotomoulage est, par définition, un procédé pour lequel aucune pression n'est appliquée. La comparaison du comportement du matériau créé sans pression est intéressante dans le cadre de cette section. L'échantillon rotomoulé comporte trois fils dans le sens de la traction ( $0^{\circ}$ ) mais aussi des fils à  $90^{\circ}$  et  $\pm 45^{\circ}$ . Dans une étude précédente, des essais de traction ont été réalisés sur ce type

d'échantillon (Roiron et al. 2019). La valeur de la charge  $L_{MEO}$  appliquée n'est que secondaire mais, sans aucune pression, les propriétés chutent, comme cela est visible à la **Figure 3-29a**. Greco et al. (Greco et al. 2019) ont transformé des composites auto-renforcés LLDPE/UHMWPE par rotomoulage mais en amont une première étape a été ajoutée. En effet, ils ont fabriqué des barres homocomposites renforcées par moulage par compression ou par co-extrusion puis par moulage par compression. L'importance de l'application d'une pression pour imprégner efficacement les fibres a été soulignée. Avec seulement 4 % de fibres introduites, ils (Greco et al. 2019) ont observé une rigidité du composite trois fois supérieure au LLDPE initial.

Dans la présente étude, les essais réalisés sur des échantillons renforcés par deux fils et fabriqués à 10 et 12 kN confirment la faible influence de la valeur de la charge appliquée pendant le procédé de fabrication sur le comportement mécanique. À la **Figure 3-29a**, une  $L_{MEO}$  de 5,2 kN a l'air suffisante pour atteindre un module initial maximal ( $\approx 279$  MPa). À 60°C, l'augmentation de la charge pendant le procédé semble améliorer légèrement le module. Au regard de la **Figure 3-29b**, le même effet a été observé sur la résistance maximale. À 23°C, cet impact est moins visible, les valeurs ne sont donc pas exposées.

Kmetty et al. (Kmetty et al. 2012), en comparant les modules et les limites élastiques de SRPP fabriqués par injection et par compression, ont observé des propriétés plus importantes dans le cas du procédé par compression. Et ceci, a même été remarqué sur des composites qui ne sont pas renforcés par des fibres continues. Saligheh et al. (Saligheh et al. 2009) ont aussi appuyé l'importance de la pression pour préserver la cristallinité et l'orientation des renforts pour un procédé de « hot compaction ». Pour un autre procédé comme le "high-temperature high-pressure sintering", la pression latérale est aussi essentielle, puisqu'elle permet de contraindre et d'empêcher le retrait des fibres. Peu de vides sont alors observés (Xu et al. 2005a). En outre, pour d'autres SRP, comme les SRPET conçus par empilement de rubans orientés, Zhang et al. (Zhang et al. 2009) ont mis en évidence le faible effet de la pression de compactage mais néanmoins sa nécessité, pour éviter le retrait et la relaxation des bandes et garantir leur bon mouillage. Ils ont choisi une pression moyenne de 0,6 MPa car une pression trop élevée pourrait provoquer l'écoulement du polymère hors du moule, comme décrit précédemment pour une charge de 12 kN dans le cas du polymère non-renforcé, et l'apparition de cavités.



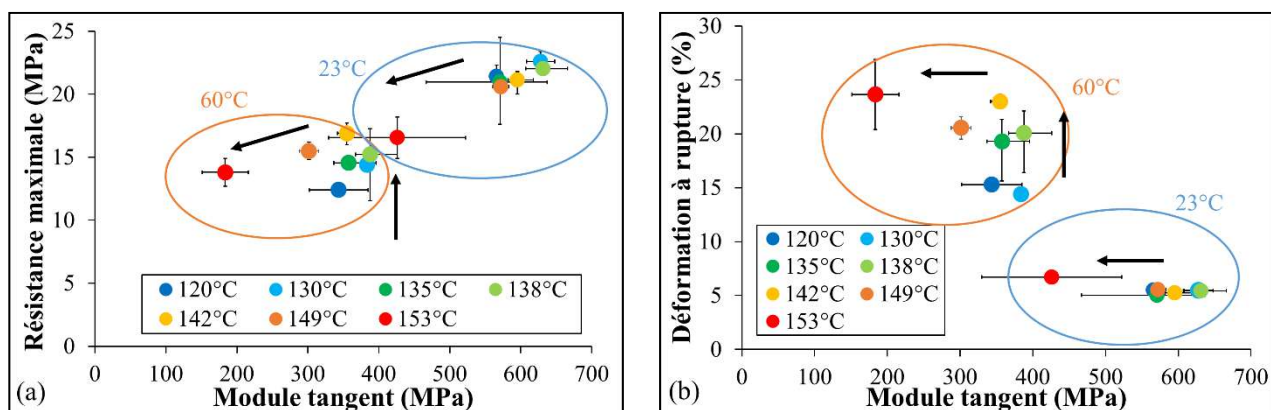
**Figure 3-29 :** (a) Module initial des spécimens conçus à des charges  $L_{MEO}$  différentes mais à une  $T_{MEO}$  identiques, pour des essais de traction menés à 23°C et 60°C - (b) Résistance maximale des échantillons renforcés d'un seul fil, compressés à des charges variées et testés à 60°C

Pour le présent procédé de moulage par compression, une charge de 10 kN est retenue pour la fabrication des autres spécimens de cette étude, car l'épaisseur de la plaque est mieux contrôlée à cette charge et seul un nombre restreint de défauts apparaît.

#### Influence de la température $T_{MEO}$ du procédé

Concernant la température de conception appliquée au cours du procédé de fabrication du SRPE renforcé d'un unique fil, les résultats obtenus n'ont pas permis de déterminer une gamme optimale de  $T_{MEO}$  en raison de la variabilité des résultats. Les résultats ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit.

Des échantillons renforcés par deux fils disposés en parallèle ont ensuite été considérés. Les deux fils sont approximativement distants de 3 mm. Les mêmes  $T_{MEO}$  que pour le mPE qui compose la matrice ont été étudiées : 120, 130, 134, 138, 142, 149, et 153°C. Des essais de traction, ont été conduits sur des éprouvettes SRPE comportant deux fils, à 23 et 60°C. L'objectif de cette étude paramétrique est de trouver une gamme de  $T_{MEO}$  qui permet de maximiser le module tangent et la résistance maximale. Un grand intérêt pour les applications visées est d'optimiser la zone élastique et d'augmenter la plage sur laquelle le SRPE est compétitif. À cette fin, plusieurs points ont été placés aux **Figures 3-30**. Dans le cas où les barres de variabilité ne sont pas visibles, leurs tailles correspondent aux diamètres des marqueurs. Les flèches indiquent l'évolution des propriétés avec la  $T_{MEO}$ . D'après les **Figure 3-30**, pour les essais de traction réalisés à 23°C, 138°C est une température de mise en œuvre intéressante, car les points associés se trouvent sur la partie la plus à droite des deux diagrammes. Pour des essais menés à 60°C, sur les mêmes **Figure 3-30**, 138 et 142°C paraissent être de bons candidats. À 120°C, le module tangent est assez élevé. Toutefois, une chute de la résistance est visible, surtout pour les essais à 60°C. À 153°C, le module tangent est faible et la déformation à rupture est élevée, pour les deux températures auxquelles les essais de traction ont été effectués.



**Figure 3-30 :** Pour les différentes  $T_{MEO}$  examinées : (a) Diagrammes de la résistance maximale en fonction du module tangent obtenus en traction à 23 et 60°C - (b) Diagrammes de la déformation à rupture en fonction du module tangent déterminés par des essais de traction menés à 23 et 60°C

Des tests de DSC ont été réalisés en complément sur des échantillons renforcés par deux fils en parallèle, configuration « 2x1 fils », et fabriqués à 120, 138 et 153°C. Pour chaque condition, deux échantillons au moins ont été étudiés, et les enthalpies et températures de fusion obtenues ont ensuite été moyennées. Les endothermes résultant des analyses DSC des échantillons de SRPE sont présentés à la **Figure 3-31**. La plage de variabilité des tests est indiquée par des barres.

Les endothermes sont composés de plusieurs pics. Un premier petit pic qui se situe autour de 44°C, un second, que l'on appellera le pic principal, autour de 111°C, et le dernier associé à la fusion du renfort, puisqu'il n'est pas présent sur l'endotherme de la **Figure 3-27b**, autour de 147°C en moyenne. Un autre pic très petit est présent uniquement pour les échantillons conçus à 120°C, autour de 123°C, un ovale noir le met en évidence, et a été trouvé précédemment dans l'analyse DSC du mPE conçu à 120°C, aussi visible à la **Figure 3-27b**.

La **Figure 3-31** présente l'évolution de la température de fusion du pic principal en fonction de la température du procédé. Le pic principal semble se déplacer légèrement vers des températures plus élevées avec la  $T_{MEO}$ , car plus elle est élevée, plus la quantité de fil fondu est importante. Cette partie du fil qui a fondu conserve probablement davantage de chaînes moléculaires orientées que le PE non-renforcé qui forme la matrice ou des cristallites plus grandes qui fondent donc à des températures plus élevées que de petites cristallites (Saligheh et al. 2009). Teckoe et al. (Teckoe et al. 1999) ont transformé des SRPP à partir de bandes de PP tissées. Au-dessus de la température optimale du procédé, il leur est apparu probable qu'une partie du réseau enchevêtré soit conservée.

L'enthalpie du pic principal des endothermes des SRPE a également été examinée, elle est représentée par une zone hachurée à la **Figure 3-31**. La grande variabilité des résultats associés au SRPE fabriqué à 153°C est mise en évidence. Malgré cela, l'enthalpie semble augmenter avec la  $T_{MEO}$

puisque plus elle est élevée, plus la quantité de fil fondu est importante, et donc plus la part de matrice est importante.

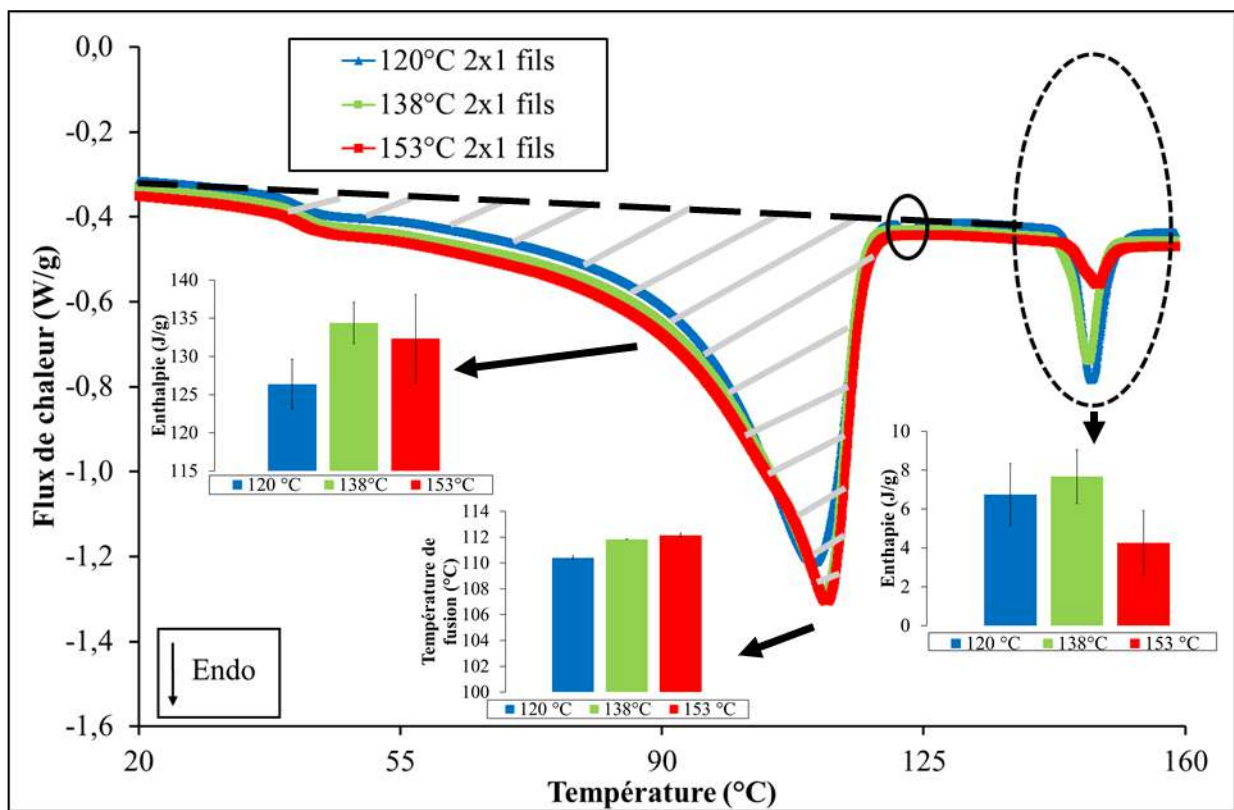
Enfin, l'enthalpie associée au renforcement incorporé dans l'éprouvette composite est étudiée, avec l'histogramme le plus à droite de la **Figure 3-31**. Ce pic est marqué par un ovale noir en pointillé. En moyenne, il est plus petit à 153°C car une quantité plus importante de fil a fondu. En revanche, à 120°C, une partie négligeable de renfort a fondu, le début de la fusion du renfort seul apparaît au-delà de 130°C à la **Figure 3-24**, donc les renforts ne sont pas endommagés et fournissent des avantages comme un module tangent élevé, mais l'interface n'est pas optimale, donc la résistance chute. À 153°C, comme une grande quantité de renfort a fondu, les performances mécaniques sont faibles et la déformation à rupture est élevée.

De plus, la température associée au pic du fil se trouve autour de 147°C pour les différentes  $T_{MEO}$ . Cette température est peu différente du premier pic obtenu à partir des analyses DSC menées sur un fil UHMWPE seul, à la **Figure 3-24**. Un seul degré d'écart est perceptible. La distribution de la taille des cristallites n'apparaît alors que peu modifiée par l'histoire thermomécanique subie par les fibres. Le recuit pourrait avoir joué un rôle (Saligheh et al. 2009) ou encore la disposition et la tension appliquées au fil (Cabrera et al. 2004).

Ajji et al. (Ajji et al. 1992) a aussi noté deux pics de fusion sur les endothermes des SRPE, un pour la matrice LDPE et un pour la fibre. Le pic de la fibre était différent de celui des fibres seules vierges mais similaire à celui de fibres individuelles soumises à la même histoire thermomécanique que celle supportée par les fibres lors du procédé. De plus, la présence d'un unique pic, contre deux pour le fil seul, peut être associée au recuit et à la tension des renforts pendant le procédé qui peut réduire la transition de phase solide.

Dans la plage entre 138 et 142°C, à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , compte tenu de la sensibilité du thermocouple utilisé, les propriétés semblent être globalement optimales. D'après l'endotherme du fil, présenté à la **Figure 3-24**, cette plage correspond au début de la fusion de la phase orthorhombique. Pour rappel, cette phase est la principale garante des propriétés remarquables des fils UHMWPE. Aussi, si une trop grande partie de cette phase fond, les performances en sont fortement affectées. Mais même en dessous des températures associées aux pics, les propriétés des fibres peuvent être dégradées par la relaxation moléculaire. Cela affecte directement les propriétés des composites. Ainsi, l'influence du traitement thermique subi pendant le procédé de moulage par compression sur les propriétés des renforts, doit être connue. Cette étude a été l'objet d'une section dans la deuxième partie de ce manuscrit (2.5.2). Pour rappel, un recuit sous tension entraîne une augmentation du module à 0,5 %, un maintien de la résistance maximale et une diminution de la déformation à la rupture. Le phénomène d'auto-durcissement peut être imputé à la cristallisation des molécules de liaison tendues.

Généralement, pour déterminer l'influence de la température pour le procédé de « hot compaction », des essais de DSC sont réalisés (Zherebtsov et al. 2020b ; Yan et al. 1997 ; Pennings et al. 1979). Le degré de cristallinité diminue avec la température de compactage. Sur l'histogramme de la **Figure 3-31**, montrant l'évolution de l'enthalpie de la partie associée au fil, la différence d'enthalpie entre 120 et 138°C est faible et se situe généralement dans la plage de variabilité, mais la légère augmentation à 138°C pourrait être due à la présence d'une interface qui possède une cristallinité supérieure. Stern et al. (Stern et al. 1997) ont observé un décalage du pic de fusion de deux SRPE qui ont subi chacun un traitement thermique différent. Le composite qui a reçu un traitement isotherme possède une température de fusion supérieure de 2°C par rapport au composite trempé, et l'augmentation de la cristallinité de la matrice qui contient l'interphase transcristalline, a été avancée pour l'expliquer.



**Figure 3-31 :** Endothermes obtenus pendant le cycle de chauffage d'échantillons mis en œuvre à 120, 138 et 153°C et renforcés par deux fils disposés en parallèle

Une liste non-exhaustive des températures optimales en fonction du procédé et du type de PE auto-renforcé est indiquée à la **Table 3-1**. La plage optimale de  $T_{MEO}$  semble dépendre du choix du procédé, de la nature de la matrice et de celle du renforcement sélectionnées, compte tenu du type de renforcement et de la matrice utilisés dans les différentes études citées. Aussi, l'intervalle de






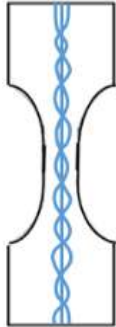

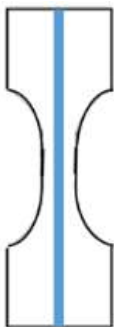

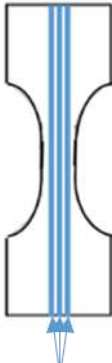


température déterminé comme optimum dans cette étude, pour le cas du moulage par compression, entre 138 et 142°C paraît cohérente vis-à-vis des températures optimales observées dans la littérature.

*Influence de la densité du renforcement sur le comportement thermomécanique*

**Présentation des différentes configurations étudiées**

En vue du dimensionnement de pièces structurales, la quantification de l'influence de la densité de renforcement sur le comportement thermomécanique des éprouvettes SRPE est d'un grand intérêt. Dans ce but, des éprouvettes composites SRPE ont été fabriquées dans des conditions identiques, à 142°C et 10 kN, soit dans la plage des conditions optimales mise en évidence. Elles ont été renforcées avec 1, 2, 3, 4, 6, 8 ou 12 fils, soit entre 0,3 et 3,6 % en volume de renfort.

*Table 3-11 : Photographies et représentations schématiques des différentes architectures des renforts utilisées*

Architecture des renforts	1	1x2	2x1	1x3 (tressés)	3x1
Images et représentations schématiques					
Architecture des renforts	1x4	2x2	3x2	2x4	12
Images et représentations schématiques					

Pour une même quantité de fils, plusieurs architectures ont été examinées. Par exemple, dans le cas de 4 fils, s'ils ont été disposés 2 par 2 avec un espacement de 3 mm, l'indication "2x2 fils" sera



donnée. S'ils ont tous été placés ensemble, l'indication "1x4 fils" sera précisée. Dans le cas de 3 fils, dans un cas de figure, ils ont été placés en parallèle avec un espacement de 2 mm, et dans l'autre, ils ont été tressés ensemble ("1x3 fils"). Ce code d'annotation sera conservé pour chacune des situations. Pour 12 fils, les fils n'ont pas pu être arrangés selon le protocole MEO3, soit twistés, mais ils ont tout de même été tendus à une tension identique aux autres architectures. Dans la **Table 3-11**, chacune des configurations est illustrée par des photos ou présentée schématiquement lorsqu'elle n'était pas assez explicite.

À titre indicatif, un fil correspond à environ 0,3 vol% du volume total de l'éprouvette. D'autres auteurs, comme Deng et al. (Deng et al. 1997), par exemple, ont étudié l'influence de la fraction massique de fibres des laminés [0/90]<sub>s</sub> ou [0/0]<sub>s</sub> entre 0 et 11 %, mais la disposition pour une même fraction de fibres n'avait pas été examinée. Par ailleurs, cette même équipe de travail dans le cadre du brevet qu'ils ont déposé (Shalaby et al. 1998), ont étudié des implants médicaux en composite SRUHMWPE et ont intégré différents pourcentages pondéraux de renforts. Au-delà de 12 %, les propriétés montrent une chute. De plus, Greco et al. (Greco et al. 2019) ont fabriqué des composites LLDPE/UHMWPE par rotomoulage combiné à un procédé de co-extrusion et/ou de moulage par compression, avec différents arrangements de fibres. Le module de flexion dépend principalement du nombre de fibres et très peu de la disposition. En outre, Wanyama (Wanyama 2014) a examiné l'influence de la fraction massique des renforts sur le comportement mécanique dynamique, en fluage et en fatigue du SRPP pour des fractions allant de 3 à 15 % en poids. Les proportions de fils étudiées dans ce travail sont beaucoup plus faibles.

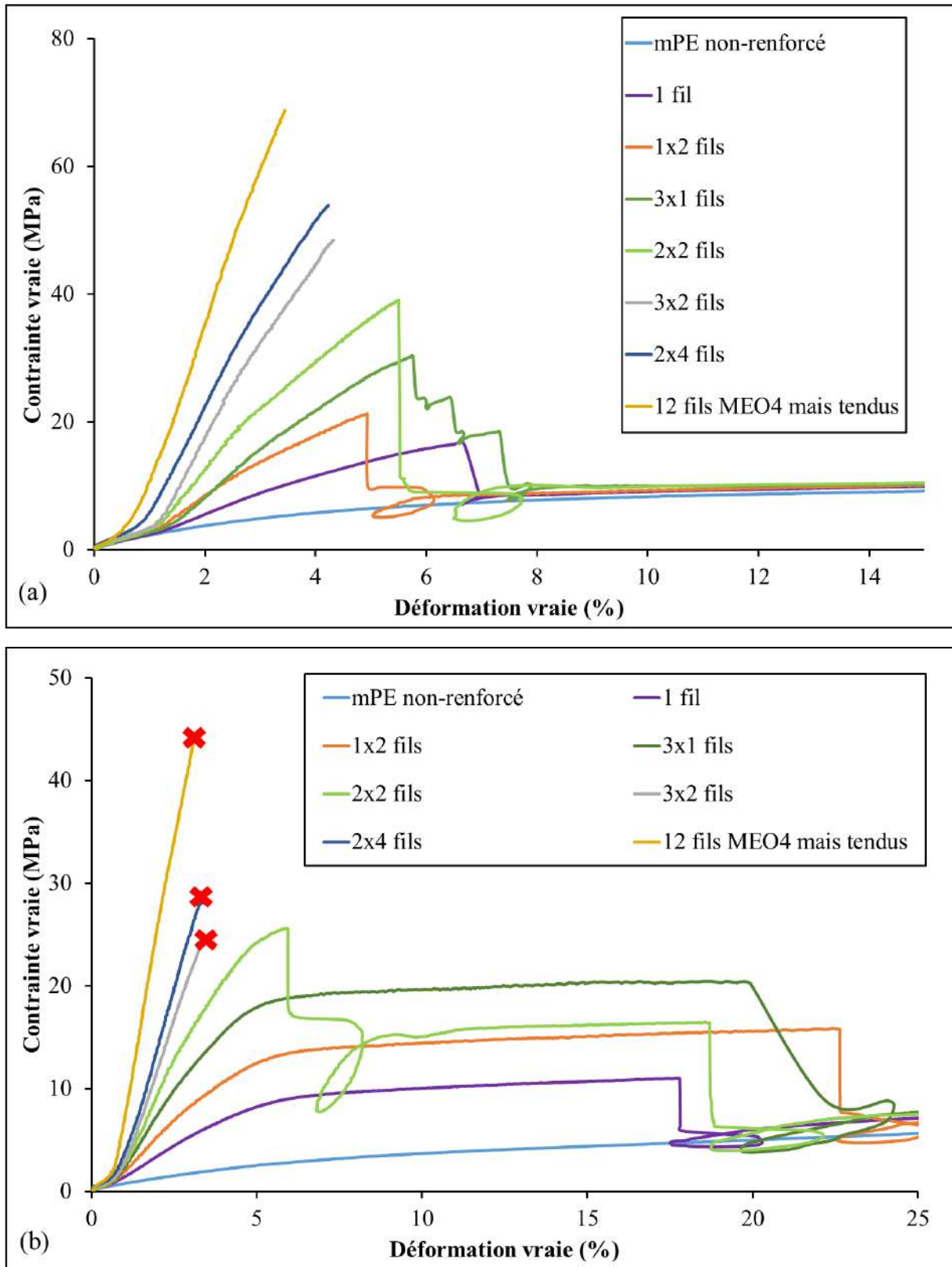
À une plus grande échelle que le renforcement par des fils, l'architecture du tissu a été étudiée par Swolfs et al. (Swolfs et al. 2013) pour des SRPP conçus par « hot compaction ». Si la qualité du compactage est insuffisante, et celle-ci dépend de l'architecture du tissu, des dommages peuvent se produire de façon précoce entraînant une chute de la résistance.

### **Incidence de la fraction de renforts sur le comportement en traction**

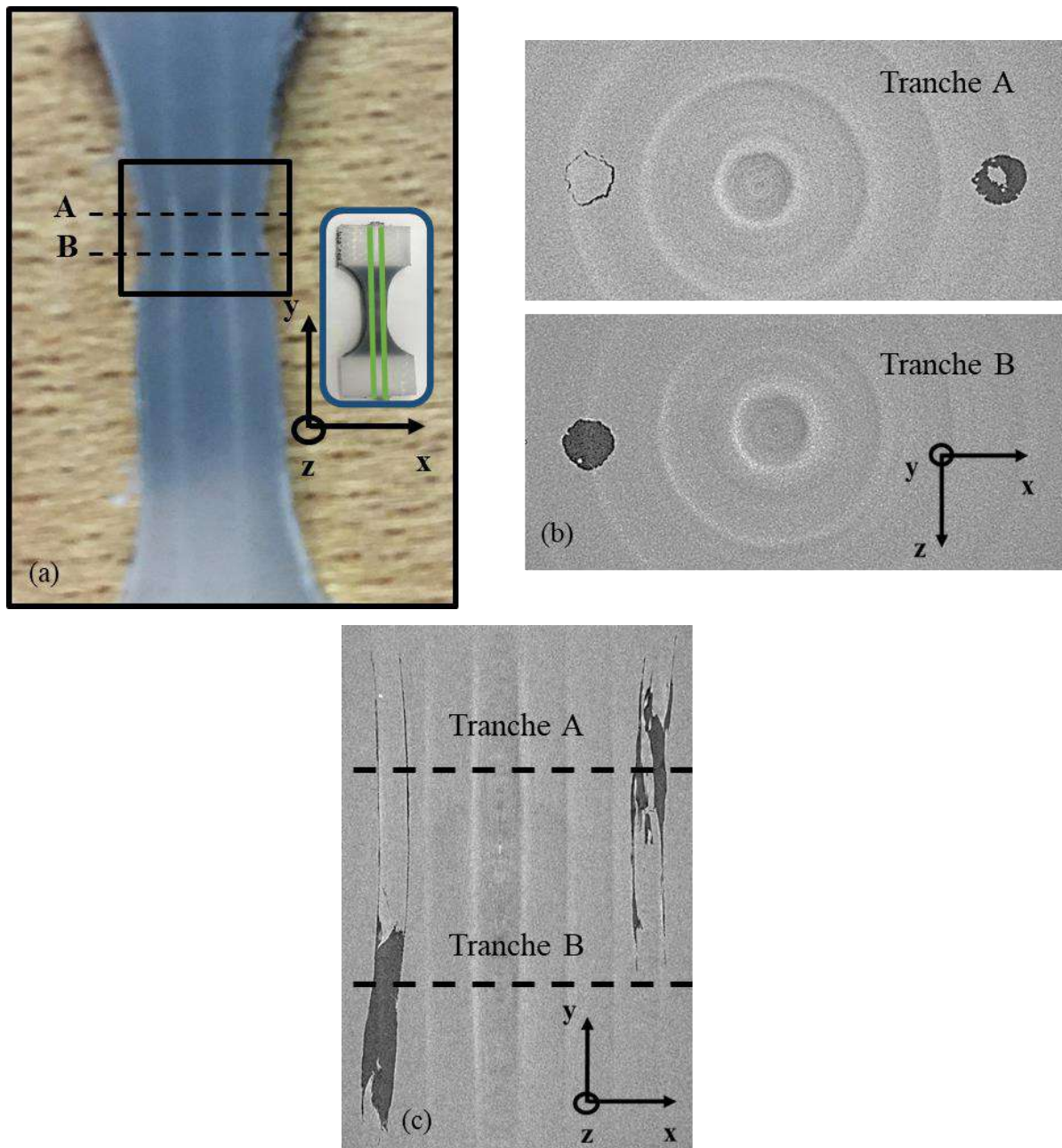
Les courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues pour les différentes conditions de renforcement suite à des essais de traction à 23 et 60°C sont présentées aux **Figures 3-32**. La courbe associée au polymère non-renforcé est tracée en bleu clair sur chacune de ces figures. Aucun des essais n'a été réalisé jusqu'à la rupture complète de l'éprouvette, mais jusqu'à 60 % de déformation vraie en moyenne.

Les fils ont alors rompu et l'endroit de la rupture dans la zone utile est repérable par une zone blanchâtre. Cette zone est perceptible à l'œil nu sur une éprouvette SRPE 2x1 fils, au niveau d'une

striction, comme illustré à la **Figure 3-33a**. Du fait du faible contraste entre les différents éléments du composite, une observation à la loupe binoculaire ne permet pas d'avoir plus d'informations.



**Figure 3-32 :** Courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues pour différentes densités de renforcement, suite à des essais de traction menés à (a) 23 et (b) 60°C



**Figure 3-33 :** (a) Illustration de la zone utile d'une éprouvette d'un composite SRPE renforcé de 2x1 fils – (b) Images tomographiques des tranches A et B de l'éprouvette – (c) Cliché tomographique pris à mi-épaisseur de l'éprouvette

Des observations tomographiques ont alors été faites et sont exposées aux **Figure 3-33b** et **c**. Elles ont une résolution de  $3 \mu\text{m}/\text{pixel}$  et ont été effectuées selon les conditions indiquées à la **Table 3-9**. Deux tranches qui se situent au niveau de la zone de striction, les tranches A et B dont les positions sont précisées à la **Figure 3-33a**, font l'objet d'une attention particulière. Une vue selon un axe différent de la zone de striction est aussi proposée à la **Figure 3-33c**. Ces différents clichés montrent tout d'abord une très bonne imprégnation des renforts et donnent des indications sur la rupture de

l'éprouvette. Les renforts rompent totalement et une décohésion fils/matrice est nettement visible. Cette dernière se propage ensuite. La zone blanchâtre correspond donc à la position à laquelle la rupture des fils apparaît. De même, Mead et al. (Mead et al. 1978) ont aussi pu observer lors de la déformation des composites, un blanchiment sous contrainte des bandes juste avant la rupture de l'interface. De même, Hine et al. (Hine et al. 2001) ont perçu visuellement un blanchiment qu'ils ont associé à un vide interne et un décollement inter-couches.

Une seule configuration pour chaque nombre de fils est présentée aux **Figures 3-32**. La comparaison du comportement obtenu pour les différentes architectures sélectionnées sera faite dans la suite. Les croix rouges correspondent à des essais qui n'ont pas été réalisés entièrement en raison de problèmes de pilotage de la machine lors du glissement des échantillons. Pour rappel, pour les plus fortes densités de fils, et comme la matrice est très souple, dès lors que les rigidités deviennent élevées, les mors à vis ne peuvent plus être employés, car les échantillons glissent. Des mors auto-serrants sont alors utilisés. Toutefois, ce type de mors n'a pas permis de bien maintenir les échantillons dans le cas d'essais menés sur des composites renforcés de 20 fils pour des déformations supérieures à 2 %. Les courbes ne sont alors pas présentées dans cette section. Ces derniers mors, du fait de leur encombrement, ne peuvent être introduits dans l'enceinte du four pour des essais à une température supérieure à la température ambiante.

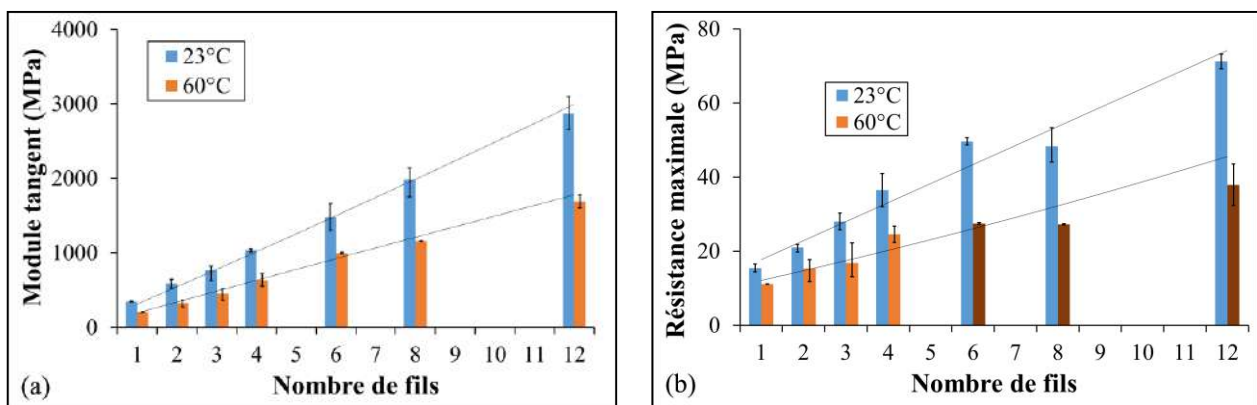
En observant les différentes courbes des **Figure 3-32a** et **b**, et en les comparant avec la courbe correspondant au polymère non-renforcé, il apparaît que l'ajout d'une très faible proportion de fils a un impact considérable sur les performances thermomécaniques des SRPE. Pour rappel, un seul fil correspond à 0,3 % en volume de la section utile. À 23°C, une fois le renfort rompu, dans la plupart des cas, quel que soit le nombre de fils considéré, le composite a le même comportement que celui du mPE. Pour les plus grandes proportions de renfort, cela n'est pas visible car l'essai est stoppé dès lors que la rupture des fils intervient, suite à la perte des marqueurs. En effet, la forme des marqueurs est sensiblement modifiée à cause du saut de la traverse au moment de la rupture des renforts, la machine essayant de continuer de déformer l'échantillon à une vitesse identique, de 6 %/min pour rappel. Les sauts se manifestent par des boucles aux **Figure 3-32a** et **b**, juste après la rupture des renforts.

À 60°C, il semble que même après la rupture des fils, le SRPE conserve des performances supérieures à celles d'un polymère non-renforcé. Les parties intactes du fil augmentent la rigidité de l'échantillon.

**Effet de l'architecture sur les propriétés du SRPE**

Le point d'inflexion mis en évidence à la **Figure 3-28** est présent pour chaque fraction de renforts étudiée. L'analyse de son origine fera l'objet d'une section particulière (3.4.2). Après le point d'inflexion, un module tangent, beaucoup plus élevé que le module initial est observé et l'évolution de sa valeur en fonction de la proportion de fils intégrée dans le composite est présentée à la **Figure 3-34a**, indépendamment de la disposition des renforts. De même, les résistances maximales sont tracées, en fonction du nombre de fils pour des essais effectués à 23 et 60°C, à la **Figure 3-34b**. Les barres « orange » plus foncées de la **Figure 3-34b** pour les essais menés à 60°C correspondent aux courbes avec des croix rouges de la **Figure 3-32b**, essais pour lesquels l'échantillon glisse et la rupture des renforts n'est pas certaine d'avoir été atteinte. Par ailleurs, la proportion de renforcement intégrée n'a pas autant d'effet sur la déformation à rupture. Son influence n'est donc pas exposée. Cependant, cette dernière semble diminuer drastiquement dès que plus de 4 fils sont incorporés, elle est divisée par 4 à 60°C. À 23°C, de telles observations n'ont pas été faites.

Même si au minimum deux éprouvettes ont été testées pour chacune des configurations, il est possible d'affirmer de manière indicative que l'influence du nombre de fils incorporés dans la matrice sur le comportement du SRPE est notable et en particulier, sur le module tangent. Si l'on considère le module tangent à 23°C, un SRPE renforcé par deux fils présente alors des propriétés près de 2,3 fois supérieures à celles du polymère non-renforcé. À 60°C, les modules sont multipliés par 4. À cette température, l'effet du fil semble donc plus marqué. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à 60°C, les propriétés de la matrice ont drastiquement chuté et les renforts reprennent principalement alors la charge. La résistance est également affectée par le nombre de fils comme le montre la **Figure 3-34b**, mais le type d'architecture a davantage d'influence sur ce paramètre. Ainsi, les valeurs des modules tangents et des résistances maximales sont données pour chacune des configurations examinées aux **Figures 3-35**.



**Figure 3-34** : En termes de nombre de fils : (a) module tangent et (b) résistance maximale atteinte pour des essais de traction réalisés à 23 et 60°C



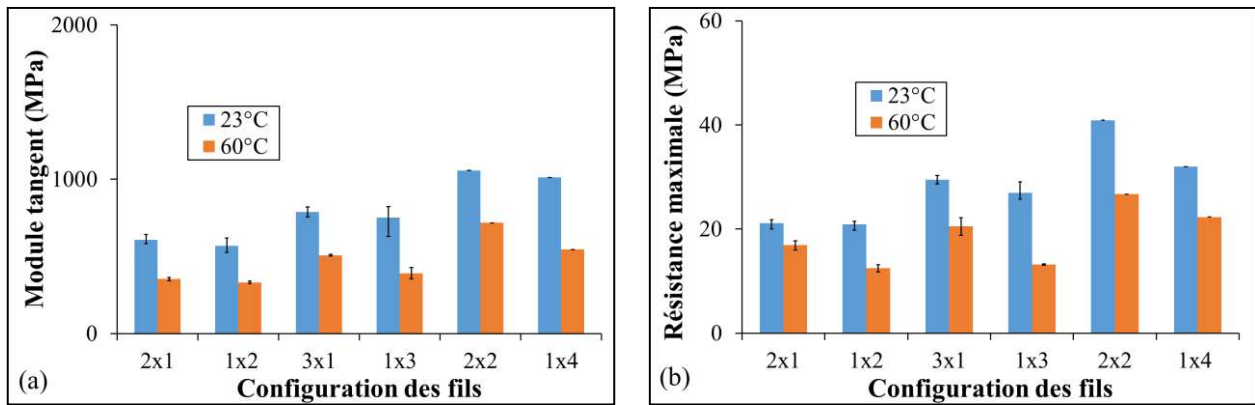


Figure 3-35 : (a) Module tangent et (b) résistance maximale en fonction de la configuration des renforts incorporés, déterminés suite à des essais de traction menés à 23°C et 60°C

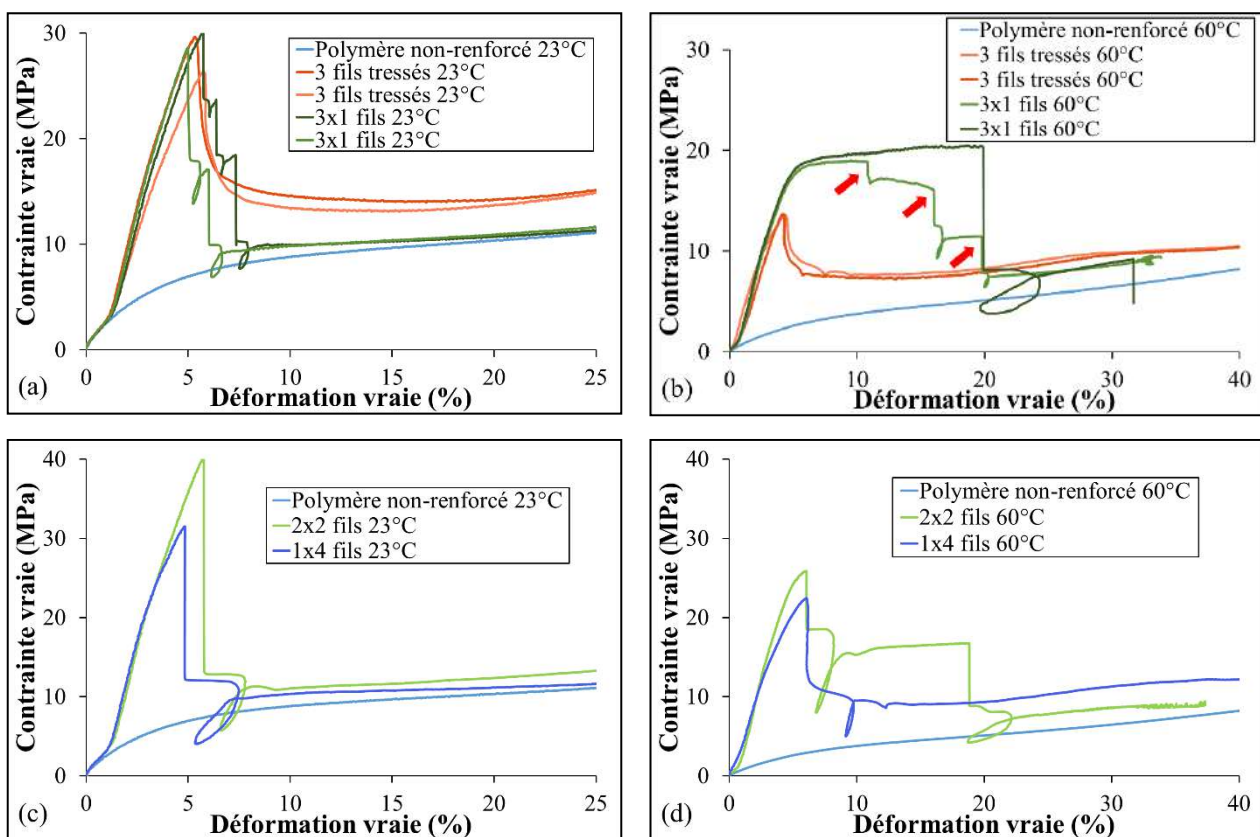


Figure 3-36 : Courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues pour des SRPE composés de 3 fils tressés ou 3 fils disposés en parallèle, pour des essais effectués à (a) 23 et (b) 60°C - Courbes contrainte vraie/déformation vraie de SRPE renforcés avec 4 fils, placés ensemble ou 2x2 fils en parallèle, pour des essais menés à (c) 23 et (d) 60°C

Les courbes contrainte vraie/déformation vraie pour plusieurs configurations de renforts à trois fils tressés ou parallèles sont présentées aux **Figure 3-36a** et **b**, pour des essais réalisés à 23 et 60°C, respectivement. Le mode de rupture semble être différent selon l'architecture du renfort. En effet, lorsque les 3 fils sont disposés en parallèle, la contrainte chute brusquement, alors que l'évolution de

la contrainte au moment de la rupture, est plus douce lorsque les fils sont tressés. À 60 °C, à la **Figure 3-36b**, pour la courbe verte la plus claire, la rupture des 3 fils successifs est visible (flèches rouges). La résistance maximale est peu affectée par l'architecture à 23°C mais l'est davantage à 60°C. De même, la déformation à rupture des renforts est identique à 23°C et très différente à 60°C. Une fois les renforts cassés, c'est-à-dire pour une éprouvette d'un composite SRPE en situation dégradée, les performances mécaniques restent supérieures à celles du polymère non-renforcé à 60°C. Par contre, à 23°C, ceci n'est observé que dans le cas de renforts tressés.

En outre, les courbes obtenues pour des spécimens SRPE renforcés par 4 fils, avec une architecture 1x4 ou 2x2, sont présentées aux **Figure 3-36c** et **d**, pour des essais effectués à 23 et 60°C, respectivement. Les conclusions indicatives faites précédemment sont similaires dans le cas où 4 fils sont intégrés au sein d'un SRPE. Le mode de rupture diffère d'une rupture fragile dans une configuration 2x2, bien que les deux fils semblent rompre prématurément dans ce cas, à une rupture plus ductile pour une configuration 1x4. À 23°C, le mode de rupture semble identique pour les deux arrangements. Par ailleurs, la résistance maximale atteinte est plus élevée lorsque les fils sont disposés en parallèle. En mode dégradé, à 60°C à la **Figure 3-36d**, les contraintes sont plus élevées dans le cas 1x4, mais même dans le cas 2x2, les propriétés sont supérieures au cas non-renforcé. À 23 °C, seules de légères différences sont perceptibles.

Une analyse similaire a été faite pour les configurations de fils 2x1 et 1x2. Que ce soit à 23 ou 60°C, les résistances maximales sont très proches, les modes de rupture sont similaires et les déformations à rupture sont semblables. Pour cette raison, les courbes associées ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

Ainsi, les modules tangents sont plus élevés si les fils sont positionnés en parallèle plutôt que placés ensemble. Ces observations sont davantage observables à la **Figure 3-35a** pour les essais conduits à 60°C qu'à 23°C. Les considérations faites sur les résistances maximales sont également observables aux graphiques de la **Figure 3-35b**.

Lorsque les fils sont tressés ou que plusieurs fils sont placés ensemble, selon la configuration MEO3 proposée dans la seconde partie de ce manuscrit (**Table 2-3**), ils ne peuvent pas, lorsqu'ils sont sollicités, s'étendre au maximum et donc s'exprimer pleinement. Ceci explique les niveaux de contrainte plus faibles obtenus dans ces situations. En revanche, lorsqu'un fil se casse, les autres fils auxquels il est tressé ou avec lesquels il est disposé, minimisent le caractère brutal, en induisant une progressivité, caractéristique d'une ductilité. Par cet arrangement, ils maintiennent également l'intégrité du fil à certains endroits, ce qui permet la conservation d'un transfert de charge et explique les propriétés supérieures conservées même après la rupture des renforts, par rapport au PE non-



renforcé. La **Table 3-12** permet de synthétiser les différentes observations faites en fonction de la disposition des fils sélectionnée.

*Table 3-12 : Relation entre la disposition des fils et le comportement associé du SRPE*

Configuration dans laquelle sont disposés les renforts	Influence sur le comportement du composite		
	Résistance maximale et module tangent	Rupture des renforts	En mode dégradé, après la rupture des renforts
<b>Fils disposés ensemble ou tressés</b>	Moins importants que pour l'autre disposition	À caractère ductile	Propriétés supérieures à celles du mPE
<b>Fils placés en parallèle</b>	Plus importants que pour l'autre configuration	À caractère fragile	Propriétés proches de celles du mPE

### *Synthèse*

Dans le but de maximiser les propriétés thermomécaniques du SRPE, un principe similaire à celui appliqué dans le procédé de « hot compaction » est utilisé. Une certaine quantité de renforcement doit fondre pour recristalliser ensuite et permettre de former une interface solide avec la matrice. Contrairement au procédé de « hot compaction », la fusion d'une partie des renforts ne constituera donc pas à elle seule la matrice, puisque des granulés sont ajoutés. Comme le procédé de moulage par compression a été mis en place en utilisant des dispositifs simples et développés au laboratoire, les paramètres de fabrication sont facilement contrôlés. L'impact du procédé sur le comportement thermomécanique du polymère (qui constitue la matrice) et des SRPE renforcés de 1 ou 2 fils, a alors pu être analysé. Se concentrer sur une petite proportion de fils se justifie, puisque l'incidence du procédé ne se trouve pas masquée par les défauts ou les mécanismes associés à une architecture complexe du renforcement.

La gamme de  $T_{MEO}$  entre 138 et 142 °C, à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , semble être optimale pour maximiser la partie élastique du comportement, plage sur laquelle le composite est intègre. Cet intervalle optimise aussi les propriétés du SRPE, compte tenu de la matrice et du renfort sélectionnés dans le cadre de ces travaux. L'ajout d'une pression lors du procédé améliore le transfert de charge entre la matrice et le renfort, mais sa valeur semble secondaire. L'influence de la durée du procédé n'a pas été examinée dans cette étude.

Au cours d'un essai de traction à 60°C, il semble que les fils s'expriment davantage. Cela peut être dû à la plus grande sensibilité de la matrice à la température par rapport au renfort UHMWPE, dont

la cristallinité est supérieure. En effet, une plus grande contribution du renforcement sur le module peut être observée à 60°C, vis-à-vis d'une température d'essai de 23°C.

En plus de la recherche des conditions optimales du procédé de moulage par compression des plaques de SRPE, l'influence de la quantité de renforcement sur les propriétés thermomécaniques du SRPE a été étudiée, car elle pourrait être d'un grand intérêt pour de futurs travaux numériques visant le dimensionnement de pièces structurelles. Des tendances apparaissent et le module tangent ainsi que la résistance maximale sont les paramètres les plus impactés par la fraction de renfort. Toutefois, la disposition des fils est aussi à considérer, elle est même d'une grande importance. Ainsi, le fait de tresser ou de placer les fils ensemble entraîne une diminution de la résistance maximale et du module tangent, mais conduit à de meilleures propriétés lorsque les renforts ont rompu, par rapport à la situation où les fils sont placés parallèlement les uns par rapport aux autres.

Au regard des courbes contrainte vraie/déformation vraie des Figure 3-28 et Figure 3-32a et b, et ce, quelle que soit la proportion de fils considérée ainsi que de la température de l'essai de traction, un point d'inflexion est présent pour de petites déformations. L'origine de son apparition doit être examinée.

### 3.4.2. Particularité du comportement du SRPE

Afin de comprendre les causes de la formation d'un point d'inflexion, plusieurs hypothèses vont être proposées et étudiées en détail. En effet, sa présence peut être associée à de nombreux facteurs liés à la matrice, aux renforts ou encore au procédé. Une méthode est d'appréhender les deux parties de courbes, celle avant le point d'inflexion et celle au-delà.

#### *Début de courbe et origine de l'apparition du point d'inflexion*

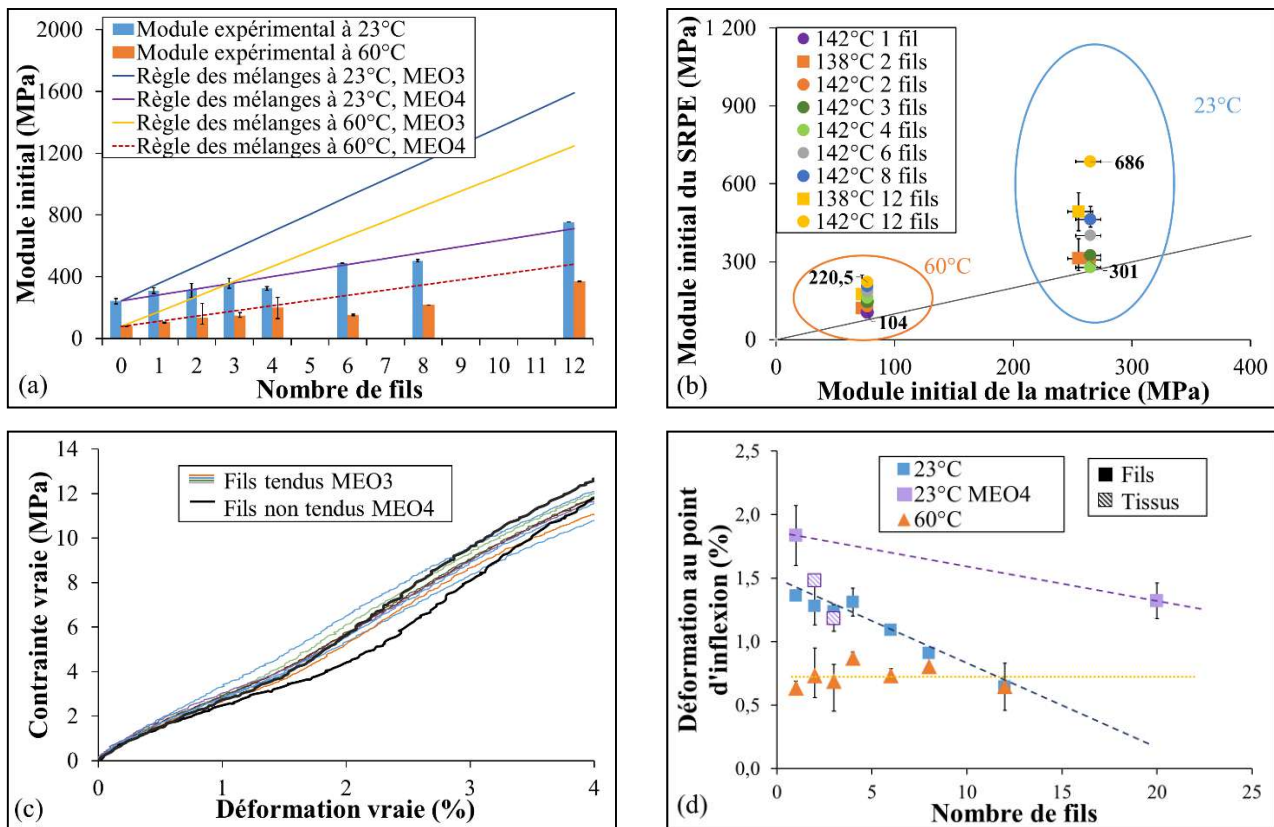
##### **Explication du début de courbe**

Au début de la courbe de traction, ce point d'inflexion marque une transition entre une rigidité initiale et un module précédemment appelé "module tangent", tous deux définis à la **Figure 3-28**. À la **Figure 3-37a**, l'augmentation du module initial semble linéaire aux deux températures d'essai. Quel que soit le nombre de fils introduits, les bénéfices sur le comportement sont néanmoins visibles. Une règle des mélanges a ensuite été utilisée pour prédire le module initial :

$$E_{SRPE} = n_f * V_f * E_f + E_m * (1 - n_f * V_f), \quad (3-2)$$

avec  $n_f$  le nombre de fils,  $V_f$  et  $E_f$  la fraction volumique et le module d'un seul fil, et  $E_m$  le module du mPE. Selon l'étude des renforts décrite dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.1), les sections transverses sont calculées en additionnant les surfaces des différents filaments qui composent le fil, les surfaces ayant été estimées par analyse d'images.

Lors de la caractérisation des renforts à 23°C et 60°C, des modules d'environ 40 GPa et 35 GPa ont été respectivement mesurés pour un seul fil étiré et disposé selon le protocole MEO3 (2.5.2). Les prédictions avec ces modules  $E_f$  sont tracées sur la même **Figure 3-37a**. Elles sont plus élevées que les valeurs expérimentales. À 23°C, des tests de fil ont également été effectués avec d'autres protocoles, comme le protocole MEO4 (**Table 2-3**). En introduisant ce module, c'est-à-dire celui d'un fil non tendu et non torsadé dans l'équation (3-2), une très faible déviation par rapport au module expérimental est notable à la **Figure 3-37a**. À 60°C, aucun essai sur un fil mis en place selon le protocole MEO4, n'a été effectué. Seule une estimation de la règle des mélanges est alors donnée par la ligne pointillée de la même figure, réduisant le module du fil par le même coefficient qu'à 23°C entre un cas testé selon le protocole MEO3 et un essai selon le protocole MEO4. Aux deux températures d'essai, les approximations obtenues sont alors très proches de l'expérimental.



**Figure 3-37 :** (a) Comparaison des modules initiaux obtenus expérimentalement et ceux prédits à partir de la règle des mélanges – (b) Rapport entre les modules initiaux de la matrice, soit du mPE, et du SRPE, mis en œuvre à plusieurs températures et à 10 kN – (c) Début des courbes de traction contrainte vraie/déformation vraie pour des échantillons dont les renforts ont été tendus selon le protocole MEO3 ou selon le protocole MEO4, lors de la fabrication des plaques – (d) Évolution de la position du point d'inflexion en fonction du type et du nombre de fils et de la température d'essai

Il semble donc qu'au début de l'essai de traction, la situation soit proche de celle d'un composite pour lequel les fibres ne sont parfaitement alignées, puisque l'objectif du protocole MEO3 suggéré, est justement d'aligner les différentes fibres constituantes pour une reprise directe et homogène de la charge par les renforts.

Aux **Figure 3-28** et **Figure 3-32a** et **b**, avant le point d'inflexion, le module du polymère non-renforcé paraît similaire à celui des composites, et ce, pour toutes les proportions de fils considérées. Les rapports des modules initiaux du mPE et des SRPE dans lesquels sont intégrées différentes fractions de renfort, obtenus suite à des essais conduits à 23 et 60°C en traction sur des éprouvettes mises en œuvre à des températures dans la plage de  $T_{MEO}$  optimale, sont alors comparés à la **Figure 3-37b**. Les barres de variabilité ont été ajoutées en noir. Si elles ne sont pas observables, alors elles sont inférieures à la taille du symbole. La bissectrice noire correspond à un cas de figure pour lequel le module initial du SRPE correspond à celui du mPE. Aux deux températures d'essai, l'ensemble des points se situent au-dessus de la droite noire. Donc, le bénéfice des renforts est notable. À 60°C, les modules sont dans l'ordre croissant du nombre de fils ajoutés. À 23°C, c'est aussi le cas, excepté pour la configuration comprenant 4 fils. La plaque associée était peut-être défectueuse. Ainsi, même si cela est faiblement perceptible, même au tout début de la courbe, les fils s'expriment.

### Hypothèse n°1 : désalignement des fibres qui composent le fil

Le réalignement tardif des fibres pourrait expliquer le début de la courbe. Pour rappel, dans le protocole de mise en œuvre des plaques détaillé dans une précédente section (3.3.2), les fils sont disposés selon le protocole MEO3, configuration pour laquelle les fibres sont supposées alignées. Toutefois, la règle des mélanges qui donnent les meilleures prédictions est celle qui intègre le module des fils dont les fibres sont désalignées. Une perte de l'alignement est donc relevée. Des éprouvettes SRPE ont également été fabriquées avec des fils dont la mise en place suit la disposition MEO4 et non la MEO3 (**Table 2-3**). À la **Figure 3-37c**, il apparaît que les deux éprouvettes montrent dans ce cas un point d'inflexion plus marqué. Le protocole d'alignement initial des fibres en amont de la conception des plaques, permet de réduire ce point d'inflexion.

Par ailleurs, outre le protocole MEOX, plusieurs tensions ont été appliquées aux renforts à cette étape de la préparation des plaques. La valeur de cette tension n'a pas d'impact sensible sur la présence et la position du point d'inflexion, dans la gamme étudiée entre 1 et 8 N de pré-tension. Les résultats ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit. Le protocole MEO3 (**Table 2-3**) appliqué joue un rôle prépondérant sur l'alignement des fibres par rapport à l'imposition d'une tension

La position du point d'inflexion en fonction de l'arrangement initial des fils est indiquée à la **Figure 3-37d**. À 23°C, pour le cas de fils tendus disposés selon le protocole MEO3 (**Table 2-3**), ce

qui est le cas sauf indication contraire, plus le nombre de fils intégrés dans le composite augmente et plus le point d'inflexion se situe à de petites déformations. Dans le cas où les fibres sont non réalignées, au sens où les fils sont disposés selon le protocole MEO4 (**Table 2-3**), l'inflexion des courbes se décale vers de plus hautes déformations. Le protocole initial de disposition des fils joue bien un rôle. Il semble qu'il faudrait un nombre de fils tendus proche de 23, pour envisager la suppression de l'inflexion de la courbe dans le cas d'une disposition de mise en place MEO3, contre 68, pour une configuration MEO4, en excluant les tissus.

Dans le cas de l'étude de tissus 0/90 réalisés à partir des fils Doyentrontex<sup>®</sup>, pour deux ou trois fils dans la direction de sollicitation, ces derniers ne peuvent être tendus et disposés selon le protocole MEO3. La tendance montre tout de même que l'inflexion apparaît à une position semblable à celle de fils dont les fibres sont bien alignées. Cela peut s'expliquer par le fait que les fils à 90° permettent de maintenir alignées et orientées les fibres.

De par ces différents points, l'hypothèse du désalignement des fibres semble expliquer en partie la présence de ce point d'inflexion. Le désalignement des renforts est un problème récurrent et dommageable pour le comportement des composites. En effet, Xu et al. (Xu et al. 2005b) ont aussi souligné que les désalignements consécutifs à des perturbations du procédé de tissage ou d'ondulations diminuent l'orientation générale des fibres. De plus, bien qu'Hine et al. (Hine et al. 1993) aient pris le soin de s'assurer que les fibres étaient bien alignées, des analyses DSC ont mis en évidence une perte d'orientation, qui a été associée au désalignement macroscopique des fibres individuelles. Hine et son équipe ont alors signalé qu'un alignement parfait était impossible. De plus, Hinrichsen et al. (Hinrichsen et al. 1996) ont calculé la proportion de résistance transférée du renfort au composite. En considérant le module d'élasticité, le rapport est apparu faible et cela a été imputé au désalignement des fibres les unes par rapport aux autres.

### Hypothèse n°2 : chargement tardif des renforts

Une deuxième hypothèse est que l'inflexion pourrait être due à un retard dans le chargement du renforcement. Pendant l'essai, les mors serrent la matrice, qui est le composant principal dans le cas des SRPE considérés dans cette étude, puis le transfert de charge se fait. La position en terme de déformation vraie à laquelle apparaît le point d'inflexion est examinée à la **Figure 3-37d**.

À 60°C, l'inflexion se produit à une déformation vraie assez similaire pour les différentes proportions de fibres examinées. Une barre horizontale peut donc être tracée pour chacune des proportions considérées. Cependant, à 23°C pour le cas de fils tendus et placés selon le protocole MEO3 (**Table 2-3**), en bleu, le point d'inflexion se déplace vers des déformations vraies plus faibles à mesure que le nombre de fils augmente. À 60°C, la matrice a beaucoup perdu en termes de

performance, elle ne reprend que très peu la charge. Le renfort s'exprime davantage à cette température, comme relevé dans la section précédente (3.4.1), la sollicitation mécanique est reprise par le renfort quel que soit le nombre de fils quasiment instantanément, le temps de charger les fils au centre de la matrice.

À 23 °C, la matrice participe davantage à la rigidité du composite. Avec la densité de fils, le délai de chargement diminue. On peut alors supposer que si le nombre de fils est très important, plus de 23 selon la régression linéaire de **Figure 3-37d**, le délai de chargement pourrait disparaître. En effet, à 23°C, l'augmentation du module initial en ajoutant par exemple 2 fils, est négligeable par rapport au module du polymère non-renforcé, comparé à une augmentation de 26 % à 60°C. Un effet combiné des fibres non parfaitement alignées et du retard dans le transfert de charge pourrait expliquer alors la présence du point d'inflexion.

### Hypothèse n°3 : effet du procédé

Étant donné le rôle prépondérant du procédé, la présence du point d'inflexion pourrait être associée à un effet du procédé lors de certaines des étapes de conception.

Tout d'abord, en amont du cycle de cuisson de la plaque, les renforts sont tendus et mis en place selon le protocole MEO3, afin en particulier d'aligner les fibres du fil. La **Figure 3-37c** exposée précédemment témoigne du fait que l'alignement des fibres imposé n'est pas complètement perdu pendant la fabrication des plaques. Tendre davantage les fils ne permet pas de supprimer totalement ce point d'inflexion, mais cette étape de mise en place des fils semble nécessaire.

Pour rappel, après que les cycles de température et de charge aient été appliqués, le moule est extrait des plateaux chauffants puis laissé refroidir à température ambiante. Pendant l'étape de refroidissement, via les coefficients de dilatation thermiques des deux composants très différents, une compression des renforts pourrait se manifester.

Le coefficient de dilatation thermique des fils UHMWPE peut même être négatif dans le sens de la fibre sur une certaine plage de température selon notamment la rigidité des renforts. Cette propriété est unique. Yamanaka et al. (Yamanaka et al. 2004, 2007) ont en effet observé qu'entre 180 et 300 K, et en particulier autour de la température ambiante, des fibres UHMWPE Dyneema<sup>®</sup> avec un module entre 15 et 134 GPa peuvent présenter des coefficients de dilatation entre  $-7,1 \times 10^{-6}$  et  $-13,1 \times 10^{-6}/K$ . Un composite renforcé de ces fibres peut à son tour posséder un coefficient de dilatation thermique négatif dans le sens de la fibre.

En plus du module des fibres, cela peut dépendre de leur diamètre et du traitement de surface appliqué puisque la zone d'interface, les forces de liaison et les coefficients de dilatation thermique des différents éléments contribuent au coefficient de dilatation thermique du composite (Yamanaka



et al. 2007). La partie cristalline est responsable du signe du coefficient de dilatation thermique des fibres dans le sens d'étirage. La partie amorphe montre une expansion thermique positive (Yamanaka et al. 2004). Ces auteurs (Yamanaka et al. 2004) ont alors remarqué une augmentation de la valeur absolue des coefficients de dilatation avec le module de traction, directement dépendant de la partie cristalline et de sa perfection. Ils ont même proposé un modèle mécanique en série-parallèle composé d'amorphe et de cristal pour estimer les coefficients de dilatation (Yamanaka et al. 2004).

Un coefficient de dilatation thermique négatif a aussi été observé sur des fibres Spectra<sup>®</sup> (Xu et al. 2005b). Lors de la mise en forme de dômes constitués de composites auto-renforcés à partir de multicouches faites de ces fibres, Xu et al. (Xu et al. 2005b) s'attendaient alors au développement d'un fort retrait mais la durée du recuit n'a pas semblé assez longue pour entraîner la conduction de la chaleur. Cela peut être imputé à l'échelle de temps de la relaxation des chaînes, qui peut parfois être plus longue ou bien, à la stabilité structurelle du dôme fabriqué ou encore, à la bonne liaison entre les couches qui garantissent la conservation de la forme de la structure.

Par la recombinaison de deux équations, il est possible d'estimer la position du point d'inflexion. En effet, à partir d'une équation d'équilibre et d'une équation de thermique, toutes deux explicitées ci-dessous :

$$n_f * V_f * E_f + E_m * (1 - n_f * V_f) = 0, \quad (3-3)$$

$$\frac{\sigma_m}{E_m} + \alpha_m * \Delta T = \frac{\sigma_f}{E_f} + \alpha_f * \Delta T, \quad (3-4)$$

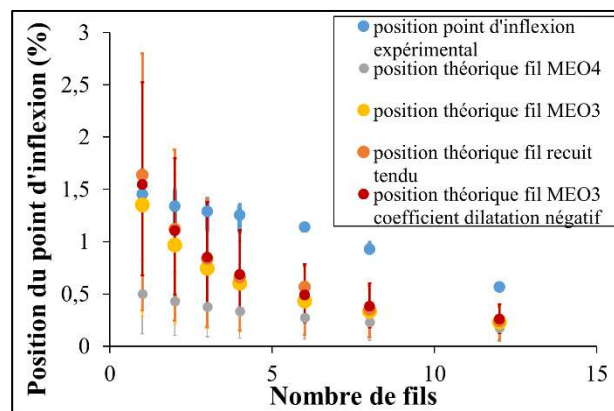
avec  $n_f$ , le nombre de fils,  $V_f$ , la fraction volumique d'un fil,  $E_f$ , le module d'un fil en MPa,  $E_m$ , le module de la matrice en MPa,  $\sigma_m$  et  $\sigma_f$ , respectivement la contrainte dans la matrice et dans le fil en MPa,  $\Delta T$ , la différence de température en K et,  $\alpha_m$  et  $\alpha_f$ , respectivement le coefficient de dilatation thermique de la matrice et du fil. En combinant les équations (3-3) et (3-4), il est possible d'obtenir la valeur de la contrainte dans le fil. À partir des essais de traction menés sur fil, conformément à ce qui a été décrit dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.2), la déformation associée à cette contrainte, qui est une contrainte de compression, peut alors être estimée. Plusieurs cas de figures ont été étudiés et ils sont mis en évidence à la **Figure 3-38**. La position dite « théorique » est celle qui est estimée via les équations (3-3) et (3-4).

Plusieurs situations sont comparées aux positions obtenues expérimentalement pour les différentes fractions de renfort. Les barres associées correspondent à la variation du coefficient de dilatation thermique de la matrice entre  $10^{-4}$  et  $3 \times 10^{-4}/K$  et celui du fil entre  $10^{-6}$  et  $5 \times 10^{-6}/K$ . La position théorique prédite pour un fil disposé selon la configuration MEO4, soit sans twists pour rappel (**Table 2-3**), est bien en-deçà des positions expérimentales. Il semble alors qu'au moment où apparaît le point

d'inflexion, soit au-dessus de 1 %, le fil n'est déjà plus dans la configuration pour laquelle les fibres sont désalignées, comme cela est le cas en tout début de courbe.

De plus, lorsque la valeur  $E_f$  considérée est celle d'un fil mis en place selon le protocole MEO3, les positions théoriques sont meilleures que pour le cas précédent et donnent même un bon accord entre 1 et 3 fils, en prenant en compte les barres de variabilité. Toutefois, pour un plus grand nombre de fils, la position est sous-estimée.

En outre, comme le fil subit un recuit sous tension pendant la confection des plaques, son module croît, comme cela a été détaillé dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.2). Avec cette nouvelle valeur de module, la position théorique est meilleure mais reste loin des positions expérimentales pour les plus grandes proportions de renforcement.



**Figure 3-38 :** Comparaison des positions théoriques du point d'inflexion pour plusieurs situations et de la position expérimentale de ce dernier pour des proportions variées de renforts

Enfin, un dernier cas est examiné. Il s'agit du cas pour lequel le coefficient de dilatation thermique du fil est négatif et varie entre  $-7 \times 10^{-6}$  et  $-13 \times 10^{-6}/K$ , valeurs données dans la littérature pour des fibres UHMWPE Dyneema<sup>®</sup> (Yamanaka et al. 2004, 2007). En tenant compte des intervalles de variabilité, les estimations sont plus satisfaisantes mais pour les plus grands nombres de fils, les estimations restent toujours éloignées des données expérimentales.

Cela peut avoir plusieurs causes. Tout d'abord, moins d'essais ont été faits pour les plus grandes proportions de renfort et un unique arrangement des fils est testé, alors que pour 2, 3 et 4 fils deux arrangements sont analysés et une moyenne est faite. En considérant les différentes architectures de fils, le point d'inflexion pour un arrangement avec des fils séparés est légèrement décalé vers de plus hautes déformations, en comparaison du cas pour lequel les fils sont tous disposés ensemble. En ce sens, pour les situations avec 6 ou 8 fils, un meilleur accord peut être trouvé avec les prédictions.

Ainsi, le point d'inflexion peut être un effet combiné du désalignement des fibres du fil et du retard de chargement des renforts. La forte sensibilité à la température de la matrice ainsi que la différence

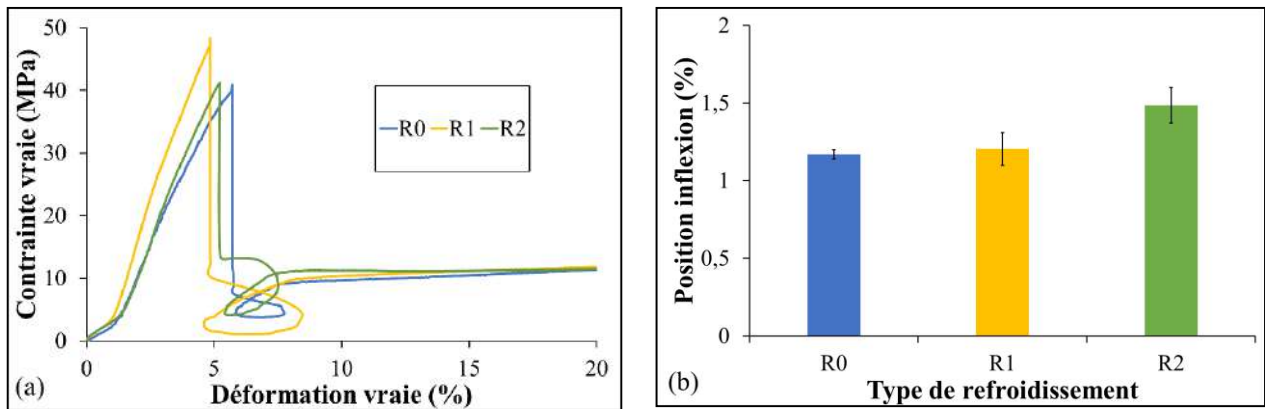
des coefficients de dilatation thermique entre les éléments du composite semblent pouvoir expliquer en partie la présence d'un point d'inflexion. En effet, l'interaction entre la fibre et la matrice augmente, dès lors que l'écart entre les coefficients de dilation de ces deux éléments diminue. Du fait du faible coefficient de dilatation thermique des renforts UHMWPE voire même de son signe négatif, une contrainte suffisante doit être appliquée afin d'empêcher la rétractation des fibres et donc leur mise en compression.

L'étape de refroidissement du procédé de mise en œuvre des plaques paraît donc importante. Plusieurs types de refroidissement ont alors été examinés et sont décrits à la **Table 3-13**. Le refroidissement R0 correspond à celui utilisé pour la majorité des éprouvettes étudiées dans ces travaux. Pour la situation R1, une couverture isolante est placée autour du moule. Dans le cas du refroidissement R2, le refroidissement du moule suit celui des plateaux chauffants et se fait sous contrainte. Les éprouvettes fabriquées sont testées en traction à température ambiante, à une vitesse de déformation de 6 %/min.

*Table 3-13 : Explication des différents types de refroidissement examinés*

Dénomination	Type de refroidissement
R0	Moule refroidi à température ambiante
R1	Moule refroidi sous couverture isolante
R2	Moule refroidi entre les plateaux, sous pression et sous couverture isolante

Pour chaque type de refroidissement, 3 éprouvettes ont été testées mais à chaque fois, une unique courbe représentative est tracée à la **Figure 3-39a**. Pour chacun des refroidissements examinés, un point d'inflexion est visible. Sa position est présentée à la **Figure 3-39b**. Entre les refroidissements R0 et R1, les positions sont très proches. Pour le cas R2, le point d'inflexion est décalé vers de plus hautes déformations, et dans ce cas-ci, une pression a été appliquée pendant le refroidissement, en plus de sa vitesse très lente. Outre cela, les propriétés mécaniques diffèrent peu en fonction du mode de refroidissement. Toutefois, en moyenne, le type R1 entraîne une résistance et des modules, initial et tangent, légèrement supérieurs et une déformation à rupture inférieure en comparaison des modes R0 et R2. Un refroidissement sous contrainte ne semble pas forcément bénéfique en termes de propriétés mécaniques.



**Figure 3-39 :** (a) Courbes contrainte vraie/déformation vraie déterminées en traction pour plusieurs types de refroidissement – (b) Position du point d’inflexion en fonction du refroidissement effectué

Pour essayer de supprimer la contrainte associée au refroidissement, des recuits ont été réalisés à 40 et 60°C, pendant 4 heures chacun. Puis les éprouvettes recuites, (2x2 fils, mise en œuvre optimale, refroidissement R0), refroidissent pendant une nuit dans le four arrêté et sont ensuite testées à température ambiante, en traction à 6 %/min. À la **Table 3-14**, les variations moyennes des caractéristiques mécaniques des échantillons recuit et non recuit, sont recensées. Comme attendu, la réalisation d’un recuit tend à diminuer les performances mécaniques des SRPE et ce, d’autant plus que la température de recuit est grande, excepté pour la résistance à rupture. D’autre part, le recuit entraîne une homogénéisation de la structure et l’intervalle de variabilité est ainsi plus faible, cela est notamment visible à la **Figure 3-40**.

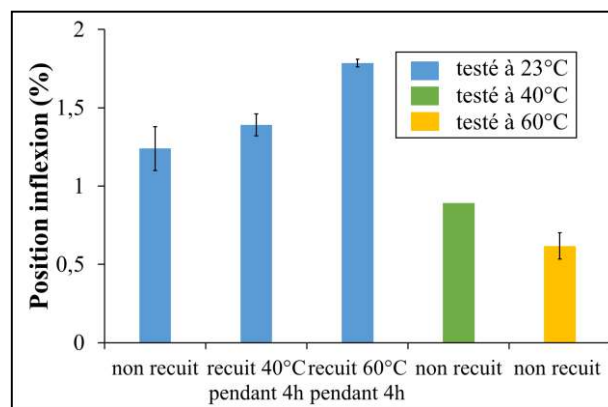
**Table 3-14 :** Évolution moyenne des propriétés avec l’application d’un recuit par rapport à un cas non recuit

Type d’échantillons	Module initial	Module tangent	Déformation à rupture	Résistance à rupture
Recuit pendant 4 h à 40°C	-2 %	-6 %	+2 %	-7 %
Recuit pendant 4 h à 60°C	-12 %	-9 %	+5 %	-5 %

Cependant, pour chacun des cas, un point d’inflexion est présent et sa position est renseignée à la **Figure 3-40**. Lors d’essais menés à température ambiante, plus grande est la température de recuit et plus le point d’inflexion est décalé vers de plus grandes déformations. En revanche, la tendance est inverse vis-à-vis de la température à laquelle est effectué l’essai de traction.

En effet, plus la température d'essai est grande et plus l'inflexion apparait à de petites déformations. Lors des essais réalisés en température, et comme explicité dans la section méthode (3.3.3), une étape de stabilisation en température d'une durée entre 45 minutes et 1 heure est faite, avant chaque essai conduit à une température supérieure à la température ambiante. Des spécimens recuits ont été testés à température ambiante, et d'autres non recuits ont été testés en température. La différence de la position du point d'inflexion pour les deux cas étudiés provient donc du passage par la température ambiante.

Étant donné que les fils peuvent posséder un coefficient de dilatation négatif à température ambiante, le fait de repasser par la température ambiante après le recuit peut inhiber l'effet de ce dernier, et donc une possible relaxation des contraintes. De plus, le delta de température avec la température d'essai est plus important pour un recuit fait à 60°C. Cela pourrait justifier la plus grande compression et donc, le décalage du point d'inflexion vers de plus grandes déformations à la **Figure 3-40**.



**Figure 3-40** : Position du point d'inflexion en fonction de la température de recuit et de la température d'essai

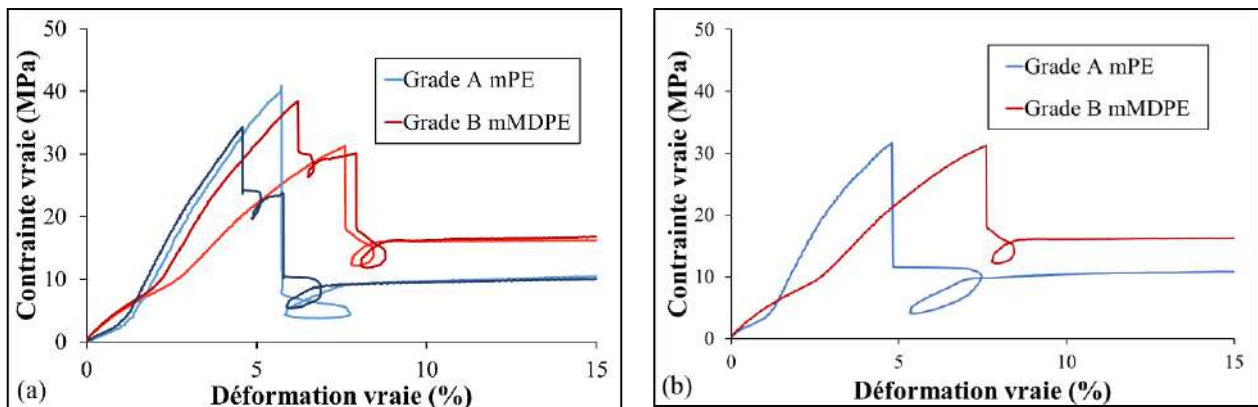
### Hypothèse n°4 : impact de la nature de la matrice

La nature de la matrice a également été modifiée pour déterminer si elle avait un impact sur la présence du point d'inflexion. Pour l'ensemble des éprouvettes analysées dans ce manuscrit, excepté dans cette section, un grade de mPE ou grade A a été utilisé. Un second grade, grade B (mMDPE), a été également exploité. Des éprouvettes avec des configurations 2x2 fils et 1x4 fils ont été fabriquées dans les mêmes conditions de mise en œuvre, à 138°C et 10kN, et de refroidissement R0, soit un refroidissement rapide à température ambiante. Des conditions de procédé identiques peuvent être imposées car la température de fusion du grade B est supérieure à celle du grade A mais la température de confection des plaques de 138°C, dans la gamme déterminée comme optimale, est tout de même supérieure à la température de fusion du grade B.

Les courbes contrainte vraie/déformation vraie issues des essais de traction, conduits à une déformation de 6 %/min et à température ambiante, sur les SRPE constitués des différents grades de matrice sont présentées aux **Figure 3-41a** et **b**. Dans un premier temps, les conclusions déterminées précédemment (3.4.1), par rapport à l'influence de l'architecture des renforts sur les propriétés sont aussi vérifiées pour le grade B. En effet, par exemple, la résistance maximale est plus faible dans le cas pour lequel les fils sont tous disposés ensemble. De plus, après rupture des renforts, le comportement du composite à matrice mMDPE est supérieur à celui du composite à matrice mPE. La matrice de grade B étant plus rigide que celle de grade A, cela était alors attendu. Le mMDPE possède en effet un niveau modéré de branchements, niveau supérieur au mPE et inférieur au niveau de branchements de l'HDPE.

Quel que soit le grade de matrice utilisé, le point d'inflexion est toujours observable. Toutefois, sa position varie avec le type de matrice. Pour une matrice plus rigide de grade B mais une fraction identique de fils, le point d'inflexion se décale vers de plus grandes déformations. La configuration des renforts n'a pas d'influence. D'autre part, le module initial est supérieur pour le SRPE composé du grade B, ce qui s'explique par la rigidité supérieure de la matrice. La nature et en particulier, la rigidité de la matrice, ne permet pas d'expliquer la présence du point d'inflexion.

La nature de la matrice a pourtant parfois son importance sur la nature de l'interface. En effet, Teishev et al. (Teishev et al. 1993) ont observé la présence d'une couche transcristalline entre des fibres UHMWPE et une matrice LLDPE, mais pas pour une combinaison matrice HDPE et fibres UHMWPE.



**Figure 3-41** : Courbes contrainte vraie/déformation vraie de spécimens SRPE possédant des matrices constituées d'un grade A ou B composés de (a) 2x2 fils et (b) 1x4 fils

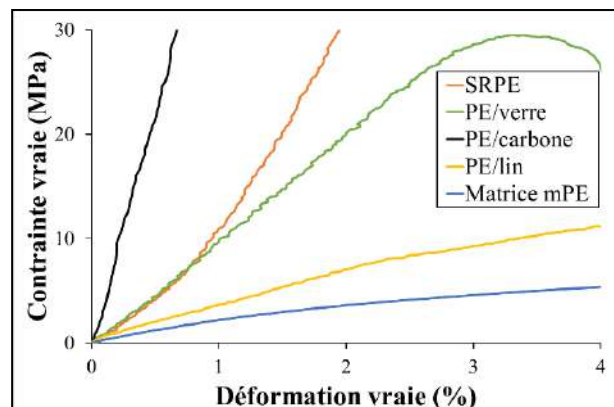
### Hypothèse n°5 : nature intrinsèque des renforts

Les hypothèses liées au procédé et à la nature de la matrice ont été considérées. La nature des renforts doit aussi être étudiée avec attention. Pour une matrice similaire composée du grade A, des plaques de composites ont été conçues avec plusieurs natures de tissus de renfort : du carbone, du lin,



du verre et du tissu UHMWPE. Les plaques sont fabriquées dans des conditions identiques en termes de mise en œuvre, 140°C et 10kN, et à iso-poids de renforcement. Ces composites ont été présentés au préalable dans la première partie de ce manuscrit, partie associée au contexte (1.4.2). Les informations sur les tissus utilisés ainsi que les courbes obtenues après essais de traction à température ambiante et à une vitesse de déformation de 6 %/min ont été présentés à la **Table 1-1** et à la **Figure 1-11a**, respectivement. Un zoom du début des courbes est tout de même proposé à la **Figure 3-42**.

D'après la **Figure 3-42**, pour de petites déformations, les pentes des courbes du composite renforcé de verre et du SRPE sont très similaires. Puis, un point d'inflexion apparaît autour d'1 % de déformation vraie pour le SRPE. À partir d'environ 1 % de déformation, la pente de la courbe du SRPE devient supérieure à celle du composite renforcé de verre. Un point d'inflexion est observé uniquement pour le cas du SRPE. Ce dernier est constitué d'un tissu UHMWPE commercial Spectra 1000<sup>®</sup>, qui n'est donc pas fabriqué à partir de fils Doyentrontex<sup>®</sup>. Aussi, la particularité du début de courbe n'est pas propre à un grade de renfort UHMWPE particulier mais semble liée à la nature intrinsèque des fibres UHMWPE, thermoplastiques.



**Figure 3-42** : Courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues en traction suite à des essais sur des composites conçus à partir de différents renforts, mais composés d'une matrice identique

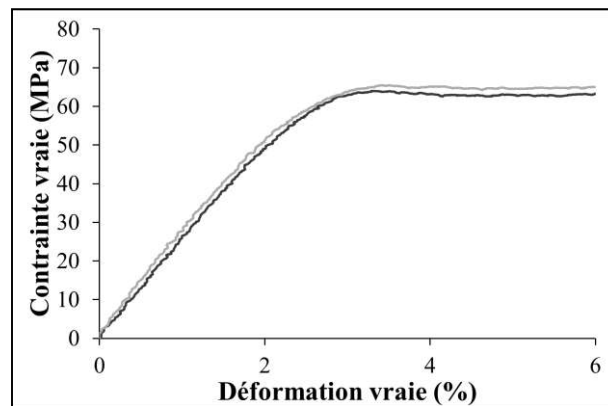
Il est aussi important de souligner que si, pour de faibles teneurs en fils, le module initial du SRPE était proche de celui du mPE, ce n'est pas le cas ici, pour 4 couches de tissus UHMWPE intégrés. L'apport du renfort est immédiat, même s'il n'est pas maximal dès le début de l'essai.

### Hypothèse n°6 : nature du SRP

Pour approfondir le postulat précédent, un autre type de SRP a été conçu et testé. Il s'agit d'un SRPA, à partir de fils PA6.6 et d'une matrice PA6. Une étude pour déterminer la gamme optimale de conditions du procédé a été menée et il est apparu que, dans l'intervalle examiné, une température de mise en œuvre de 250°C et une charge de 2 kN permettent d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Les étapes du protocole de fabrication sont identiques à celles d'un SRPE si ce n'est que la partie supérieure du moule est disposée dès le début de l'essai, même si aucune pression n'est appliquée avant le début de la fusion des granulés. Sans cela, une couche d'oxydation apparaissait à la surface de la plaque réalisée. De plus, un agent démoulant est apposé régulièrement sur le moule pour faciliter le démoulage. Cet agent est vendu par la marque Loctite, la référence est la suivante : Frekote 770-NC.

Après usinage, compte tenu de la forte influence de l'humidité sur le comportement des polyamides, les éprouvettes sont conditionnées dans une enceinte climatique à température ambiante et à 50 %HR. Le suivi de la masse des éprouvettes indique qu'une durée de 5 jours dans l'enceinte suffit à saturer les éprouvettes en humidité. Les essais de traction sont menés dans des conditions identiques à celles sur les SRPE, c'est-à-dire un pilotage et une vitesse de déformation semblables.



**Figure 3-43** : Courbes contrainte vraie/déformation vraie de deux échantillons SRPA conçus de manière semblable et renforcés d'un unique fil

Le début des courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues pour des spécimens SRPA fabriqués de manière identique et renforcés d'un unique fil, sont présentées à la **Figure 3-43**. Les courbes apparaissent très similaires, indiquant une bonne reproductibilité des essais et donc, une homogénéité satisfaisante des plaques confectionnées. De plus, aucun point d'inflexion n'est observé en petites déformations. Ainsi, la nature thermoplastique des renforts n'explique pas la présence du point d'inflexion. À ce stade d'analyse, il semble qu'il soit propre au SRPE, compte tenu des choix des matériaux faits dans ces travaux.

### *Après le point d'inflexion*

Si certaines des hypothèses proposées permettent d'expliquer le début de courbe ainsi que la présence du point d'inflexion, la partie de la courbe au-delà du point d'inflexion doit aussi être comprise.

### Règle des mélanges

De façon similaire à ce qui a été fait sur le début de la courbe de traction, une règle des mélanges, traduite par l'équation (3-2) est utilisée pour essayer de retrouver le module après le point d'inflexion, qui sera donc, dans ce cas, dénommé « module tangent ». L'estimation de ce module est faite à partir d'un même module  $E_m$  mais pour des valeurs  $E_f$  différentes, comme décrit à la **Table 3-15**. L'histogramme de la **Figure 3-44**, permet de comparer les estimations du module tangent avec les valeurs déterminées expérimentalement, pour toutes les fractions de renfort étudiées.

La présence du point d'inflexion a notamment été attribuée au désalignement des fibres qui composent le fil. Après le point d'inflexion, les fibres sont donc censées être bien alignées et pouvoir alors s'exprimer pleinement. Aussi, le premier cas examiné est le cas d'un renfort disposé selon le protocole MEO3 et tendu. Si pour un unique fil, l'estimation est très similaire à l'expérimental, pour 4, 8 ou encore 12 fils, l'écart est très important.

*Table 3-15 : Description des cas de figure considérés pour la valeur du module des renforts*

Cas d'étude	Situation considérée
<b>Cas 1</b>	Fils disposés selon le protocole MEO3 et tendus, dont les fibres sont donc alignées
<b>Cas 2</b>	Fils disposés selon le protocole MEO3 et tendus, et ayant subi un recuit sous tension
<b>Cas 3</b>	Fils disposés selon le protocole MEO3 et tendus, et ayant subi un recuit sous tension, la section réelle des renforts intégrés est prise en compte
<b>Cas 4</b>	Fils disposés selon le protocole MEO3 et tendus, et ayant subi un recuit sous tension, la section réelle des renforts intégrés est prise en compte et une couche plus cristalline à l'interface est présente, dont le module est intermédiaire entre celui de la matrice et du fil
<b>Cas 5</b>	Fils disposés selon le protocole MEO3 et tendus, et ayant subi un recuit sous tension, la section réelle des renforts intégrés est prise en compte et une couche plus cristalline à l'interface est présente, dont le module est une variable

Une autre situation est alors explorée, pour laquelle la valeur du module du renfort intègre l'augmentation due à l'application d'un recuit sous tension (2.5.2). Une orientation plus élevée d'un tissu Spectra<sup>®</sup> recuit sous pression par rapport à un tissu original a aussi été relevée par Xu et al. (Xu

et al. 2007). Tout comme Saligheh et al. (Saligheh et al. 2009) qui ont observé que l'application d'une contrainte limitait la relaxation et le mouvement des molécules, ce qui avait pour conséquence, en plus de l'augmentation de la température de fusion, une augmentation de la cristallinité. Pour ce second cas, les prédictions sont meilleures mais n'atteignent pas le niveau des valeurs obtenues expérimentalement. D'autres paramètres doivent alors être pris en compte, comme la section réelle des renforts intégrés.

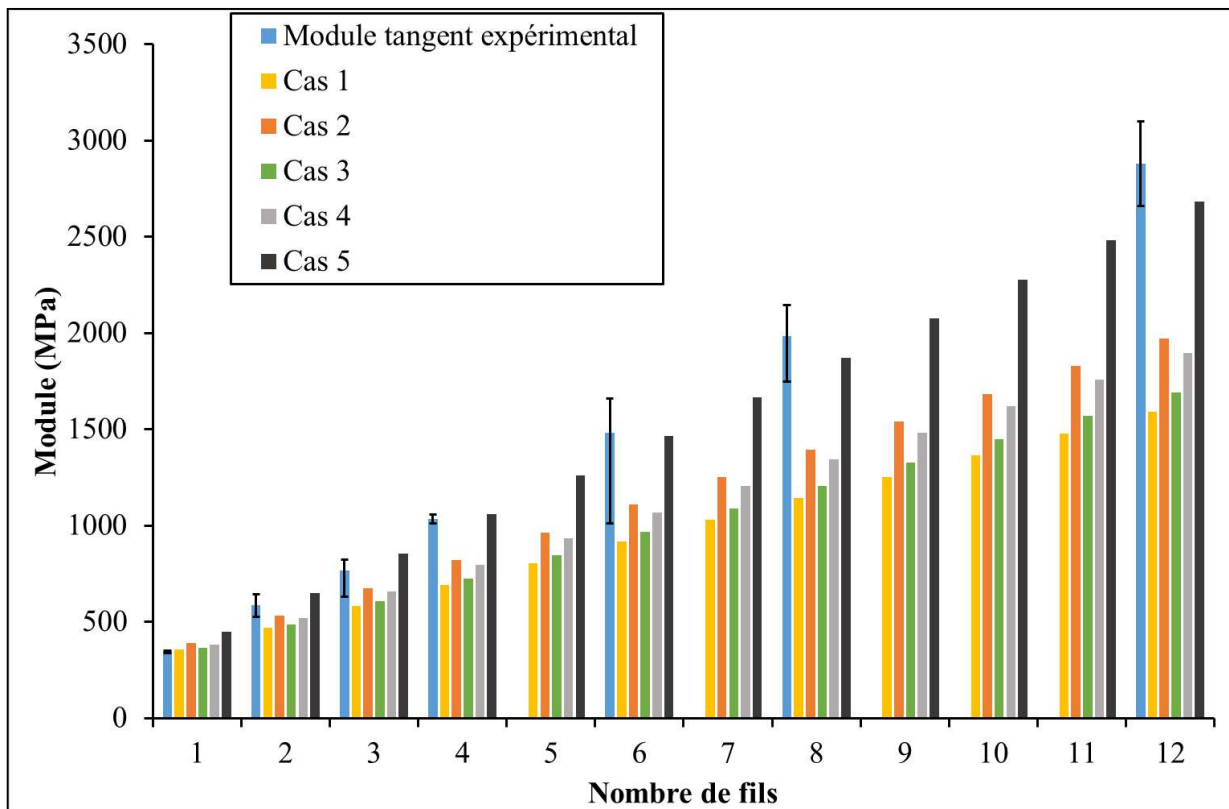


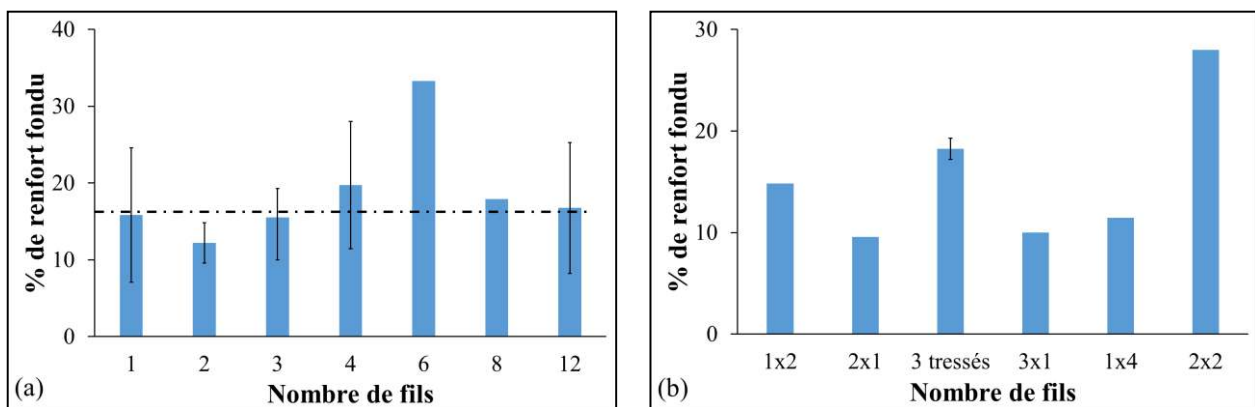
Figure 3-44 : Comparaison entre les valeurs expérimentales du module tangent et les estimations données pour différents cas de figure et plusieurs fractions de renfort

### Section réelle à considérer

Pour rappel, la plupart des procédés employés pour mettre en œuvre des SRP reposent sur la formation d'une interface forte entre les renforts et la matrice, permise par la fusion puis la recristallisation d'une partie des renforts. Afin de connaître la section réelle des renforts au sein des éprouvettes avant qu'elles ne soient testées, il faut avoir recours à une technique non-destructive, comme la tomographie. Ainsi que cela a été développé dans une section précédente (3.3.3), un traitement d'images, dont les étapes sont présentées à la **Figure 3-23**, est appliqué aux tomographies afin de déterminer la section réelle. Pour une éprouvette donnée, la section est moyennée sur 6 images dans la zone utile. Pour chaque fraction de fils, deux éprouvettes ont été analysées sauf pour 6 et 8 fils. Et pour 2, 3 et 4 fils, une éprouvette de chaque configuration au moins a été tomographiée.

Les clichés tomographiques ont montré une bonne imprégnation de la matrice dans les renforts comme déjà signalé. Aussi, pour mieux distinguer les niveaux similaires de gris des deux éléments du composite, certains échantillons sont analysés après avoir été testés en traction. En effet, la décohésion fils/matrice permet de davantage différencier les renforts de la matrice. D'après la **Figure 3-45a**, il apparaît qu'une proportion d'environ 12 à 19 % en moyenne, de renfort a fondu, excepté dans la situation où 6 fils sont ajoutés. Les intervalles de variabilité sont grands mais il faut considérer la difficulté de repérer les fils même avec une résolution d'environ  $3\mu\text{m}$ . La moyenne se situe autour de 16,3 % et elle est représentée par une ligne horizontale en pointillés à la **Figure 3-45a**.

L'influence du type d'architecture des fils est analysée à la **Figure 3-45b**. Une plus grande quantité de renfort fond lorsque les fils sont disposés ensemble plutôt que séparément, sauf pour le cas 2x2 fils. Cela peut aussi s'expliquer par la faible netteté des images pour cette configuration. Ces tendances sont données à titre indicatif, comme seul un unique échantillon a été observé pour la majorité des dispositions détaillées.



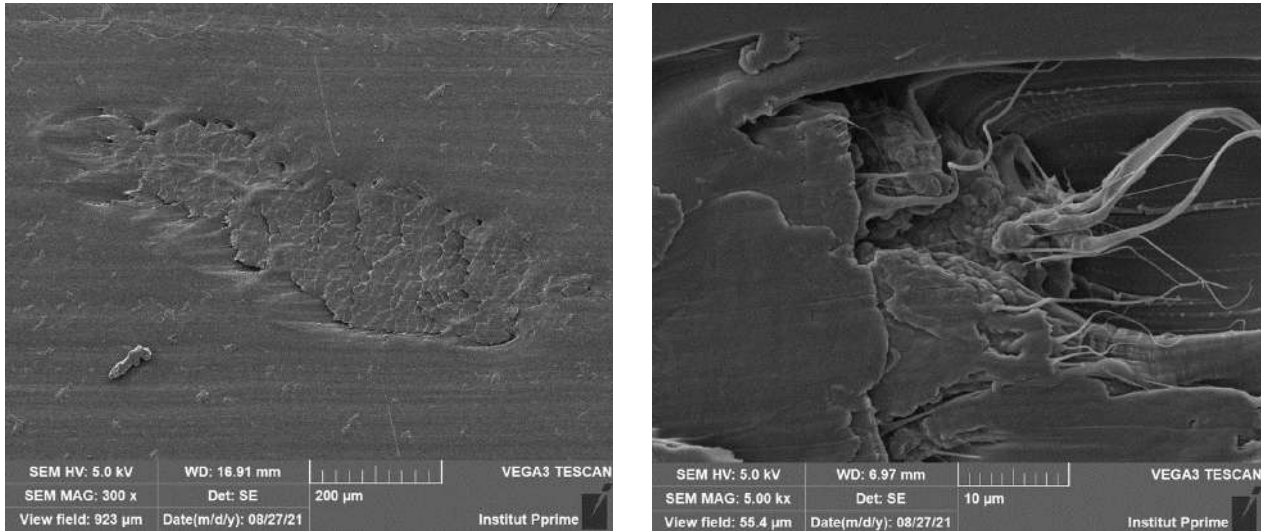
**Figure 3-45 :** Pourcentage de renfort fondu en fonction (a) du nombre de fils intégrés et (b) de différentes dispositions des fils

Puisqu'une partie des renforts a fondu pendant le procédé, la section réelle des renforts UHMWPE au sein de la matrice mPE est inférieure à celle considérée dans un premier temps pour l'estimation des modules tangents. Comme attendu, lorsque celle-ci est prise en compte, les prédictions données à l'aide de la règle des mélanges s'éloignent davantage des valeurs expérimentales, comme cela est observable pour le cas 3 de la **Figure 3-44**. Par ailleurs, dès lors qu'une partie du renfort fond, cette partie recristallise et par conséquent, elle peut générer des liaisons avec la matrice. De plus, dans certains cas précis exposés dans une précédente section (3.1.3), une couche transcristalline peut apparaître.

### Considération de la couche transcristalline

Dans le but de collecter davantage d'informations sur la nature de l'interface entre les renforts UHMWPE et la matrice mPE, des observations ont été réalisées à l'aide d'un MEB conventionnel

TESCAN. La section transverse d'une éprouvette SRPE mono-filamentaire non testée et mise en œuvre dans les conditions déterminées comme optimales, est examinée. Pour cela, deux parties ont été extraites au niveau de la zone utile avec une lame de rasoir. Un cliché de chacune de ces parties est présenté aux **Figure 3-46a** et **b** avec différents grossissements.



**Figure 3-46 :** Observations au MEB conventionnel de la section transverse d'une éprouvette SRPE renforcée d'un seul fil UHMWPE pour un grossissement (a) x300 et (b) x5000

Sur le cliché de la **Figure 3-46a**, les fibres du fil sont bien visibles. Avec l'application d'une pression, le toron n'est plus rond comme à la **Figure 2-21**. Toutefois, la matrice est bien imprégnée entre les multiples fibres, donc les conditions de mise en œuvre sont satisfaisantes. Cependant, à l'interface entre les fibres ou entre matrice et renforts, des espaces sont perceptibles. Comme ils n'apparaissent pas de façon uniforme aux interfaces, cela semble lié à la découpe de l'échantillon analysé au rasoir. Les observations de certaines sections faites précédemment au tomographe, qui ont permis de mettre en évidence la qualité des composites, corroborent cette assertion. Les interfaces sont donc dégradées et leur observation ne permet pas de conclure à la présence d'un quelconque arrangement transcristallin. Une alternative pourrait consister à réaliser une coupe à froid, mais le laboratoire ne dispose pas de l'équipement nécessaire.

À un grossissement supérieur de 10 μm d'une autre section de la partie utile de la même éprouvette, à la **Figure 3-46b**, les petites fibres sont bien observables, malgré le fait que la coupe ne semble pas franche. Plus important, la matrice adhère très bien aux renforts. De façon similaire, lors de l'observation de débris de matrice collés aux fibres qui renforcent un SRPE, Stern et al. (Stern et al. 1997b) ont conclu à une bonne adhésion à l'interface.

De telles observations n'ont pas permis de démontrer la présence d'une couche transcristalline mais l'existence d'une liaison de bonne qualité entre les fibres et la matrice est validée. L'outil de



coupe ainsi que la taille maximale de grossissement atteignable avec le TESCAN pour le matériau donné, constituent des freins. Une technique non destructive serait alors préférable, au tomographe par exemple, mais une nouvelle fois, des contraintes ont été mises en lumière, comme le faible contraste et la résolution accessible. Hine et al. (Hine et al. 2001) ont aussi remarqué que l'utilisation d'outils non appropriés, comme un couteau, maculait la surface au lieu de la couper proprement. Une quelconque attaque chimique ne pouvait pas, par conséquent, révéler les informations souhaitées par la création de structures en forme de cratères. Les conditions de coupe doivent alors être optimisées. Par ailleurs, lors de la découpe d'échantillons de SRPE, Xu et al. (Xu et al. 2005b), ont fait ressortir que les régions de jonction entre les fibres et la matrice étaient plus sensibles aux dégradations provoquées lors de la coupe.

Si la présence d'une couche transcristalline n'est pas certaine, une couche à l'interface issue de la recristallisation des renforts avec la matrice existe. Comme 16,3 % du fil a fondu, il est possible d'estimer la taille de cette couche. Une hypothèse de circularité est faite et cette dernière est supposée entourer le fil. L'épaisseur de l'interface associée à la fusion d'une partie du fil est alors estimée à environ 0,01 mm. Mais l'interface peut être plus épaisse, car une partie de la matrice est fortement liée à la partie du fil qui recristallise. Un élément supplémentaire est alors ajouté à la règle des mélanges :

$$E_{SRPE} = n_f * V_f * E_f + E_m * (1 - n_f * V_f - n_f * V_i) + E_i * n_f * V_i, \quad (3-5)$$

avec  $V_i$ , la fraction volumique de l'interface et  $E_i$ , son module. Dans sa review, Quan et al. (Quan et al. 2005) ont indiqué que la contribution de l'interface peut être estimée comme étant d'un ordre de grandeur supérieure à celle de la matrice. L'hypothèse est faite que la couche plus forte à l'interface est composée en proportion égale de renforts fondus et de la matrice. Le module  $E_i$  est dans un premier temps, cas 4 de la **Table 3-15**, considéré comme intermédiaire entre le module du fil et de la matrice. Les modules prédits à la **Figure 3-44** restent faibles comparés aux modules tangents expérimentaux.

Le module de l'interface constitue alors une variable, cas 5 de la **Table 3-15**. À la **Figure 3-44**, il semble que pour obtenir de bonnes estimations, un module de plus de 100 GPa soit nécessaire, valeur qui semble peu cohérente. L'hypothèse concernant la taille de l'interface pourrait aussi être remise en cause. Mais, la règle des mélanges ne paraît pas pouvoir permettre de retrouver le comportement des SRPE considérés. Il faut aussi souligner que les fils ont été caractérisés au préalable hors structure, dans la deuxième partie de ce manuscrit (2.5), alors qu'ils sont ici intégrés dans une structure.

Une règle des mélanges adaptée permet d'expliquer le début de la courbe de traction mais après le point d'inflexion, une telle règle semble inadaptée. Initialement, cette simple règle est exploitée pour

les composites plus conventionnels, renforcés de carbone ou de verre. Les propriétés estimées sont souvent supérieures à celles obtenues expérimentalement, car la résistance à l'interface est souvent inférieure du fait de la faible liaison à l'interface (Mosleh et al. 1998).

De nombreux auteurs ont eu recours à son utilisation pour des SRP. Une discussion plus détaillée est proposée en annexe (3.8.2) à ce sujet. Le règle de mélanges permet d'estimer de façon satisfaisante le module (Ward et al. 2004 ; Hine et al. 2001) mais aussi la résistance à la traction (Deng et al. 1997 ; Mead et al. 1978) ou en compression (Levitus et al. 2001) de divers SRP. L'influence des conditions de fabrication (Hine et al. 1993), la qualité de l'interface (Amer et al. 2001) ou encore l'efficacité du renfort (Mosleh et al. 1998 ; Zhang et al. 2009), peuvent, entre autres, être aussi évaluées.

Toutefois, des écarts entre estimations et valeurs obtenues expérimentalement apparaissent dans certains cas. Ils peuvent être justifiés par une cristallinité différente (Levitus et al. 2001), des incertitudes relatives à la mise en œuvre et à des problèmes d'imprégnation (Houshyar et al. 2004), à de grandes fractions de vides ou encore à la méconnaissance de l'orientation exacte des renforts et de leur fusion partielle pendant le procédé (Greco et al. 2019). Pour y remédier, la règle des mélanges classique est parfois enrichie. Mais cela ne suffit pas toujours à combler la différence entre les valeurs prédites et les valeurs réelles, un modèle aussi simple ne permettant pas de modéliser le comportement d'une structure (Kazemahvazi et al. 2015).

Une étude complémentaire pour évaluer la qualité de l'interface ou encore une analyse numérique pourraient permettre d'avoir d'autres éléments de compréhension.

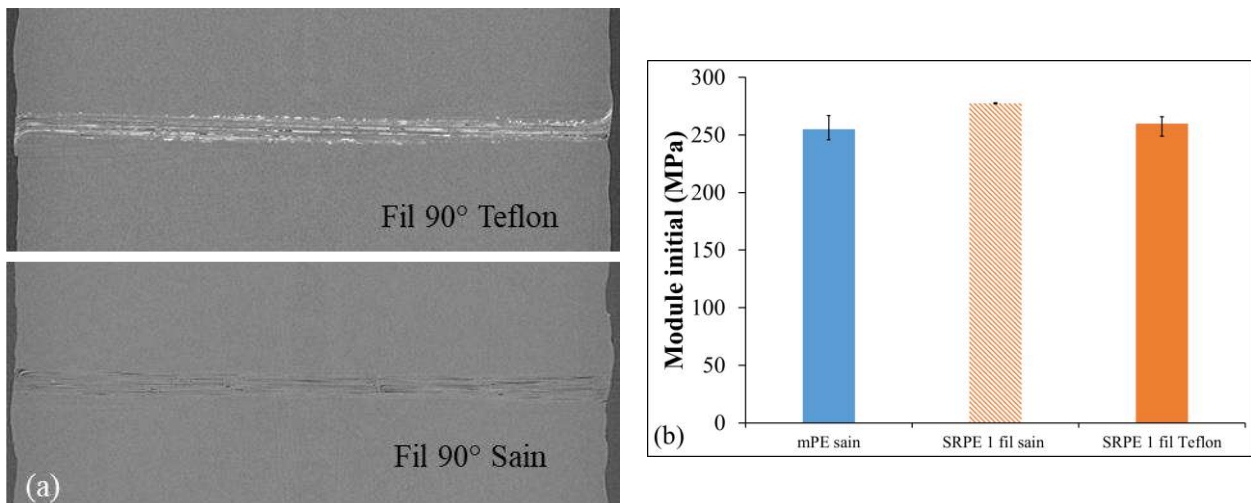
### **Étude complémentaire pour évaluer la qualité de l'interface**

#### **Dégradation de l'interface par ajout de Teflon**

Afin de statuer sur la qualité de l'interface entre les renforts UHMWPE et la matrice mPE, des éprouvettes ont été conçues avec un fil disposé perpendiculairement à la zone utile de l'éprouvette, soit à 90° par rapport à la direction de sollicitation en traction. Ces fils ont été revêtus au préalable de Teflon en spray, sur toute leur longueur. Avant intégration de ces renforts au sein de plaques de composites, plusieurs heures de séchage ont été nécessaires. Le Teflon ou PTFE (Poly(TétraFluoroÉthylène)) est inerte, il ne peut donc créer de liaisons avec le PE. Aussi, dès lors que du Teflon a été ajouté, l'interface pourra être considérée comme dégradée.

Des essais de traction ont été menés sur ces échantillons fabriqués aux conditions déterminées comme optimales dans ce travail (3.4.1). Les éprouvettes possèdent donc un fil à 90° revêtu de PTFE, situation pour laquelle l'interface est principalement sollicitée. Des essais ont aussi été conduits sur des spécimens avec un fil à 90° sans PTFE et donc, sains. Les tests de traction ont été conduits à une

vitesse de déformation de 6 %/min et à température ambiante sur trois échantillons pour chaque cas d'analyse.



**Figure 3-47 :** (a) Observations tomographiques d'un échantillon pour lequel le renfort a été revêtu de Teflon et d'un échantillon sain – (b) Comparaison des valeurs des modules initiaux pour les différents cas analysés

Des observations à l'aide d'un tomographe ont été menées sur chacun des cas analysés, à la **Figure 3-47a**. Les paramètres d'analyse sont répertoriés à la **Table 3-8**. L'ajout de PTFE est bien visible. Il apparaît en blanc sur les clichés sur toute la longueur des fils, aussi bien entre les fibres qu' autour des fils, le contraste étant similaire pour le cas sain et le cas avec ajout de Teflon.

Les modules initiaux sont comparés à la **Figure 3-47b**. Le module est supérieur lors de l'intégration d'un fil sain à 90° dans un composite par rapport à la matrice mPE. Les bénéfices de l'ajout d'un unique fil et d'une bonne interface sont ainsi mis en évidence. D'autre part, le module est inférieur dans le cas pour lequel le fil introduit est revêtu de PTFE. L'action du Teflon est alors soulignée. La différence entre le module de ce dernier et le module du mPE est négligeable. Cela souligne le rôle important joué par l'interface. En effet, l'inertie du PTFE semble avoir perturbé la création de liaisons fortes entre le renfort et la matrice. Cette analyse permet de mettre en exergue la bonne qualité de l'interface du composite SRPE de cette étude.

De plus, une plus grande déformation transverse au cours du temps a été observée pour le cas du mPE sain par rapport à un SRPE lorsqu'un fil est ajouté à 90°. Quand le fil est revêtu de PTFE, il se déforme plus dans la direction transverse en réponse à la sollicitation, que dans le cas d'un fil sans ce traitement. En ce qui concerne la déformation longitudinale, elle apparaît similaire en début d'essai pour chacun des cas examinés puis elle est supérieure pour le mPE sain mais elle reste très proche pour chacun des SRPE étudiés. La présence même d'un unique fil la limite.

### Analyse de composites à matrice et renfort constitués de polymères de natures différentes

D'autre part, pour évaluer la qualité de l'interface, des composites constitués d'une matrice PE de grade A renforcée de fils de PA6.6, ont également été conçus. De tels choix de conception sont cohérents, car la température de fusion du PE est bien en-deçà de celle des renforts de PA6.6. Les fils ont été tissés afin de fabriquer des tissus à  $0^\circ/90^\circ$ . Les éprouvettes ont ensuite été usinées dans le sens oblique, de telle sorte que les fils soient disposés à  $\pm 45^\circ$  par rapport à l'axe de chargement en traction uniaxiale. Ainsi, pour ce type de sollicitation, l'interface est principalement sollicitée.

À titre de comparaison, des tissus similaires, soit comportant un même nombre de fils de trame et de chaîne, ont été fabriqués à partir des fils UHMWPE étudiés dans ces travaux. Ces derniers ont été intégrés dans une matrice PE identique, de grade A. Les plaques ont chacune été mises en œuvre à  $140^\circ\text{C}$  et 10 kN.

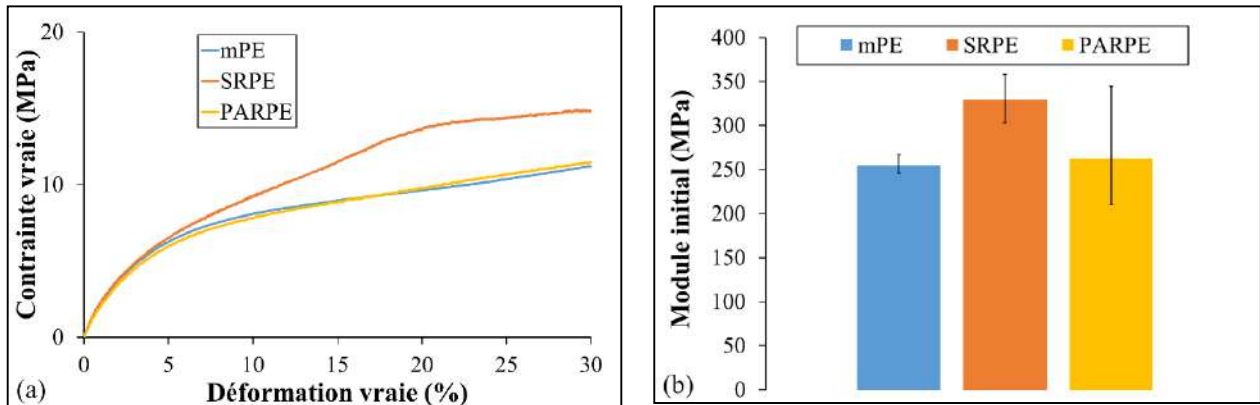
Des essais de traction ont été conduits à température ambiante et à une vitesse de déformation de 6 %/min sur les spécimens PARPE (PolyAmide Reinforced PolyEthylene) et SRPE, sur au moins trois échantillons. En fraction massique, la proportion de renfort dans les composites PARPE est de 3,77 % contre 1,72 % dans les SRPE. Les fils PA6.6 ont été testés selon le même protocole proposé dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.1). En moyenne, un module de 35,8 GPa a été observé, soit 9 % plus faible que celui des fils UHMWPE préalablement étudiés.

Les courbes contrainte vraie/déformation vraie d'un mPE, d'un SRPE et d'un PARPE sont comparées à la **Figure 3-48a**. L'allure des courbes du mPE et du PARPE sont plutôt similaires. Les renforts PA ne semblent que peu s'exprimer. Par ailleurs, il faut souligner qu'aucun point d'inflexion n'apparaît pour une configuration à  $\pm 45^\circ$ . Comme expliqué en amont, lorsque les fils sont ainsi disposés, l'interface est principalement sollicitée. Aussi, le fait d'imputer la présence du point d'inflexion à la partie fil du composite SRPE est alors confirmé.

Pour chacun des cas examinés, le module initial est estimé et présenté à la **Figure 3-48b**. Celui du SRPE est supérieur à celui du PARPE. Il est nécessaire de rappeler que le PARPE possède près de deux fois plus de renfort en termes de fraction massique, mais les fils PA6.6 sont un peu moins rigides que les fils UHMWPE. Dans le cas d'une matrice renforcée d'un tissu de nature identique, le transfert de charge semble toutefois meilleur, ce qui peut être le reflet d'une meilleure liaison à l'interface. Néanmoins, le module initial du PARPE domine celui du PE non-renforcé, traduisant tout de même un certain transfert de contrainte à l'interface.

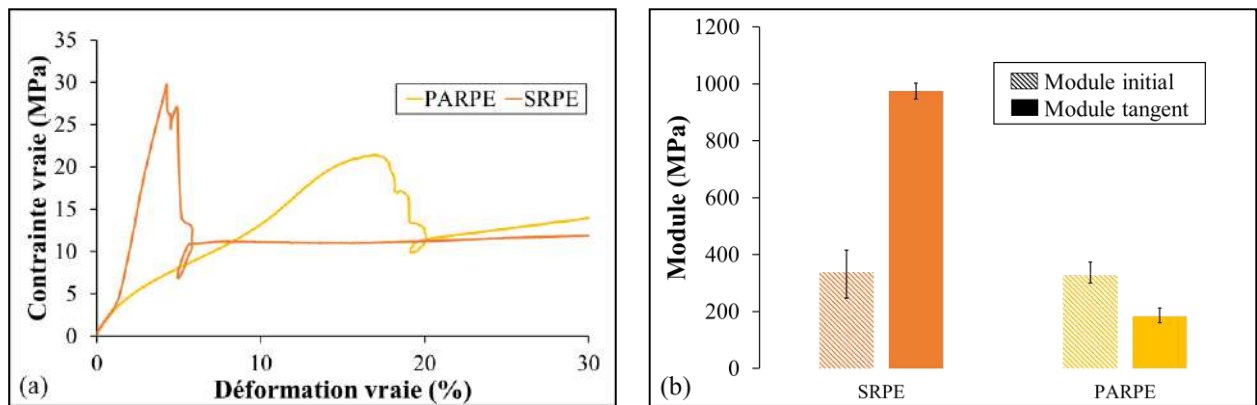
Par conséquent, les essais de traction conduits sur des composites SRPE et PARPE constitués de tissus orientés à  $\pm 45^\circ$ , ont permis de mettre en évidence une qualité satisfaisante de l'interface pour le SRPE. Intégrer un renfort de même nature que la matrice permet de créer des liaisons plus fortes à

l'interface, sous des conditions de procédé adaptées, que dans le cas de polymères de natures différentes.



**Figure 3-48 :** (a) Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie d'un mPE ainsi que d'un SRPE et d'un PARPE, tous deux renforcés par un tissu à  $\pm 45^\circ$  - (b) Évolution des valeurs du module initial pour les différents cas examinés

De plus, pour compléter l'étude, des éprouvettes SRPE et PARPE ont aussi été usinées avec des renforts orientés à  $0^\circ/90^\circ$ . Au moins trois éprouvettes ont été testées en traction uniaxiale, dans les mêmes conditions que précédemment. Entre 2 et 3 fils sont présents dans la zone utile dans la direction du chargement.



**Figure 3-49 :** (a) Courbes contrainte vraie/déformation vraie issues d'essais de traction uniaxiale conduits sur un PARPE et un SRPE, constitués d'un tissu à  $0^\circ/90^\circ$  - (b) Comparaison des valeurs des modules pour un composite SRPE et PARPE

Des courbes représentatives sont présentées à la **Figure 3-49a**, chacun des composites possède alors deux fils dans la direction de la sollicitation. La forme des courbes est assez différente. Le renfort PA rompt à des déformations plus grandes que le renfort UHMWPE. À l'inverse, la résistance maximale atteinte est bien plus importante pour le SRPE. Concernant les modules, à la **Figure 3-49b**, le module initial est similaire pour les deux composites, même s'il reste légèrement supérieur pour le SRPE. L'inflexion de la courbe du SRPE, à la **Figure 3-49a**, est toujours bien présente. Pour le

PARPE, un adoucissement de la courbe est observable mais il ne s'agit pas d'une inflexion comme définie pour le SRPE puisque consécutivement à celui-ci, le module tangent n'est pas maximal. En effet, les valeurs du module tangent, dans sa définition proposée à la **Figure 3-28**, sont confrontées à la **Figure 3-49b**. Pour le PARPE, le module maximal correspond au module initial, contrairement au SRPE. Ces constatations sont à nouveau en corrélation avec l'origine du point d'inflexion attribuée à la partie renfort du SRPE et à la nature particulière de celui-ci. Ces derniers essais mettent de plus en exergue les propriétés attrayantes d'un composite auto-renforcé.

### Modélisation de chaque partie de courbe

#### Mise en place du modèle

Dans un premier temps, chacun des deux constituants du SRPE a été modélisé, avec pour objectif de reproduire numériquement les tests de traction effectués expérimentalement avec le logiciel ABAQUS<sup>®</sup>. Pour réduire le temps des simulations, seul un quart de l'éprouvette a été représenté, conformément à la **Figure 3-50a**, et des hypothèses de symétrie ont été appliquées. Concernant le polymère non-renforcé, une loi élasto-plastique est implémentée. Cette dernière a été déterminée via les essais de traction menés sur le mPE.

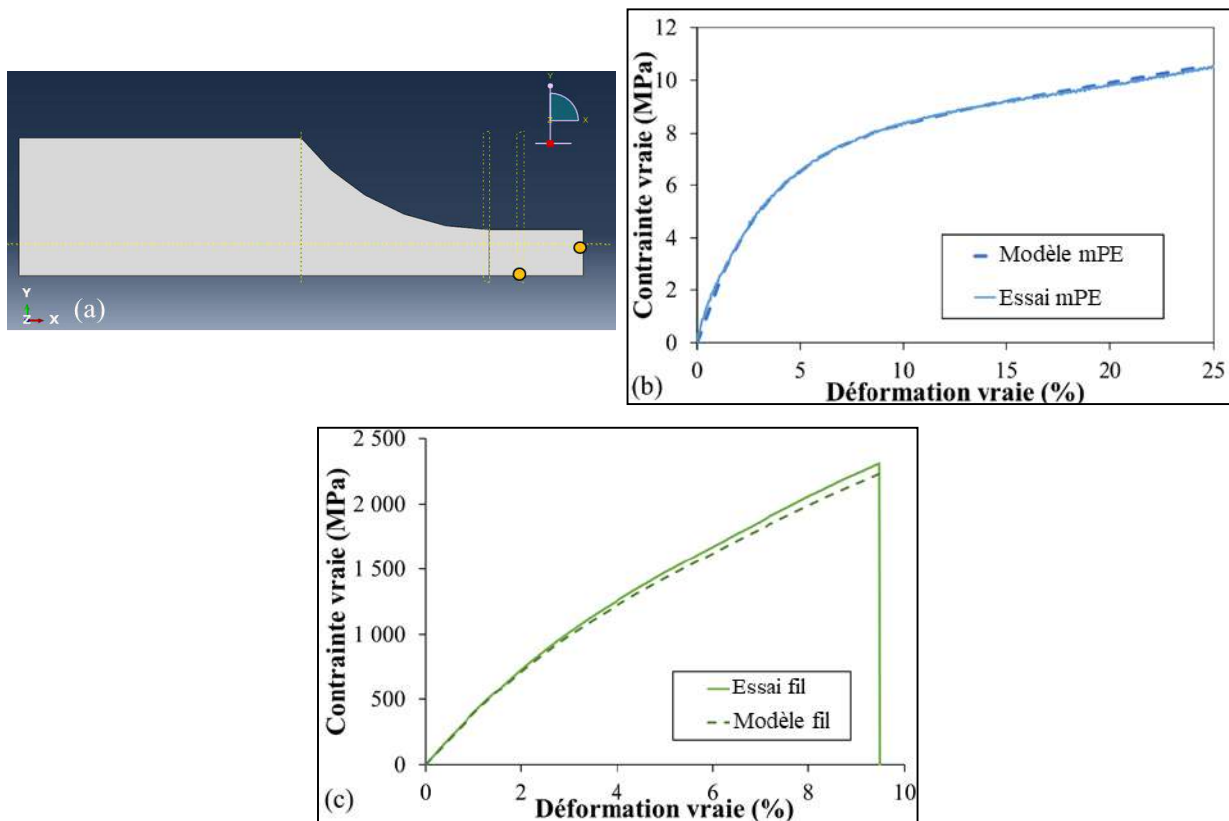
Lors de l'essai de traction conduit expérimentalement, le pilotage était fait en vitesse de déformation, via un suivi de marqueurs. Pour se placer dans une situation équivalente, un déplacement est imposé au cours du temps à la partie utile de l'éprouvette dans le logiciel ABAQUS<sup>®</sup>. Les simulations sont dépouillées comme un essai expérimental, au sens où la position de deux marqueurs, et donc quatre par symétrie, est suivie, pour déduire les déformations transverses et longitudinales locales. L'essai expérimental est bien reproduit, comme il est possible de le remarquer à la **Figure 3-50b**.

De manière similaire, le fil a été modélisé, sa section est considérée comme circulaire. L'ensemble des fibres ne sont pas reproduites. La section du fil correspond à la somme des sections des fibres. De façon analogue à la partie matrice non-renforcée, seul un quart du fil est modélisé. Les simulations sont aussi dépouillées identiquement aux essais. Dans ce cas-ci, l'allongement du fil est considéré, puisque la mise en place d'un suivi de marqueurs est complexe sur les fils UHMWPE (2.5.1). Les valeurs nominales des grandeurs avaient alors été analysées expérimentalement. Un très bon accord est à nouveau remarqué entre modèle et expérience.

Cependant, les valeurs vraies de la contrainte et de la déformation sont les valeurs d'intérêt. Aussi, une loi élasto-plastique est introduite en entrée pour reproduire le comportement d'un UHMWPE disposé selon le protocole MEO3 (2.5.1), en faisant l'hypothèse de conservation du volume à partir des données expérimentales nominales. La confrontation entre l'expérience et le modèle est donnée

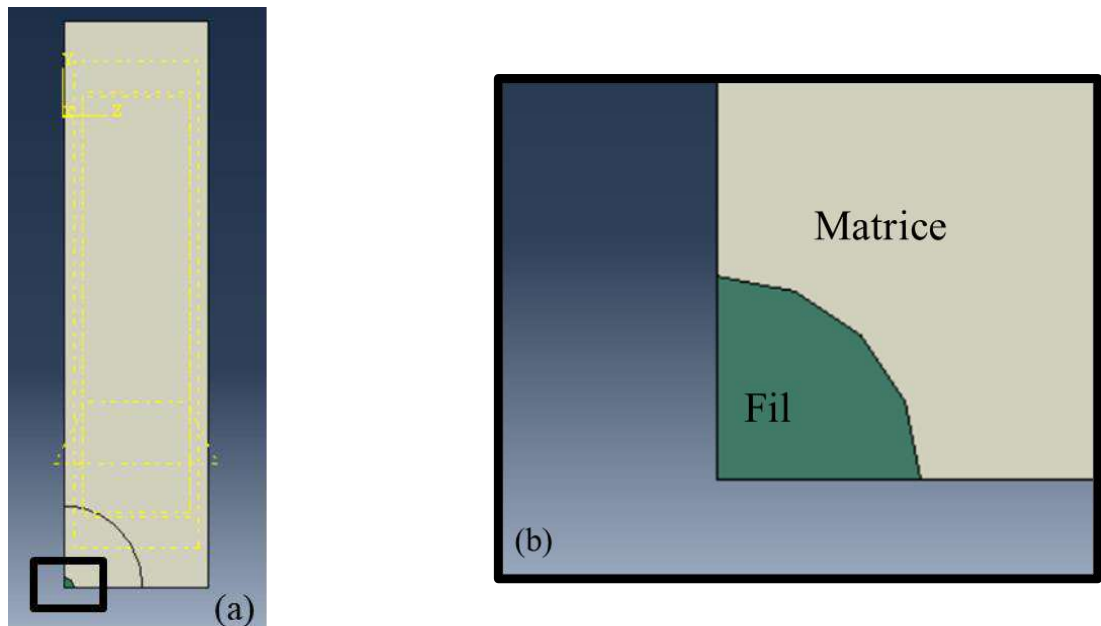


à la **Figure 3-50c**. Les essais expérimentaux d'un fil et de la matrice ont donc été reproduits numériquement de façon satisfaisante.



**Figure 3-50 :** (a) Représentation d'un quart d'éprouvette d'un mPE – Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues numériquement et expérimentalement (b) pour le mPE et (c) un fil UHMWPE

Le modèle du composite renforcé d'un unique fil peut alors être construit comme défini aux **Figure 3-51a** et **b**. Les propriétés de la matrice et du renfort précédemment utilisées sont conférées à chacune des parties du SRPE. Une étude paramétrique a été menée par rapport au type d'éléments et à la taille du maillage. Cette dernière correspond à la taille d'éléments la plus grande, afin de réduire le temps de simulation, tout en donnant une qualité satisfaisante aux résultats. Des partitions ont été de plus faites, pour simplifier la géométrie, comme cela est visible avec des pointillés jaunes à la **Figure 3-51a** et donc faciliter le maillage pour accroître sa qualité. Des éléments de 0,4 mm de côté ont été sélectionnés pour la partie matrice et 6 éléments seront présents sur chaque arête de la partie renfort. Le type d'éléments choisi est un élément C3D8R.



*Figure 3-51 : (a) Représentation de la tranche d'un quart d'éprouvette de SRPE – (b) Zoom de la partie centrale où est positionné le renfort*

### Modélisation de l'interface

Deux phases de chargement sont modélisées. En amont de la sollicitation en traction pour laquelle le déplacement est imposé, l'étape de serrage dans les mors est simulée. Des forces de serrage entre 1 et 5 MPa ont été examinées. Pour des paramètres de simulation identiques, cette force de serrage n'a pas eu d'impact sur le module initial mais a un effet sur la résistance et la déformation jusqu'à laquelle le calcul peut s'effectuer. Plus cette dernière est grande et plus la résistance augmente.

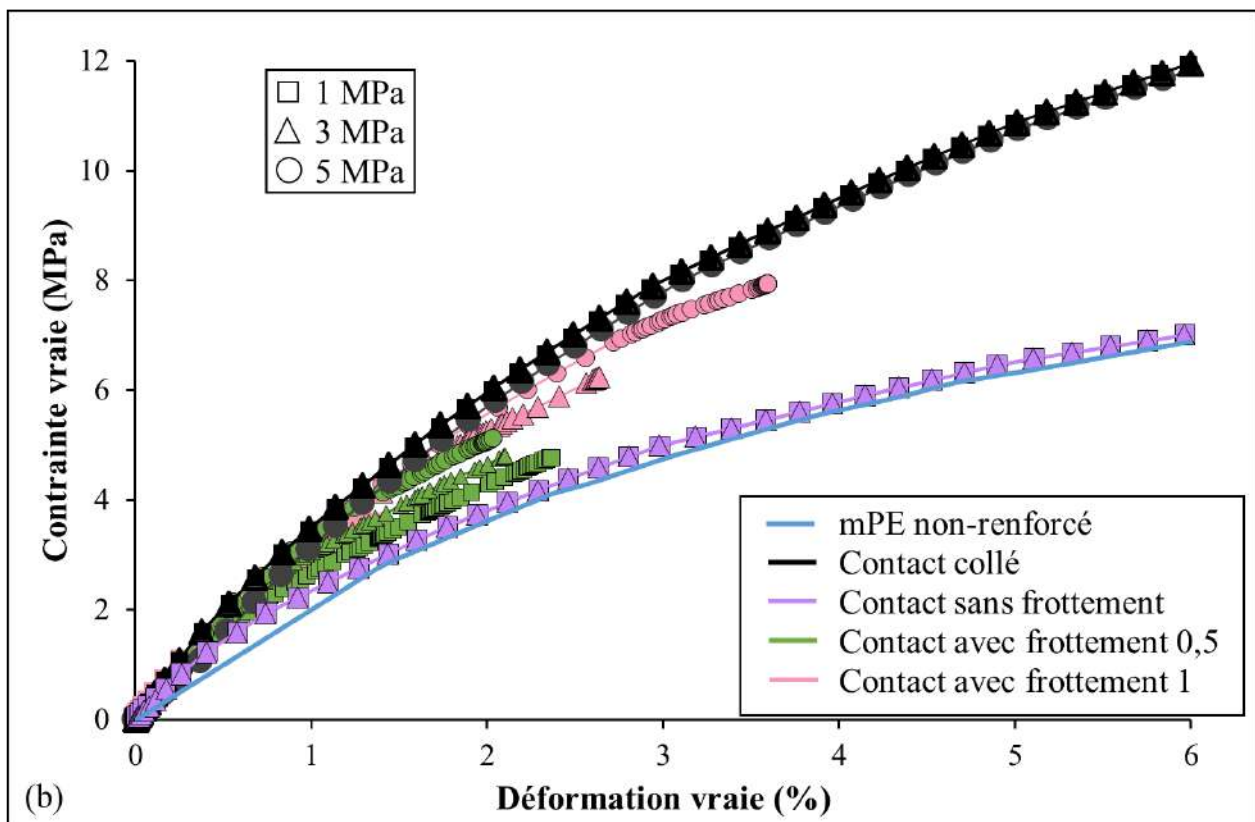
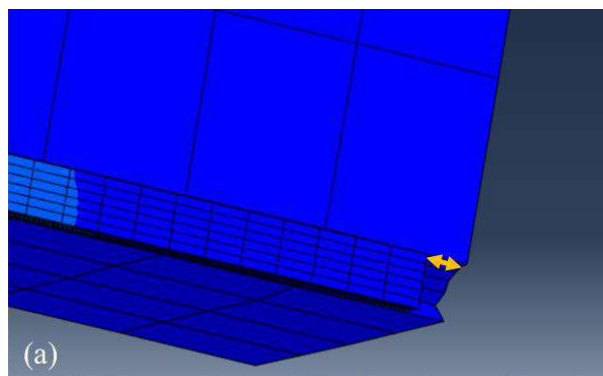
Concernant le contact à l'interface, plusieurs cas ont été analysés :

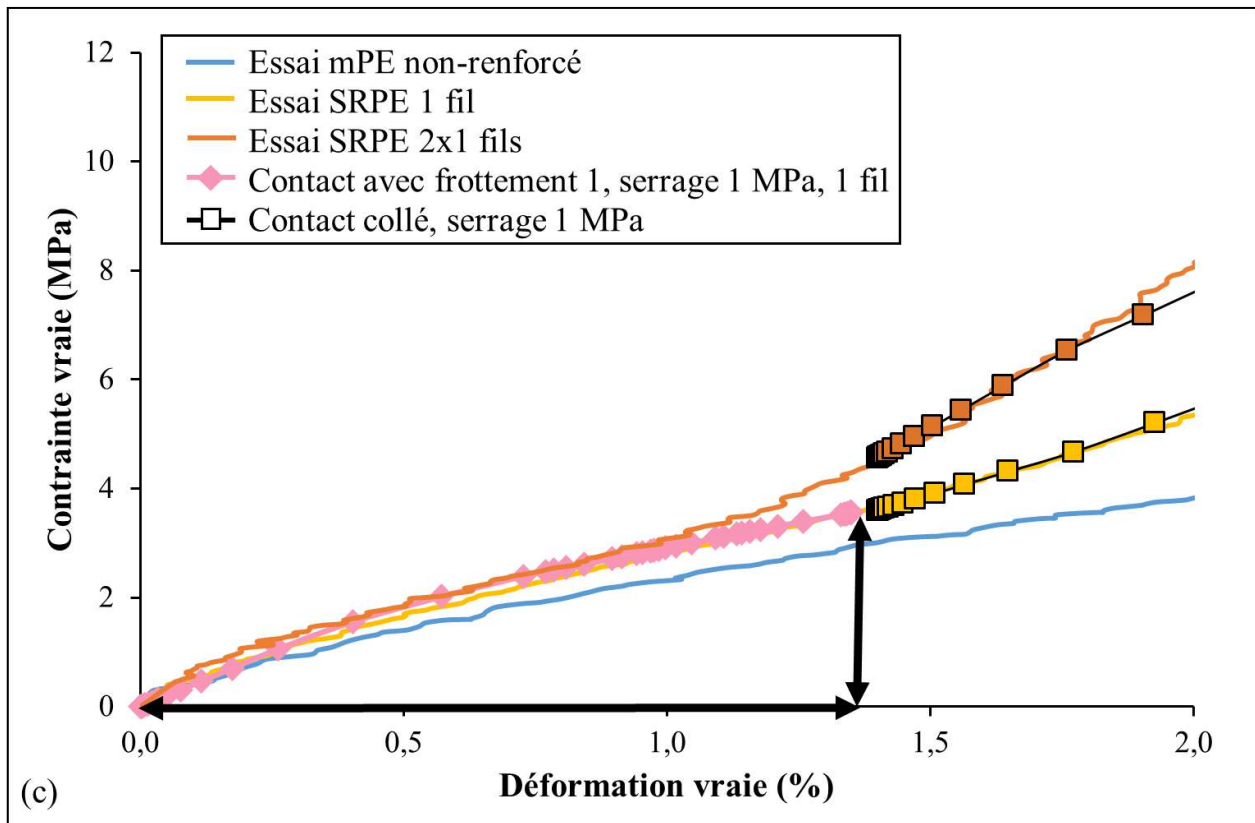
- Le cas d'un contact idéal, soit pour une matrice et un renfort collés ;
- Un cas sans frottement ;
- Un cas avec frottement, pour des coefficients de frottement de 0,5 et 1.

Les contraintes le long du fil sont étudiées dans les différents cas de contact pour une force de serrage identique. Comme attendu, elles sont nulles aussi bien dans les mors que dans la zone utile pour un contact sans frottement, puisqu'aucun transfert de charge ne s'effectue. Elles sont de plus en plus grandes avec l'adhérence à l'interface. Pour un cas de contact identique, la contrainte le long du fil augmente avec la force de serrage imposée, comme attendu.

D'autre part, pour le cas de contact sans frottement, le fil glisse dans la matrice, comme s'il se déchaussait, comme illustré à la **Figure 3-52a**. Plus le frottement appliqué à l'interface est important et plus le glissement est faible. Ce dernier ne semble pas apparaître expérimentalement.

Par ailleurs, à la **Figure 3-52b**, les courbes contrainte vraie/déformation vraie sont influencées par la nature du contact à l'interface ainsi que par la force de serrage, pour 1, 3 et 5 MPa. La réponse mécanique du SRPE est encadrée entre le cas pour lequel le fil et la matrice sont collés et un cas sans frottement à l'interface, soit les deux cas extrêmes. Pour le cas d'un contact sans frottement, seule la rigidité en début de courbe diffère par rapport à la courbe associée à la matrice non-renforcée et comme cela a déjà été signalé, la force de serrage n'a pas d'incidence. Pour chacun des deux contacts avec frottement, la contrainte en traction à une déformation donnée augmente avec la force de serrage imposée. Cet effet est moins visible pour le cas d'un contact idéal à l'interface. Quelles que soient les conditions imposées à l'interface et la force de serrage initiale, aucun point d'inflexion n'est remarquable sur les différentes courbes de la **Figure 3-52b**.





**Figure 3-52 :** (a) Illustration du déchaussement du fil dans la matrice – (b) Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie pour différents cas de serrage et de contact à l'interface – (c) Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie expérimentales et numériques pour des SRPE renforcés d'un fil et de deux fils

Il semble donc qu'aucun des cas de contact ne parvienne à mettre en évidence une éventuelle inflexion de la courbe. Le cas réel peut alors être une combinaison de différents cas. Ainsi, à la **Figure 3-52c**, le cas d'un frottement à l'interface avec un coefficient de frottement égal à 1 et une force de serrage de 1 MPa, reproduit de manière satisfaisante le début de courbe, avant le point d'inflexion, du SRPE mono-filamentaire.

Pour la suite de la courbe, les résultats de la modélisation obtenue pour un cas de contact idéal à l'interface ont été décalés en contrainte et en déformation (flèches noires sur la **Figure 3-52c**), au niveau du point d'inflexion qui apparaît expérimentalement. Cela a été fait, étant donné que l'objectif est d'expliquer la partie de la courbe consécutive au point d'inflexion. Que ce soit pour le composite renforcé d'un ou deux fils, un très bon accord est trouvé entre le numérique et l'expérimental.

Ces quelques modélisations confirment la qualité de l'interface et l'expression pleine des renforts au-delà du point d'inflexion. Toutefois, le cas d'un contact idéal ne permet pas d'expliquer la réponse mécanique pour des déformations en-deçà du point d'inflexion. Le désalignement et la compression des fibres du fil pourraient l'expliquer.

### *Synthèse*

Pour de petites déformations, un point d'inflexion apparaît sur les courbes de traction des SRPE. Plusieurs hypothèses ont été avancées afin d'expliquer son origine. Les hypothèses suggérées sont liées à la nature de la matrice, du renfort, du composite ou encore associées au procédé. Ainsi, un changement de matrice de PE n'a pas d'incidence sur sa présence. De plus, un SRPA fabriqué de manière similaire ne présente pas d'inflexion, la nature même du SRP n'est donc pas en cause. En revanche, le point d'inflexion est associé à la nature intrinsèque du renfort UHMWPE. Il semble que les fibres du fil soient désalignées en début de traction, en dépit de la tension appliquée pendant la mise en place des fils sur le système qui s'ajoute au moule. Ce désalignement peut être lié à une compression des fibres, qui apparaît lors du refroidissement de la plaque dans le moule et ce, peu importe la vitesse de refroidissement. La nature même des renforts UHMWPE, qui impacte la valeur du coefficient de dilatation thermique des renforts ainsi que l'écart entre les coefficients de dilatation thermique des deux composants du SRPE sont des explications proposées pour justifier la présence du point d'inflexion. Une contrainte suffisante doit être appliquée dans le but d'éviter la mise en compression des fibres.

Par ailleurs, une règle des mélanges simple permet d'expliquer le début de la courbe de traction, ce n'est pas le cas au-delà. Une justification serait que le comportement du SRPE après le point d'inflexion soit pleinement celui d'une structure. En effet, la modélisation numérique pour un cas de contact idéal entre la matrice et le renfort semble, elle, pouvoir reproduire la partie de courbe directement consécutive au point d'inflexion. Pour cela, la courbe obtenue numériquement a été décalée, en contrainte et déformation, au niveau du point d'inflexion observé expérimentalement.

À l'interface, la présence d'une couche transcristalline n'a pas pu être mise en évidence avec les outils disponibles au laboratoire. Cependant, une liaison forte entre renfort et matrice a été mise en exergue à l'aide d'observations au MEB, d'une comparaison avec des éprouvettes dont l'interface a été dégradée ainsi que d'une modélisation numérique. La couche transcristalline, comme détaillé dans une section précédente (3.1.3), se développe dans des conditions données. Dans d'autres conditions, seuls des points de fusion ont été observés.

### *3.4.3. Comparaison de la tenue en fluage sur le court terme d'un SRPE par rapport à un PE non-renforcé*

D'après l'état de l'art du début de partie (3.1.4), le comportement en fluage du PE, et spécifiquement en température, est un point qui restreint son utilisation dans divers domaines. Renforcer les matrices de PE constitue notamment un moyen de réduire le fluage des structures. Ainsi, étudier le comportement sur le long terme des SRPE fabriqués dans cette étude en vue d'une

utilisation pour des structures contraintes sur le long terme comme par exemple les réservoirs d'eau, pourrait être avantageux pour réduire leur épaisseur par rapport à des pièces conçues en simple PE. Les normes AS/NZS 4766 et D2990 définissent les prérequis pour le dimensionnement (« DR AS/NZS 4766:2020 » 2020 ; « Standard ASTM D2990-17 » 2017). Pour la majorité des grades de PE, et selon les normes mentionnées ci-dessus, la contrainte de calcul est généralement de 4,31MPa pour une durée de vie de 10 à 20 ans. Toutefois, le mPE de cette étude n'est pas usuellement utilisé pour ce type de structures. Les PE couramment exploités ont des modules de l'ordre d'au moins 700 MPa.

La comparaison avec le mPE rendrait possible la mise en évidence de l'apport des renforts. La résistance en fluage d'un composite SRPE constitué de 4 fils, avec un arrangement 2x2 fils comme illustré à la **Table 3-11**, est confrontée à celle d'un mPE à plusieurs contraintes et plusieurs températures sur le court terme, soit pour une durée de 24 heures.

### *Comparaison de l'influence de la contrainte sur le comportement en fluage d'un SRPE et d'un mPE*

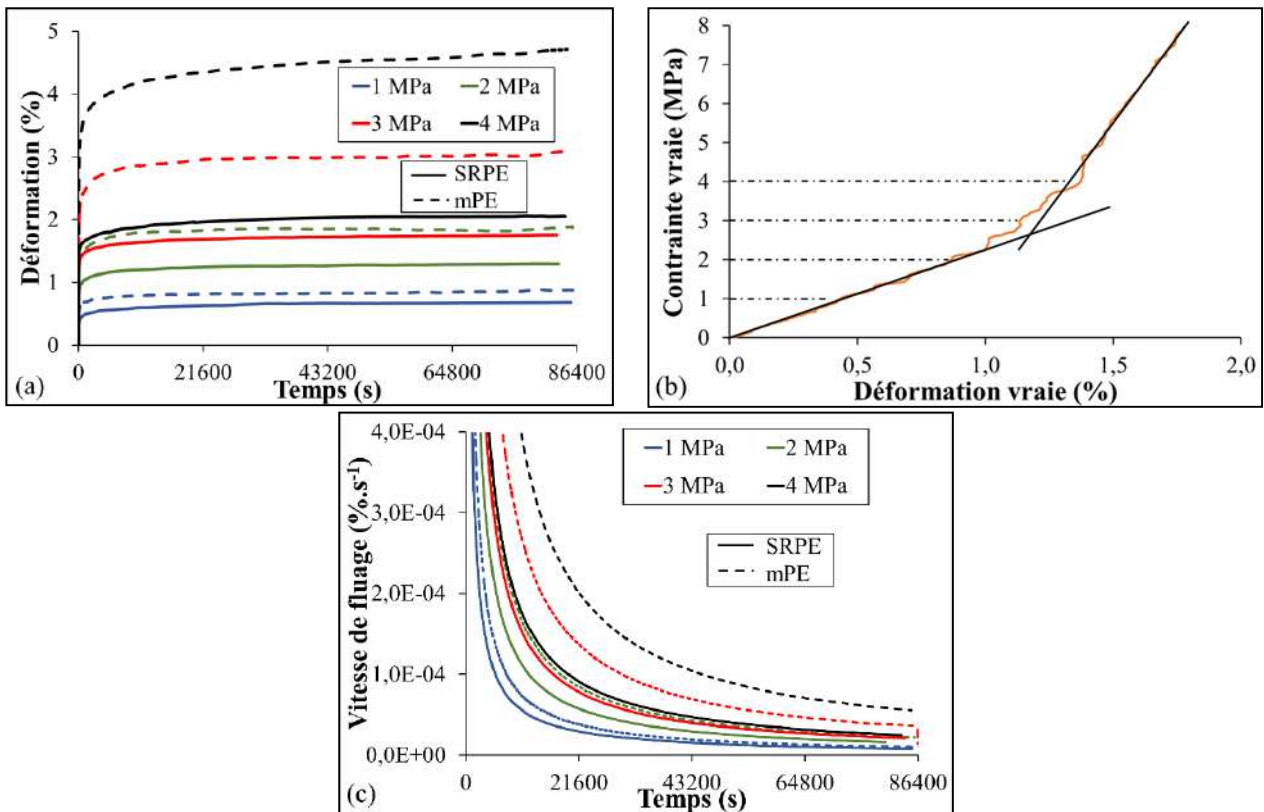
Les déformations obtenues pendant les essais de fluage à différentes contraintes vraies constantes sur des échantillons de mPE et de SRPE sont présentées à la **Figure 3-53a**. Quelle que soit la contrainte considérée entre 1 et 4 MPa, les éprouvettes composées de mPE fluent davantage que les composites. Les déformations obtenues pour des essais à 1 et 2 MPa sont néanmoins assez proches pour les deux matériaux. Les différences sont, en revanche, plus notables à 3 et 4 MPa. En effet, à 1 MPa, la différence de déformation entre le composite et le polymère est d'environ 0,2 %, alors qu'à 4 MPa, elle est de 2,5 %. À cette dernière contrainte, la déformation du polymère après 24 heures est deux fois plus importante que celle du composite. De plus, dans le cas du composite et ce, contrairement au mPE, la déformation ne croît pas linéairement avec la contrainte appliquée, ce qui est inhabituel. Ceci peut être justifié par la présence du point d'inflexion.

Ce dernier a été illustré à la **Figure 3-28** pour un SRPE renforcé par 2 fils. Dans la campagne de fluage, des échantillons composés de 2x2 fils sont considérés. Le début de la courbe de traction, obtenue à température ambiante et à une vitesse de déformation de 6 %/min, pour un tel arrangement de fils est présenté à la **Figure 3-53b**. Le point d'inflexion est observable autour d'1,2 % de déformation. Il apparaît pour une contrainte légèrement inférieure à 3 MPa. Ainsi, dans le cas d'essais de fluage réalisés à 1 et 2 MPa, les renforts ne s'expriment pas encore pleinement, alors qu'à 4 MPa, au-delà du point d'inflexion, la pente est plus forte, et les renforts reprennent la contrainte. Ceci peut expliquer les observations précédentes.



L'intégration de renforts UHMWPE dans une matrice mPE, même en faible proportion (1,2 % vol%), est suffisante pour rendre le composite moins sensible au fluage à température ambiante et sous des contraintes multiples. Les fils UHMWPE ont une structure plus orientée, en raison du procédé d'étirage subi, dans ce cas, un étirage en gel. La cristallinité du composite est alors plus importante que celle du mPE. Le pourcentage de partie amorphe est donc plus faible que dans le mPE, et c'est dans ces régions que les molécules glissent et provoquent la déformation par fluage.

De plus, l'influence de la contrainte imposée sur la vitesse de fluage est également étudiée à la **Figure 3-53c**. La vitesse de fluage décroît avec la durée de l'essai. En effet, pendant la phase de fluage primaire, la vitesse de fluage est élevée puis diminue lorsque la déformation s'accroît davantage. Les chaînes des molécules glissent d'abord puis se réorientent en réponse à la sollicitation. Cette diminution de la vitesse de fluage peut donc être expliquée par la réorientation des chaînes de polymère qui sont soumises à une contrainte imposée constante.



**Figure 3-53 :** (a) Déformation en fluage des échantillons de SRPE et mPE pour des essais conduits à 1, 2, 3 et 4 MPa et à température ambiante - (b) Début de la courbe contrainte vraie/déformation vraie d'un essai de traction effectué à température ambiante à 6 %/min, sur un SRPE 2x2 fils – (c) Vitesse de fluage pour des essais menés à température ambiante et entre 1 et 4 MPa sur un SRPE et un mPE

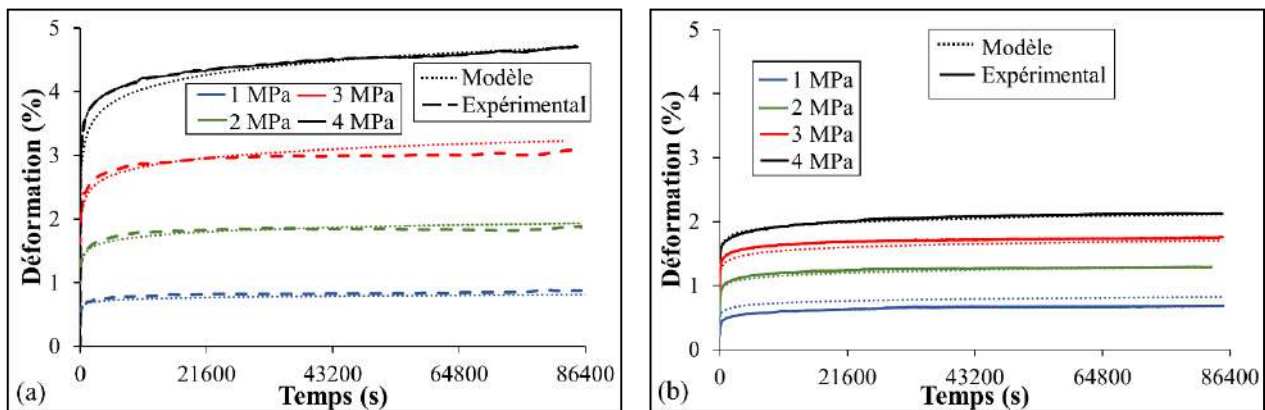
La vitesse de fluage atteint finalement un plateau pendant la phase secondaire. Un équilibre est alors trouvé entre la contrainte imposée et l'arrangement des chaînes de polymère. Pour la présente

étude, l'atteinte de ce plateau semble dépendre de la contrainte imposée. Elle est plus rapide pour les faibles contraintes et notamment pour le composite à chaque contrainte de fluage.

Une durée d'essai de 24 heures est suffisante pour que toutes les éprouvettes atteignent ce régime secondaire et permanent. Pour cette durée de fluage donnée, aucune éprouvette n'atteint le régime tertiaire qui précède la rupture, un fluage de 24 heures aux contraintes choisies n'ayant pas entraîné la rupture des échantillons. Cela peut s'expliquer par le fait que le fluage est conduit à de faibles contraintes vraies, loin du seuil. Comme attendu, la vitesse de fluage augmente avec la contrainte de fluage pour les deux matériaux.

Pour chacune des contraintes de fluage analysées, le mPE flue plus rapidement que le composite. Les différences de vitesses de fluage entre les deux matériaux considérés sont d'autant plus grandes que la contrainte appliquée est importante. Les écarts sont surtout notables à 3 et 4 MPa, contraintes qui se situent au-dessus du point d'inflexion présenté à la **Figure 3-53b** et donc pour lesquelles les fils s'expriment pleinement. Pour le SRHUMWPE, Deng et al. (Deng et al. 1997) et Chukov et al. (Chukov et al. 2020) ont observé les mêmes domaines de fluage. Chukov et al. (Chukov et al. 2020) ont noté une différence d'un ordre de grandeur entre les vitesses de fluage en traction d'un échantillon UHMWPE isotrope et le SRP associé, à une contrainte de 5 MPa. Cependant, la fraction de fibres dans le SRP fabriqué par « hot compaction » est beaucoup plus élevée que la fraction de renforcement dans cette étude. Wanyama (Wanyama 2014) a également identifié les mêmes changements par rapport aux vitesses de fluage et a signalé une diminution de la vitesse de fluage avec l'augmentation de la fraction de fibres dans un composite SRPP.

En ce qui concerne la loi de fluage ABAQUS<sup>®</sup>, développée dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.4), un jeu de paramètres a été identifié pour chacun des matériaux et un accord convenable avec les essais expérimentaux peut être obtenu, comme cela est visible sur les **Figure 3-54a** et **b**, respectivement pour le mPE et le SRPE.

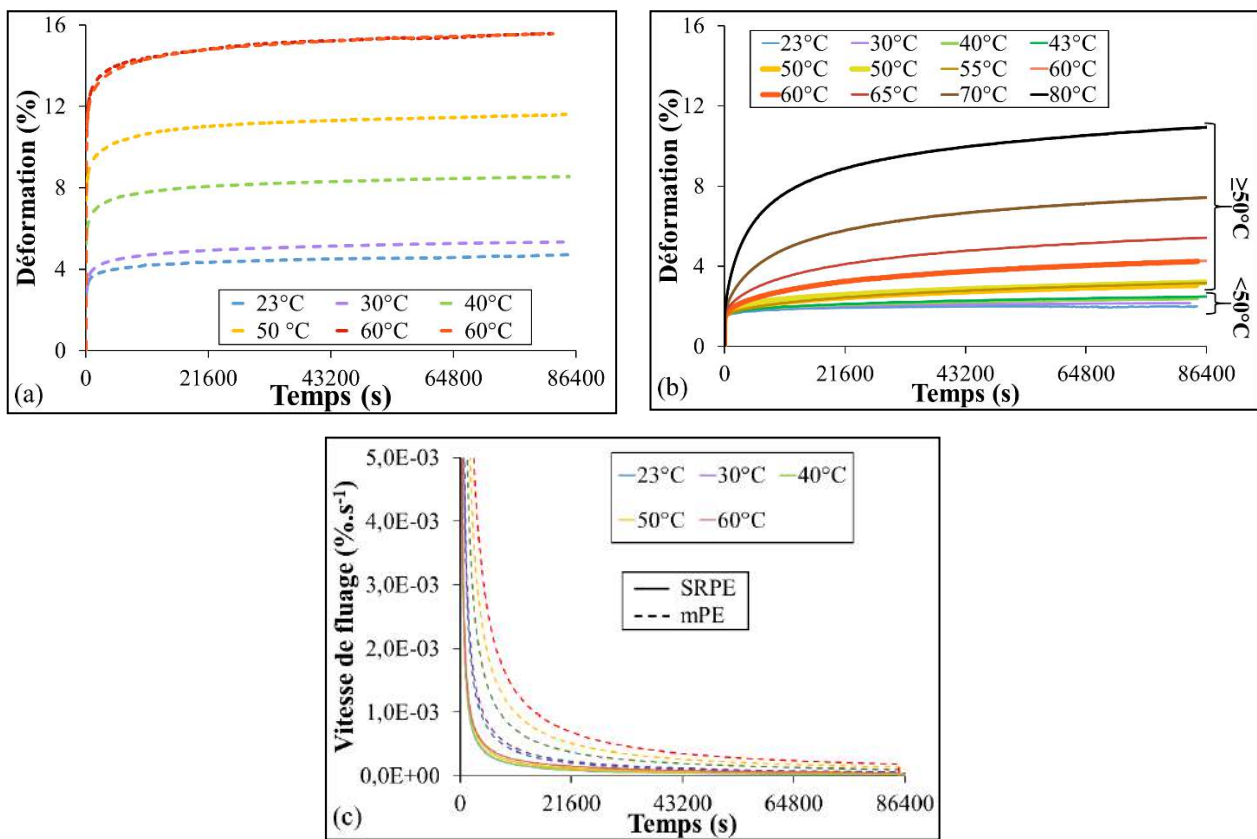


**Figure 3-54 :** Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes ajustées avec le modèle de fluage d'ABAQUS<sup>®</sup> (a) pour le mPE et (b) pour le SRPE

*Comparaison de l'influence de la température sur la tenue en fluage à court terme d'un PE auto-renforcé et du polymère associé non-renforcé*

Si l'impact de la contrainte est visible, l'incidence de la température sur le comportement en fluage des SRPE et mPE est aussi étudiée. Pour ce faire, des essais de fluage ont été menés à une même contrainte de 4 MPa, à température ambiante, mais aussi pour des températures autour de 30, 40, 50, et 60°C sur des échantillons de mPE et de SRPE, au moins pendant 24 heures. Dans le cas du SRPE, d'autres températures ont été examinées, aux environs de 43, 55, 65, 70 et 80°C.

Les déformations obtenues consécutivement à des essais de fluage menés à 4 MPa à différentes températures sont présentées aux **Figure 3-55a** et **b**, respectivement pour le polymère non-renforcé et le composite, sur une durée de 24 heures. Plus la température d'essai est élevée et plus la déformation occasionnée est grande sur chacun des matériaux considérés, comme attendu.



**Figure 3-55 :** Déformation en fonction du temps, pour des essais de fluage conduits à 4 MPa à plusieurs températures pendant 24 heures sur des échantillons (a) de mPE et (b) de SRPE – (c) Vitesse de fluage pour des températures d'essai entre 23 et 60°C pour les deux matériaux étudiés

En effet, à une température de 60°C, la déformation en fluage après 24 heures pour le polymère non-renforcé (15,6 %) est 3,70 supérieure à celle du SRPE (4,24 %) pour une contrainte de 4 MPa. À température ambiante, le mPE (4,7 %) se déforme près de 2,5 fois plus que le composite (1,9 %). La contribution des renforts est alors encore plus intéressante avec la température, comme mentionné

dans une section précédente (3.4.1). Sous l'effet d'une température plus élevée que la température ambiante, la relaxation des chaînes de molécules se produit, ces dernières deviennent plus mobiles et sont moins résistantes à une sollicitation donnée de fluage.

De telles tendances se retrouvent pour les SRP à base de PE (Deng et al. 1998) et d'autres types de SRP, comme les SRPET (Wu et al. 2017), les SRPP (Izer et al. 2010 ; Banik et al. 2007), ou des SRP moins communs à base de PPE et de PP (Houshyar et al. 2005). Quelle que soit la température examinée, la déformation atteinte au bout de 24 heures de fluage pour le composite est toujours inférieure à celle du PE. Le composite auto-renforcé montre une meilleure résistance en fluage, comme cela a aussi été signalé par d'autres auteurs (Deng et al. 1998 ; Wu et al. 2001 ; Chukov et al. 2020 ; Wanyama 2014 ; Greco et al. 2019).

Au regard des courbes présentées à la **Figure 3-55a**, pour un mPE, l'augmentation de la déformation de l'échantillon entre les différents essais semble être directement reliée à la différence de température à laquelle l'essai a été réalisé. En contrepartie, à la **Figure 3-55b**, dans le cas d'un SRPE, pour des températures d'essai de 40°C ou moins, les déformations sont analogues. Mais, pour des essais effectués à 50°C et au-delà, les écarts entre les déformations enregistrées pour les différentes températures augmentent avec la température d'essai. Cette dernière considération pourrait être justifiée par un changement de microstructure. Un examen plus détaillé sera fait dans une prochaine section (3.4.4).

Pour certaines températures, les essais ont été reproduits : à 50°C et 60°C pour le SRPE et à 60°C pour le polymère. Pour ce dernier, les courbes se superposent parfaitement, tandis que pour le composite, de légers écarts sont perceptibles à 50°C mais aucun à 60°C. La variabilité des essais sur les composites semble donc être faiblement supérieure. Les écarts observés notamment à 50°C seront investigués dans une section ultérieure (3.4.4). Pour un SRUHMWPE, Deng et al. (Deng et al. 1998) ont aussi souligné une plus grande variabilité des propriétés du SRP par rapport au polymère non-renforcé.

L'effet de la température sur la vitesse de fluage a également été analysé et il est montré à la **Figure 3-55c**. Des courbes de formes similaires à celles introduites à la **Figure 3-53c** peuvent être observées. En effet, la vitesse de fluage diminue avec la durée de l'essai, et les phases de fluage primaire et secondaire sont visibles.

Plus la température de fluage est élevée, plus le fluage s'accélère. Banik et al. (Banik et al. 2007) ont observé le même effet de la température sur le fluage d'un SRPP. Plus la température est élevée, plus la mobilité des chaînes est importante. L'atteinte du plateau associé à une vitesse de fluage constante est alors plus longue à haute température car la recherche de l'équilibre thermodynamique entre l'évolution de la structure et l'environnement est plus complexe.

Par ailleurs, quelle que soit la température d'essai, le mPE flue plus rapidement que le SRPE. Le polymère non-renforcé est donc plus sensible à la température que le SRPE, qui contient des fils UHMWPE plus cristallins que le polymère non-renforcé. La différence de vitesse de fluage calculée pour des essais réalisés entre 23 et 60°C est assez faible pour le composite, en comparaison avec le mPE, et le matériau atteint plus rapidement la phase permanente du fluage. La structure du composite apparaît alors plus stable en thermofluage que celle du mPE, même avec une très faible fraction de renforts.

Le modèle de fluage présent dans le logiciel ABAQUS<sup>®</sup> préalablement ajusté sur les courbes obtenues en fluage à température ambiante est aussi utilisé, afin d'essayer de reproduire le comportement du SRPE aux différentes températures analysées. Ces résultats seront présentés a posteriori dans ce manuscrit (3.4.4), pour des raisons de clarté.

### *Synthèse*

La comparaison avec le mPE met en évidence la contribution des renforts sur la tenue en fluage. Ainsi, les effets de la contrainte et de la température sur le comportement en fluage à court terme, soit pour une durée de 24 heures, d'un mPE ainsi que d'un SRPE, dans lequel 4 fils ont été intégrés dans une configuration 2x2 fils, ont été analysés.

Les SRPE ont montré une meilleure résistance en fluage et ce, même avec une très faible quantité de renforts introduits. Des performances supérieures ont été observées à température ambiante pour des contraintes entre 1 et 4 MPa, et notamment à 3 et 4 MPa, contraintes pour lesquelles les fils s'expriment pleinement. Une résistance au fluage supérieure a aussi été remarquée à 4 MPa pour des températures jusqu'à 80°C. En effet, le SRPE apparaît moins sensible à la température que le polymère non-renforcé. Ceci peut être associé à une cristallinité plus élevée.

### *3.4.4. Tenue en fluage sur le long terme*

Dès lors que la sélection d'un matériau est faite pour une application donnée, connaître son comportement à une sollicitation donnée à court terme, par exemple pendant 24 heures, ne suffit pas, du moins pour les structures dimensionnées pour 10 ou 20 ans. Bien sûr, effectuer des essais de fluage sur plusieurs mois pourrait donner des éléments de réponse, mais cela est coûteux en termes de temps et aussi d'argent. Pour estimer le comportement sur le plus long terme, tout en se soustrayant à la réalisation d'essais longs, il est possible d'avoir recours au principe de superposition temps-température, comme présenté dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.2 et 2.5.4), à partir des essais courts décrits précédemment (3.4.3).

### *Prédiction sur le long terme à partir d'essais de 24 heures*

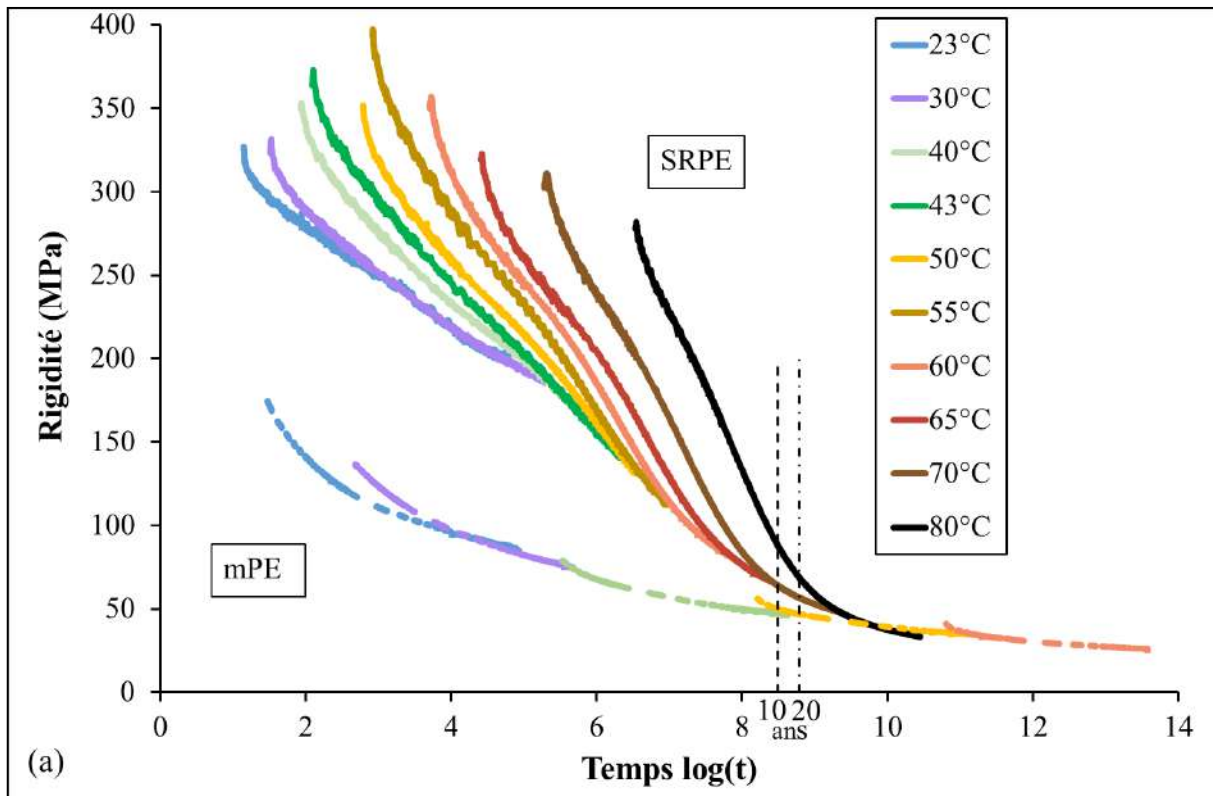
La température de référence choisie pour construire la courbe maîtresse avec le principe de superposition temps-température est de 23°C. Pour les températures d'essai plus élevées, les courbes donnant la rigidité en fonction du temps sont décalées horizontalement. Les courbes maîtresses reconstruites respectivement pour le SRPE et le polymère non-renforcé à partir d'essais courts de 24 heures sont montrées aux **Figures 3-56**. La prédiction du comportement à long terme à partir d'essais de 24 heures a été confortée pour le PE (Lainé et al. 2019). Pour chacun des deux matériaux, les courbes maîtresses reconstruites (rigidité/temps) sont continues et décroissantes. Pour le composite, la variation de la rigidité « reconstruite » en fonction du temps logarithmique est non-linéaire contrairement au mPE. Une inflexion de la courbe semble perceptible autour de 50°C.

Les deux courbes maîtresses tracées sont superposées à la **Figure 3-56a** et un zoom est proposé à la **Figure 3-56b**. Pour des temps compris entre  $\log(t) = [0 ; 6]$ , la rigidité du SRPE est beaucoup plus élevée que celle du mPE et chute ensuite de manière drastique. Pour de très longs temps, la courbe maîtresse du SRPE rejoint la courbe de rigidité du mPE. Une rigidité équivalente apparaît pour un essai de fluage réalisé à 50°C sur le mPE et à 80°C sur le SRPE. L'intégration des fils UHMWPE dans une matrice mPE apporte donc une certaine stabilité en thermofluage.

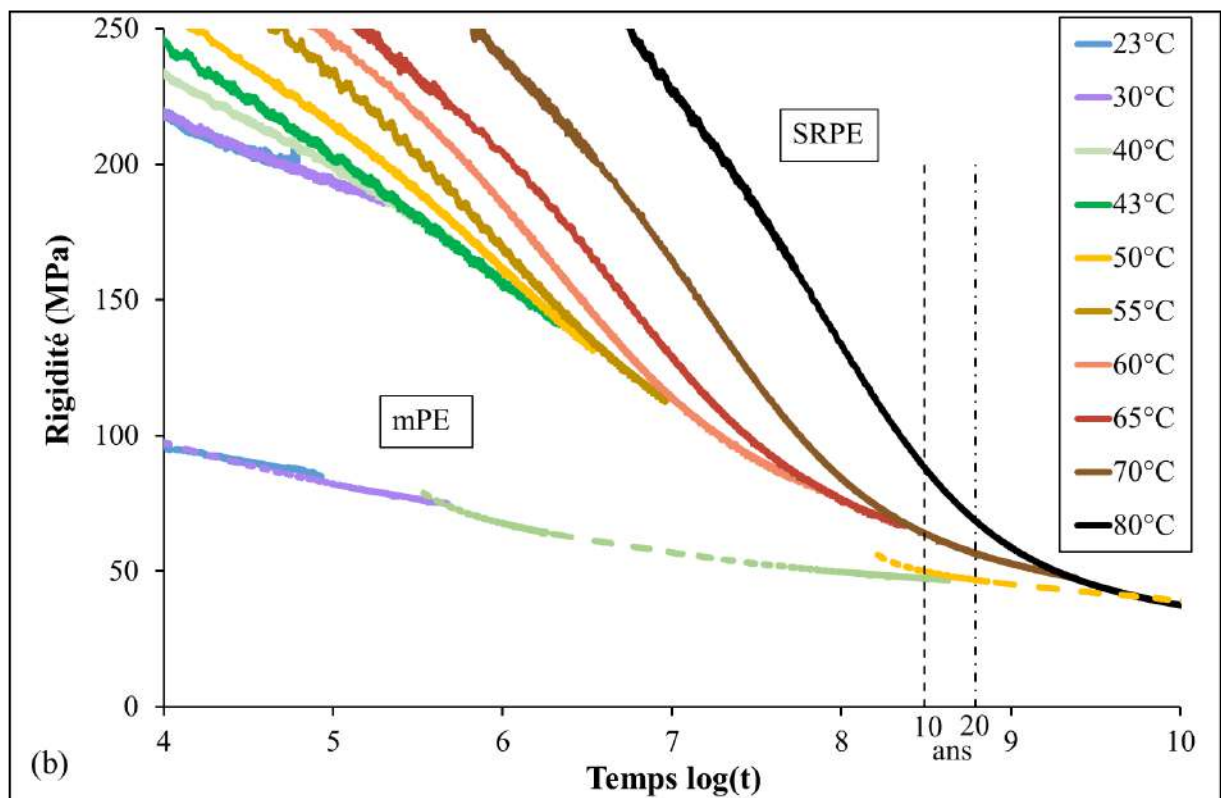
La variation des facteurs de décalage en fonction de la température pour le polymère mPE et le composite est représentée à la **Figure 3-57a**. Le logarithme est négatif car la température pour laquelle la courbe est décalée est supérieure à la température de référence et il augmente en valeur absolue avec la température. Wanyama (Wanyama 2014) et Banik et al. (Banik et al. 2007) ont trouvé une tendance similaire en analysant l'influence de la fraction de renforcement sur le comportement en fluage d'un SRPP.

Le logarithme des facteurs de décalage en valeur absolue est plus grand pour le polymère que pour le composite, comme on peut le remarquer à la **Figure 3-57a**. Contrairement au composite, la dépendance du facteur de décalage en température est linéaire pour le mPE. Comme expliqué dans une précédente section, plusieurs lois peuvent décrire la variation des facteurs de décalage avec la température : une loi WLF (2-5) ou une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins (2-6).





(a)



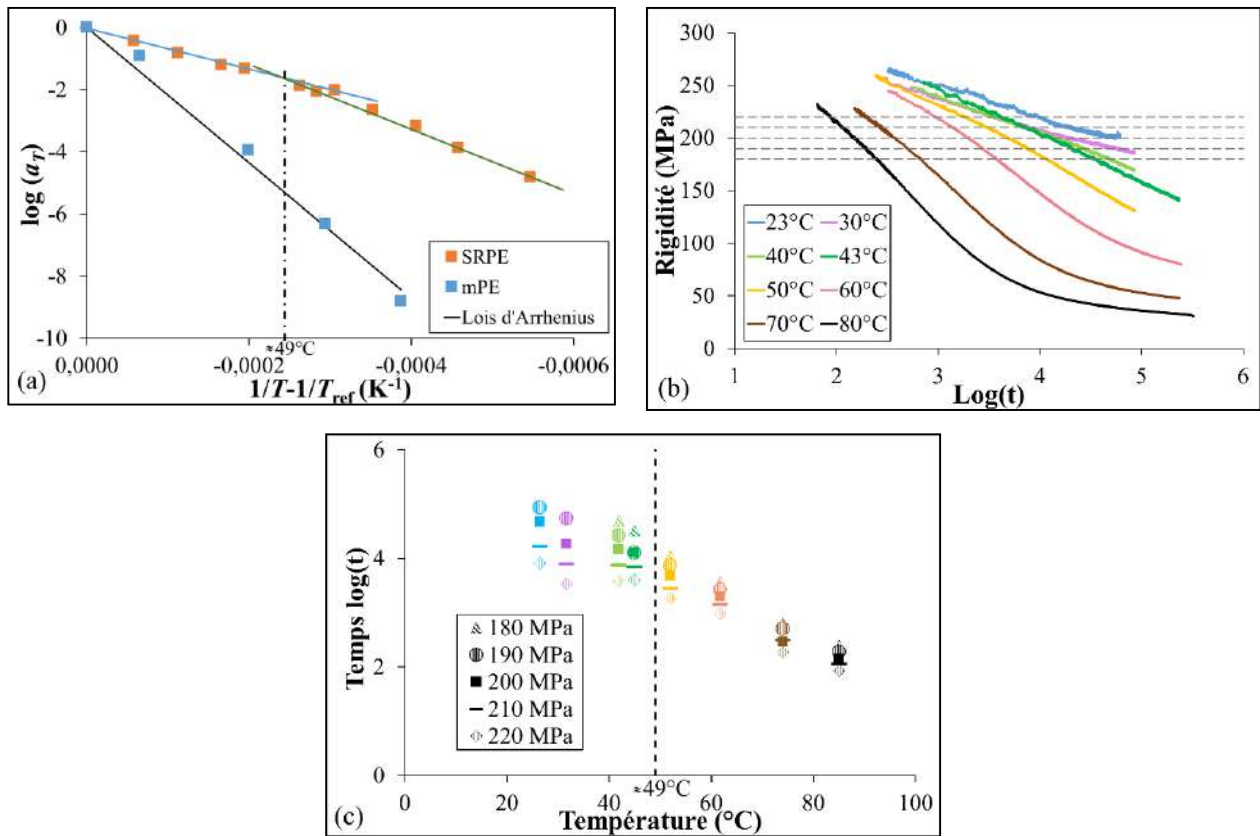
(b)

**Figure 3-56 :** (a) Courbes maîtresses construites donnant la rigidité en fonction du temps pour des essais de fluage conduits en traction à 4 MPa, à plusieurs températures et à une température de référence de 23°C sur des éprouvettes de SRPE et de mPE – (b) Zoom des précédentes courbes

Cependant, l'utilisation d'une loi WLF semble moins appropriée pour cette famille de matériaux. D'une part, puisque la température de transition vitreuse du PE est très basse, d'environ  $-110^{\circ}\text{C}$ , et que la reconstruction se fait bien au-delà, à température ambiante. D'autre part, dans sa définition originale (Findley 1960 ; Findley et al. 1989), la loi WLF semble moins approprié pour les SRP, comme l'ont souligné Banik et al. (Banik et al. 2007) pour les SRPP ou Deng et al. (Deng et al. 1998) pour un SRUHMWPE. Compte tenu des réserves sur l'utilisation d'une loi WLF, du fait que les paramètres de cette loi dépendent des propriétés du matériau, et que dans le cas des matériaux composites, le composite soit constitué de plusieurs matériaux, une telle loi ne sera pas considérée dans la suite dans cette étude.

Pour le mPE, l'énergie d'activation de 99,67 kcal/mol (417 kJ/mol) est déterminée selon l'équation (2-6). Deng et al. (Deng et al. 1998) ont signalé que pour un UHMWPE non étiré, cette énergie était généralement comprise entre [50 ; 100] kcal/mol, c'est-à-dire [209 ; 418] kJ/mol. Cependant, cette énergie d'activation pour la dégradation thermique varie en fonction du poids moléculaire, de la présence d'un additif, des conditions de chargement expérimentales et de la morphologie du polymère (Deng et al. 1998). Compte tenu de cela et de l'application d'une loi d'Arrhenius dérivée de l'expression classique, la valeur de l'énergie d'activation déterminée est pertinente, mais il est difficile de la comparer rigoureusement.

Dans le cas du SRPE, deux pentes apparaissent en bleu et en vert à la **Figure 3-57a**, la première moins pentue et la seconde plus raide. Il semble que la traduction de la variation des facteurs de décalage expérimentaux en une seule loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins, ne puisse pas donner une corrélation significative. De plus, Ferry (Ferry 1980) a stipulé que l'une des conditions pour l'applicabilité du TTSP est que la dépendance thermique du facteur de décalage doit avoir une forme donnée. Par exemple, le logarithme des facteurs d'une loi d'Arrhenius doit être linéaire en fonction de l'inverse de la température. Dans le cas de l'utilisation d'une loi d'Arrhenius pour le mPE, vert à la **Figure 3-57a**, la forme de la courbe des facteurs de décalage en fonction de l'inverse de la température semble cohérente. Cependant, deux pentes se distinguent clairement pour le composite. De la même manière, Banik et al. (Banik et al. 2007) ont trouvé qu'une seule loi d'Arrhenius ne pouvait pas décrire tous les facteurs de déplacement, et un ajustement à deux composants a été utilisé.



**Figure 3-57 :** (a) Évolution des facteurs de décalage avec la température pour le mPE non-renforcé et le composite SRPE, selon une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins - (b) Courbes de rigidité en fonction du temps sans décalage, pour les essais de fluage réalisés à température ambiante, et à 30, 40, 43, 50, 60, 70 et 80°C - (c) Variation du logarithme du temps pour atteindre 180, 190, 200, 210 et 220 MPa en fonction de la température d'essai

Les différentes lois de décalage sont ensuite partiellement appliquées pour chacune des deux pentes identifiées pour le SRPE. Pour la première pente, l'énergie d'activation est de 131 kJ/mol, et pour la seconde, elle est de 200 kJ/mol. Dans une partie précédente, un TTSP a été réalisé en utilisant des tests de traction sur des fils UHMWPE, comme décrit dans la **Figure 2-33**. L'énergie d'activation alors trouvée est de 107 kJ/mol, selon une loi d'Arrhenius modifiée. Pour rappel, lors de l'analyse de la superposition du module de fils UHMWPE Dyneema<sup>®</sup>, une énergie d'activation de 115 kJ/mol a été présentée dans la littérature, en utilisant une loi d'Arrhenius classique (Peijs et al. 1994 ; Govaert et al. 1995). Comme pour le mPE, cette comparaison n'est pas parfaitement exacte, puisque les fils ne sont pas de même grade, et qu'ils n'ont pas été soumis aux mêmes conditions de procédé d'étirage, et n'ont donc pas la même morphologie. Néanmoins, la valeur trouvée est en très bon accord avec la littérature.

L'énergie d'activation obtenue pour la première pente, d'une valeur de 131 kJ/mol, dans le cas du composite, est un peu plus élevée que celle des renforts, donc le comportement à court terme semble

être partiellement gouverné par les fils. Pour la deuxième pente, à plus long terme, l'énergie d'activation double presque, elle est de 200 kJ/mol, et devient supérieure à celle des renforts mais reste très inférieure à celle du polymère mPE. Deng et al. (Deng et al. 1998) ont souligné que plus l'énergie apparente était grande, plus l'effet de la température sur le facteur de décalage était important. Ils ont noté une plus grande influence de la température sur le facteur de décalage pour l'UHMWPE, utilisé comme polymère non-renforcé, que pour le composite SRUHMWPE renforcé dans un essai de fluage en traction. Dans cette étude, pour les essais de fluage en traction réalisés sur le système SRPE examiné, les facteurs de décalage associés au polymère non-renforcé semblent également être plus sensibles à la température que ceux liés au SRP.

Concernant l'intersection de ces pentes, elle apparaît autour de 49°C et pourrait alors être associée à une évolution de la microstructure du SRPE. La température à laquelle les pentes se rejoignent correspond approximativement à la température de transition entre le comportement fragile et le comportement ductile des fils de renforcement UHMWPE, c'est-à-dire la chute de la rigidité des renforts, comme le montrent les **Figure 2-31** exposées dans la seconde partie de ce manuscrit. Le fluage des fibres régit le comportement de fluage des composites, notamment dans le cas où les fibres sont alignées dans la direction de la force, comme l'ont également souligné Houshyar et al. (Houshyar et al. 2004), dans leur étude pour laquelle des fibres de PP ont été incorporées à une matrice PPE. Le changement de pente des facteurs de décalage observé pour les SRPP par Banik et al. (Banik et al. 2007) autour de 40°C a été associé à la relaxation de la phase cristalline suite à un mouvement inter ou intra-cristallin. La grande relaxation peut se produire pour le PP isotactique entre 40 et 100°C, selon la qualité et les conditions (Parry et al. 1973). Un modèle de relaxation à deux composants a ensuite été proposé pour les SRPP stratifiés pour chacune des architectures analysées, afin de décrire l'évolution des facteurs de décalage sur toute la gamme de température. De même, ce type de modèle à deux composants a été proposé par Dutta et al. (Dutta et al. 1997) pour le PP isotactique.

La transition de phase solide caractéristique du matériau UHMWPE est la transformation de la phase orthorhombique en une phase hexagonale compacte, comme expliqué dans la seconde partie de ce manuscrit (2.1.4). Pour le renforcement considéré, elle se situe autour de 154°C comme le montre la **Figure 3-24**. Mais sous sollicitation, elle peut apparaître à des températures plus basses. Dessain et al. (Dessain et al. 1992) et Dijkstra et al. (Dijkstra et al. 1989) ont également observé l'apparition de la transition à plus basse température avec l'application d'une sollicitation, respectivement à 5 et 20°C, sur des fibres Dyneema<sup>®</sup> et des fibres non-commerciales.

Pour rappel, dans notre cas, sous contrainte de traction, un changement de comportement des fils UHMWPE est observé autour de 47°C, température proche des 49°C, pour lesquels apparaît la rupture

de pente. Ainsi, un changement de comportement se produit sur une plage de température, autour de [47 ; 49]°C et cela semble dépendre du type de fibre car il est fortement influencé par les conditions du procédé d'étirage. La température a un impact plus important sur les facteurs de décalage sur les systèmes testés au-dessus de 49°C, car le matériau est plus sensible à la température et cela pourrait être dû à sa structure hexagonale principale, où les chaînes glissent facilement les unes par rapport aux autres. Pour rappel, les cristaux orthorhombiques qui se forment avec des contraintes internes peuvent se transformer en cristaux hexagonaux pendant un chauffage, afin que la contrainte puisse être relâchée (Xu et al. 2005b).

Les temps, en termes logarithmiques, pour atteindre différentes valeurs de rigidité (180, 190, 200, 210 et 220 MPa) en fonction des températures réelles d'essai, sont déterminés à partir des courbes non décalées présentées à la **Figure 3-57b**. Ils sont donnés pour des températures tous les 10 degrés et juste avant la transition observée. Les évolutions sont illustrées à la **Figure 3-57c**. Les temps correspondent donc aux temps réels pour atteindre une rigidité donnée, et non aux temps décalés lors de l'utilisation du TTSP. Ces valeurs encadrent ce que l'on appelle ici la « rigidité caractéristique », après laquelle la courbe maîtresse reconstruite pour le SRPE chute, à la **Figure 3-56**.

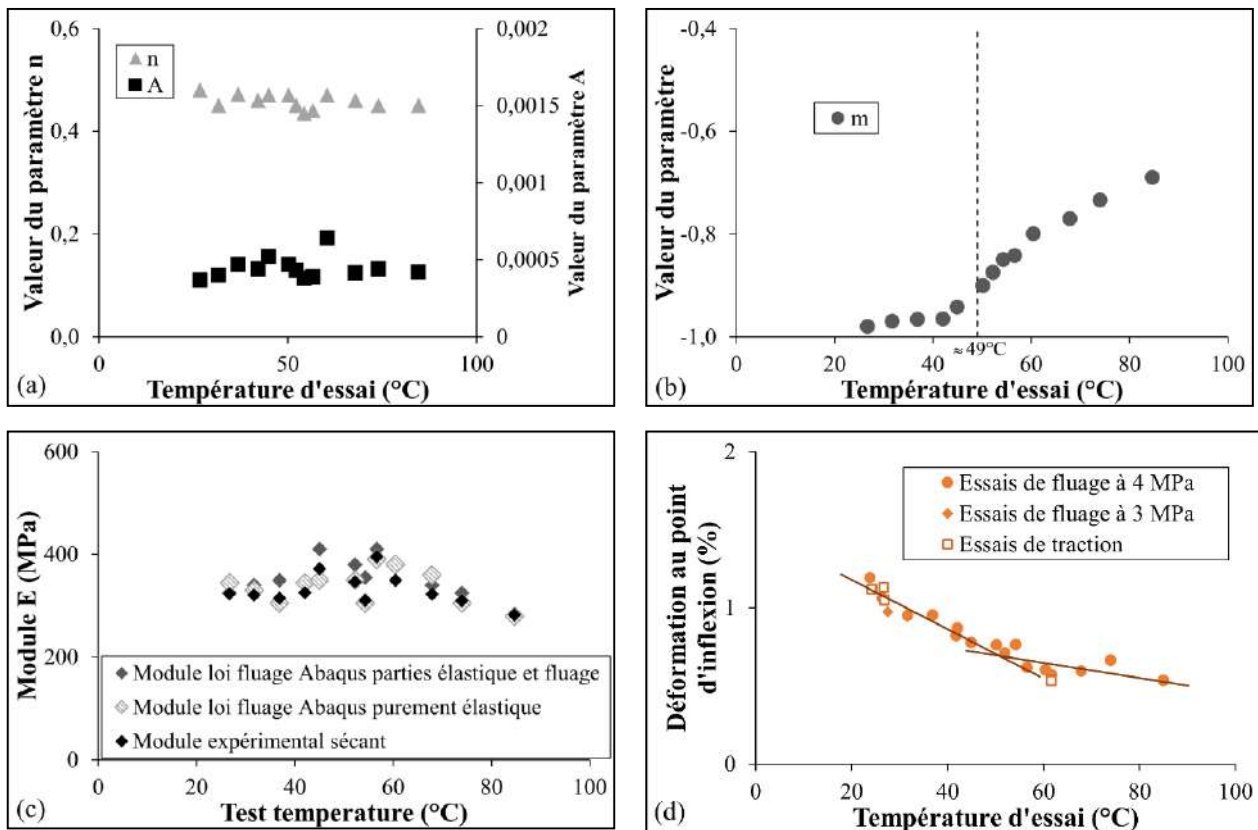
Pour les basses températures, de longs temps sont nécessaires pour atteindre une rigidité donnée, tandis que pour les températures plus élevées, elle est obtenue pour des temps beaucoup plus courts. À la température de transition mise en évidence, une ligne verticale est tracée. Les temps semblent constants pour atteindre 200, 210 et 220 MPa avant la transition, puis diminuent drastiquement. Pour les rigidités inférieures, de 180 et 190 MPa, autour de la rigidité caractéristique, une petite diminution du temps est remarquée avant la plage [47 ; 49]°C mais une chute notable est ensuite observée. Il est nécessaire de préciser qu'une valeur de 180 MPa n'est pas atteinte après 24 heures de fluage à température ambiante.

La résistance au fluage et les mécanismes de déformation sont très différents avant et après la transition au sein des renforts, qui se produit autour de [47 ; 49]°C. Ainsi, l'hypothèse du changement de phase solide semble être corrélée au fait que dans la phase hexagonale, les chaînes de molécules glissent plus facilement les unes sur les autres, la phase est alors moins stable, et la sensibilité à la température est plus élevée. Mais cette dernière phase peut être aussi bénéfique pour améliorer la thermo-formabilité d'un matériau (Xu et al. 2005b).

### *Modèle de fluage*

Le modèle de fluage disponible dans le logiciel ABAQUS<sup>®</sup>, et décrit dans la seconde partie du manuscrit ((2.5.4) et en particulier, avec l'équation (2-14)), a été ajusté à toutes les températures d'essai. Les évolutions des paramètres 'A', 'n' et 'm' sont données aux **Figure 3-58a** et **b**. Les

paramètres 'A' et 'n' fluctuent peu avec la température d'essai, tandis que le paramètre 'm' est plus fortement influencé par la température d'essai de fluage. En effet, avant la plage de transition, les valeurs sont plutôt stables alors que, au-delà de la plage de transition, l'évolution du paramètre 'm' semble augmenter linéairement avec la température. De plus, un saut de valeurs est perceptible entre les valeurs avant et après la transition. La variable associée au temps a donc un impact plus fort après la transition de phase.



**Figure 3-58 :** Évolution des paramètres de la loi de fluage présente sur le logiciel ABAQUS<sup>®</sup> : (a) 'A' et 'n', et (b) 'm' avec la température d'essai - (c) Comparaison entre les valeurs expérimentales du module sécant et les valeurs du module du modèle de fluage d'ABAQUS<sup>®</sup> pour un cas initial purement élastique ou non - (d) Déformation au point d'inflexion pour les essais réalisés en fluage à 3 et 4 MPa, et en traction en fonction de la température d'essai

Le dernier paramètre du modèle, le module d'Young E, est également analysé en fonction de la température à la **Figure 3-58c**. Au premier stade du fluage, à  $t=0$  s, deux cas sont étudiés :

- Le premier cas pour lequel une composante associée au fluage et une composante élastique sont présentes ;
- Le cas pour lequel seule une composante élastique apparaît, l'hypothèse étant faite que la déformation totale peut se décomposer de manière additive.



Les valeurs obtenues sont comparées au module sécant déterminé à partir des essais expérimentaux à la fin du chargement des échantillons (première rampe), c'est-à-dire lorsque la contrainte de 4 MPa est atteinte. Les tendances entre les modules comparés sont très similaires. Autour de 50°C, des valeurs assez différentes sont observées. Comme ces essais sont réalisés à une température proche de la plage de transition, cela pourrait expliquer la variabilité des résultats.

Dans le cas où le premier temps de fluage a une composante 'élastique pure', un très bon accord est obtenu avec les données expérimentales. Les valeurs des paramètres 'A', 'n' et 'm' changent quelque peu pour les deux cas étudiés, mais les tendances mises en évidence sont similaires.

Pour les modules expérimentaux, une légère augmentation du module avec la température est observée, puis une chute du module est mise en évidence. La première constatation est assez surprenante. Cependant, elle peut être expliquée par la présence du point d'inflexion décrit à la **Figure 3-28**.

En effet, la position du point d'inflexion en termes de déformation est donnée en fonction de la température d'essai à la **Figure 3-58d**. Les positions du point d'inflexion sont cohérentes entre les différents essais comparés. Il faut souligner que pour les essais de fluage réalisés à des contraintes inférieures à 3 ou 4 MPa, le point d'inflexion n'est pas présent sur les courbes à température ambiante. Pour des températures inférieures à 50°C, le point d'inflexion se déplace vers des déformations plus faibles avec la température. Au-dessus de cette température, la position du point d'inflexion semble se stabiliser et est moins sensible à la température.

Pour rappel, après le point d'inflexion, les renforts s'expriment pleinement et la rigidité augmente par rapport au tout début de l'essai. Dans l'intervalle entre la température ambiante et 50°C, l'inflexion se produit à des déformations plus faibles avec la température. Lorsque la contrainte se stabilise à 4 MPa, pour ces températures, les fibres ont eu plus de temps pour se réaligner. Le module est donc plus important qu'à température ambiante, pour laquelle l'inflexion s'est produite à une déformation plus importante, proche de celle du début du maintien de la contrainte en fluage.

De plus, dans la plage de température supérieure à 50°C, le point d'inflexion apparaît à des déformations assez semblables. Le changement de phase qui se produit en température sous contrainte régit alors la rigidité et conduit à la chute du module sécant qui est ensuite observée à la **Figure 3-58c**.

La transition de phase solide subie par les renforts, modifie le comportement en fluage car la microstructure a évolué, ce qui est perceptible sur les paramètres du modèle de fluage. Comme la structure du composite a changé, la validité du TTSP est remise en question. D'autres auteurs se sont heurtés à la limitation de l'application du TTSP pour les SRP (Little 1985 ; Banik et al. 2008).

Au vu des résultats obtenus et de la transition mise en évidence, il semble que l'utilisation d'un TTSP ne soit pas forcément pertinente. Dans l'objectif d'évaluer le bien-fondé de l'utilisation du

TTSP, des essais à plus long terme ont ensuite été réalisés en fluage, à 35, 40 et 52°C, bien avant et autour de la plage de transition observée.

### *Comparaison entre les prédictions et les expériences à des temps longs*

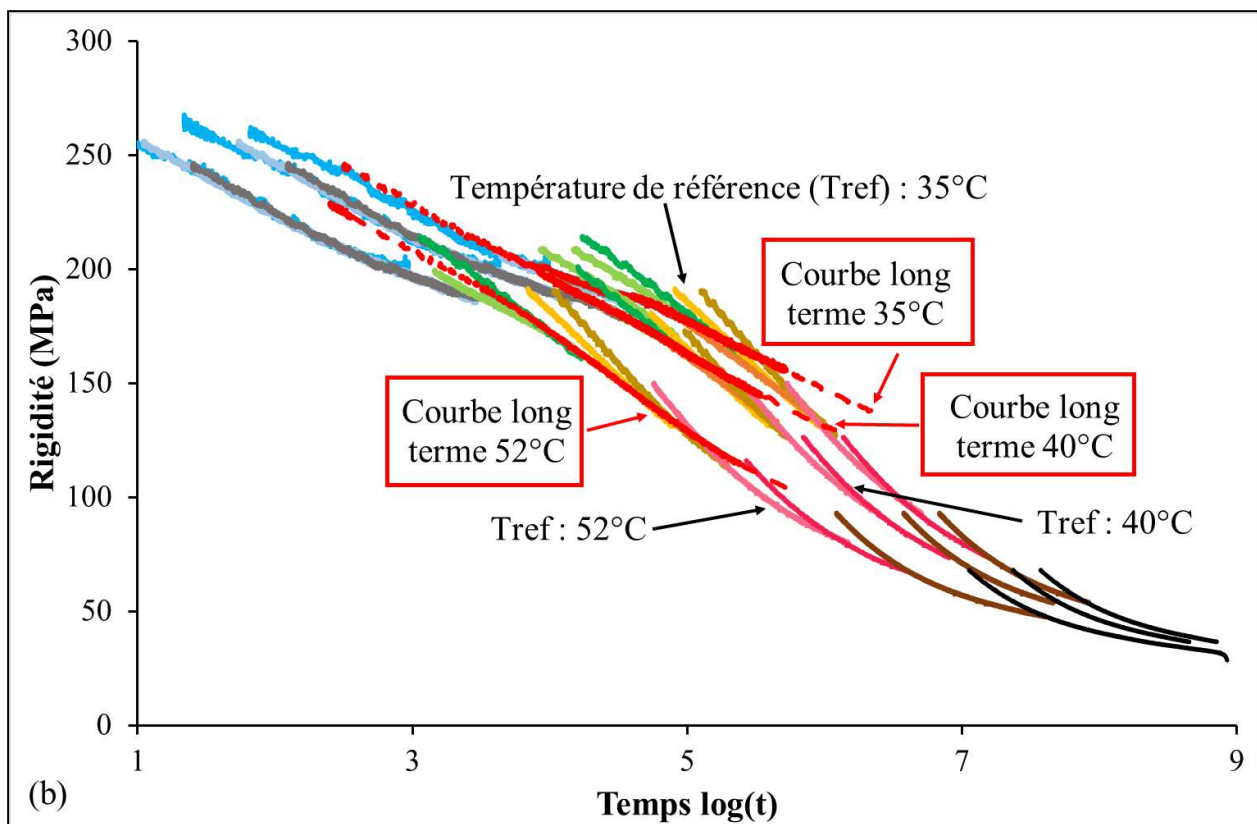
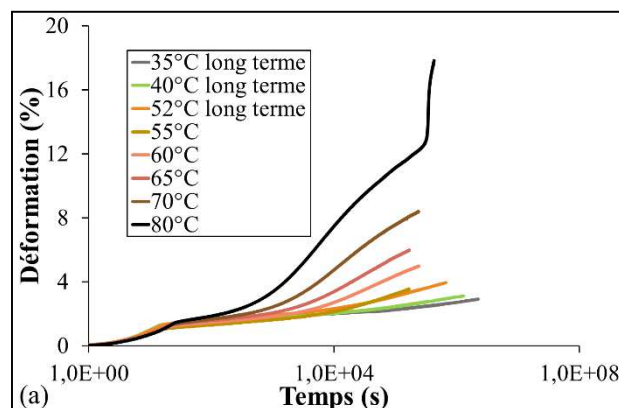
Pour vérifier la validité de l'extrapolation obtenue en fluage, plusieurs essais de fluage ont été réalisés sur des temps plus longs que 24 heures, à 4 MPa. En effet, un essai de 26 jours à 35°C, un essai de 15 jours à 40°C, et un essai de 8 jours à 52°C ont été menés. Les courbes de déformation en fonction du temps sont présentées pour ces essais longs à la **Figure 3-59a**. De plus, à certaines températures, comme 80°C par exemple, les essais ont été réalisés sur plusieurs jours. Les courbes associées ont également été ajoutées à cette même **Figure 3-59a**.

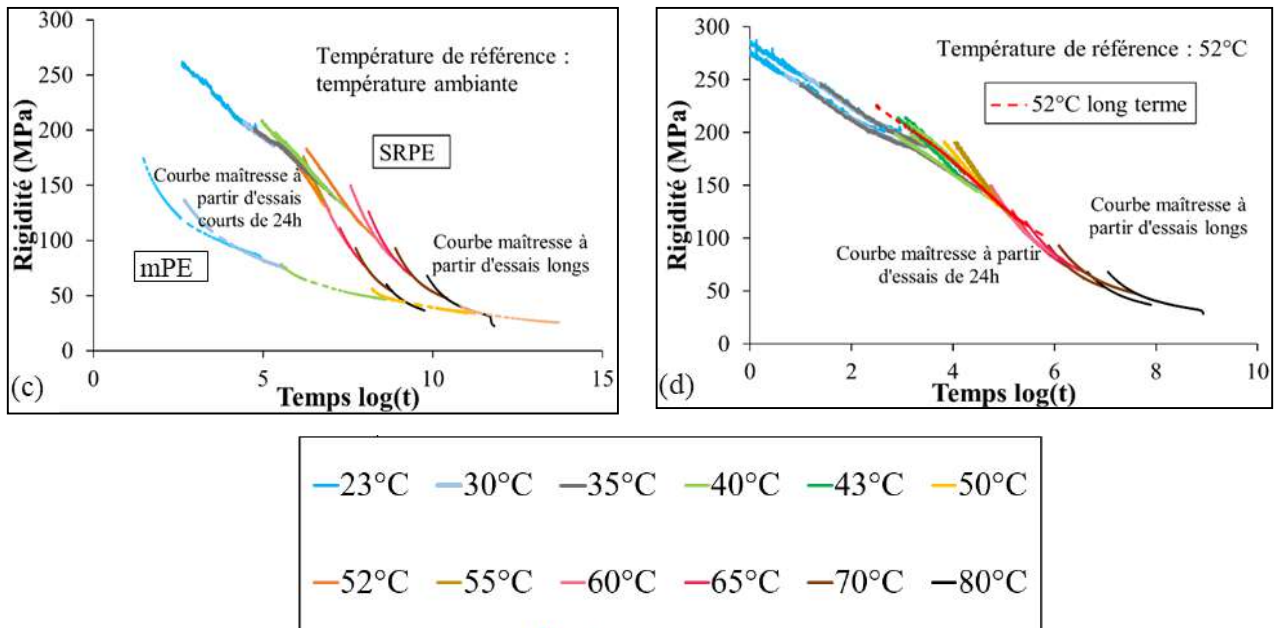
À une température d'essai de 80°C pour le SRPE, une accélération de la déformation est observée pour de très longues périodes. Si une transition peut s'être produite, le matériau peut également avoir subi une dégradation, et le changement notable et dommageable de la structure pourrait affecter les propriétés mécaniques. Deng et al. (Deng et al. 1998), pour extrapoler des données, ont envisagé de réaliser des essais de fluage à des températures supérieures à 62°C mais ont craint des dommages permanents, car 80°C correspond au début de la fusion du système UHMWPE. À la **Figure 3-24**, les endothermes obtenus à partir des tests DSC sur la matrice mPE et un fil UHMWPE montrent qu'une température de 80°C est très proche de la température de début de fusion du mPE, comme l'ont remarqué Deng et al. (Deng et al. 1998), dans le cas d'un UHMWPE non étiré.

De manière similaire à ce qui précède, une courbe maîtresse est reconstruite à une température de référence de 35°C, 40°C et 52°C, sur la base d'essais de fluage d'une durée de 24 heures, à la **Figure 3-59b**. La légende commune est présentée juste avant la légende des **Figure 3-59**. La courbe en pointillés rouges est le test le plus long auquel la prédiction faite à partir du TTSP est comparée. La forme de chacune des courbes maîtresses est proche de celle de la température ambiante de la **Figure 3-56**, dans le sens où une transition solide semble provoquer une chute de la rigidité.

Sur la **Figure 3-59b**, la courbe obtenue après 26 jours d'essai à 35°C paraît différente de la courbe maîtresse. Les valeurs de rigidité extrapolées dans le temps, par l'intermédiaire du TTSP, ne concordent pas bien avec les valeurs des essais longs. Le TTSP semble minimiser l'estimation de la rigidité alors que Banik et al. (Banik et al. 2008) ont observé une minimisation de la déformation pour des SRPP. Les mêmes observations peuvent être faites pour la prédiction à 40°C. À 35°C et 40°C, la contrainte imposée lors de l'essai ne semble pas être suffisante pour déclencher une chute brutale de la rigidité. Dans le cas d'une telle évolution de la microstructure, l'utilisation d'un TTSP pour prédire le comportement en fluage d'un SRPE ne semble pas pertinente. Ainsi, à 35 et 40°C, les trajectoires prédites et expérimentales diffèrent.

À 52°C, à la **Figure 3-59b**, la prédiction semble un peu plus proche de l'essai à long terme. Cependant, le début de la courbe associée à l'essai long ne peut être correctement ajusté, probablement parce que l'essai est réalisé à une température supérieure à celle qui permet la transition de microstructure dans les conditions de sollicitation étudiées. Deng et al. (Deng et al. 1998) ont effectué une comparaison similaire entre les essais de fluage en traction et en compression menés sur des échantillons UHMWPE et SRUHMWPE pendant 110 jours et une superposition temps-température à 37°C et 1 MPa. Un bon accord a été trouvé entre l'estimation extrapolée et les valeurs réelles. Mais là encore, les transitions de phase solide dépendent beaucoup de la nature des matériaux et des conditions de mise en œuvre, entre autres.





**Figure 3-59 :** (a) Courbes de déformation en fonction du temps pour les essais menés sur une durée supérieure à 24 heures - (b) Comparaison entre les courbes maîtresses reconstruites aux températures de référence de 35°C, 40°C et 52°C et les essais longs réalisés aux mêmes températures - (c) Confrontation des courbes maîtresses à température ambiante du SRPE provenant d'essais de 24 heures et plus et du mPE à partir d'essais de 24 heures - (d) Comparaison entre un essai long réalisé à 52°C et les courbes maîtresses déterminées à une température de référence de 52°C à partir d'essais de différentes durées

En plus de la température qui joue un rôle dans la transition à une contrainte donnée, le temps semble également avoir un impact. En effet, à la **Figure 3-59c**, deux courbes maîtresses sont tracées pour le SRPE à la température ambiante de référence :

- À partir d'essais de 24 heures ;
- En prenant en compte la durée maximale de chacun des essais réalisés pour le composite.

Selon la durée des essais à partir desquels une superposition temps-température est réalisée, les estimations de rigidité sont différentes. En effet, la superposition des essais réalisés à une température inférieure à 50°C n'est pas modifiée par le temps des essais. En revanche, celui-ci a un impact sur la suite de la superposition. La qualité de la superposition donne alors une indication sur la cinétique de la transition de phase. La superposition des essais de 24 heures sous-estime la rigidité du composite. La chute de rigidité observée pour le SRPE semble être moins brutale dans le cas d'essais longs. La cinétique temporelle apparaît donc moins critique que la cinétique thermique.

Aussi, pour s'assurer d'une reconstruction plus pertinente à l'aide du TTSP, il faut prévoir des essais plus longs, notamment pour des températures en-deçà de la plage de transition de phase. Cela est d'autant plus important, vis-à-vis de l'enjeu du dimensionnement des structures. Ainsi, le protocole proposé par Lainé et al. (Lainé et al. 2019) sur de la matière classique, méthodologie

reposant sur des essais de 24 heures, ne peut être appliqué pour le SRPE. Du moins, il ne peut l'être avec la matrice et les renforts sélectionnés pour cette étude. Des essais plus longs peuvent permettre de réaliser un saut temporel. La connaissance de la cinétique de transition est alors importante.

L'évolution des facteurs de décalage qui ont reconstitué les courbes maîtresses à partir d'essais de différentes durées, a aussi été étudiée, en fonction de la température. Avant la plage de transition, les facteurs de décalage sont identiques pour les deux cas étudiés. Quelle que soit la durée des essais à partir desquels la reconstruction est réalisée, la rupture de pente est toujours observable. La seconde pente est plus forte lorsque l'on considère des essais plus longs. L'énergie d'activation associée est de 265 kJ/mol, contre 200 kJ/mol pour une reconstruction à partir d'essais de 24 heures, pour rappel.

De même, la comparaison de l'essai à long terme réalisé à 52°C est faite par rapport à un décalage horizontal réalisé à partir d'essais de 24 heures et plus, à la **Figure 3-59d**. L'accord est quelque peu meilleur entre l'essai à long terme et la courbe maîtresse construite en prenant en compte la durée maximale des essais réalisés, peut-être parce que cette durée maximale de l'essai était suffisante pour stabiliser la microstructure.

### *Cinétique de transition*

Les résultats précédents suggèrent que la cinétique de transition est un élément clé dans la réponse en thermofluage. Les courbes montrant la rigidité obtenue en fonction du temps pour les différentes températures d'essai sont présentées à la **Figure 3-60a**. Elles ne sont pas tracées à partir de la fin de la montée en charge mais à partir du moment où la rigidité devient linéaire avec le temps. Les temps à partir desquels les courbes sont alors représentées varient avec la température de l'essai.

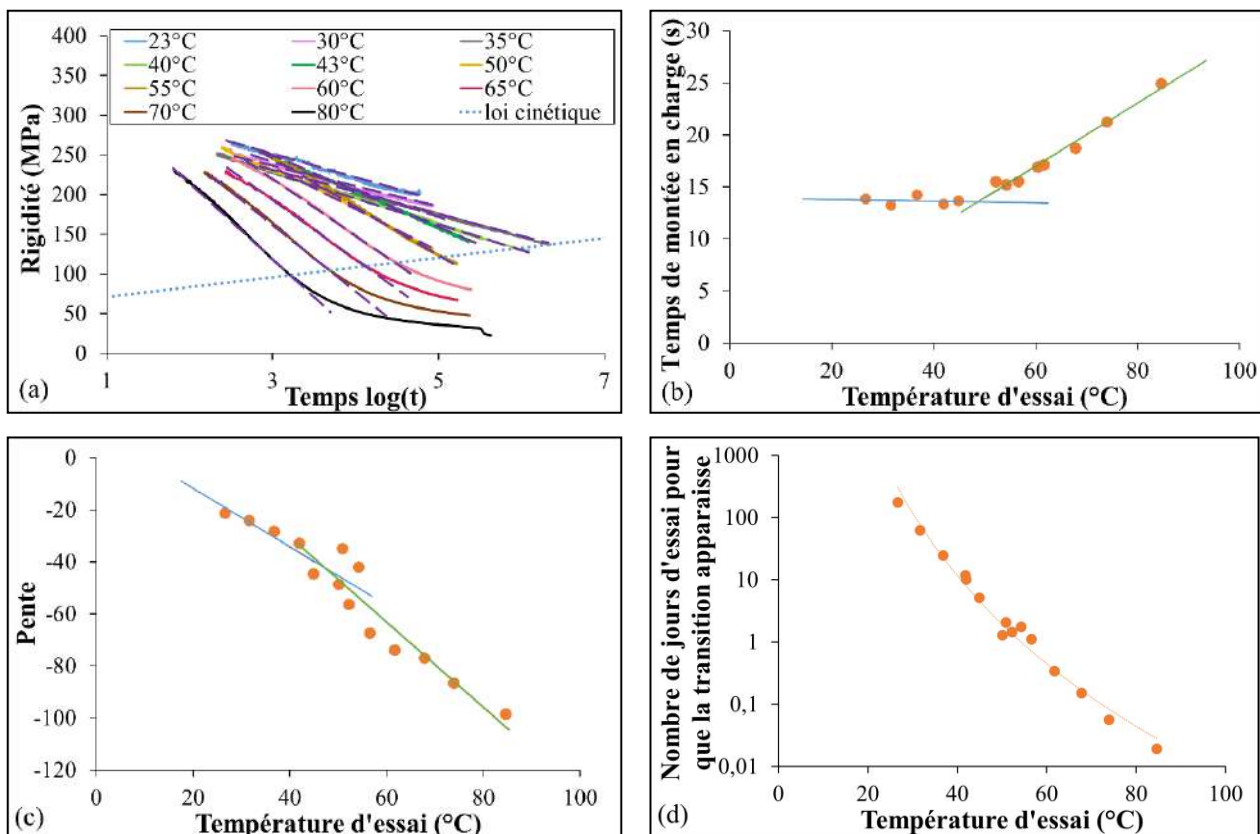
En outre, la durée de la montée en charge pour atteindre 4 MPa diffère également avec la température, comme le montre la **Figure 3-60b**. Là encore, une rupture de pente est observable. Le temps pour atteindre la contrainte désirée semble plutôt constant pour les températures jusqu'à 43°C et augmente ensuite linéairement avec la température à partir de 50°C. Le changement de phase observé et la nouvelle conformation des chaînes de molécules pourraient l'expliquer.

Pour certaines températures, et pour un temps suffisant, le régime linéaire est perdu et une accélération du processus de fluage est soulignée par le changement de mode de fluage. La pente de ces lignes pointillées violettes est tracée à la **Figure 3-60a**, représentant la partie linéaire du mode de fluage. Ces dernières sont examinées plus en détail à la **Figure 3-60c**. Encore une fois, comme à la **Figure 3-58c**, autour de 50°C, une plus grande variabilité est observable. Les pentes des essais qui ont été reproduits sont également indiquées. À nouveau, une rupture de pente apparaît. Un changement de mécanisme de fluage est alors mis en évidence.

Les temps pour lesquels la non-linéarité est perceptible, pour des essais d'une durée suffisante, peuvent être représentés par une ligne pointillée bleue tracée sur la **Figure 3-60a**. Son intersection avec les parties linéaires des courbes de fluage pour chacune des températures d'essai peut constituer un moyen de prédire la durée nécessaire de l'essai pour que la transition se produise. Ceci donne donc une indication de la cinétique de la transition de phase.

Les prédictions en termes de jours d'essai sont données à la **Figure 3-60d**. Cette loi prédictive semble prendre la forme d'une loi de puissance. Au-dessus de la plage [47 ; 49]°C, la transition de phase se produit beaucoup plus rapidement et, presque toujours, pour des durées plus courtes que les durées des essais réalisés dans cette étude. Des essais plus classiques, de 24 heures sont suffisants pour entraîner une microstructure stable.

Un travail similaire a été effectué avec la complaisance en fluage. Les prédictions de la cinétique de la transformation de phase diffèrent quelque peu et surtout, avant la plage de transition. Cela peut être associé au fait que, pour cette représentation, les courbes sont plus écrasées et, par conséquent, il est plus complexe d'observer précisément les changements de régime de fluage.



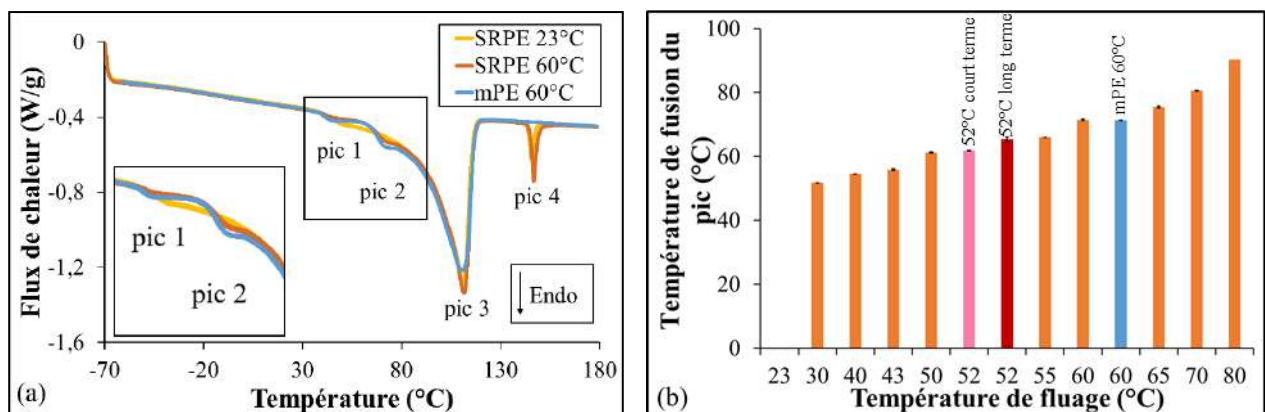
**Figure 3-60 :** (a) Courbes non décalées de la rigidité en fonction du temps aux différentes températures d'essai - (b) Temps de montée en charge pour atteindre une contrainte de 4 MPa en fonction de la température - (c) Pente du régime linéaire du fluage pour toutes les températures d'essai - (d) Prédiction du nombre de jours d'essai nécessaires pour que la transition de phase se produise en fonction de la température



*Évolution de la microstructure avec la température*

Pour percevoir les changements de morphologies lors des essais de fluage, des essais de DSC ont été réalisés sur deux échantillons pour chaque condition d'essai, après les essais de fluage. Ils ont été prélevés dans la zone utile à 2 mm de distance, de manière similaire pour chaque échantillon. La forme des endothermes est illustrée à la **Figure 3-61a** pour des essais de fluage réalisés à 60°C pendant 24 heures sur un échantillon de mPE et de SRPE et à température ambiante sur un spécimen de SRPE. Plusieurs pics sont observables. Pour un essai de fluage à 60°C, trois pics apparaissent dans le cas du mPE, tandis qu'un pic supplémentaire est présent pour le composite. Le pic 4 est donc associé à la présence des fils. Pour un mPE non testé mécaniquement, seuls les pics 1 et 3 sont présents, comme le montre la **Figure 3-24**. Le pic 2 semble apparaître seulement pour certaines températures de fluage et il n'est pas présent à température ambiante. Les températures auxquelles il apparaît sont indiquées à la **Figure 3-61b**. Les barres d'erreur représentent la plage de variabilité des valeurs obtenues.

Suite aux essais de fluage réalisés à 30°C, sur les deux échantillons analysés, le pic 2 n'apparaît que pour l'un d'entre eux. Sinon, il est présent dans chacun des deux échantillons étudiés pour les autres températures de fluage. Pour une température de fluage inférieure ou égale à 43°C, la température du pic 2, lorsqu'il est présent, est plutôt stable. Au-delà de 43°C, plus la température de fluage est élevée, plus le pic se déplace vers des températures plus élevées. À nouveau, à partir de 50°C, une différence notable peut être soulignée. La température à laquelle le pic 2 apparaît est similaire dans le cas du mPE et du SRPE à une température d'essai semblable, de 60°C.



**Figure 3-61 :** (a) Formes des endothermes obtenus suite à un essai de DSC réalisé sur un morceau de la zone utile après des essais de fluage à 60°C pendant 24 heures menés sur le mPE et le SRPE, et après un essai de fluage à température ambiante conduit sur le composite - (b) Température de fusion du pic 2 présent sur les endothermes, suite à des essais de DSC effectués après des essais de fluage à plusieurs températures

Cependant, une contrainte à long terme à des températures données entraîne des changements de morphologie à la fois pour le mPE et le SRPE. Ces changements n'impactent pas la rigidité et les facteurs de décalage pour le mPE ; alors qu'ils ont un effet dans le cas du SRPE (changement abrupt de la rigidité reconstruite observé et non-linéarité de l'évolution des facteurs de décalage). Ainsi, le changement de morphologie qui concerne la partie renforcement joue un rôle prépondérant sur le comportement des composites. Ceci est en cohérence avec les résultats expliqués ci-dessus.

Un test de DSC a également été effectué après le test de fluage de longue durée à 52°C, en rouge sur la **Figure 3-61b**. La température à laquelle le deuxième pic apparaît est plus proche de celle obtenue après un essai réalisé à 55°C, que de celle recueillie après un essai à 50°C. Cette affirmation est d'autant plus pertinente que la variabilité observée pour chacune des températures analysées est faible. Ce résultat souligne l'impact du temps de l'essai de fluage et rejoint les premières hypothèses proposées dans une section précédente lors de l'étude de la superposition temps-température.

Pour confirmer ce résultat, un essai de fluage à court terme a été effectué durant 2 heures à 52°C. Consécutivement, un essai de DSC a été réalisé de la même manière que celle expliquée ci-dessus. Il apparaît en rose sur la **Figure 3-61b**. La température à laquelle le pic 2 apparaît est similaire à celle d'un essai réalisé à 50°C pendant 24 heures, et diffère de celle obtenue après un essai réalisé à la même température mais pendant une durée différente. Ceci confirme l'effet du temps sur cette transformation.

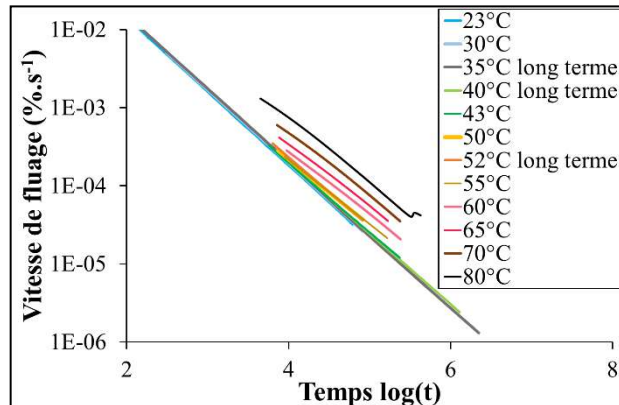
À 30°C, comme un seul des deux échantillons prélevés dans la zone utile présente le pic 2, la zone utile n'est pas homogène en termes de morphologie. L'apparition de la phase a commencé là où les contraintes étaient concentrées mais ne s'est pas propagée dans toute la zone utile. Il semble que la durée de l'essai ne l'ait pas permise.

Prédire le comportement à long terme d'un SRPE, dans la configuration choisie dans cette étude, à partir de la superposition de plusieurs essais réalisés à 4 MPa à plusieurs températures, n'est pas pertinent pour plusieurs raisons. En effet, une superposition n'est valable que dans le cas d'une microstructure stable, mais des transitions de phase semblent apparaître et elles sont impactées par la température d'essai et par la durée des essais. Aussi, le choix de la durée des essais courts réalisés est important, elle doit être suffisante pour assurer la stabilité de la microstructure. Dans cette étude, les essais de 24 heures ne semblent pas être suffisamment représentatifs.

### *Étude de l'influence de la température sur la vitesse de fluage*

Les vitesses de fluage ont été comparées pour toutes les températures d'essais, qu'ils aient été conduits à court ou à long terme. À la **Figure 3-62**, pour les essais réalisés à une température inférieure à la plage de transition, les vitesses de fluage sont très similaires. En revanche, au-dessus

de cette température, les vitesses de fluage diffèrent davantage. La disparité de conformation des chaînes moléculaires pour des températures au-dessus 50°C est une nouvelle fois bien visible.



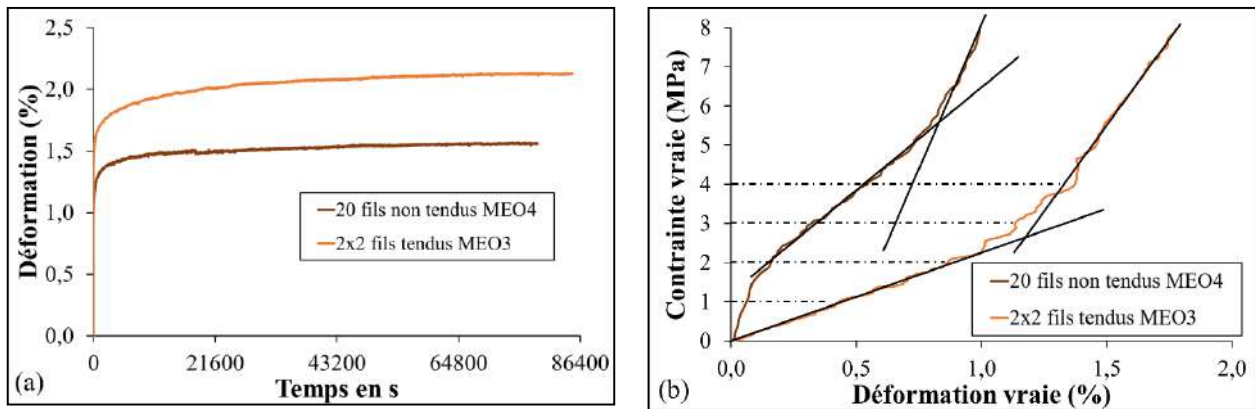
**Figure 3-62 :** Vitesses de fluage déterminées pour des essais de fluage menés à 4 MPa et à plusieurs températures

### *Incidence du taux de renforcement sur le comportement en fluage des composites auto-renforcés*

Afin de statuer sur l'effet du taux de renforcement sur le comportement en fluage des SRPE, un essai de fluage a été conduit sur un SRPE renforcé de 20 fils. Compte tenu du dispositif utilisé pour disposer les renforts, ces derniers n'ont pas été tendus et ils ont été mis en place selon la configuration MEO4 (**Table 2-3**).

La déformation après 24 heures de fluage est 26 % moins importante avec 20 fils introduits (1,56 %) comparativement à 2x2 fils (2,12 %), comme cela est observable à la **Figure 3-63a**. De plus, pour la plus grande proportion de fils, après un peu plus de deux heures de fluage, la déformation semble déjà stabilisée, ce qui n'est pas le cas pour 2x2 fils. Les performances observées en augmentant la fraction de renfort rendent d'autant plus intéressant le recours aux composites auto-renforcés.

À la **Figure 3-63b**, les courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues suite à des essais de traction conduits dans chacun des deux cas analysés dans la présente section, sont exposées. Une contrainte de 4 MPa se trouve au-delà du point d'inflexion pour la configuration 2x2 fils tendus et disposés selon le protocole MEO3 tandis que pour 20 fils non tendus et disposés conformément à la configuration MEO4, elle est en-deçà du point d'inflexion. En raison d'un désalignement des fibres qui constituent les fils de renfort, consécutif d'une absence de tension et de l'utilisation du protocole MEO4, le point d'inflexion s'est déplacé vers de plus grandes déformations, comme détaillé plus particulièrement en amont (3.4.2). Même dans ces conditions non-optimales, l'utilisation pour des sollicitations en fluage de SRPE, avec un taux de renforcement supérieur et donc, plus semblable à des composites pouvant être utilisés dans l'industrie, apparaît valorisable.



**Figure 3-63 :** Pour des composites renforcés de 2x2 fils et 20 fils : (a) Courbes donnant la déformation en fonction du temps pour des essais de fluage conduits à température ambiante – (b) Courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues à partir d'essais de traction menés à température ambiante

### Synthèse

À partir d'essais courts, l'application dans le cas présent du TTSP pour la prédiction à long terme est remise en question en raison de l'évolution importante de la microstructure. En effet, sur la base d'essais de fluage réalisés pendant 24 heures à 4 MPa et à plusieurs températures, une superposition temps-température a été effectuée pour extrapoler le comportement de fluage à long terme des matériaux étudiés. Une loi WLF classique a montré des limites pour décrire l'évolution du logarithme des facteurs de décalage utilisés. Ainsi, pour représenter cette variation, un modèle à deux composantes a été utilisé, selon une loi d'Arrhenius modifiée pour les polymères semi-cristallins car deux pentes sont distinguées. Elles se rejoignent aux alentours de [47 ; 49]°C, plage de température à laquelle le comportement des fils UHMWPE est modifié (2.5.2) (Roiron et al. 2020). Un changement de phase solide entre une phase orthorhombique et une phase hexagonale, changement qui induit une plus grande facilité de glissement entre les chaînes des molécules se produit vers 154°C sans contrainte et à une température plus basse sous contrainte, a été proposé pour expliquer les résultats observés.

Des essais plus longs à 35°C, à 40°C, ou même à 52°C, ont été superposés à leurs courbes maîtresses respectives, reconstituées à la même température. Les deux courbes diffèrent en apparence. Ainsi, dans le cas d'une transformation des phases de la microstructure sous certaines conditions de contrainte et de température, l'utilisation systématique du TTSP pour estimer le comportement à long terme de composites tels que les SRP ne semble pas judicieuse, ou bien les essais de 24 heures à différentes températures ne sont pas suffisamment représentatifs pour envisager une reconstruction à plus long terme. Une reconstruction à partir d'essais plus longs, et surtout à une température autour de la transition, semble permettre de passer la transition de manière plus douce. Ce point de transition doit donc être considéré avec attention. Le temps a un impact fort sur la transition et la stabilisation

de la microstructure. Ainsi, un choix approprié de la durée de l'essai à partir de laquelle le TTSP est utilisable, pourrait alors permettre une prédiction à long terme du comportement du SRPE, et donc un dimensionnement fiable pour une future pièce. Ceci est fortement dépendant d'une bonne connaissance de la cinétique de transition. De surcroît, pour bien comprendre le comportement d'un composite, il est essentiel de caractériser le comportement de chacun des éléments, et en particulier les renforts, car ces derniers sont les principaux garants de la résistance mécanique.

### 3.4.5. Comportement en recouvrance

Outre connaître et prédire le comportement des SRP en réponse à une sollicitation donnée, comprendre le comportement des SRP lorsque la sollicitation n'est plus imposée est également nécessaire. Dans la littérature, très peu d'études se sont intéressées à la recouvrance des SRP et en particulier, à celle de SRPE après des essais de fluage de plusieurs heures. Aussi, des essais de recouvrance de 24 heures en moyenne, ont été réalisés sur des composites SRPE, après des essais de fluage de 24 heures, décrits dans une section précédente (3.4.3). L'influence des conditions, telles que la température, la contrainte et la durée des essais de fluage sur la recouvrance du composite, mais aussi du mPE, est examinée.

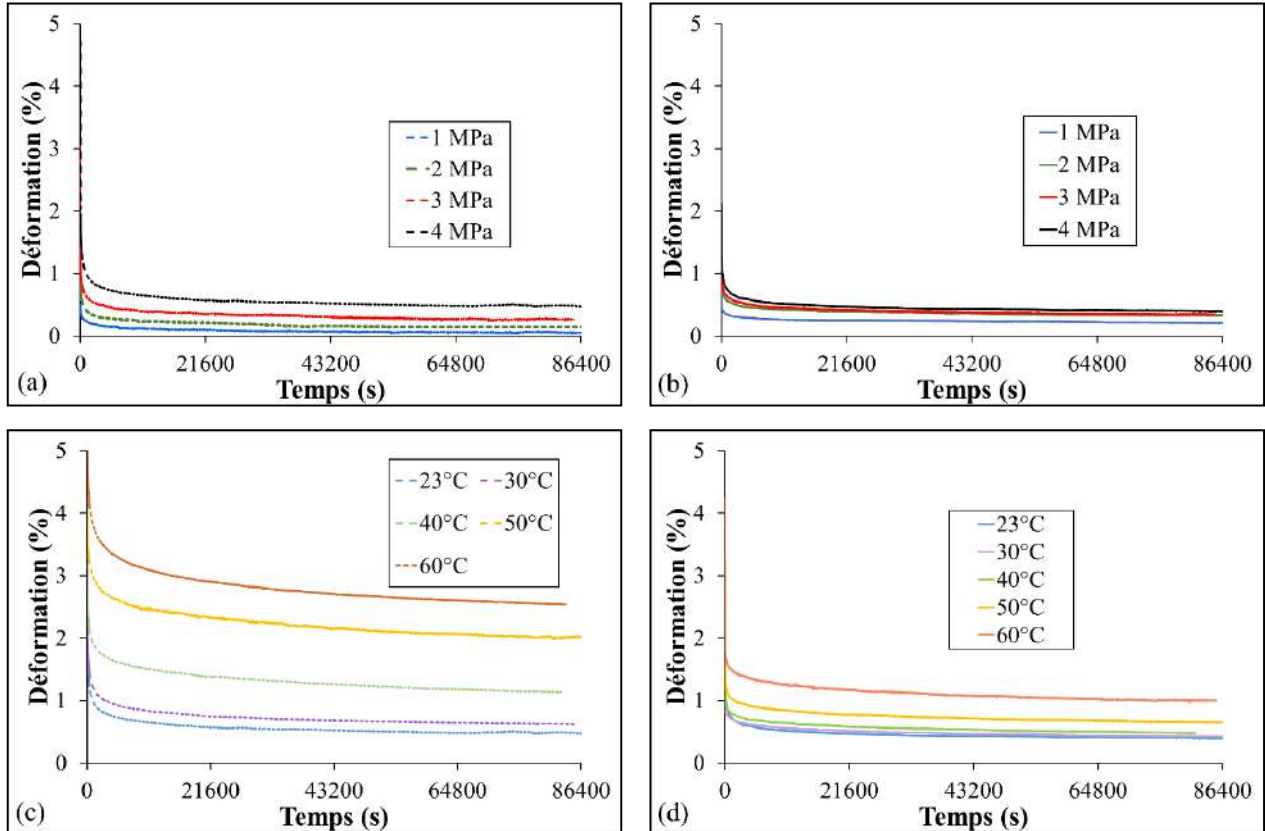
#### *Influence des conditions de contrainte et de température sur le comportement en recouvrance*

Les essais de fluage en traction d'une durée de 24 heures menés à température ambiante à 1, 2, 3 MPa, ainsi qu'à 4 MPa à 30, 40, 50, et 60°C ont donc été suivis d'essais de recouvrance d'une durée identique. Les déformations obtenues en fonction du temps sont présentées aux **Figure 3-64a** et **b**, pour des essais réalisés à température ambiante et sous différentes contraintes pour le polymère et le composite, respectivement, et aux **Figure 3-64c** et **d**, pour des essais réalisés à 4 MPa à différentes températures, pour le mPE et le SRPE, respectivement. Pendant la phase de recouvrance, la déformation décroît rapidement, cela correspond à la 'partie élastique', puis la diminution est plus lente.

Les déformations obtenues pour les différentes contraintes et températures imposées au début et à la fin de la recouvrance, c'est-à-dire au bout de 24 heures de fluage et au bout de 24 heures de recouvrance, sont présentées aux **Figure 3-65a** et **b**, respectivement.

À la fin de la phase de recouvrance, la déformation est d'autant plus importante que la contrainte imposée est élevée, pour chacun des matériaux étudiés. La **Figure 3-65a** montre la relation entre la contrainte appliquée et la valeur de la déformation à la fin du fluage et au bout de 24 heures de recouvrance pour les deux matériaux étudiés. Le SRPE reste plus déformé à la fin de la recouvrance que le mPE pour toutes les contraintes sauf 4 MPa. Pour le SRPE, la déformation en fin de recouvrance évolue peu, sur la gamme de contraintes analysées, contrairement au mPE. En effet, à la

**Figure 3-65a**, la déformation rémanente est presque similaire pour le SRPE lorsque des contraintes de 2, 3 ou 4 MPa sont appliquées. À une contrainte de fluage autour ou après le point d'inflexion, les fils s'expriment et cela conduit à une stabilisation de la déformation résiduelle, même si la contrainte imposée augmente.



**Figure 3-64 :** Courbes donnant la déformation en fonction du temps pour des essais de recouvrance consécutifs à des essais de fluage de 24 heures, effectués à différentes contraintes à température ambiante pour (a) le mPE et (b) le SRPE, et à une contrainte de 4 MPa à différentes températures pour (c) le polymère non-renforcé et (d) le composite

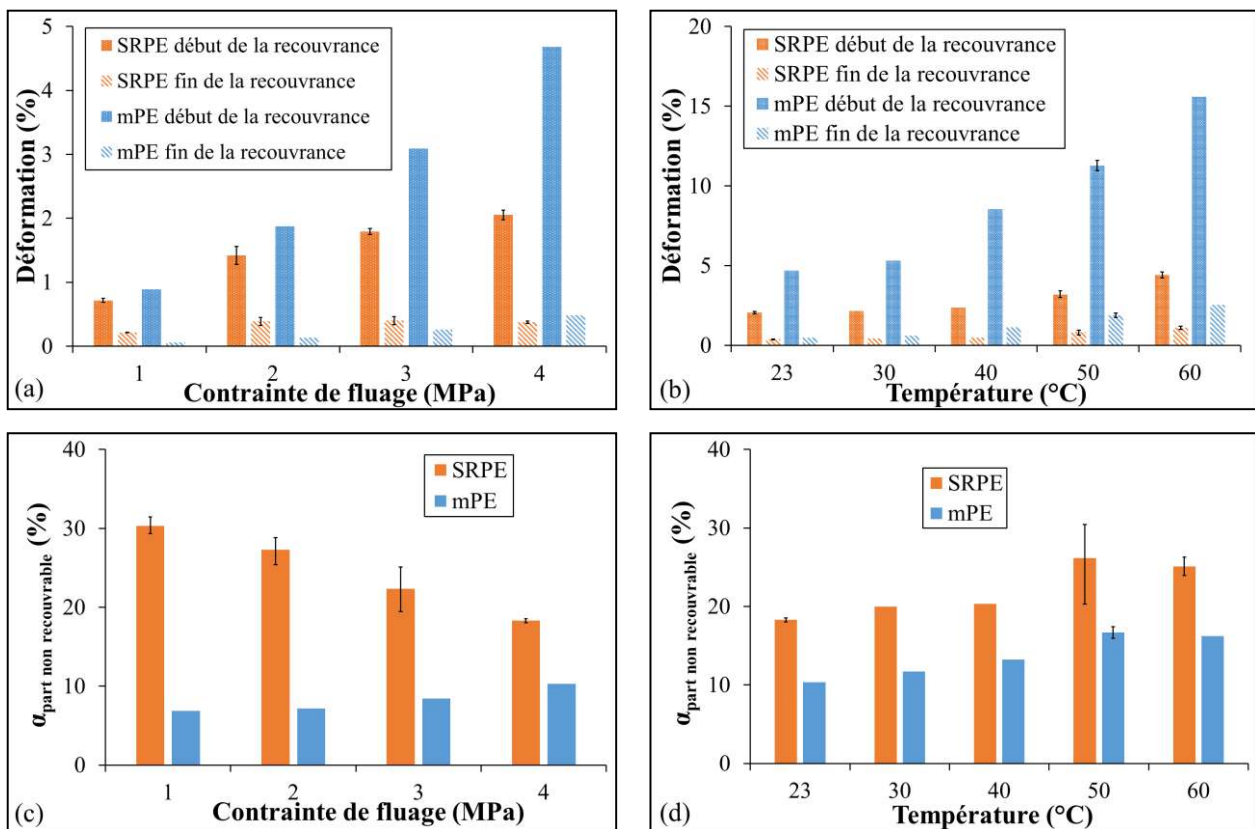
L'influence de la température sur la déformation à la fin de la période de recouvrance est illustrée à la **Figure 3-65b**. La déformation non recouvrable augmente avec la température de l'essai. À 4 MPa, pour les différentes températures testées, en fin de recouvrance, la déformation reste plus importante pour le polymère que pour le composite. Elle est presque trois fois supérieure à 60°C, par exemple. Le SRPE semble alors être plus stable en température du fait de sa plus grande cristallinité.



Cependant, il faut également examiner le rapport  $\alpha_{part\ non\ recouvrable}$  entre la déformation non recouvrable, donc la déformation obtenue après 48 heures d'essai au total ( $\epsilon_{48h}$ ), et la déformation totale en fin de fluage, soit au bout de 24 heures d'essai ( $\epsilon_{24h}$ ). Ce dernier est défini en pourcentage, comme suit :

$$\alpha_{part\ non\ recouvrable} = \frac{\epsilon_{48h}}{\epsilon_{24h}} \times 100. \quad (3-6)$$

La **Figure 3-65c** pour différentes contraintes imposées et la **Figure 3-65d** pour des températures variées, décrivent l'évolution de ce rapport. Pour les multiples contraintes et températures, la part non recouvrable de la déformation du composite est plus élevée que celle du mPE. Ceci est dû à la viscoplasticité des renforts UHMWPE.



**Figure 3-65 :** Déformations obtenues à la fin des essais de fluage conduits pendant 24 heures et à la fin des essais de recouvrance d'une durée identique, effectués (a) à plusieurs contraintes à température ambiante et (b) à plusieurs températures d'essai à 4 MPa - Proportion de la part non recouvrable de la déformation après 24 heures d'essai de recouvrance (c) pour différentes contraintes à température ambiante et (d) différentes températures à 4 MPa

D'autre part, ce rapport augmente avec la valeur de la contrainte de fluage imposée pour le mPE à la **Figure 3-65c**, comme cela était attendu pour un polymère de ce type. Pour le SRPE, au contraire, il diminue. Cette diminution semble ralentir entre 3 et 4 MPa, car les fils s'expriment pleinement après le point d'inflexion. Une légère compression des fibres qui composent les fils induisant un

désalignement des fibres pourrait justifier les dernières observations, comme expliqué de façon plus détaillée dans une section précédente (3.4.2).

Quant à l'impact de la température sur la proportion de la part non recouvrable, les tendances semblent similaires pour le mPE et le composite, à la **Figure 3-65d**. En effet, le rapport augmente avec la température de l'essai. Il semble assez constant pour le SRPE entre 23 et 40°C, puis augmente à partir de 50°C. Ceci pourrait s'expliquer par la transition microstructurale mise en évidence autour de 50°C qui joue sur la plasticité des renforts UHMWPE. Toutefois, le rapport de la partie résiduelle apparaît un peu faible pour le mPE à 60°C. Cela pourrait être aussi justifié par le fait qu'un seul essai de recouvrance ait été réalisé à cette condition.

Comme signalé dans la section se rapportant à l'état de l'art des SRP (3.1.4), peu d'auteurs ont traité de la recouvrance après des essais de fluage conduits sur des SRP. Les déformations récupérables ou non, de composites PE/PE laminés ont été impactées par une irradiation élevée (Marais et al. 1992). Houshyar et al. (Houshyar et al. 2004) ont analysé l'effet du diamètre des fibres, de leur longueur et de leur concentration sur la recouvrance des composites avec une matrice en PPE et des fibres longues en PP ou encore l'ajout d'un EP au sein de ce composite. La recouvrance s'est accrue avec la quantité d'EP introduite jusqu'à une proportion de 0,2. En outre, l'effet de l'architecture de tissus, laminés unidirectionnels ou croisés, a été étudié pour un SRPP (Banik et al. 2007).

### *Effet des conditions de temps, de contrainte et de température sur les modules*

#### **Forme des courbes de recouvrance et comparaison des rapports des modules**

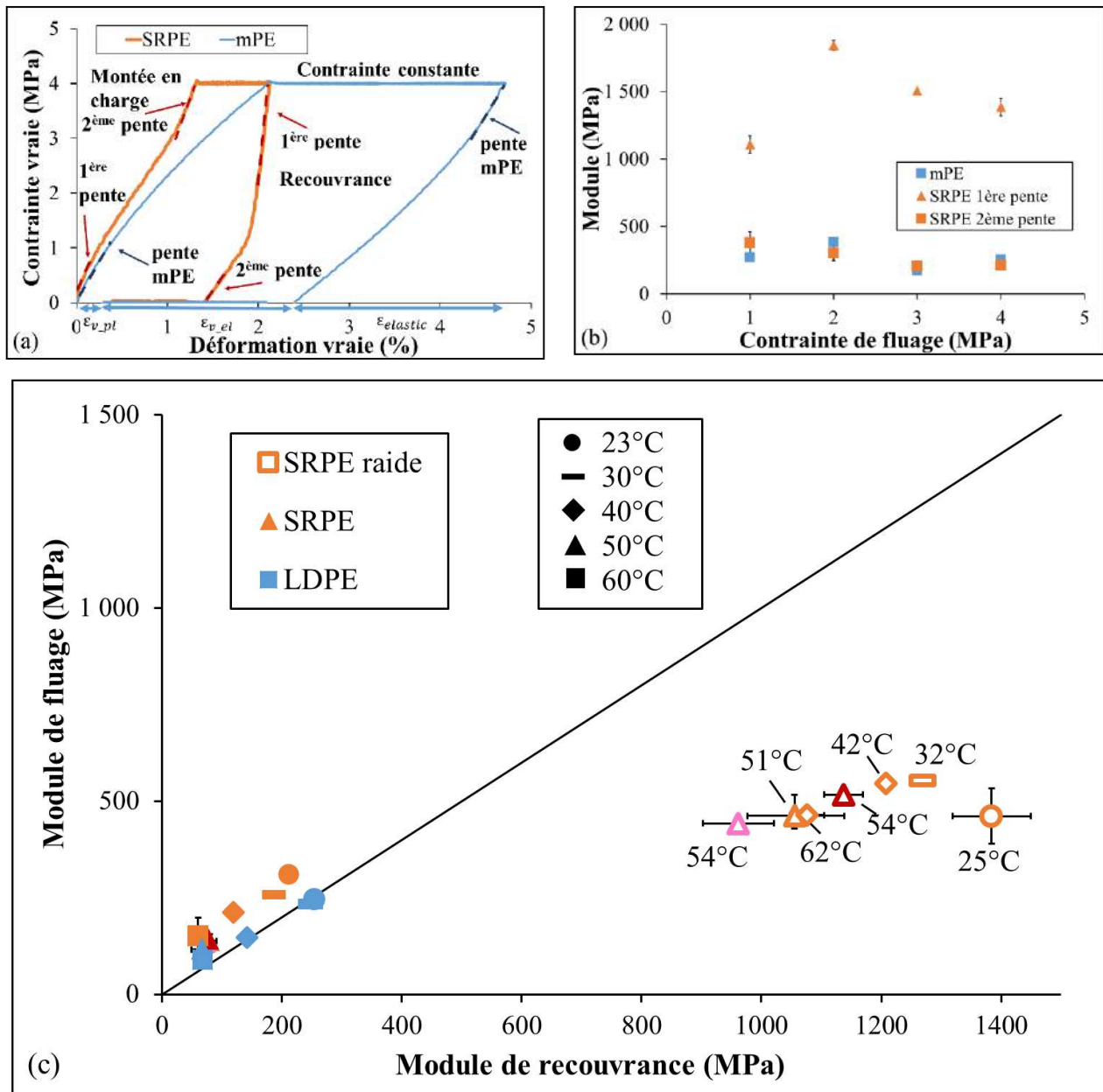
Les courbes contrainte vraie/déformation vraie ont été tracées pendant les phases de fluage et de recouvrance jusqu'à ce que la contrainte soit nulle. La forme des courbes est présentée à la **Figure 3-66a** pour des essais menés à température ambiante à 4 MPa pour le SRPE et le mPE.

La forme des courbes est différente dans les deux cas. En effet, une seule pente est visible dans le cas du mPE pour les parties fluage et recouvrance, alors que pour le composite, deux pentes semblent apparaître pour chacune des deux parties de l'essai. Concernant la recouvrance, la pente la plus raide sera appelée la première pente et la seconde, sera la moins raide. La numérotation se fait par ordre chronologique d'apparition. Les déformations élastique (réversible ( $\varepsilon_{elastic}$ )), viscoélastique (réversible et retardée ( $\varepsilon_{v\_el}$ )) et viscoplastique (non recouvrable ( $\varepsilon_{v\_pl}$ )) sont représentées.

Pour chaque portion des courbes, les modules tangents ont été mesurés pour des essais de recouvrance effectués après un essai de fluage conduit à température ambiante, et différentes contraintes. Les lignes pointillées et les flèches de la **Figure 3-66a** indiquent où les modules ont été estimés. Les valeurs correspondantes sont indiquées à la **Figure 3-66b**. Plusieurs points peuvent être mis en évidence :

## Partie 3 : Comportement thermomécanique du SRPE : relation avec la structure

- La deuxième pente du SRPE a un module proche de celle du mPE. Il semble donc que cette seconde pente puisse être associée à la recouvrance de la matrice ;
- Par analogie, la première pente plus raide peut alors être liée à la recouvrance des renforts.



**Figure 3-66 :** (a) Forme des courbes contrainte vraie/déformation vraie obtenues pour des essais de fluage et de recouvrance menés à 4 MPa et à température ambiante, pour des échantillons de SRPE et de mPE - (b) Modules tangents mesurés pour des essais de recouvrance effectués après des essais de fluage à 1, 2, 3 et 4 MPa à température ambiante - (c) Comparaison des modules tangents estimés pour les différentes phases des essais de fluage et de recouvrance, menés sur le mPE et le SRPE à 4 MPa et à de multiples températures

Ainsi, les différents éléments du composite semblent se relaxer indépendamment, d'abord les renforts, puis la matrice. À 1 MPa, la première pente est beaucoup moins forte que pour des

contraintes plus élevées. Ceci peut être justifié par le fait que les fils ne s'expriment pas encore tout à fait. La variation du module de la seconde pente du composite et de celui du mPE, est faible avec la contrainte appliquée à température ambiante.

De même, les modules tangents des différentes pentes sont estimés pour les essais de recouvrance qui suivent les essais de fluage conduits à 4 MPa à de multiples températures à la **Figure 3-66c**. Différentes observations peuvent être faites :

- Dans le cas du mPE, le rapport des modules de fluage et de recouvrance se situe parfaitement sur la bissectrice du graphique. Les parties élastiques de phases de fluage et de recouvrance sont donc semblables dans les conditions étudiées.
- Dans le cas du composite, le rapport des modules pour les pentes les moins fortes n'est pas sur la bissectrice. En revanche, il reste très proche de celui de la matrice et surtout lors de la phase de recouvrance, comme observé précédemment à différentes contraintes à température ambiante (**Figure 3-66b**). C'est le module au début de la montée en charge de l'essai de fluage qui est plus élevé, car les renforts s'expriment même si ce n'est pas pleinement, comme cela a été observé à la **Figure 3-37b**.
- Pour le SRPE, les modules des pentes les plus raides, pendant la montée et la descente en charge, sont également comparés à la **Figure 3-66c**. Le module de la seconde pente pendant la phase de fluage est ainsi comparé au module de la première pente pendant la phase de recouvrance. Ces deux pentes sont confrontées car ce sont celles pour lesquelles on considère que les renforts s'expriment pleinement. Les températures d'essai réelles sont indiquées. Elles sont de l'ordre d'un ou deux degrés au-dessus de la température cible. Le module de la montée en charge est beaucoup plus faible que le module de la première pente pendant la phase de recouvrance, quelle que soit la température de l'essai. L'alignement des fibres qui constituent les fils de renfort, voire des chaînes de molécules, lors de l'application d'une contrainte constante pendant une longue durée, pourrait l'expliquer.

### Effet du temps de sollicitation sur les modules en début de recouvrance

En outre, une recouvrance a été effectuée après deux essais plus longs de 8 jours à une température cible de 52°C (54°C réellement). Les modules associés à cet essai ont été estimés et un point a été ajouté en rouge à la **Figure 3-66c**. Tandis que le rapport des modules calculés sur les pentes les plus faibles sont cohérents avec les données obtenues aux autres températures, le module de la première pente de recouvrance est un peu plus élevé que la tendance observée lorsque la recouvrance a été

effectuée après des essais de 24 heures. Ceci est cohérent avec un raidissement pendant les essais de fluage.

Pour appuyer ceci, des essais de fluage ont aussi été menés pendant 2 heures à une température cible de 52°C (54°C réellement). Le point a été intégré à la **Figure 3-66c** en rose. Le rapport des modules est moins important que pour un essai conduit à 24 heures et 8 jours dans la même gamme de température. Le point est même situé plus à gauche que l'essai effectué à une température cible de 60°C. Cela corrobore un raidissement de la partie renfort du composite pendant le maintien de la contrainte.

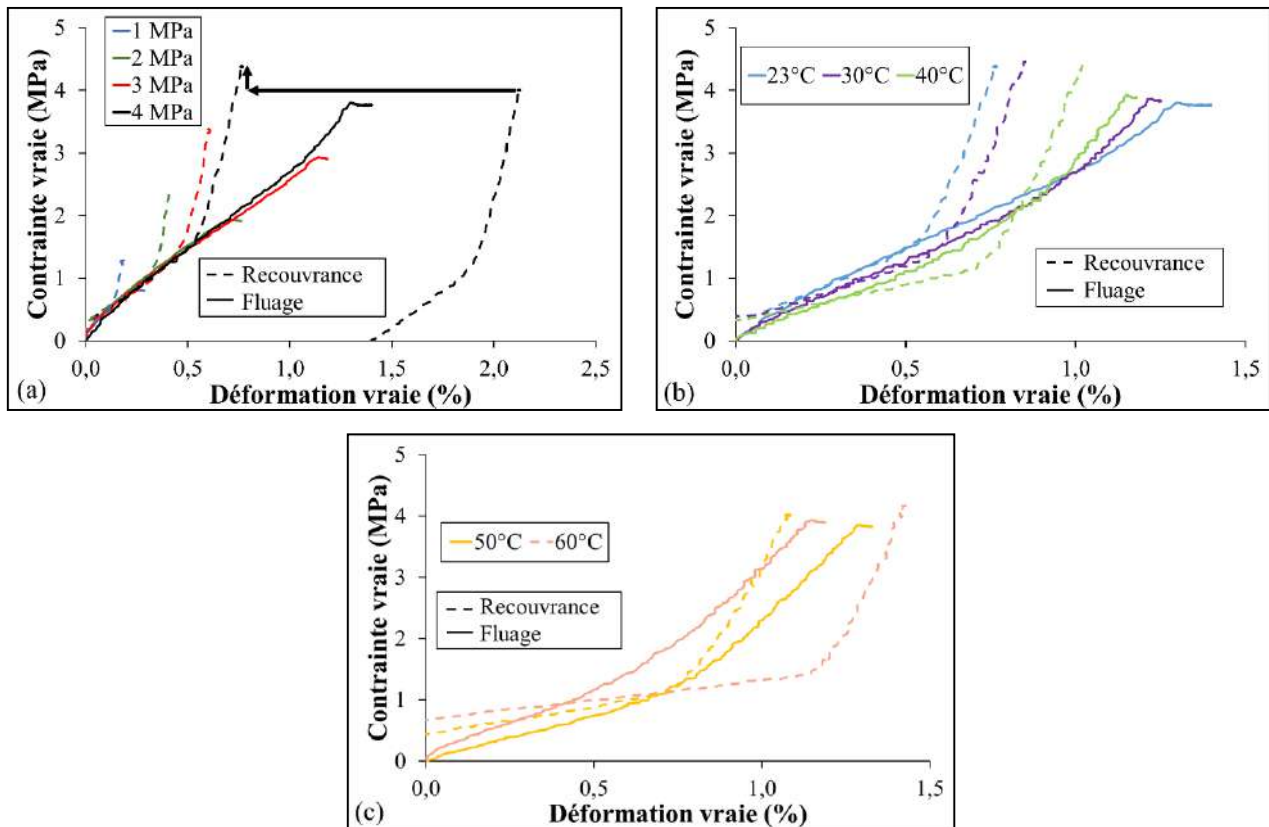
Dans le cas du fluage de fibres de polyamide aromatique, Ericksen (Ericksen 1985) a mesuré le module d'élasticité pendant un essai de fluage, et sa valeur a augmenté avec le temps. Ce raidissement a été attribué à la rotation des cristallites pendant le fluage. Dans le cas de l'étude du SRPE, une origine similaire pourrait expliquer le raidissement dépendant du temps mis en évidence. De surcroît, il faut rappeler que l'influence du temps de maintien en fluage, avant la phase de recouvrance, a également été observée et la pertinence de l'utilisation du TTSP dans certaines conditions a été questionnée par conséquent, comme développé dans une section précédente (3.4.4).

De plus, le temps pendant lequel la contrainte est maintenue, a également un impact à la **Figure 3-66b**, pour le fluage effectué à température ambiante. Ainsi, même pour des contraintes en deçà du point d'inflexion, comme 2 MPa, 24 heures semblent être suffisantes pour que le renforcement s'exprime et le module du SRPE est beaucoup plus grand que le module de la seconde pente. Ce n'est pas le cas à 1 MPa. Un essai plus long serait probablement nécessaire pour que les fils s'expriment pleinement et pour observer un raidissement plus notable.

### **Incidence de la température sur la montée et la descente en charge**

Les portions de courbes correspondant à la montée en charge au début de l'essai de fluage et à la descente en charge pendant la recouvrance, sont superposées pour des essais réalisés à température ambiante sous différentes contraintes et à 4 MPa à différentes températures, respectivement, aux **Figures 3-67**. Les courbes ont été décalées horizontalement, en soustrayant la déformation résiduelle, et verticalement pour rendre la superposition plus explicite. Un exemple du décalage effectué sur la partie recouvrance est proposé à la **Figure 3-67a** pour la courbe à 4 MPa. Le décalage est mis en évidence par des flèches noires.

À température ambiante, quelle que soit la contrainte à laquelle l'essai de fluage est effectué, la seconde pente de la recouvrance se superpose de manière satisfaisante au début de l'essai de fluage, comme on peut le constater à la **Figure 3-67a**.



**Figure 3-67 :** Pour des SRPE, superposition des courbes de montée en charge pour le fluage et des courbes de descente en charge pour la phase de recouvrance, pour des essais réalisés (a) à différentes contraintes à température ambiante et à 4 MPa (b) jusqu'à 40°C et (c) à 50 et 60°C

Pour des températures plus élevées, la tendance observée peut être différente. En effet, à la **Figure 3-67b**, au fur et à mesure que la température augmente, les pentes étudiées se recouvrent de manière de moins en moins satisfaisante. À 40°C, après 0,6 % de déformation vraie, les pentes divergent. De plus, pour des températures d'essai de 50 et 60°C, à la **Figure 3-67c**, les pentes sont complètement différentes. Encore une fois, il semble qu'une transition dans le comportement soit perceptible entre 40 et 50°C. La morphologie semble alors subir un changement irréversible au cours du fluage, probablement associé à la transition de phase solide expliquée dans une précédente section (3.4.4).

#### *Lien avec les résultats obtenus à propos des fils UHMWPE*

L'étude de l'évolution des modules a été faite sur la matrice mPE et le composite SRPE. Des essais de fluage similaires n'ont pas pu être réalisés sur les renforts UHMWPE seuls, car la mise en place d'un système de suivi de marqueurs permettant de réaliser des essais à contrainte constante est très complexe, comme détaillé dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.1). Seuls des essais de traction en charge-décharge ont été pu être réalisés sur des fils UHMWPE à trois températures différentes, à température ambiante, 60, et 100°C. Les courbes obtenues en tension monotone et en charge-décharge ont déjà été comparées et présentées aux **Figures 2-36**.



Il est tout d'abord important de souligner la forme de la courbe de décharge, qui présente une seule pente. Aucune rupture de pente n'est visible, contrairement au cas du composite. Ce dernier semble donc bien montrer une recouvrance indépendante pour chacun des éléments qui le constitue.

Les modules tangents en différents points de ces courbes ont été estimés pour chaque boucle et à chaque température. Les valeurs déterminées ont été résumées à la **Table 2-4**. Les quatre différentes localisations où ont été estimés les modules sont représentées à la **Figure 2-36c**. Les modules tangents sont mesurés après les contre-courbes, lorsqu'elles apparaissent.

Pour rappel, dans la seconde partie de ce manuscrit (2.5.3), il a été souligné que des tendances similaires sont observées à température ambiante et à 60°C en ce qui concerne le fait que les modules tangents, quelle que soit la boucle considérée, soient presque identiques au début du déchargement et au début du rechargement, respectivement, tandis qu'à 100°C, une remarque identique peut être faite à la fin du déchargement et au début du rechargement.

Dans la **Table 2-4**, pour toutes les températures et boucles considérées, le module au début du déchargement est supérieur au module tangent au début du rechargement. Cette constatation peut être rapprochée de celle effectuée précédemment après des essais de fluage et de recouvrance réalisés sur le mPE et le SRPE. Ainsi, même pour un temps très court, l'application d'une charge sur les renforts semble conduire à leur raidissement, principalement dû au réalignement des fibres. Ceci peut justifier le fait qu'après le déchargement complet des fils, les fibres ont perdu leur alignement et le module au début du rechargement n'est pas aussi important qu'au début de la décharge.

Cependant, comme détaillé en amont, les valeurs du module au début du déchargement ne changent pas en fonction de la boucle considérée à température ambiante et à 60°C et elles sont supérieures au module initial, qui est de 41 MPa à 23°C et de 38 MPa à 60°C. Le temps n'a pas d'impact sur ces modules, car il n'est probablement pas suffisant pour permettre à d'autres mécanismes d'entrer en jeu, comme la rotation des cristallites, ou cela peut compenser un éventuel endommagement des fibres. Mais comme le module pendant la recharge est plus grand que le module initial, le raidissement du fil ne semble pas être complètement perdu à la fin de la décharge. En plus du réalignement des fibres, il peut exister des mécanismes qui ont un impact à plus petite échelle.

À 100°C, les modules à la fin du déchargement et au début du rechargement sont très similaires. À cette température, les renforts en UHMWPE présentent une phase principalement hexagonale, une phase dans laquelle les chaînes de molécules glissent plus facilement les unes par rapport aux autres. Lorsque les fils sont chargés à nouveau, seule une très faible augmentation du module est observée, du fait de la facilité avec laquelle les chaînes de molécules glissent facilement les unes par rapport aux autres.

### *Synthèse*

L'incidence de l'intégration de renforts thermoplastiques au sein d'une matrice thermoplastique moins cristalline sur la phase de recouvrance d'un composite SRP a été étudiée. Les renforts à la cristallinité supérieure rendent les composites plus stables en thermofluage qu'un polymère non-renforcé, car les déformations non recouvrables à une même contrainte sont inférieures dans le cas du composite. Cela est d'autant plus vrai pour une contrainte supérieure à la contrainte pour laquelle le point d'inflexion apparaît pour une configuration de renforcement donnée.

De plus, les courbes de recouvrance ont montré des différences notables entre les deux matériaux étudiés. Deux pentes apparaissent dans le cas du SRPE alors qu'une seule est présente pour le mPE. La phase de recouvrance semble alors se découper en deux étapes : la première qui correspond à la recouvrance des renforts, et la seconde, associée à la recouvrance de la partie matricielle. La première pente présente un module plus élevé que la seconde pente observée après le point d'inflexion, lors du chargement des échantillons. Ainsi, il est apparu qu'une sollicitation constante imposée pendant un temps donné conduisait à un raidissement des renforts. Par ailleurs, la durée pendant laquelle la contrainte est maintenue constante pendant la phase de fluage influence le raidissement observé. Cela pourrait être dû à l'évolution d'orientation des fibres et des macromolécules, voire à la rotation des cristallites au cours de la phase de fluage.

Ce raidissement est également perçu dans le cas d'essais de charge-décharge sur les fils de renfort UHMWPE seuls, pour des essais à 23, 60 et 100°C. En revanche, pour le cas des renforts, l'impact du temps n'est pas observable, car les modules lors des décharges et recharges sont très similaires à 23 et 60°C, quelle que soit la boucle considérée.

Enfin, autour de 50°C, une transition de comportement apparaît. En dessous de cette température, les courbes de montée en charge de la phase de fluage et de décharge au début de la recouvrance se chevauchent de façon satisfaisante. Tandis qu'au-dessus de cette température, ce n'est plus le cas.

### 3.5. Conclusion

Un procédé de moulage par compression a été proposé pour mettre en œuvre des composites auto-renforcés en une seule étape à partir de granulés et de renforts. Ce procédé repose notamment sur le principe de la fusion partielle des renforts, afin qu'ils puissent recristalliser en créant des liaisons fortes avec la matrice. Des essais de traction sur des éprouvettes renforcées d'un ou deux fils ont permis de déterminer une fenêtre de conditions optimales, du point de vue des conditions mécaniques, soit entre 138 et 142°C à  $\pm 1^\circ\text{C}$  et une charge de compression de 10 kN, pour les matériaux sélectionnés dans cette étude.

De plus, l'effet de la densité de fils sur le comportement des composites a été examinée. Par ailleurs, la façon de disposer les renforts, tous ensemble ou en plusieurs paquets, mis en place parallèlement les uns aux autres, a été considérée. Il a été remarqué qu'une configuration pour laquelle les fils sont mis en place ensemble entraînait une réduction de la résistance à rupture des renforts et du module tangent, mais des performances supérieures après rupture des renforts.

Par ailleurs, quel que soit le nombre de fils intégrés dans la matrice mPE, la réponse en traction du SRPE a montré une spécificité en petites déformations. En effet, un point d'inflexion apparaît. Sa position varie avec la proportion introduite de fils. Son origine, même si elle est reliée à diverses causes, est avant tout due à un désalignement des fibres des fils, et notamment, à une compression des fibres. Cette compression peut être associée à une différence entre les coefficients de dilatation thermique des renforts et de la matrice.

Toutefois, la présence d'une couche transcristalline n'a pas été mise en évidence. Une liaison forte entre les renforts et la matrice a néanmoins été mise en exergue, validant alors la qualité des SRPE conçus dans cette étude.

D'autre part, la tenue en fluage des SRPE ainsi fabriqués a été analysée pour une configuration de renforts 2x2 fils. D'après les précédentes considérations, un tel choix a été fait pour maximiser le comportement avant la rupture des renforts, puisque c'est dans cet intervalle qu'il sera tiré parti de la résistance des composites, dans le cadre d'une application donnée. Par comparaison avec le mPE, les composites pour des durées de sollicitation de 24 heures ont montré une meilleure résistance au fluage sur une gamme de contrainte entre 1 et 4 MPa et de température entre 23 et 80°C. Les meilleures performances sont notamment visibles pour des contraintes supérieures à celle pour laquelle le point d'inflexion se manifeste. L'ajout de renforts très cristallins, même en faible quantité, rend plus stable thermiquement le composite et réduit sensiblement sa vitesse de fluage.

Prédire à long terme le comportement est souhaité dans l'objectif d'utiliser ce matériau pour des applications données, et en particulier, dans un contexte automobile. Un principe de superposition

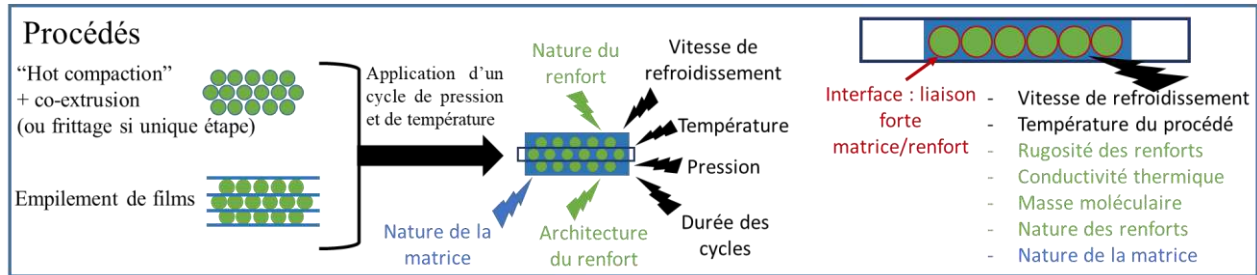
temps-température a alors été utilisé à partir des essais courts conduits expérimentalement. Mais son application a été remise en question en raison de l'évolution importante de la microstructure. Une transition de phase solide entre une phase orthorhombique et une phase hexagonale, a semblé ainsi se produire sous sollicitation autour de la plage de température [47 ; 49]°C. Si la température et la contrainte jouent un rôle sur cette transition, le temps a également de l'influence. Ainsi, les essais longs menés sur plusieurs jours ne se superposent pas à l'estimation faite en décalant les courbes des essais effectués pendant 24 heures. La durée des essais superposés doit être choisie avec précaution pour que la microstructure soit stable et ainsi que l'échantillon soit représentatif à une température donnée. L'utilisation du TTSP à partir d'essais plus longs, suffisamment longs pour passer la transition, donne des reconstructions plus pertinentes. Un nouveau protocole pourrait alors être défini pour l'application du TTSP à ce matériau, en déterminant, à partir de la connaissance de la cinétique de transition, des temps minimum nécessaires pour passer la transition pour chaque température d'essai.

De surcroît, il est apparu primordial de bien connaître le comportement des renforts intégrés dans le composite, étant donné que les renforts thermoplastiques étudiés ont un comportement plus complexe que des renforts de verre ou de carbone, et que les renforts sont les garants de la tenue mécanique des composites. Les caractériser mais surtout connaître les températures de transition est nécessaire, à plus forte raison lorsque cette dernière dépend de la microstructure du renfort et donc du type d'étirage et des conditions appliquées lors de celui-ci. La présence de fils semble effectivement introduire des paramètres supplémentaires qui affectent le comportement en fluage des composites.

Conclure sur l'apport de l'utilisation des composites auto-renforcés est important. Exploiter un tel composite auto-renforcé pourrait notamment être intéressant pour des applications cryogéniques. En effet, si à basse température et à une contrainte supérieure à celle où apparaît le point d'inflexion, le bénéfice de son utilisation est clair, même pour de faibles proportions de renforcement. À plus haute température, au-delà de la plage de transition, son apport est plus discutable, car un changement de morphologie modifie grandement ses propriétés mécaniques. Déplacer cette transition de phase pour augmenter la plage sur laquelle l'utilisation du SRPE est avantageuse, est un défi. Plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature et seront discutées dans les perspectives de ce manuscrit.

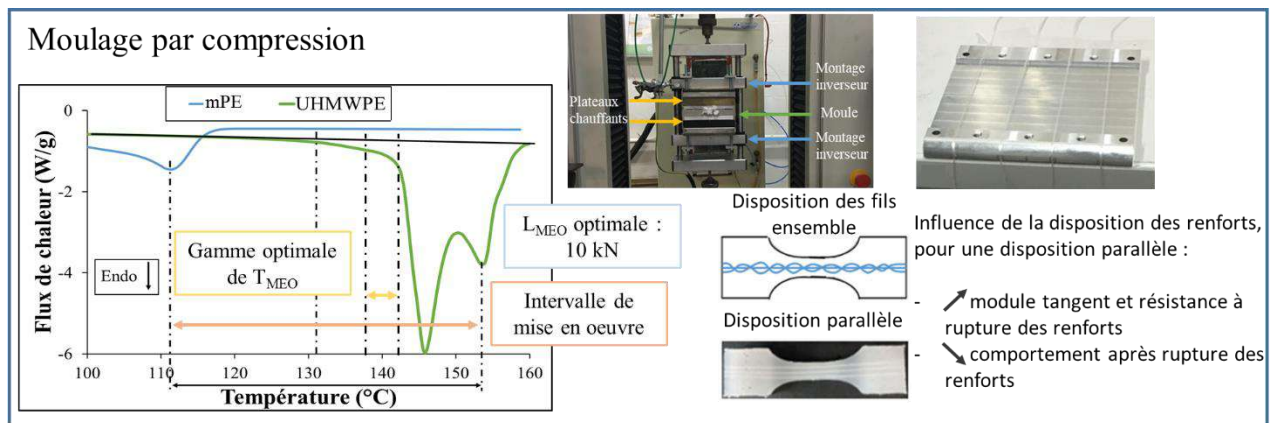
3.6. Bilan de la partie 3

➤ Concernant la section se rapportant à l'état de l'art sur les SRP, et notamment sur les points associés aux procédés, un résumé sous la forme d'un graphique est proposé à la **Figure 3-68** :

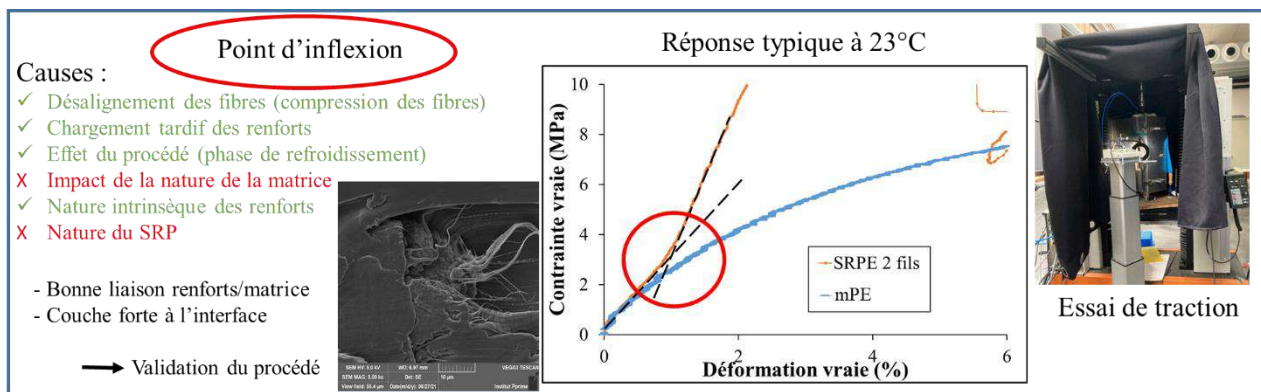


**Figure 3-68** : Résumé graphique des points importants de la partie état de l'art sur les procédés de fabrication des SRP

➤ Pour chacune des sections qui présentent les résultats obtenus dans ce travail, des graphiques récapitulatifs ont été réalisés aux **Figure 3-69**, **Figure 3-70**, **Figure 3-71** et **Figure 3-72** :



**Figure 3-69** : Résumé graphique des éléments clés de la mise en œuvre des SRPE de cette étude



**Figure 3-70** : Graphique résumé de la particularité observée par rapport au comportement des SRPE

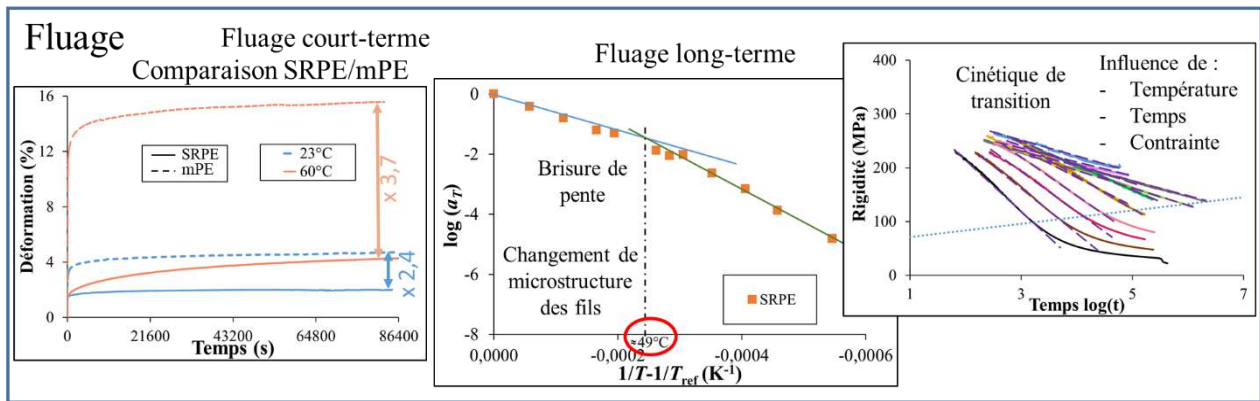


Figure 3-71 : Récapitulatif sous la forme de graphique des caractéristiques de fluage du SRPE

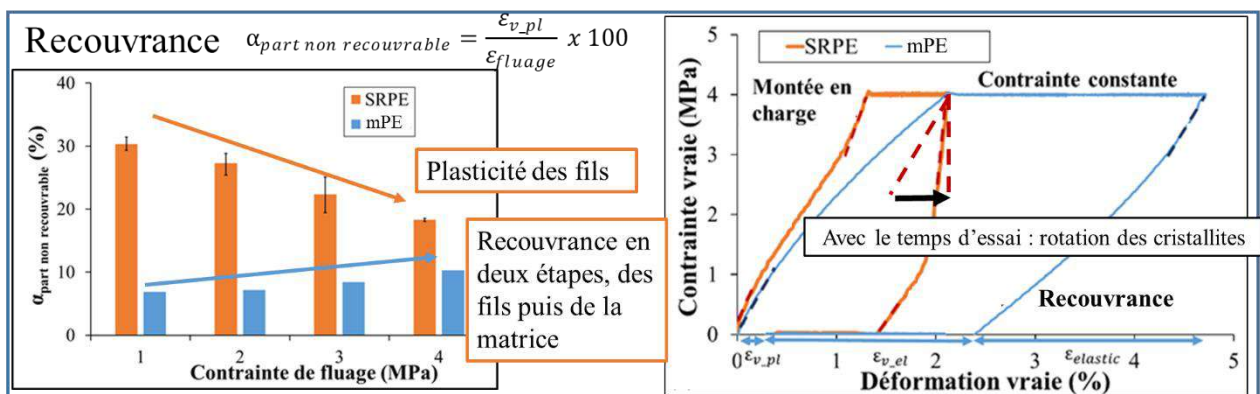


Figure 3-72 : Graphique synthétique des propriétés en recouvrance du SRPE par rapport à celle du mPE



### 3.7. Références

- Acha, B. A., M. M. Reboredo, et N. E. Marcovich. 2007. « Creep and Dynamic Mechanical Behavior of PP–jute Composites: Effect of the Interfacial Adhesion ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 (6): 1507-16. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.01.003>.
- Adolph, K., G. Schulze, et H. Behrens. 1989. « Study of the formation of transcrystalline structures at polyethylene interfaces. 2. Determination of molecular mass, gravimetric, DSC, and small-angle x-ray measurements », 1989, *Acta Polym* édition, sect. 40(9):555–8.
- Ajji, A., A. Ait-Kadi, et A. Rochette. 1992. « Polyethylene-Ultra High Modulus Polyethylene Short Fibers Composites ». *Journal of Composite Materials* 26 (1): 121-31. <https://doi.org/10.1177/002199839202600108>.
- Alcock, B., N. O. Cabrera, N. M. Barkoula, et T. Peijs. 2009. « The effect of processing conditions on the mechanical properties and thermal stability of highly oriented PP tapes ». *European Polymer Journal* 45 (10): 2878-94. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.025>.
- Alcock, B., N.O. Cabrera, N.-M. Barkoula, J. Loos, et T. Peijs. 2006. « The Mechanical Properties of Unidirectional All-Polypropylene Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (5): 716-26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.002>.
- Amer, M. S., et S. Ganapathiraju. 2001. « Effects of Processing Parameters on Axial Stiffness of Self-Reinforced Polyethylene Composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 81 (5): 1136-41. <https://doi.org/10.1002/app.1536>.
- Avella, M., G. Della Volpe, E. Martuscelli, et M. Raimo. 2004. « Transcrystallinity Phenomena in a Polypropylene/Kevlar Fiber System. I: Influence of Crystallization Conditions ». *Polymer Engineering & Science* 32 (5): 376-82. <https://doi.org/10.1002/pen.760320511>.
- Banik, K., J. Karger-Kocsis, et T. Abraham. 2008. « Flexural Creep of All-Polypropylene Composites: Model Analysis ». *Polymer Engineering & Science* 48 (5): 941-48. <https://doi.org/10.1002/pen.21041>.
- Banik, K., T. N. Abraham, et J. Karger-Kocsis. 2007. « Flexural Creep Behavior of Unidirectional and Cross-Ply All-Poly(Propylene) (PURE®) Composites ». *Macromolecular Materials and Engineering* 292 (12): 1280-88. <https://doi.org/10.1002/mame.200700180>.
- Bhattacharyya, D., P. Maitrot, et S. Fakirov. 2009. « Polyamide 6 Single Polymer Composites ». *Express Polymer Letters* 3 (8): 525-32. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.65>.
- Billon, N., C. Magnet, J. M. Haudin, et D. Lefebvre. 1994. « Transcrystallinity Effects in Thin Polymer Films. Experimental and Theoretical Approach ». *Colloid & Polymer Science* 272 (6): 633-54. <https://doi.org/10.1007/BF00659278>.
- Bonner, M.J., P. J Hine, et I.M. Ward. 1998. « Hot Compaction of Crosslinked High Modulus Polyethylene Fibres and Fabrics », 1998, *Rubber Compos. Process. Appl.* édition, sect. 27.
- Bushman, A. C., et A. J. McHugh. 1996. « A Continuum Model for the Dynamics of Flow-Induced Crystallization ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34 (14): 2393-2407. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199610\)34:14<2393::AID-POLB9>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199610)34:14<2393::AID-POLB9>3.0.CO;2-X).
- Cabrera, N., B. Alcock, J. Loos, et T. Peijs. 2004. « Processing of All-Polypropylene Composites for Ultimate Recyclability ». *Proceedings of the IMECH E Part L Journal of Materials: Design and Applications* 218 (2): 145-55. <https://doi.org/10.1243/146442004323085563>.
- Cai, Y., J. Petermann, et H. Wittich. 1997. « Transcrystallization in Fiber-Reinforced Isotactic Polypropylene Composites in a Temperature Gradient ». *Journal of Applied Polymer Science* 65 (1): 67-75. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970705\)65:1<67::AID-APP9>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970705)65:1<67::AID-APP9>3.0.CO;2-O).
- Campbell, D., et M. M. Qayyum. 1980. « Melt crystallization of polypropylene: Effect of contact with fiber substrates ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 18 (1): 83-93. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180107>.

- Capiati, N. J., et R. S. Porter. 1975. « The Concept of One Polymer Composites Modelled with High Density Polyethylene ». *Journal of Materials Science* 10 (10): 1671-77. <https://doi.org/10.1007/BF00554928>.
- Chand, N., S. Kreuzberger, et G. Hinrichsen. 1994. « Influence of Processing Conditions on the Tensile Properties of Unidirectional UHMWPE Fibre/LDPE Composites ». *Composites* 25 (9): 878-80. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)90029-9).
- Chatterjee, A. M., F. P. Price, et S. Newman. 1975. « Heterogeneous nucleation of crystallization of high polymers from the melt. I. Substrate-induced morphologies ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 13 (12): 2369-83. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180131211>.
- Chukov, D. I., D. D. Zhrebtsov, L. K. Olifirov, V. G. Torokhov, et A. V. Maksimkin. 2020. « Comparison between Self-Reinforced Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers and Isotropic UHMWPE ». *Mendeleev Communications* 30 (1): 49-51. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.016>.
- Cohen, Y., D. M. Rein, et L. Vaykhansky. 1997. « A Novel Composite Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene ». *Composites Science and Technology* 57 (8): 1149-54. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00149-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00149-2).
- Cohen, Y., D. M. Rein, L. Vaykhansky, et R. S. Porter. 1999. « Tailoring the Interface in Polyethylene Fiber/Matrix Composites: Surface-Entangled Interfacial Layer ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1): 19-25. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00119-5).
- Deng, M., R. A. Latour, A. A. Ogale, et S. W. Shalaby. 1998. « Study of Creep Behavior of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Systems ». *Journal of Biomedical Materials Research* 40 (2): 214-23. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199805\)40:2<214::AID-JBM6>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199805)40:2<214::AID-JBM6>3.0.CO;2-O).
- Deng, M., et S. W. Shalaby. 1997. « Properties of Self-Reinforced Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Composites ». *Biomaterials* 18 (9): 645-55. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(96\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(96)00194-9).
- Dessain, B., O. Moolaert, R. Keunings, et A. R. Bunsell. 1992. « Solid Phase Change Controlling the Tensile and Creep Behaviour of Gel-Spun High-Modulus Polyethylene Fibres ». *Journal of Materials Science* 27 (16): 4515-22. <https://doi.org/10.1007/BF00541588>.
- Devaux, E., et C. Cazé. 1999. « Composites of UHMW Polyethylene Fibres in a LD Polyethylene Matrix. I. Processing Conditions ». *Composites Science and Technology* 59 (3): 459-66. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00090-6).
- Diaz, J. A., et J. P. Youngblood. 2016. « Multivariable dependency of thermal shrinkage in highly aligned polypropylene tapes for self-reinforced polymer composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 90 (novembre): 771-77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.09.004>.
- Dijkstra, D. J., J. C. M. Torfs, et A. J. Pennings. 1989. « Temperature-Dependent Fracture Mechanisms in Ultra-High Strength Polyethylene Fibers ». *Colloid & Polymer Science* 267 (10): 866-75. <https://doi.org/10.1007/BF01410334>.
- « DR AS/NZS 4766:2020, Rotationally moulded buried, partially buried and non-buried storage tanks for water and chemicals ». 2020. Australia/New Zealand.
- Duhovic, M., P. Maitrot, et S. Fakirov. 2009. « Polyamide 66 Polymorphic Single Polymer Composites ». *The Open Macromolecules Journal* 3 (1): 37-40. <https://doi.org/10.2174/1874343900903010037>.
- Dutta, N. K., et G. H. Edward. 1997. « Generic Relaxation Spectra of Solid Polymers. I. Development of Spectral Distribution Model and Its Application to Stress Relaxation of Polypropylene ». *Journal of Applied Polymer Science* 66 (6): 1101-15. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971107\)66:6<1101::AID-APP11>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971107)66:6<1101::AID-APP11>3.0.CO;2-4).

- Ericksen, R.H. 1985. « Creep of Aromatic Polyamide Fibres ». *Polymer* 26 (5): 733-46. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90111-9).
- Ferry, J.D. 1980. « Viscoelastic properties of polymers ». *John Wiley & Sons*.
- Findley, W.N. 1960. « Mechanism and mechanics of creep of plastics », 1960, SPE J. 16 édition.
- Findley, W.N., J. Lai, et K. Onaran. 1989. « Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials: with an Introduction to Linear Viscoelasticity ». *Dover Publications*, 1989.
- Fitchmun, D. R., et S. Newman. 1970. « Surface crystallization of polypropylene ». *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8 (9): 1545-64. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080909>.
- Flory, P.J., et A. Vrij. 1963. « Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons », 1963, *Journal of the American Chemical Society* édition.
- Fraser, G. V., A. Keller, J. A. Odell, et H. H. Wills. 1978. « The influence of nucleation density and cooling rate on crystallization of polyethylene from the melt ». *Journal of Applied Polymer Science* 22 (10): 2979-89. <https://doi.org/10.1002/app.1978.070221023>.
- Gao, C., L. Meng, L. Yu, G. P. Simon, H. Liu, L. Chen, et S. Petinakis. 2015. « Preparation and characterization of uniaxial poly(lactic acid)-based self-reinforced composites ». *Composites Science and Technology* 117 (septembre): 392-97. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.07.006>.
- Gao, C., L. Yu, H. Liu, et L. Chen. 2012. « Development of self-reinforced polymer composites ». *Progress in Polymer Science, Topical Issue on Nanocomposites*, 37 (6): 767-80. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.005>.
- Govaert, L.E., et T. Peijs. 1995. « Tensile Strength and Work of Fracture of Oriented Polyethylene Fibre ». *Polymer* 36 (23): 4425-31. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)96848-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)96848-3).
- Greco, A., C. Musardo, et A. Maffezzoli. 2007. « Flexural Creep Behaviour of PP Matrix Woven Composite ». *Composites Science and Technology* 67 (6): 1148-58. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.05.015>.
- Greco, A., F. Ferrari, M. Grazia Buccoliero, et G. Trono. 2019. « Thermal and Mechanical Analysis of Polyethylene Homo-Composites Processed by Rotational Molding ». *Polymers* 11 (3): 528. <https://doi.org/10.3390/polym11030528>.
- Groot, P. J. de, P. A. M. Wijnen, et R. B. F. Janssen. 1995. « Real-time frequency determination of acoustic emission for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites ». *Composites Science and Technology* 55 (4): 405-12. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0266-3538(95)00121-2).
- G'Sell, C., J. M. Hiver, A. Dahoun, et A. Souahi. 1992. « Video-Controlled Tensile Testing of Polymers and Metals beyond the Necking Point ». *Journal of Materials Science* 27 (18): 5031-39. <https://doi.org/10.1007/BF01105270>.
- Hine, P. J., et I. M. Ward. 2006. « Hot Compaction of Woven Nylon 6,6 Multifilaments ». *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2): 991-97. <https://doi.org/10.1002/app.22771>.
- Hine, P. J., I. M. Ward, N. D. Jordan, R. Olley, et D. C. Bassett. 2003. « The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. I. Mechanical properties ». *Polymer* 44 (4): 1117-31. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00809-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00809-1).
- Hine, P. J., I. M. Ward, N. D. Jordan, R. H. Olley, et D. C. Bassett. 2001. « A COMPARISON OF THE HOT-COMPACTION BEHAVIOR OF ORIENTED, HIGH-MODULUS, POLYETHYLENE FIBERS AND TAPES \* ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 40 (5): 959-89. <https://doi.org/10.1081/MB-100107570>.
- Hine, P. J., I. M. Ward, R. H. Olley, et D. C. Bassett. 1993. « The Hot Compaction of High Modulus Melt-Spun Polyethylene Fibres ». *Journal of Materials Science* 28 (2): 316-24. <https://doi.org/10.1007/BF00357801>.

- Hinrichsen, G., S. Kreuzberger, Q. Pan, et M. Rath. 1996. « Production and Characterization of UHMWPE Fibers/LDPE Composites ». *Mechanics of Composite Materials* 32 (6): 497-503. <https://doi.org/10.1007/BF02280631>.
- Hoffman, J. D., et R. L. Miller. 1997. « Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment ». *Polymer* 38 (13): 3151-3212. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00071-2).
- Houshyar, S., et R. A. Shanks. 2004. « Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter ». *Polymer International* 53 (11): 1752-59. <https://doi.org/10.1002/pi.1569>.
- Houshyar, S., R. A. Shanks, et A. Hodzic. 2005. « Tensile creep behaviour of polypropylene fibre reinforced polypropylene composites ». *Polymer Testing* 24 (2): 257-64. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.07.003>.
- Houshyar, S., et R. A. Shanks. 2004. « Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter ». *Polymer International* 53 (11): 1752-59. <https://doi.org/10.1002/pi.1569>.
- Houshyar, S., et R. A. Shanks. 2006. « Mechanical and Thermal Properties of Flexible Poly(Propylene) Composites ». *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (1): 59-67. <https://doi.org/10.1002/mame.200500306>.
- Izer, A., A. Stocchi, T. Bárány, V. Pettarin, C. Bernal, et T. Czigány. 2010. « Effect of the Consolidation Degree on the Fracture and Failure Behavior of Self-Reinforced Polypropylene Composites as Assessed by Acoustic Emission ». *Polymer Engineering & Science* 50 (11): 2106-13. <https://doi.org/10.1002/pen.21741>.
- Jordan, N. D., D. C. Bassett, R. H. Olley, P. J. Hine, et I. M. Ward. 2003. « The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. II. Morphology of cloths before and after compaction ». *Polymer* 44 (4): 1133-43. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00810-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00810-8).
- Joz Majidi, H., A. Babaei, Z. Arab Bafrani, D. Shahrampour, E. Zabihi, et S. M. Jafari. 2019. « Investigating the Best Strategy to Diminish the Toxicity and Enhance the Antibacterial Activity of Graphene Oxide by Chitosan Addition ». *Carbohydrate Polymers* 225 (décembre): 115220. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115220>.
- Kamal, M. R., et E. Chu. 1983. « Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Polyethylene ». *Polymer Engineering and Science* 23 (1): 27-31. <https://doi.org/10.1002/pen.760230107>.
- Karger-Kocsis, J., et T. Bárány. 2014. « Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends ». *Composites Science and Technology* 92 (février): 77-94. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>.
- Kazemahvazi, S., C. Schneider, et V. S. Deshpande. 2015. « A constitutive model for self-reinforced ductile polymer composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 71 (avril): 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.01.003>.
- Khondker, O.A., X. Yang, N. Usui, et H. Hamada. 2006. « Mechanical Properties of Textile-Inserted PP/PP Knitted Composites Using Injection-compression Molding ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (12): 2285-99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.032>.
- Kim, K. J., W.-R. Yu, et P. Harrison. 2008. « Optimum consolidation of self-reinforced polypropylene composite and its time-dependent deformation behavior ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (10): 1597-1605. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.06.005>.
- Kitayama, T., S. Utsumi, H. Hamada, T. Nishino, T. Kikutani, et H. Ito. 2003. « Interfacial properties of PP/PP composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 88 (13): 2875-83. <https://doi.org/10.1002/app.11805>.



- Klocek, P., W. J. MacKnight, R. J. Farris, et C. Lietzau. 1999a. High strength, high modulus continuous polymeric material for durable, impact resistant applications. 5,935,651, issued 1999.
- . 1999b. Method of making a protective coating material. 5,879,607, filed 1999 1999, et issued 1999.
- . 2000a. High strength, high modulus continuous polymeric material for impact resistant applications. 6,083,583, issued 2000.
- . 2000b. Method of making a high strength, high modulus continuous polymeric material for durable, impact resistant applications. 6,077,381, issued 2000.
- Kmetty, Á., T. Bárány, et J. Karger-Kocsis. 2010. « Self-reinforced polymeric materials: A review ». *Progress in Polymer Science* 35 (10): 1288-1310. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002>.
- . 2012. « Injection Moulded All-Polypropylene Composites Composed of Polypropylene Fibre and Polypropylene Based Thermoplastic Elastomer ». *Composites Science and Technology* 73 (novembre): 72-80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.09.017>.
- Kwei, T. K., H. Schonhorn, et H. L. Frisch. 1967. « Dynamic Mechanical Properties of the Transcrystalline Regions in Two Polyolefins ». *Journal of Applied Physics* 38 (6): 2512-16. <https://doi.org/10.1063/1.1709938>.
- Lacroix, F.v., H.-Q. Lu, et K. Schulte. 1999. « Wet Powder Impregnation for Polyethylene Composites: Preparation and Mechanical Properties ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (3): 369-73. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00085-2).
- Lacroix, F.v., M. Werwer, et K. Schulte. 1998. « Solution Impregnation of Polyethylene Fibre/Polyethylene Matrix Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (4): 371-76. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00101-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00101-2).
- Lainé, E., C. Bouvy, J.-C. Grandidier, et G. Vaes. 2019. « Methodology of Accelerated Characterization for Long-Term Creep Prediction of Polymer Structures to Ensure Their Service Life ». *Polymer Testing* 79 (octobre): 106050. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106050>.
- Le Bozec, Y., S. Kaang, P. J. Hine, et I. M. Ward. 2000. « The thermal-expansion behaviour of hot-compacted polypropylene and polyethylene composites ». *Composites Science and Technology* 60 (3): 333-44. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00129-3).
- Lee, Y., et R. S. Porter. 1986. « Crystallization of Poly(Etheretherketone) (PEEK) in Carbon Fiber Composites ». *Polymer Engineering and Science* 26 (9): 633-39. <https://doi.org/10.1002/pen.760260909>.
- Levitus, D., S. Kenig, M. Kazanci, H. Harel, et G. Marom. 2001. « The Effect of Transcrystalline Interface on the Mechanical Properties of Polyethylene / Polyethylene Composites ». *Advanced Composites Letters* 10 (2): 096369350101000. <https://doi.org/10.1177/096369350101000202>.
- Li, L., X. Liu, X. Zhou, J. Hong, X. Zhuang, et X. Yan. 2015. « Mechanical Properties of Unidirectional Continuous Fiber Self-Reinforced Polyethylene Graded Laminates ». *Polymer Composites* 36 (1): 128-37. <https://doi.org/10.1002/pc.22921>.
- Lin, C. W., S. Y. Ding, et Y. W. Hwang. 2001. « Interfacial crystallization of isotactic polypropylene molded against the copper surface with various surface roughnesses prepared by an electrochemical process ». *Journal of Materials Science* 36 (20): 4943-48. <https://doi.org/10.1023/A:1011848623699>.
- Lin, C. W., Y. C. Lai, et S. S. Liu. 1998. « Proceedings ». In . Taïwan.
- . 2001. « Effect of the Surface Roughness of Sulfuric Acid-Anodized Aluminum Mold on the Interfacial Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene ». *Journal of Adhesion Science and Technology* 15 (8): 929-44. <https://doi.org/10.1163/15685610152542379>.

- Little, E. G. 1985. « Compressive Creep Behaviour of Irradiated Ultra High Molecular Weight Polyethylene at 37° C ». *Engineering in Medicine* 14 (2): 85-87. [https://doi.org/10.1243/EMED\\_JOUR\\_1985\\_014\\_017\\_02](https://doi.org/10.1243/EMED_JOUR_1985_014_017_02).
- Loos, J., T. Schimanski, J. Hofman, T. Peijs, et P. J. Lemstra. 2001. « Morphological investigations of polypropylene single-fibre reinforced polypropylene model composites ». *Polymer* 42 (8): 3827-34. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00660-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00660-1).
- Marais, C., et P. Feillard. 1992. « Manufacturing and mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites ». *Composites Science and Technology* 45 (3): 247-55. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(92\)90086-I](https://doi.org/10.1016/0266-3538(92)90086-I).
- McCardle, R., D. Bhattacharyya, et S. Fakirov. 2012. « Effect of Reinforcement Orientation on the Mechanical Properties of Microfibrillar PP/PET and PET Single-Polymer Composites ». *Macromolecular Materials and Engineering* 297 (7): 711-23. <https://doi.org/10.1002/mame.201100220>.
- Mead, W. T., et R. S. Porter. 1978. « The preparation and tensile properties of polyethylene composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 22 (11): 3249-65. <https://doi.org/10.1002/app.1978.070221119>.
- Moon, C.-K.. 1998. « Effect of Molecular Weight and Fiber Diameter on the Interfacial Behavior in Glass Fiber/PP Composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 67 (7): 1191-97. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980214\)67:7<1191::AID-APP4>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980214)67:7<1191::AID-APP4>3.0.CO;2-B).
- Mosleh, M., N.P. Suh, et J. Arinez. 1998. « Manufacture and Properties of a Polyethylene Homocomposite ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (5-6): 611-17. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00122-X).
- Nagae, S., Y. Otsuka, M. Nishida, T. Shimizu, T. Takeda, et S. Yumitori. 1993. « Transcrystallization at Glass Fibre/Polypropylene Interface and Its Effect on the Improvement of Mechanical Properties of the Composites ». *Journal of Materials Science Letters* 14 (17): 1234-36. <https://doi.org/10.1007/BF00291816>.
- Naiki, M., Y. Fukui, T. Matsumura, T. Nomura, et M. Matsuda. 2001. « The Effect of Talc on the Crystallization of Isotactic Polypropylene ». *Journal of Applied Polymer Science* 79 (9): 1693-1703. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010228\)79:9<1693::AID-APP190>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010228)79:9<1693::AID-APP190>3.0.CO;2-P).
- Nardin, M., et I. M. Ward. 1987. « Influence of Surface Treatment on Adhesion of Polyethylene Fibres ». *Materials Science and Technology* 3 (10): 814-26. <https://doi.org/10.1179/mst.1987.3.10.814>.
- Naz, A., I. Riaz, R. Jalil, S. Afzal, et A. Qayyum Khan. 2021. « Creep Strain and Recovery Analysis of Polypropylene Composites Filled with Graphene Nano Filler ». *Polymer* 217 (mars): 123423. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123423>.
- Nuriel, H. 1999. « The effect of the transcrystalline layer on the mechanical properties of composite materials in the fibre direction ». *Composites Science and Technology* 59 (11): 1685-90. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00026-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00026-3).
- Oliveira, M. J., et M. C. Cramez. 2001. « ROTATIONAL MOLDING OF POLYOLEFINS: PROCESSING, MORPHOLOGY, AND PROPERTIES ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 40 (3-4): 457-71. <https://doi.org/10.1081/MB-100106170>.
- Parry, E.J., et D. Tabor. 1973. « Effect of Hydrostatic Pressure and Temperature on the Mechanical Loss Properties of Polymers: 1. Polyethylene and Polypropylene ». *Polymer* 14 (12): 617-22. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90035-9).
- Peijs, T., E. A. M. Smets, et L. E. Govaert. 1994. « Strain Rate and Temperature Effects on Energy Absorption of Polyethylene Fibres and Composites ». *Applied Composite Materials* 1 (1): 35-54. <https://doi.org/10.1007/BF00567210>.
- Peijs, T. 2003. « Composites for Recyclability ». *Materials Today* 6 (4): 30-35. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00428-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00428-0).



- Pennings, A. J., et A. Zwijnenburg. 1979. « Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. VI. Melting behavior of continuous fibrillar polyethylene crystals ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 17 (6): 1011-32. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170610>.
- Quan, H., Z.-M. Li, M.-B. Yang, et R. Huang. 2005. « On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites ». *Composites Science and Technology* 65 (7): 999-1021. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.015>.
- Quillin, D. T., D. F. Caulfield, et J. A. Koutsky. 1993. « Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology ». *Journal of Applied Polymer Science* 50 (7): 1187-94. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070500709>.
- Ratner, S., A. Weinberg, et G. Marom. 2003. « Morphology and Mechanical Properties of Crosslinked PE/PE Composite Materials ». *Polymer Composites* 24 (3): 422-27. <https://doi.org/10.1002/pc.10040>.
- Rochette, A., M. Bousmina, A. Lavoie, et A. Ajji. 2002. « Effect of Surface Treatment on Mechanical Properties of Polyethylene Composite ». *Journal of Composite Materials* 36 (8): 925-40. <https://doi.org/10.1177/0021998302036008180>.
- Roiron, C., E. Lainé, J.-C. Grandidier, D. Olivier, N. Garois, et S. Karam. 2019. « Caractérisation du comportement d'un composite PolyÉthylène Auto-Renforcé ». In . Bordeaux. <https://jnc21.sciencesconf.org/235918/document>.
- Roiron, C., E. Lainé, J.-C. Grandidier, D. Olivier, N. Garois, et C. Vix. 2020. « Study of the Thermomechanical Behavior of UHMWPE Yarns under Different Loading Paths ». *Polymer Testing* 89 (septembre): 106717. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106717>.
- Rojanapitayakorn, P., P. T. Mather, A. J. Goldberg, et R. A. Weiss. 2005. « Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties ». *Polymer* 46 (3): 761-73. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.032>.
- Saligheh, O., R. E. Farsani, et R. Khajavi. 2009. « The Effect of Post Hot Compaction on Crystallinity and Thermal Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber Laminates ». *Journal of Macromolecular Science, Part B* 48 (4): 766-73. <https://doi.org/10.1080/00222340902956061>.
- Santos, R. A.M., L. Gorbatikh, et Y. Swolfs. 2021. « Commercial Self-Reinforced Composites: A Comparative Study ». *Composites Part B: Engineering* 223 (octobre): 109108. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109108>.
- Schimanski, T., J. Loos, T. Peijs, B. Alcock, et P.J. Lemstra. 2007. « On the Overdrawing of Melt-Spun Isotactic Polypropylene Tapes ». *Journal of Applied Polymer Science* 103 (5): 2920-31. <https://doi.org/10.1002/app.25128>.
- Schneider, C., S. Kazemahvazi, M. Åkermo, et D. Zenkert. 2013. « Compression and tensile properties of self-reinforced poly(ethylene terephthalate)-composites ». *Polymer Testing* 32 (2): 221-30. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.002>.
- Shalaby, S. W., et M. Deng. 1998. Self-Reinforced Ultra-High Molecular Weight Polyethylene composite medical implants. 5,834,113, issued 1998.
- Shalaby W. S., A., et C. M. Deng. 1998. SELF-REINFORCED ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE COMPOSITES. 5,824,411, issued 1998.
- Shavit-Hadar, L., R. L. Khalfin, Y. Cohen, et D. M. Rein. 2005. « Harnessing the Melting Peculiarities of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers for the Processing of Compacted Fiber Composites ». *Macromolecular Materials and Engineering* 290 (7): 653-56. <https://doi.org/10.1002/mame.200500045>.
- Silverstein, M. S., O. Breuer, et H. Dodiuk. 1994. « Surface modification of UHMWPE fibers ». *Journal of Applied Polymer Science* 52 (12): 1785-95. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070521213>.

- Son, S.J., Y.M. Lee, et S.S. Im. 2000. « Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulose », 2000, *J Mater Sci* édition, sect. 35(22).
- « Standard ASTM D2990-17 Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics ». 2017.
- Stellbrink, K. K. U., G. Hausser, et R. Steegmuller. 1999. « One-Component Composites as Functionally Gradient Materials ». *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 12 (3): 188-200. <https://doi.org/10.1177/089270579901200303>.
- Stern, T., G. Marom, et E. Wachtel. 1997a. « Origin, Morphology and Crystallography of Transcrystallinity in Polyethylene-Based Single-Polymer Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 28 (5): 437-44. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(96\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(96)00142-X).
- Stern, T., A. Teishev, et G. Marom. 1997b. « Composites of Polyethylene Reinforced with Chopped Polyethylene Fibers: Effect of Transcrystalline Interphase ». *Composites Science and Technology* 57 (8): 1009-15. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00128-5).
- Stern, T., E. Wachtel, et G. Marom. 1997c. « Epitaxy and Lamellar Twisting in Transcrystalline Polyethylene ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35 (15): 2429-33. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19971115\)35:15<2429::AID-POLB5>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19971115)35:15<2429::AID-POLB5>3.0.CO;2-O).
- Swolfs, Y., L. Crauwels, L. Gorbatikh, et I. Verpoest. 2013. « The Influence of Weave Architecture on the Mechanical Properties of Self-Reinforced Polypropylene ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 53 (octobre): 129-36. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.06.015>.
- Swolfs, Y., W. Van den fonteyne, J. Baets, et I. Verpoest. 2014. « Failure behaviour of self-reinforced polypropylene at and below room temperature ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 65 (octobre): 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.06.003>.
- Swolfs, Y., L. Crauwels, E. Van Breda, L. Gorbatikh, P. Hine, I. Ward, et I. Verpoest. 2014. « Tensile behaviour of intralayer hybrid composites of carbon fibre and self-reinforced polypropylene ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 59 (avril): 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.01.001>.
- Taboudoucht, A., R. Opalko, et H. Ishida. 1992. « Effect of Fuming Nitric Acid Surface Treatment of Ultra-High Modulus Polyethylene Fibers on the Mechanical Properties of Their Composites ». *Polymer Composites* 13 (2): 81-85. <https://doi.org/10.1002/pc.750130203>.
- Taeye, A. D., et R. Hillaert. 2007. Process and apparatus for making a plastic component from self-reinforced thermo-plastic material and plastic component produced. US 2007/0296117 A1, issued 2007.
- Teckoe, J., R. H. Olley, D. C. Bassett, P. J. Hine, et I. M. Ward. 1999. « The morphology of woven polypropylene tapes compacted at temperatures above and below optimum ». *Journal of Materials Science* 34 (9): 2065-73. <https://doi.org/10.1023/A:1004555608836>.
- Teishev, A., S. Incardona, C. Migliaresi, et G. Marom. 1993. « Polyethylene Fibers-Polyethylene Matrix Composites: Preparation and Physical Properties ». *Journal of Applied Polymer Science* 50 (3): 503-12. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070500314>.
- Teishev, A., et G. Marom. 1995. « The Effect of Transcrystallinity on the Transverse Mechanical Properties of Single-Polymer Polyethylene Composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 56 (8): 959-66. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070560809>.
- Tissington, B., G. Pollard, et I. M. Ward. 1991. « A Study of the Influence of Fibre/Resin Adhesion on the Mechanical Behaviour of Ultra-High-Modulus Polyethylene Fibre Composites ». *Journal of Materials Science* 26 (1): 82-92. <https://doi.org/10.1007/BF00576036>.
- Ton-That, T. M., et B.-J. Jungnickel. 1999. « Water Diffusion into Transcrystalline Layers on Polypropylene ». *Journal of Applied Polymer Science* 74 (13): 3275-85. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13<3275::AID-APP31>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3275::AID-APP31>3.0.CO;2-2).

- Tregub, A., H. Harel, G. Marom, et C. Migliaresi. 1993. « The Influence of Thermal History on the Mechanical Properties of Poly(Ether Ether Ketone) Matrix Composite Materials ». *Composites Science and Technology* 48 (1-4): 185-90. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(93\)90135-4](https://doi.org/10.1016/0266-3538(93)90135-4).
- Vaisman, L., M. F. González, et G. Marom. 2003. « Transcrystallinity in Brominated UHMWPE Fiber Reinforced HDPE Composites: Morphology and Dielectric Properties ». *Polymer* 44 (4): 1229-35. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00848-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00848-0).
- Varga, J., et J. Karger-Kocsis. 1995. « Interfacial Morphologies in Carbon Fibre-Reinforced Polypropylene Microcomposites ». *Polymer* 36 (25): 4877-81. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)99305-E](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)99305-E).
- Vaughan, A.S., et D.C. Bassett. 1988. « Early Stages of Spherulite Growth in Melt-Crystallized Polystyrene ». *Polymer* 29 (8): 1397-1401. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90301-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90301-1).
- Vecchione, P., D. Acierno, M. Abbate, et P. Russo. 2017. « Hot-compacted self reinforced polyamide 6 composite laminates ». *Composites Part B: Engineering* 110 (février): 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.007>.
- Wagner, H.D., A. Lustiger, C.N. Marzinsky, et R.R. Mueller. 1993. « Interlamellar Failure at Transcrystalline Interfaces in Glass/Polypropylene Composites ». *Composites Science and Technology* 48 (1-4): 181-84. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(93\)90134-3](https://doi.org/10.1016/0266-3538(93)90134-3).
- Wang, C., et C.-R. Liu. 1999. « Transcrystallization of Polypropylene Composites: Nucleating Ability of Fibres ». *Polymer* 40 (2): 289-98. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00240-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00240-7).
- Wang, J., Z. Du, et T. Lian. 2018. « Extrusion-Calendering Process of Single-Polymer Composites Based on Polyethylene ». *Polymer Engineering & Science* 58 (12): 2156-65. <https://doi.org/10.1002/pen.24827>.
- Wang, X., H.-P. Zhang, et X. Yan. 2011. « Classification and Identification of Damage Mechanisms in Polyethylene Self-Reinforced Laminates by Acoustic Emission Technique ». *Polymer Composites* 32 (6): 945-59. <https://doi.org/10.1002/pc.21113>.
- Wanyama, P. S. 2014. « Effects of consolidation parameters on creep, fatigue and dynamic mechanical behaviour of self-reinforced polypropylene composites ». Kenyatta University.
- Ward, I. M., et P. J. Hine. 2004. « The science and technology of hot compaction ». *Polymer* 45 (5): 1413-27. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.050>.
- Wu, C. M., P. C. Lin, et R. Murakami. 2017. « Long-Term Creep Behavior of Self-Reinforced PET Composites ». *Express Polymer Letters* 11 (10): 820-31. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.78>.
- Wu, C.-M., M. Chen, et J. Karger-Kocsis. 2001. « Effect of Micromorphologic Features on the Interfacial Strength of IPP/Kevlar Fiber Microcomposites ». *Polymer* 42 (1): 199-208. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00312-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00312-8).
- Xu, T., et R. J. Farris. 2005a. « Optimizing the Impact Resistance of Matrix-Free Spectra®Fiber-Reinforced Composites ». *Journal of Composite Materials* 39 (13): 1203-20. <https://doi.org/10.1177/0021998305048749>.
- . 2005b. « Shapeable Matrix-Free Spectra® Fiber-Reinforced Polymeric Composites via High-Temperature High-Pressure Sintering: Process-Structure-Property Relationship ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (19): 2767-89. <https://doi.org/10.1002/polb.20556>.
- . 2007. « Comparative Studies of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber Reinforced Composites ». *Polymer Engineering & Science* 47 (10): 1544-53. <https://doi.org/10.1002/pen.20876>.
- Yamanaka, A., T. Kashima, M. Tsutsumi, K. Ema, Y. Izumi, et S. Nishijima. 2007. « Thermal Expansion Coefficient of Unidirectional High-Strength Polyethylene Fiber Reinforced

- Plastics at Low Temperature ». *Journal of Composite Materials* 41 (2): 165-74. <https://doi.org/10.1177/0021998306063359>.
- Yamanaka, A., T. Kitagawa, M. Tsutsumi, T. Kashima, H. Fujishiro, K. Ema, Y. Izumi, et S. Nishijima. 2004. « Thermal Strain of High Strength Polyethylene Fiber in Low Temperature ». *Journal of Applied Polymer Science* 93 (6): 2918-25. <https://doi.org/10.1002/app.20890>.
- Yan, R. J., P. J. Hine, I. M. Ward, R. H. Olley, et D. C. Bassett. 1997. « The Hot Compaction of SPECTRA Gel-Spun Polyethylene Fibre ». *Journal of Materials Science* 32 (18): 4821-32. <https://doi.org/10.1023/A:1018647401619>.
- Yang, B.-L., et X. Yan. 2009. « Identification of Damage Mechanisms in Self-Reinforced Polyethylene Composites by Using Pattern Recognition Techniques on AE Data ». *Nondestructive Testing and Evaluation* 24 (3): 251-60. <https://doi.org/10.1080/10589750802195477>.
- Zapas, L.J., et J.M. Crissman. 1984. « Creep and Recovery Behaviour of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in the Region of Small Uniaxial Deformations ». *Polymer* 25 (1): 57-62. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90267-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90267-2).
- Zhang, J.M., C.T. Reynolds, et T. Peijs. 2009. « All-Poly(Ethylene Terephthalate) Composites by Film Stacking of Oriented Tapes ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40 (11): 1747-55. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.008>.
- Zherebtsov, D., D. Chukov, I. Royaud, M. Ponçot, I. Larin, E. S. Statnik, T. Drozdova, et al. 2021. « On the Structural Peculiarities of Self-Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE Fibers ». *Polymers* 13 (9): 1408. <https://doi.org/10.3390/polym13091408>.
- Zherebtsov, D., D. Chukov, E. Statnik, et V. Torokhov. 2020a. « Hybrid Self-Reinforced Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene ». *Materials* 13 (7): 1739. <https://doi.org/10.3390/ma13071739>.
- Zherebtsov, D., D. Chukov, V. Torokhov, et E. Statnik. 2020b. « Manufacturing of Single-Polymer Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers by Hot Compaction ». *Journal of Materials Engineering and Performance* 29 (3): 1522-27. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04582-7>.
- Zhuang, X., et X. Yan. 2006. « Investigation of damage mechanisms in self-reinforced polyethylene composites by acoustic emission ». *Composites Science and Technology* 66 (3): 444-49. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.013>.

### 3.8. Annexes

#### 3.8.1. Endommagement

##### *Principaux mécanismes d'endommagement*

##### Mécanismes

Les mécanismes d'endommagement usuels des composites sont aussi retrouvés pour les SRP et ils dépendent de la direction et de la nature de la sollicitation imposée. Dans le cas d'une sollicitation dans le sens de la fibre, la rupture de la fibre, un décollement à l'interface fibre/matrice, des fissures dans la matrice et de l'arrachement de fibres apparaissent comme à la **Figure 3-73a**. De plus, pour une sollicitation dans le sens transverse, l'interface est grandement sollicitée, le mécanisme dominant est donc le délaminage. D'autre part, lors de tests de cisaillement, les fibres sont séparées, du délaminage et de la rupture dans la matrice se manifestent également (Li et al. 2015 ; Zhuang et al. 2006).

Dans le cas de tests d'impact, les modes dominants correspondent à la rupture des renforts et à du délaminage renfort/matrice principalement (Jordan et al. 2003). Si le délaminage semble principal dans la majorité des cas, une rupture fragile est parfois observée dans le cas d'une sollicitation axiale (Bhattacharyya et al. 2009 ; Duhovic et al. 2009). Cela peut être en partie imputable au choix de la géométrie de l'échantillon, dès lors qu'une différence notable existe entre l'épaisseur et la largeur du spécimen testé (Duhovic et al. 2009).

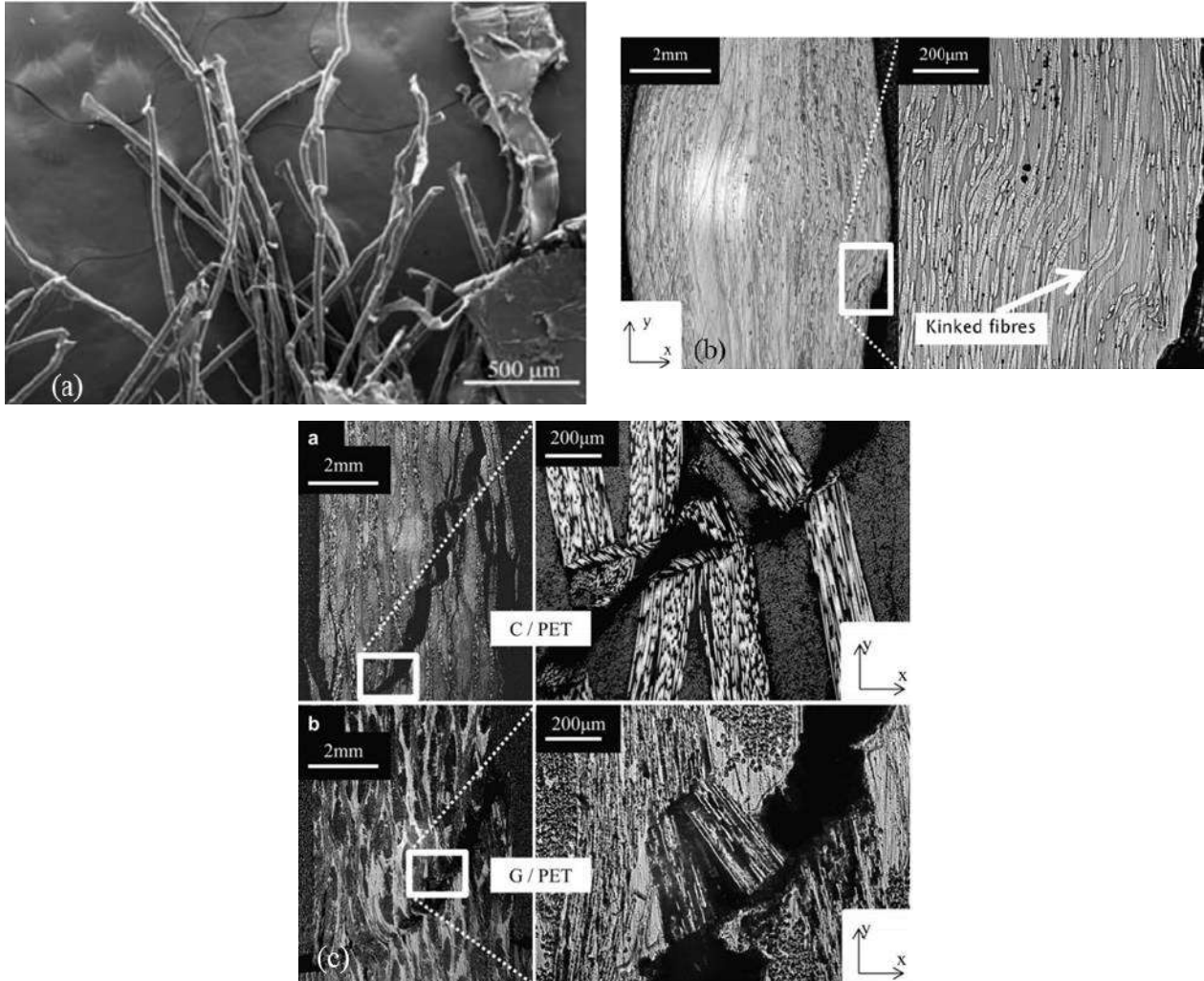
##### Facteurs d'influence

Le mode d'endommagement est aussi influencé par le type de renfort utilisé, notamment l'architecture du tissu. Ainsi, pour un SRPET en sergé, avec l'augmentation de la charge, l'ondulation des fibres va s'accroître et la rupture sera localisée à l'interface entre les fibres et la matrice. Dans le cas d'un SRP composé d'un tissu unidirectionnel, des bandes de pliage apparaissent, les fibres ne rompent pas car elles ont une très grande déformation à rupture (Schneider et al. 2013). Si le tissu est équilibré, la surface de rupture est similaire dans les 2 directions (Hine et al. 2003) et la non-relaxation des contraintes thermiques entraînant le gauchissement des fibres est évitée (Cabrera et al. 2004).

La drapabilité des tissus thermoformés est le principal paramètre dont dépend la déformation du tissu (Cabrera et al. 2004). Cabrera et al. (Cabrera et al. 2004) ont testé plusieurs tissus (sergés, toile et satin) en cisaillement. Le choix d'une toile est préférable car la déformation en cisaillement est homogène et elle garde son intégrité même après 10 mm d'extension, contrairement aux autres tissus. Pour comparaison, une toile de PP bidirectionnelle laminée possède des propriétés six fois supérieures à du PP isotrope, mais un module identique et une résistance deux fois supérieure à un composite à iso-matrices renforcé à 40 % de fibres de verre.



Si l'architecture du tissu a une influence sur le mode de rupture, le sertissage des fibres a aussi son importance. Un tissu plus serré limite certains endommagements grâce aux fibres perpendiculaires à la sollicitation (Hine et al. 2003 ; Cabrera et al. 2004). Un tel tissu évite les rotations de fibres et les déformations sont alors plus homogènes.



**Figure 3-73 :** (a) Rupture de fibres, décollement, fissure de la matrice et arrachement de fibres lors d'une sollicitation dans le sens de la fibre (Zhuang et al. 2006) - Observations microscopiques : (b) de bandes de pliage d'un échantillon de SRPET unidirectionnel en compression (8 % de déformation) et (c) de la rupture en compression de composites GPET (Glass) et CPET (Carbon PolyEthylene Terephthalate) (Schneider et al. 2013)

Mais l'endommagement et la rupture finale possèdent aussi d'autres facteurs d'influence liés à la température du test de sollicitation, à celle du procédé de mise en œuvre et à l'hétérogénéité de renforts de type bande. Ainsi, la taille de la zone endommagée lors d'un impact est plus grande à température ambiante qu'à plus basse température (Swolfs et al. 2014). À température ambiante, le mode d'endommagement dominant est le décollement bande/matrice résultant en une zone



d'endommagement large. Alors qu'à basse température, le mode d'endommagement change, il s'agit de la fissuration de la matrice ; ceci combiné avec un SRP plus dur à basse température, la zone d'endommagement est moins importante.

La température à laquelle la compaction du SRP se fait, impacte le mode de rupture (Rojanapitayakorn et al. 2005). Plus la température de compaction va être grande, plus la rupture va être fragile et moins d'énergie va être absorbée. En effet, plus la température est grande et plus la plaque du SRP va devenir isotrope et va avoir des propriétés proches de celles de la matrice (Xu et al. 2007). La température de compaction ne doit donc pas être trop élevée afin de maintenir une certaine orientation des fibres et permettre la présence d'une grande région à l'interface entre les fibres, qui absorbe de l'énergie. L'effet de la température a déjà été détaillé.

La localisation de la fissure a un effet non négligeable sur la rupture consécutive (Schimanski et al. 2007). En effet, la différence d'homogénéité d'une bande constituante d'un SRP a une incidence sur le comportement à rupture. Les régions de faible densité permettent de résister à la propagation. De ce fait, quand la fissure est initiée dans une fibrille (région de plus haute densité) à proximité d'une région à faible densité, la fissure ne se propage pas. Pour qu'il y ait propagation, il faut alors qu'une autre fissure soit initiée dans la fibrille.

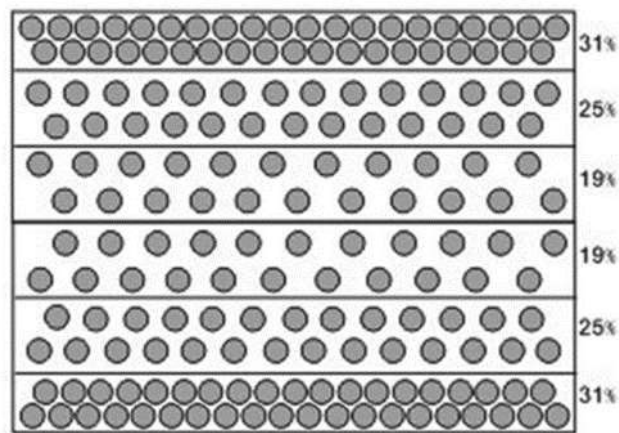
### Une rupture différente des composites classiques

La rupture des SRP se distingue de la rupture des composites classiques à iso-matrices renforcés en fibres de verre ou de carbone. Schneider et al. (Schneider et al. 2013) compare les mécanismes de rupture en compression de SRPET et des composites à matrice PET renforcés en fibres de verre (GPET) et de carbone (CPET). La rupture pour les composites GPET et CPET se fait par gauchissement de fibres, comme cela est visible aux **Figure 3-73b** et **c**. Ce qui indique un mode de rupture dominé par la matrice. La résistance à la compression des laminés est alors indépendante des fibres de renforcement. Ce mode de rupture est catastrophique. Les SRP se distinguent donc des composites classiques par le fait que les fibres de PET, par exemple, empêchent le cisaillement de la matrice, l'adoucissement des contraintes et donc la rupture complète. Leur rupture est ductile et se fait à de plus grandes déformations et non fragile à de plus petites déformations. Les SRP sont donc des matériaux de choix pour des applications exigeant une grande absorption d'énergie.

### Des pistes d'amélioration pour la résistance à la rupture

Dans le cas d'une sollicitation dans le sens du renfort sur des SRP laminés multi-couches, toutes les couches rompent au même moment. Une solution peut consister à réaliser des composites auto-renforcés à gradient (SRPEGCL : Self-Reinforced PolyEthylene Graded Composite Laminated) (Li et al. 2015), au sens où les différentes couches n'ont pas la même proportion de fibres, comme cela

est visible à la **Figure 3-74**. Un gradient est donc présent dans l'épaisseur. Les SRPEGCL dans le sens longitudinal, rompent pli par pli. Les premiers à rompre sont ceux avec le plus haut module de rigidité, qui ont alors la déformation à rupture la plus faible. De plus, la résistance transverse étant principalement liée à la résistance de l'interface, dans le cas de composites à gradient il y a moins de faiblesses que dans le cas des SRP usuels. Les propriétés mécaniques sont meilleures sur des SRPEGCL que de simples SRPE avec autant ou moins de fibres. Ainsi, il est possible de moduler en fonction de l'application de la structure auto-renforcée, les différentes proportions de fibres dans les plis.



**Figure 3-74** : Exemple d'un gradient de renfort dans l'épaisseur pour un SRPEGCL (Li et al. 2015)

Pour garantir la fiabilité des structures réalisées en SRP, la connaissance des mécanismes d'endommagement et de rupture est primordiale. Leur étude peut aider pour le design des structures. La nature des différents mécanismes d'endommagement menant à la rupture des SRP et leurs paramètres d'influence sont maintenant connus. Leur identification et la connaissance de leur ordre d'apparition est possible grâce à un outil comme l'émission acoustique.

#### *Identification de ces mécanismes : l'émission acoustique*

L'émission acoustique est un moyen de mesure non-destructif, il peut donc être utilisé au cours d'un essai. Il est alors possible d'avoir accès en temps réel au développement de l'endommagement dans les matériaux, ou structures testées sous de multiples chargements (Izer et al. 2010). La sollicitation d'un matériau ou d'une structure donnée produit des modifications internes. Ces modifications (déformations plastiques locales, propagation de fissures dans la matrice, rupture de fibres...) libèrent rapidement de l'énergie et génèrent alors des ondes élastiques transitoires. Des capteurs piézo-électriques enregistrent ces ondes. La source de l'émission indique le mécanisme de rupture à l'œuvre. Le nombre d'évènements peut être connu en fonction du temps, de la contrainte ou de leur amplitude.

Coupler l'émission acoustique avec une analyse microscopique permet d'associer l'amplitude des signaux aux mécanismes de rupture à l'œuvre et de valider physiquement les dommages identifiés (Yang et al. 2009). La distribution des fréquences est aussi un moyen d'identifier les mécanismes d'endommagement (Zhuang et al. 2006 ; de Groot et al. 1995). Ainsi, en comparant les différents histogrammes des événements et en connaissant les mécanismes d'endommagement et de rupture lors de chacune des sollicitations, il est possible de relier les signaux aux mécanismes.

Le nombre d'évènements ainsi que leur distribution dans le temps de l'essai sont influencés par la qualité de l'interface et donc principalement, par la température de mise en œuvre, comme décrit en amont (3.1.2 et 3.1.3). Meilleure est l'adhésion et moins d'évènements sont enregistrés au cours de l'essai. Dans ce dernier cas, la plupart des événements sont enregistrés juste avant la rupture finale, correspondant à la rupture des fibres.

En outre, à partir des corrélations établies entre les mécanismes d'endommagement et la forme des ondes observées en émission acoustique, un réseau neuronal artificiel à deux couches a été créé et entraîné par plusieurs algorithmes, afin de pouvoir identifier les dommages d'un SRPE (Wang et al. 2011). Cet outil permet d'identifier mais aussi de classer les mécanismes. De même, des techniques de reconnaissances supervisées ou non, ont été utilisées sur des SRPE pour séparer un ensemble de données associé à de nombreuses données obtenues via l'émission acoustique (Yang et al. 2009). Des classes de signaux pour différents modes d'endommagement sont tout d'abord mises en évidence via une technique de reconnaissance non supervisée. Puis ces classes sont exploitées comme données d'entrée pour un SRP avec des signaux acoustiques non connus, par l'intermédiaire d'une technique de reconnaissance supervisée. Cette dernière technique a montré une bonne fiabilité mathématiquement, puisque des observations microscopiques ont appuyé les résultats obtenus.

### 3.8.2. Discussion sur l'utilisation de la règle des mélanges pour le cas des SRP

De nombreux auteurs ont eu recours à l'utilisation de la règle des mélanges pour des SRP. Elle permet d'estimer de façon satisfaisante la performance mécanique d'un SRUHMWPE (Zherebtsov et al. 2021). Un très bon accord sur l'estimation du module des SRP (Ward et al. 2004), et particulièrement d'un SRPE sont obtenues par Hine et al. (Hine et al. 2001) ou encore sur celle de la résistance à la traction longitudinale d'un SRUHMWPE (Deng et al. 1997 ; Mead et al. 1978). C'est le cas pour de petites fractions de renfort mais ensuite les déviations par rapport aux données expérimentales s'accroissent (Mead et al. 1978), probablement à cause d'une liaison imparfaite à l'interface. De plus, l'influence de la température du procédé de fabrication peut être retrouvée de façon satisfaisante sur les valeurs estimées des modules longitudinal et transverse (Hine et al. 1993). Cette règle a aussi été utilisée pour quantifier la qualité de l'interface en introduisant un paramètre

supplémentaire d'adhésion lié à la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre (Amer et al. 2001), ou pour calculer le coefficient d'efficacité des fibres (Mosleh et al. 1998 ; Zhang et al. 2009), estimer la part de résistance des fibres transférée au composite (Hinrichsen et al. 1996), évaluer le coefficient de dilatation thermique d'un composite (Yamanaka et al. 2007), prédire l'expansion thermique d'un SRP (Le Bozec et al. 2000) ou bien pour déterminer l'effet de la variation de l'orientation de renforts microfibrillaires (McCardle et al. 2012).

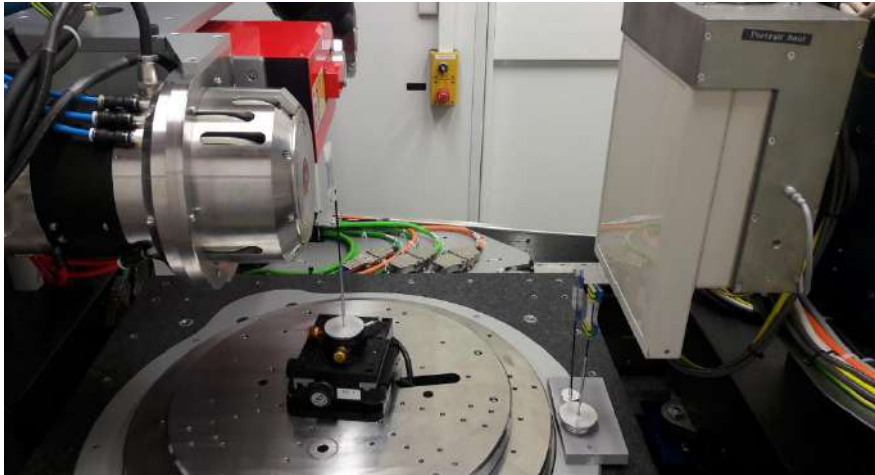
Comme des modèles composites simples peuvent être exploités, l'analogie des SRP avec des matériaux composites semble alors correcte. Des corrélations acceptables sont aussi obtenues par rapport à la résistance en compression (Levitus et al. 2001). Cependant, parfois des différences notables sont observées entre estimations et valeurs réelles. Ces dernières peuvent être associées à un type de cristallinité plus ordonné (Levitus et al. 2001). Toutefois, des limitations apparaissent quant à son utilisation, par exemple pour le cas de fibres dont la longueur est plus petite à cinq fois le diamètre du renfort (Houshyar et al. 2004). Cela peut être également imputable à des incertitudes relatives à la mise en œuvre ou à des problèmes d'imprégnation (Houshyar et al. 2004), entre autres. Comme l'interface agit comme une phase supplémentaire (Rochette et al. 2002), la simple règle des mélanges (3-2) est souvent enrichie.

Toutefois, la différence entre les valeurs prédites et les valeurs des modules obtenues expérimentalement est parfois très importante. Par exemple, pour un SRPE avec 60 % de renfort sous la forme de laminés alternants tissus orientés et fibres désorientées, Mosleh et al. (Mosleh et al. 1998) ont remarqué que la résistance déterminée expérimentalement n'atteignait que 31 % de la valeur théorique. Cela a été attribué à la méconnaissance de l'orientation exacte des renforts et de la fusion partielle complexe à quantifier pendant le procédé de moulage par compression. Un autre groupe de chercheurs (Greco et al. 2019) a imputé ces différences à la fusion partielle des fibres lors du procédé ou à de grandes fractions de vide. Par ailleurs, pour d'autres auteurs, les modèles créés pour les composites plus conventionnels ne peuvent convenir aux SRP car un modèle aussi simple ne permet pas de modéliser le comportement d'une structure (Kazemahvazi et al. 2015).

### 3.8.3. *Influence de l'irradiation sur le comportement des composites*

Comme plusieurs échantillons ont été tomographiés pour ce travail, il est nécessaire de connaître l'effet de l'irradiation sur le comportement des composites SRPE mais aussi du mPE. Des échantillons ont donc été irradiés pendant plusieurs durées. Ils sont disposés proche du capteur, comme cela est observable à la **Figure 3-75**, pendant que des éprouvettes sont analysées au tomographe, à l'instar de l'éprouvette la plus proche de la source sur la **Figure 3-75**. Pour ces tomographies, la source 160 kV, qui possède un plus large angle du faisceau en sortie, de 140° contre

43° pour la source 150kV, est privilégiée, afin de s'assurer que les échantillons soient bien exposés aux rayons X. Les échantillons sont ensuite testés en traction à température ambiante. Les essais ont été pilotés à une vitesse de déformation de 6 %/min.



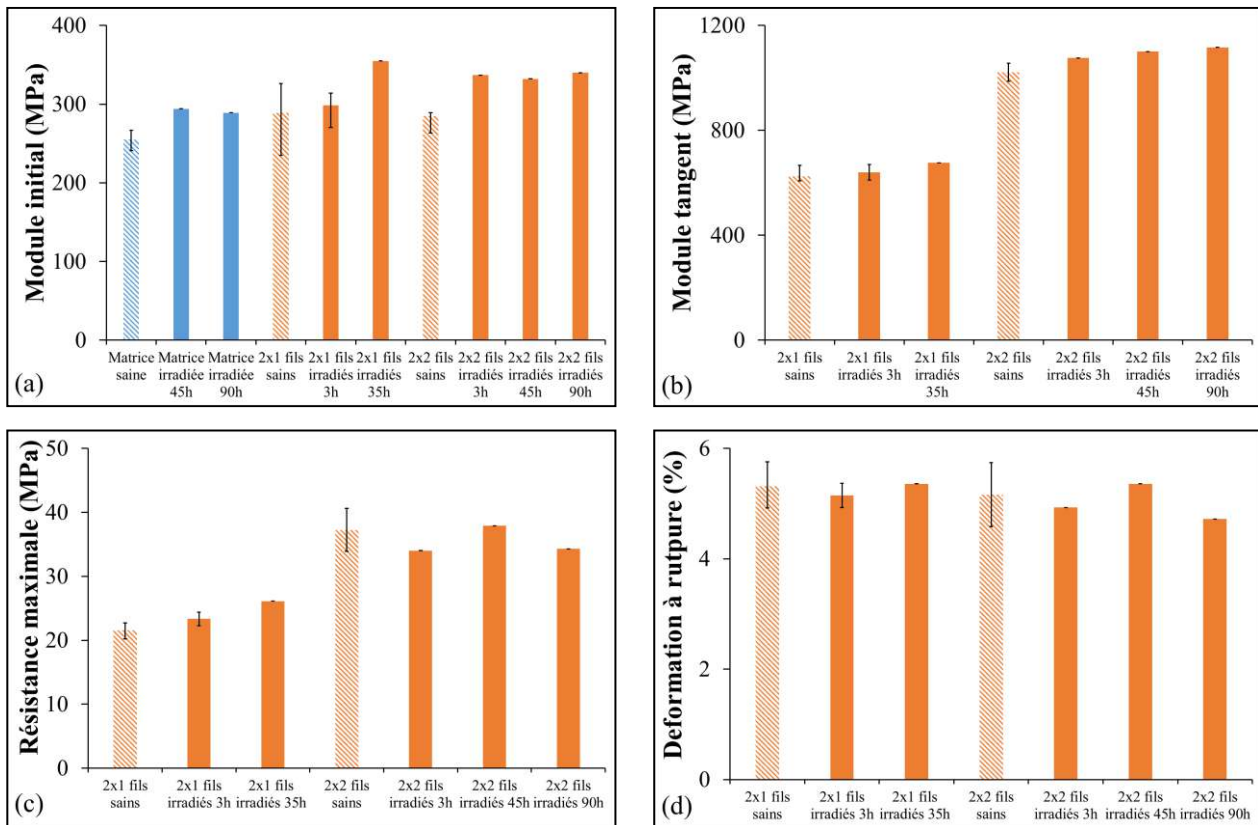
*Figure 3-75 : Disposition des éprouvettes dans le tomographe*

Les **Figure 3-76a** et **b** montrent que l'exposition prolongée aux rayons X des différents échantillons entraîne une augmentation du module, qu'il s'agisse du module initial ou tangent, pour des échantillons mPE et SRPE. Les barres d'erreur sont indiquées en noir. La durée d'exposition semble avoir une légère influence sur le module tangent.

Concernant la résistance maximale représentée à la **Figure 3-76c**, une exposition aux rayons X conduit à l'augmentation de la résistance maximale pour les composites renforcés de 2x1 fils. Pour une proportion supérieure de fils, la tendance est moins marquée. Une diminution de la déformation à rupture avec l'irradiation peut être notée à la **Figure 3-76d**. Les parties fil et interface semblent affectées par l'irradiation.

Pour essayer de relier ces observations à des considérations physiques, des essais de DSC ont été conduits sur les échantillons irradiés et sains, déjà testés, mais seulement pour les durées les plus importants d'exposition pour chacun des cas étudiés. Un premier cycle de chauffage est imposé et les endothermes obtenus ont une forme similaire à ceux présentés à la **Figure 3-61a**, si ce n'est que le pic 2 n'apparaît pas puisque les essais ont été réalisés à température ambiante. Les numérotations des pics seront conservées dans cette section.





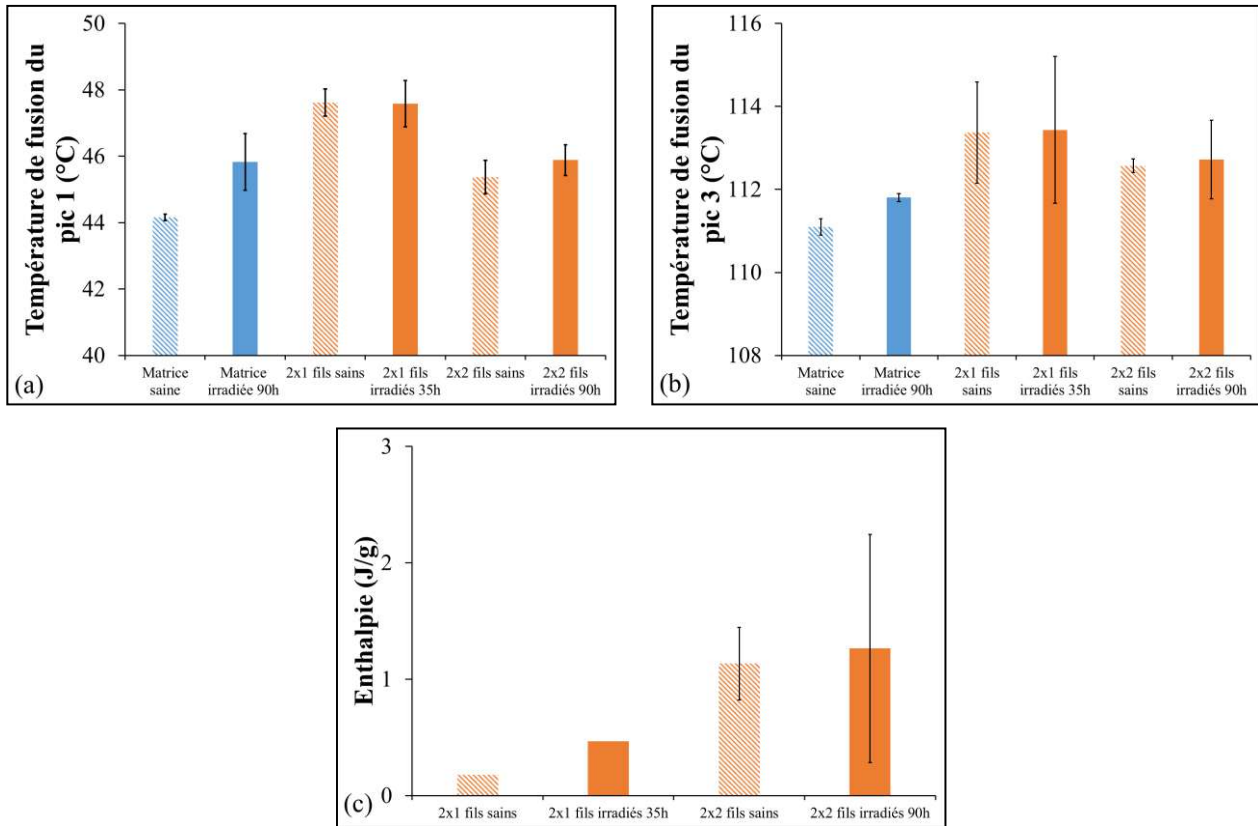
**Figure 3-76 :** Pour des échantillons mPE et SRPE renforcés de 2x1 ou 2x2 fils, en fonction du temps d'exposition aux rayons X, évolution (a) du module initial, (b) du module tangent, (c) de la résistance maximale et (d) de la déformation à rupture

À la **Figure 3-77a**, la température de fusion du pic 1 se décale vers de plus hautes températures avec l'exposition aux rayons X. Une tendance similaire mais moins marquée peut être observée pour le pic 3 à la **Figure 3-77b**. Aucun impact n'a été perçu sur le pic 4 associé au fil, ni sur l'enthalpie totale estimée et notamment, car les barres d'erreur sont assez grandes du fait de la sensibilité de la mesure d'une telle grandeur. Malgré cela, une tendance se dessine concernant l'enthalpie du pic 4 à la **Figure 3-77c**. Elle augmente lorsque l'échantillon est exposé aux rayons X. Tout cela peut indiquer une cristallinité supérieure ou une perfection des cristaux plus importante et donc être associé aux constatations faites par rapport aux modules.

Après avoir subi un premier chauffage, les échantillons sont sujets à un refroidissement lors des essais de DSC. Un exemple des graphes obtenus décrivant le flux de chaleur en fonction de la température est donné à la **Figure 3-78a**. Trois pics se distinguent. Le pic 3 est associé à la présence de renfort. À la **Figure 3-78b**, le pic 1 est légèrement décalé vers de plus hautes températures, principalement pour le cas des composites. Concernant le pic 2, aucun décalage n'est mis en évidence sauf pour la matrice, pour laquelle une exposition aux rayons X entraîne une recristallisation du pic principal à une température inférieure. Pour le pic 3, associé au fil, le décalage est plus visible, à la

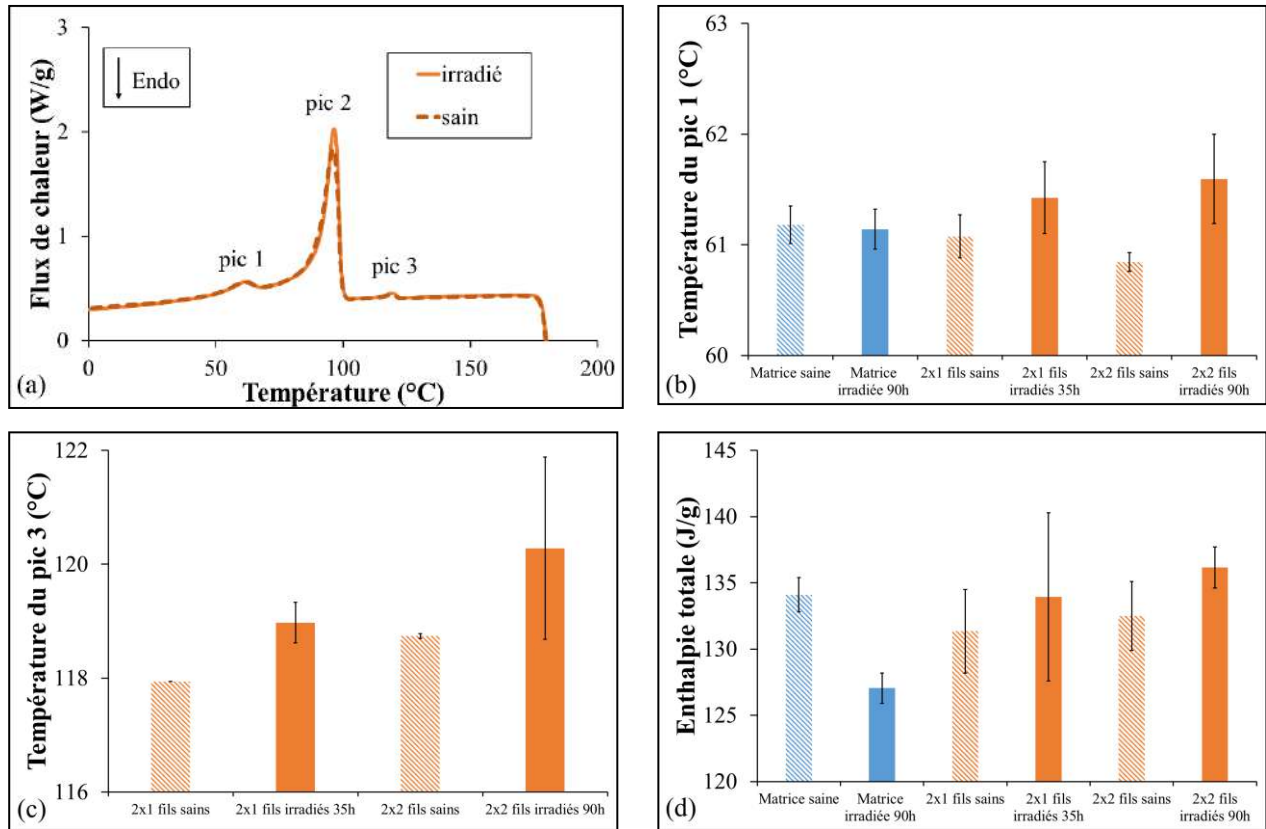


**Figure 3-78c.** Avec l'irradiation, la recristallisation des fils s'opère à de plus hautes températures. De plus, comme cela est perceptible à la **Figure 3-78a**, l'enthalpie totale est supérieure pour le cas irradié que le cas sain pour le composite. Pour la matrice, l'effet inverse ressort à la **Figure 3-78d**. C'est donc l'enthalpie associée à la partie fil qui permet de contrebalancer la plus faible enthalpie notamment du pic 2, pic principal.



**Figure 3-77 :** Pour le premier chauffage des essais de DSC effectués après essais de traction : température de fusion (a) du pic 1 et (b) du pic 3, et (c) enthalpie du pic 4, pic associé à l'ajout de renfort

Suite à l'ensemble de ces considérations, il apparaît qu'une exposition aux rayons X ait un impact bénéfique sur la partie fil, et notamment l'interface. Une faible réticulation a pu être induite et assurer à l'interface un meilleur transfert des contraintes, qui se traduit par des modules et des résistances maximales supérieures. D'autres auteurs comme Hine et al. (Hine et al. 2001), ont aussi observé une meilleure performance des fibres réticulées, en fluage à haute température dans leur cas. De plus, 90h d'exposition ne semble pas entraîner de dégradation du matériau. Toutefois, les conclusions tirées sont valables pour la gamme de temps analysée, au-delà, des détériorations pourraient survenir.



**Figure 3-78 :** (a) Thermogrammes obtenus en DSC pour un cycle de refroidissement conduit sur un composite dans le cas d'une exposition aux rayons X et dans le cas sain – Pour les différents cas examinés, température à laquelle apparait (b) le pic 1 et (c) le pic 3 lors de la recristallisation – (d) Comparaison des valeurs estimées d'enthalpie totale pour la matrice et les composites irradiés et sains

# **Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE**

## Table des matières

4.	Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE .....	351
4.1.	Eléments d'état de l'art sur le recyclage .....	351
4.1.1.	Pourquoi vouloir recycler .....	351
	Un besoin environnemental critique.....	351
	Les options de retraitement .....	352
	Le recyclage des polyoléfinés ou de leur combinaison.....	353
	Vers des matériaux alternatifs .....	354
4.1.2.	Les moyens de recycler : préparation et caractérisation.....	356
	Collecte, broyage et extrusion .....	356
	Caractérisation.....	356
4.1.3.	Les risques associés au recyclage.....	357
	Dégradações engendrées lors du recyclage primaire et leurs causes.....	357
	Dégradação corrélée au procédé de synthèse des polymères .....	357
	Dégradação générée par le procédé de mise en œuvre par extrusion .....	358
	Solutions proposées.....	358
	La stabilisation .....	358
	Le mélange à de la matière vierge.....	360
	Risque d'émission de composés organiques volatiles.....	360
4.1.4.	Influence du recyclage sur les propriétés du matériau .....	361
	Apparence du matériau.....	361
	Propriétés d'écoulement et masse molaire .....	361
	Propriétés mécaniques.....	363
	Dégradação des propriétés mécaniques .....	363
	Incidences de la température de retraitement.....	365
	Solutions pour minimiser les dégradações et maîtriser les propriétés mécaniques des matériaux recyclés.....	365

## Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE

---

Propriétés thermiques : informations sur la structure et le mécanisme de thermo-oxydation en jeu .....	366
Effet du recyclage sur la structure physico-chimique et la stabilité thermique du polymère.....	366
Temps d'oxydation induit et température d'oxydation .....	368
4.1.5. Propriétés des matériaux recyclés : des compromis à trouver.....	368
4.1.6. Synthèse.....	370
4.2. Recyclabilité des SRPE et définition des axes d'étude dans le cadre de la thèse .....	372
4.3. Matériaux et outils expérimentaux.....	372
4.3.1. Matériaux.....	372
4.3.2. Voies de retraitement.....	373
4.3.3. Remise en œuvre de plaques .....	375
4.3.4. Caractérisation.....	376
Essais de traction en température .....	376
DSC .....	376
4.4. Résultats .....	376
4.4.1. Effet de l'histoire thermomécanique d'un échantillon sur ses propriétés après recyclage.....	376
Retraitement sans renforcement supplémentaire : cas n°1 .....	377
Retraitement avec ajout de renforcement : cas n°2 .....	379
Synthèse .....	380
4.4.2. Influence du recyclage sur le comportement des composites retraités .....	381
Incidence du type de broyage à iso-conditions de recyclage .....	381
Effet de la température de retraitement .....	382
Synthèse .....	383
4.4.3. Effet de la nature du broyat sur les propriétés mécaniques .....	384
Impact du nombre de fils à iso-conditions de recyclage .....	384
Incidence du retraitement sur la rupture des échantillons .....	385

## Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE

---

Synthèse .....	387
4.4.4. Relation comportement/structure .....	387
Effet du retraitement sur la structure moléculaire .....	387
Influence du type de broyage sur la structure moléculaire du PE .....	388
Incidence du retraitement sur la partie renfort .....	389
Synthèse .....	390
4.5. Conclusion .....	391
4.6. Bilan de la partie 4 .....	393
4.7. Références .....	395



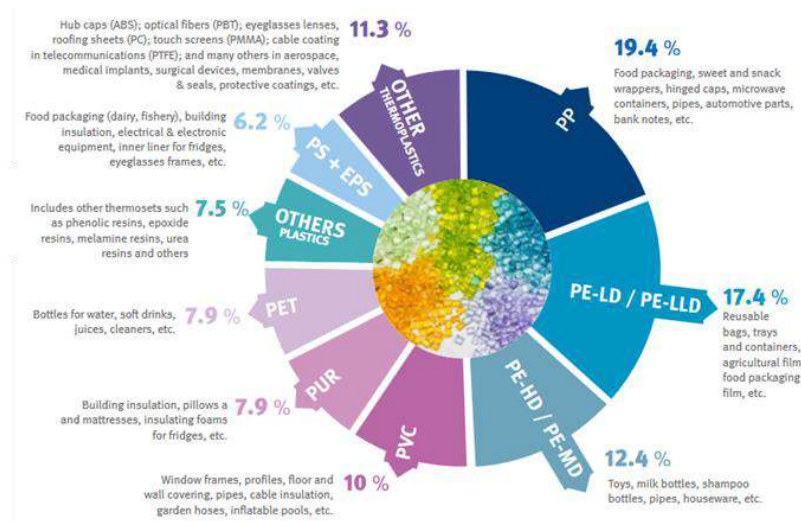
## 4. Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE

### 4.1. Eléments d'état de l'art sur le recyclage

#### 4.1.1. Pourquoi vouloir recycler

##### Un besoin environnemental critique

L'enjeu énergétique est prédominant dans notre société. Dans un contexte de forte prise de conscience que ressources en pétrole, gaz naturel et charbon sont limitées et diminuent progressivement, un des domaines de valorisation des hydrocarbures restent les matériaux polymères. De manière plus générale, un rapport récent intéressant (Fondation Heinrich Böll 2020), considère de nombreux aspects associés à la consommation du plastique, tant historiques, sociétaux, sanitaires, politiques qu'environnementaux.



**Figure 4-1** : Répartition de la demande de matière plastique par type de polymère en 2019 (PlasticsEurope 2021)

Face aux innombrables applications intégrant des polymères, les volumes de déchets polymères sont croissants. Au Brésil, au début des années 2000, les grands volumes d'HDPE encombraient les décharges et la mauvaise gestion des déchets a entraîné l'endommagement des systèmes d'eaux usées, engendrant de graves problèmes sanitaires (Mancini et al. 2000). Les proportions de déchets ménagers solides en fonction du type de polymère est donné dans un rapport d'analyse réalisé par PasticsEurope en 2021 (PlasticsEurope 2021). Les PE tous confondus puis le PP, représentent la majeure partie des polymères composant les déchets ménagers, comme indiqué à la **Figure 4-1**. L'utilisation grandissante du polypropylène est d'autant plus préoccupante que ce polymère est résistant aux conditions classiques de dégradation. De par l'évolution de l'activité économique, de la démographie et des modes de consommations, recycler la matière plastique paraît donc essentiel.

### Les options de retraitement

Plusieurs options de recyclage se présentent alors (Kartalis et al. 1999 ; Poulakis et al. 1995) :

- Le recyclage mécanique soit la réutilisation directe sans modification du polymère ;
- Le recyclage chimique, via la dépolymérisation et la réutilisation des monomères ;
- La récupération d'énergie afin d'utiliser le pouvoir calorifique des déchets de polymères.

Le choix du recyclage mécanique est privilégié dans la majorité des pays d'Europe, comme cela est notable à la **Figure 4-2**, et cette option de recyclage sera principalement traitée dans cette partie.



**Figure 4-2 :** Proportion d'emballages plastiques recyclés par pays et types de recyclage en 2017 (PlasticsEurope 2021) ; \* Des emballages ménagers, industriels et commerciaux ; \*\* Selon les méthodes de calcul actuelles établies dans la directive 94/62/CE

De plus, des scénarios sont proposés afin d'évaluer plusieurs options pour statuer sur la pertinence de nouveaux projets de lois comme les directives concernant par exemple l'utilisation des emballages plastiques à usage unique. Dans l'analyse réalisée (Andreoni et al. 2015), deux situations sont confrontées à partir de données de l'année 2012 dans l'Union Européenne. Le premier correspond à l'extrapolation à l'année 2020 des performances en termes de production et de recyclage du PE et le second, à la mise en place des meilleures pratiques de recyclage disponibles, à l'adoption de directives sur les sacs plastiques jetables et à la mise en œuvre d'un système de collecte en bordure de trottoir. Les impacts socio-économiques et environnementaux sont quantifiés pour chacun des cas examinés. Il en résulte que le second scénario pourrait entraîner une réduction des déchets non recyclés de PE, une diminution de la quantité d'émissions de CO<sub>2</sub> et une augmentation du nombre d'emplois associés à la gestion des déchets. Des différences pourraient subsister selon les États membres et leur PIB. Ce type d'analyse peut donner une base assez solide pour étudier de nouvelles propositions de politiques

européennes orientées vers le recyclage et la réduction des déchets. Cependant, certains chiffres sur lesquels elle s'appuie reposent sur des hypothèses, car les données ne sont pas toutes disponibles. Enfin, des événements mondiaux conséquents comme une pandémie ont un fort impact, qui ne peut être anticipé.

### *Le recyclage des polyoléfines ou de leur combinaison*

Contrairement aux polymères thermodurcissables, les polymères thermoplastiques possèdent une plus grande habilité à être recyclés. De ce fait, leur utilisation n'a cessé de croître pour des applications automobiles et aérospatiales (Stewart 2011). Aussi, de nombreux polymères thermoplastiques ont fait l'objet d'études pour connaître l'effet du recyclage sur leurs propriétés : PA 6.6 renforcé de fibres (Yang et al. 1979), polycarbonate (Shea et al. 1975), polystyrène à haute résistance aux chocs (Kalfoglou et al. 1979), entre autres. Il est de plus apparu que les polyoléfines étaient moins sensibles au recyclage que d'autres polymères comme les polyesters (Serizawa et al. 2006). Toutefois, dans cette section, la plupart des exemples se référeront aux polymères les plus utilisés en volume dans l'industrie, c'est-à-dire, le polyéthylène et le polypropylène.

Le recyclage des polymères a donc été examiné dans la littérature. Il est remarqué que la première étape du recyclage, qui consiste en la séparation des différentes espèces, est la cause majeure du coût élevé du recyclage et qu'elle restreint donc la viabilité économique de celui-ci. L'éviter serait alors bénéfique. Le recyclage de systèmes polymériques plus complexes comme des mélanges, tels qu'un mélange polycarbonate/polysulfone (Sánchez et al. 1992) ou bien PE/PP (Camacho et al. 2002 ; Blom et al. 1998 ; Albano et al. 1998), de plusieurs PE (Ushakova et al. 1993) ou encore de PLA/PE (Gere et al. 2018), a alors été étudié et il apparaît qu'il n'est pas forcément trivial.

En particulier, le recyclage peut être complexifié dans le cas où des polymères non biodégradables et biodégradables sont mélangés. Il en est de même pour deux polymères biodégradables différents, que ces polymères soient issus du pétrole ou biosourcés. Ce problème est fréquemment rencontré dans le sud de l'Europe, région dans laquelle les déchets ménagers contiennent une plus grande proportion de plastiques biodégradables (Plastics Recyclers Europ 2017). Aussi, Gere et al. (Gere et al. 2018) ont conseillé de collecter indépendamment les déchets biodégradables selon leur source (à partir de pétrole ou biosourcés), car ils ont mis en évidence que pour des mélanges constitués de plus de 2 % de PLA, les produits recyclés étaient en grande partie défectueux. L'immiscibilité du PE et du PLA en était responsable. Des agents peuvent améliorer la miscibilité mais le rapport coût-efficacité doit être questionné. Pour éviter les contaminations des déchets ménagers par divers types de polymères, se restreindre au recyclage de déchets de post-traitement peut être bénéfique (Weager et al. 2007).

Comme présenté en amont, le PE et le PP sont les deux polymères les plus employés en volume dans le quotidien. Lorsque ces plastiques usagers sont collectés, ils le sont la plupart du temps ensemble. Même si le comportement d'un PE ou d'un PP recyclé est bien connu, le comportement d'un mélange PE/PP est plus complexe et à l'état fondu ces deux polyoléfines ne sont pas miscibles (Bertin et al. 2002 ; Teh et al. 1994). En effet, la tendance synergique ne suit en aucun cas une loi des mélanges (Camacho et al. 2002). Envisager de séparer ces deux polyoléfines serait très coûteux et du fait de leur densité très semblable, presque impossible.

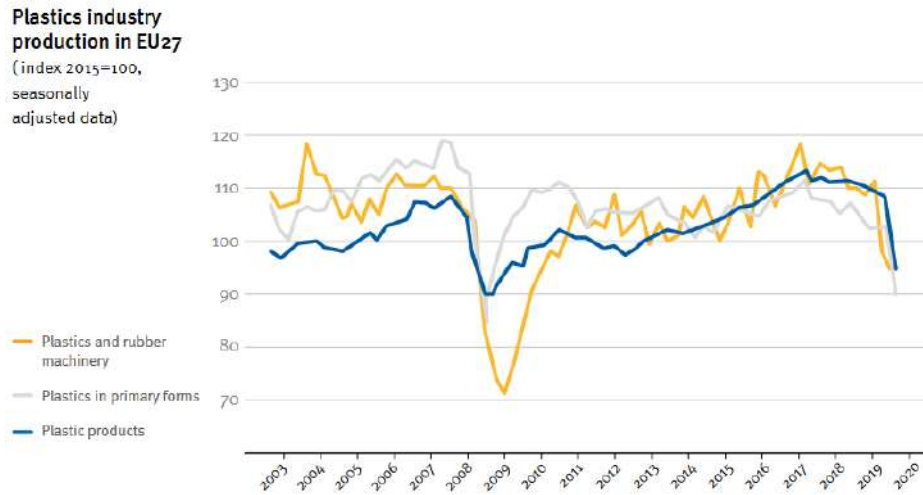
Du reste, dans ce cas, la présence du PP plus sensible à l'oxydation, tend à entraîner l'accélération de l'oxydation du PE, cette dernière commençant à l'interface PP/PE. La présence de PE a toutefois un effet stabilisateur sur le PP. Parfois même, le mélange de polymères thermoplastiques peut conduire à des propriétés bénéfiques. En effet, Tsai, dans son brevet (Tsai 2013), a collecté plusieurs polymères usagers, par exemple du PA6 et du PP, et un mélange a été fait à l'état fondu. Les deux polymères n'étaient pas miscibles. Le mélange obtenu a été filé par migration de phases pour former des fibres rigides composées d'un polymère recyclé entouré d'un second polymère recyclé. Le produit final de cette invention peut être un composite qui est considéré par l'auteur, comme auto-renforcé. Une nouvelle méthode de retraitement a donc été proposée pour perfectionner les caractéristiques mécaniques des polymères non miscibles, en supprimant l'étape de séparation complexe et coûteuse.

### *Vers des matériaux alternatifs*

Recycler peut alors permettre de diminuer la proportion de matière première produite. Ainsi, depuis quelques années, la quantité de matière plastique fabriquée décroît en Europe, preuve que des alternatives sont choisies et sont rentables économiquement. La pandémie du Covid-19 a accéléré le déclin d'élaboration en Europe, comme présenté à la **Figure 4-3**. Mais au vu du mode de consommation actuel et de l'enjeu environnemental critique, la recherche de moyens de réutiliser la matière existante doit davantage progresser. Le recours aux SRP peut être une alternative, comme développé partiellement dans la première partie de ce manuscrit (1.1 et 1.2). Le projet britannique RECYCLE a notamment été lancé par un Consortium sur deux ans, pour démontrer que l'exploitation de SRPP pour un panneau extérieur d'une Lotus et un panneau de couverture intérieur présentait un intérêt (Weager et al. 2007).

Par ailleurs, l'évaluation du cycle de vie des pièces indique la viabilité d'une technologie. Les SRPP sont apparus plus intéressants sur la période d'utilisation d'un véhicule, en considérant le toit de celui-ci, puisque plus légers et leur production n'était pas plus onéreuse que les matériaux utilisés actuellement (Weager et al. 2007). Les bénéfices économiques pourraient devenir grandissants avec la maturation de la production de tels matériaux et un volume de vente supérieur.

## Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE



**Figure 4-3:** Production de matière plastique depuis 2003 en Europe (PlasticsEurope 2021)

De plus, des solutions alternatives à l'utilisation de plastiques à base de pétrole existent sur le marché comme le PLA (Acide PolyLactide), solution biosourcée. En outre, ces matériaux donnent une certaine flexibilité pour être éliminés en fin de vie, il est alors possible de les composter ou bien de les recycler (Mai et al. 2015). Le degré de désintégration de celui-ci est sévèrement impacté par le compost, l'eau et la température (Gil-Castell et al. 2018). En effet, l'eau peut être un facteur favorisant l'érosion et la détérioration du PLA. Par ailleurs, l'auto-renforcement de tels polymères n'ampute pas sa capacité à être biodégradé et conserve la stabilité thermo-oxydative du PLA, le PLA étiré ne constituant pas une barrière (Gil-Castell et al. 2018). Des SRP biodégradables peuvent par conséquent montrer une utilité dans le domaine médical, par exemple, dans le cas de fixation de fractures. Des SRP réalisés à partir d'acide polyglycolique ou d'acide poly-L-lactide, et donc de polymères résorbables, pourraient devenir des concurrents attirants par rapport aux dispositifs de fixation métalliques et éviter aux patients de subir une nouvelle opération pour ôter cette fixation (Törmälä 1992). Non-renforcés, ces polymères ne possèdent pas de résistance mécanique suffisante pour pouvoir réparer des fractures (Törmälä 1992; Mai et al. 2015).

Par ailleurs, les éco-composites, composites à matrice thermoplastiques et renforcés de fibres naturelles, offrent aussi une certaine durabilité environnementale. En effet, les nouvelles réglementations imposées aux industries les poussent à rechercher des matériaux plus respectueux de l'environnement, ces composites étant un élément. Les matériaux biosourcés ont l'avantage de n'émettre lors de leur dégradation aucun composant toxique, comme souligné par plusieurs auteurs au début des années 2000 (Lee et al. 2006 ; Mohanty et al. 2000). Cependant, des problématiques importantes d'adhésion entre les fibres et la matrice sont à prendre en compte pour ce type de composites, notamment du fait de la nature hydrophile du renforcement (Oksman et al. 2002), même si les concepteurs ont de plus en plus recours à des agents de couplage comme l'anhydride maléique

par exemple (Srebrenkoska et al. 2008 ; Beg et al. 2008), mais aussi de la variation du diamètre de fibres naturelles et donc de la dispersion des propriétés mécaniques (Davies et al. 2009). Toutefois, mécaniquement les éco-composites présentent un potentiel intéressant (Mohanty et al. 2002 ; Yang et al. 2004). Plusieurs entreprises ont alors pris le parti de lancer des travaux de recherches pour développer de tels composites, comme Visteon et Technilin ainsi que Tech-Wood International, et des projets ont été mis en place comme le projet ECO-PCCM (Grozdanov et al. 2005).

Outre les emballages plastiques qui engrangent une grande quantité de déchets, le domaine de la construction doit aussi faire en sorte de trouver une seconde vie à ses déchets. Ramos et al. (Ramos et al. 2020) ont proposé des composites écologiques à matrice de PP recyclé dans laquelle des particules de déchets de béton géopolymère ont été incorporées. Ces particules se sont associées de façon satisfaisante au PP recyclé, entraînant une réduction de la porosité et donc, une diminution de l'absorption en eau. L'ajout de 20 % en poids de déchets de béton géopolymère a de plus conduit à l'augmentation du module d'élasticité du PP recyclé, mais a, en revanche, réduit la résistance à la traction. Une fissuration après moulage a pu en être la cause.

### *4.1.2. Les moyens de recycler : préparation et caractérisation*

#### *Collecte, broyage et extrusion*

En vue d'un recyclage, les matériaux collectés qui dérivent d'emballages déjà consommés par exemple, sont souvent tout d'abord lavés puis broyés à nouveau (Kartalis et al. 1999 ; Cruz et al. 2003). Les matériaux sont ensuite dans la plupart des cas, extrudés et moulés par injection (Kartalis et al. 1999 ; Ramírez-Vargas et al. 2004 ; Mendes et al. 2011 ; Abad et al. 2004 ; Gere et al. 2018 ; Martins et al. 2002 ; Incarnato et al. 1999 ; da Costa et al. 2007 ; Xiang et al. 2002 ; Bárány et al. 2010 ; Srebrenkoska et al. 2008 ; Camacho et al. 2002 ; Santos et al. 2002 ; Ramos et al. 2020 ; Mendes et al. 2011). La technique de refonte, c'est-à-dire le retraitement en phase de fusion est la plus populaire car très économique (Pospíšil et al. 1995, 1997 ; Pfaendner et al. 1995).

Lors de leur retraitement pendant le procédé de recyclage, les polymères peuvent subir des dégradations qui occasionnent la chute des propriétés mécaniques ou encore la modification de certaines propriétés, comme les propriétés d'écoulement et les propriétés thermiques. Caractériser les polymères recyclés est donc primordial, pour comprendre les processus de dégradation et leurs impacts ainsi que pour estimer les propriétés en fonction du nombre maximum de cycles de recyclage.

#### *Caractérisation*

Plusieurs tests usuels sont adaptés afin d'évaluer les propriétés de la matière recyclée, pour déterminer l'indice d'écoulement ou MFI (Melt Flow Index) par exemple ; pour examiner les propriétés mécaniques, par des essais de traction et d'impact ; ainsi que pour estimer les changements



de structure, via des essais de DSC, de spectrométrie d'absorption atomique ou encore de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### 4.1.3. Les risques associés au recyclage

#### *Dégradations engendrées lors du recyclage primaire et leurs causes*

La technique de recyclage en phase de fusion peut mener à des dégradations chimiques des chaînes polymériques, du fait de réactions indésirables lors du retraitement et mettant en cause des mécanismes s'appuyant sur des agents en présence issus de la vie antérieure des polymères retraités, de par l'exposition à l'air, à la lumière ou encore aux intempéries. Ces réactions chimiques, au premier rang desquelles se trouvent la scission des chaînes ou encore la réticulation, ont des conséquences irréversibles sur la structure des polymères. Ces deux mécanismes coexistent et leur prépondérance est reliée à la structure du matériau et aux conditions de transformation imposées. À titre d'illustration, les PE de masse moléculaire plus faible sont apparus moins sensibles à la dégradation lors du recyclage et les LDPE plus ramifiés sont moins susceptibles de se dégrader thermiquement (Mendes et al. 2011). Une dégradation oxydative peut aussi apparaître. Ainsi, afin de pouvoir limiter les impacts de ces dégradations, des solutions spécifiques doivent être adoptées.

#### **Dégradation corrélée au procédé de synthèse des polymères**

Ce type de dégradation qui s'organise via des réactions en chaîne par l'intermédiaire de radicaux libres, peut être catalysé par des traces de métaux découlant d'impuretés résiduelles des catalyseurs ou des équipements utilisés lors du premier traitement des polymères. Des tests de spectrométrie d'absorption atomique constituent alors un outil pour valider le processus de dégradation du polymère car ils permettent de déterminer le résidu catalytique présent (Cruz et al. 2003).

Par exemple, concernant l'HDPE, il peut être synthétisé via deux principaux procédés. Avec le procédé de Ziegler, les catalyseurs possèdent des traces de Titane tandis qu'avec le second procédé, procédé Phillips, des résidus de Chrome sont perceptibles (Moss et al. 1989). Cependant, l'HDPE, en l'occurrence, est composé de nombreuses charges et pigments. Aussi, une corrélation exacte entre procédé de synthèse et processus de dégradation ne peut pas toujours être mise en évidence (Cruz et al. 2003). Kartalis et al. (Kartalis et al. 1999) ont toutefois associé le type Phillips à un mécanisme de dégradation par réticulation tandis qu'un HDPE de type Ziegler tend à subir une scission des chaînes prédominante avec le retraitement.

Outre l'ajout des charges, la pigmentation des plastiques peut aussi constituer un obstacle à leur réutilisation, car les pigments introduits au sein des polymères peuvent conduire à une augmentation de la viscosité (Gächter et al. 1985). Kartalis et al. (Kartalis et al. 1999) ont toutefois noté des comportements rhéologiques similaires pour les matériaux 'non repigmentés' et 'repigmentés'.

### Dégradation générée par le procédé de mise en œuvre par extrusion

Outre les réactions chimiques de synthèse, l'étape même de l'extrusion est dommageable pour le polymère retraité en entraînant une scission mécanique des chaînes. Le polymère subit de plus des contraintes thermiques. L'extrusion à double vis a un effet plus important sur la dégradation que l'extrusion à vis unique. La scission conduit à la création de macro-radicaux à l'extrémité des chaînes. Même en présence d'une faible quantité d'oxygène, les radicaux ne peuvent se recombinaison et ils forment des radicaux peroxydes et hydroperoxydes. Les hydroperoxydes instables se décomposent en radicaux hydroxyles, qui forment de l'eau ou encore des radicaux libres, et des radicaux propoxydes qui se décomposent en de plus petites molécules par scission. Ces molécules contiennent entre autres des groupes carbonyles et de nouveaux radicaux libres. Le polymère ne peut alors plus convenir à son utilisation première (Drain et al. 1981 ; Sadrmoahaghegh et al.1980). Même si dans certains cas, les groupes carbonyles peuvent jouer un rôle bénéfique en tant qu'agent de compatibilité (La Mantia et al. 1999). Aussi, le temps de résidence pendant l'extrusion a un impact sur le niveau de dégradation (Kartalis et al. 1999). Néanmoins, un juste milieu doit être trouvé entre temps de résidence dans l'extrudeuse et plastification (Santos et al. 2002).

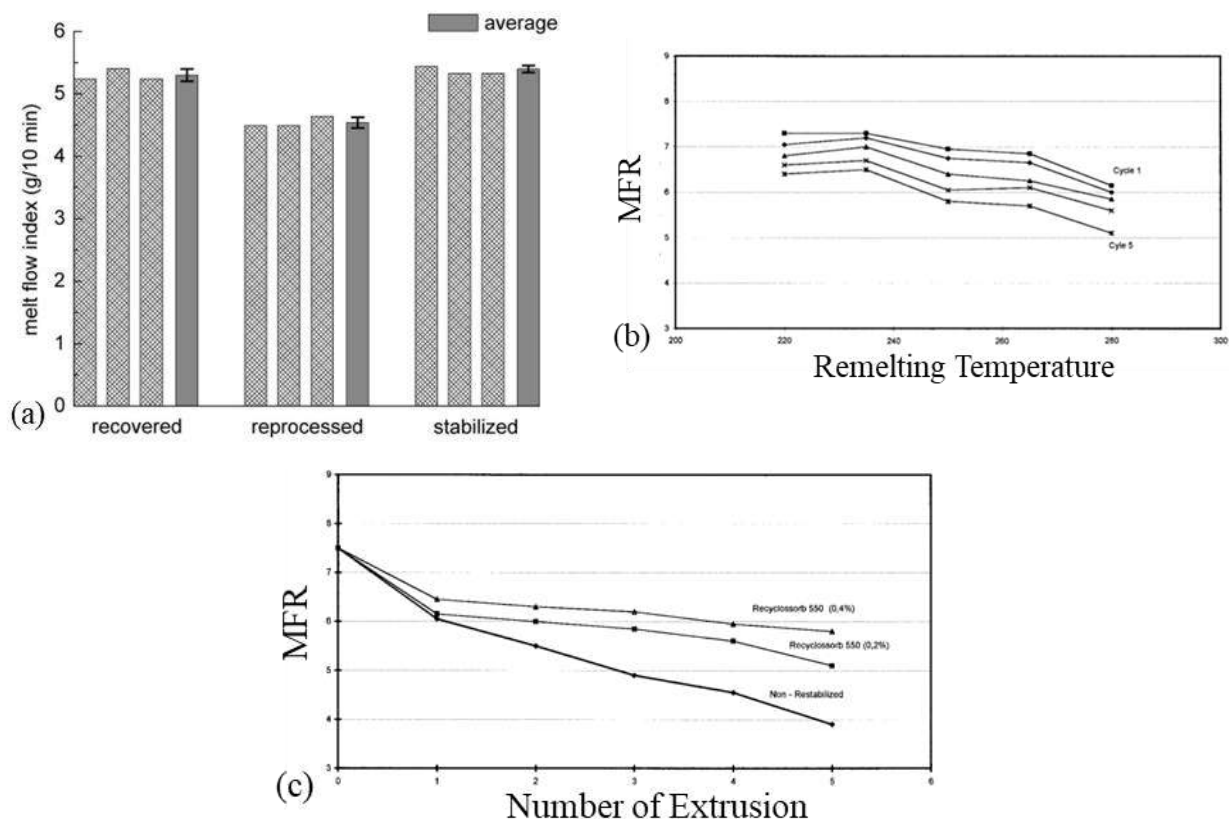
### *Solutions proposées*

#### **La stabilisation**

Si, dans certains cas, le recyclage primaire d'un PE dans des conditions contrôlées n'entraîne pas de fortes pertes de propriétés (Mendes et al. 2011), dans d'autres cas, stabiliser les polymères recyclés est nécessaire et constitue un moyen d'améliorer leur qualité. Pour stopper la réaction en chaîne de production de radicaux libres, des stabilisateurs primaires peuvent piéger et désactiver les radicaux ou des stabilisateurs secondaires peuvent décomposer l'hydroperoxyde. Les polymères lorsqu'ils sont synthétisés, sont aussi stabilisés mais cette première stabilisation n'est pas suffisante pour conserver les propriétés des polymères après un ou plusieurs retraitements (Pospíšil et al. 1995, 1997 ; Martins et al. 2002).

Aussi, l'utilisation d'un stabilisateur peut améliorer la stabilité du recyclage même après plusieurs cycles. Par exemple, Martins et al. (Martins et al. 2002) ont remarqué que l'ajout de l'additif Recyclostab 411<sup>TM</sup> dans une proportion de 0,4 % (m/m) assure la stabilité du PP retraité sur plusieurs cycles. Les coûts de production diminuent alors puisqu'aucun autre stabilisant n'est nécessaire. L'ajout de Recyclostab 411<sup>TM</sup> et sa concentration dépendent de l'utilisation finale souhaitée du matériau retraité. Cruz et al. (Cruz et al. 2003) ont observé que l'ajout d'un antioxydant à hauteur de 0,2 % en poids était efficace pour entraver ces processus de dégradation, comme un indice

d'écoulement supérieur le montre à la **Figure 4-4a** pour le cas stabilisé par rapport au cas recyclé non-stabilisé.



**Figure 4-4 :** (a) Comparaison des indices d'écoulement pour le cas d'un HDPE vierge, retraité et stabilisé (Cruz et al. 2003) – (b) Vitesse d'écoulement à l'état fondu (MFR Melt Flow Rate, Gr/10 min (Charge 2,16 kg, 190°C)) en fonction de la température appliquée lors du procédé de recyclage, pour 5 cycles de retraitement d'un HDPE non-repigmenté, contenant 0,2 % de Recyclosorb (Kartalis et al. 1999) – (c) Comparaison du MFR en fonction du nombre de cycles d'extrusion appliqués pour des cas non restabilisés et stabilisés avec deux proportions différentes de Recyclosorb, retraités à une température donnée (proportion croissante de Recyclosorb ajouté, de bas en haut) (Kartalis et al. 1999)

Kartalis et al. (Kartalis et al. 2000) ont estimé la performance de plusieurs stabilisateurs sur du PE issu de la post-consommation. Ce groupe de chercheurs (Kartalis et al. 1999) a souligné que stabiliser un PE en vue d'une réutilisation de la matière était une condition nécessaire pour limiter la sévérité de la dégradation subie. Ils ont étudié l'influence de la température de retraitement ainsi que le nombre de cycles sur l'efficacité du stabilisateur à la **Figure 4-4b**. Pour les plus faibles températures, la dégradation est restée limitée, alors qu'elle a augmenté ensuite avec la température. Même pour les températures de retraitement les plus élevées, à la **Figure 4-4c**, la différence de vitesse d'écoulement à l'état fondu est maintenue constante entre le premier et le cinquième cycle d'extrusion lors de l'ajout d'un stabilisateur, ce qui n'a pas été le cas si le matériau n'était pas à nouveau stabilisé. De plus, le

taux de stabilisateur ajouté est devenu capital aux températures les plus importantes. La proportion de stabilisant introduite a influencé le résultat mais un compromis coût/apport doit être trouvé. Selon l'application visée du polymère ou du mélange recyclé, une teneur adaptée doit être sélectionnée. Par exemple, seul 0,1 % d'antioxydant a été nécessaire pour stabiliser de façon satisfaisante un mélange HDPE/PP (Santos et al. 2002).

L'introduction d'un mélange de deux antioxydants a permis de conserver les propriétés mécaniques d'un LDPE retraité (Abad et al. 2004). Toutefois, ce même mélange n'a pas eu l'effet escompté sur les propriétés d'un HDPE. La performance des agents qui permettent la stabilisation est donc dépendante du polymère en question et de sa structure, car les mécanismes de dégradation peuvent légèrement différer en fonction de celle-ci.

### **Le mélange à de la matière vierge**

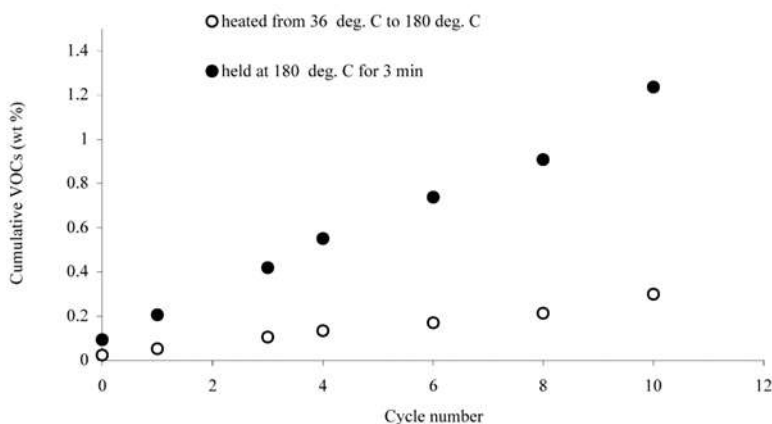
Une autre alternative est de les mélanger à des matériaux vierges. Ainsi, un polymère vierge est souvent ajouté au polymère usagé. Bernardo et al. (Bernardo et al. 1996) ont proposé un algorithme qui permet d'estimer la proportion minimale de polymère vierge à ajouter pour conserver des propriétés intéressantes. Cela pourrait être d'un grand intérêt pour les fabricants de matière première. Cependant, dans le cas de boîtiers de batterie de plomb par exemple, pour lesquels la propriété fonctionnelle de thermoscellage des différents composants du boîtier doit être assurée, conserver une qualité de PP compatible s'est révélé essentiel (Rust et al. 2006). Par exemple, un boîtier noir de PP recyclé ne peut être correctement collé à un couvercle de PP vierge transparent. Les valeurs de MFI doivent être semblables pour garantir un bon collage.

En outre, pour le cas d'un mélange PP-EP (PolyPropylène Éthylène-Propylène)/EVA (poly(Éthylène-co-VinylAcétate)) (Ramírez-Vargas et al. 2004), l'ajout de matériau vierge a été fait sans impact majeur sur les propriétés rhéologiques et mécaniques. D'autre part, le recyclat de SRPP a pu être exploité pour concevoir des tissus pour des teneurs jusqu'à 50 % (Weager et al. 2007). Pour un PP non-renforcé, un pourcentage important de l'ordre de 70 % de PP recyclé a pu être ajouté à un PP vierge sans une diminution des propriétés mécaniques (Incarnato et al. 1999).

### ***Risque d'émission de composés organiques volatiles***

Les émissions de composés organiques volatiles (COV) doivent être surveillées pendant le processus de recyclage, ces composés étant néfastes pour la santé. Les plastiques recyclés peuvent générer une plus grande quantité de COV qu'un polymère vierge car ils sont exposés thermiquement et mécaniquement à des environnements oxydants, comme par exemple lors de leurs extrusions multiples. Les réactions en chaîne génèrent des radicaux libres et consomment les molécules du polymère en de plus petites molécules. Ces dernières sont associées à des émissions de COV. Les

émissions cumulées de COV augmentent linéairement avec le nombre de cycles de recyclage (Xiang et al. 2002), comme l'atteste la **Figure 4-5**, et en fonction du temps total passé en température. Une telle progression a indiqué qu'une dégradation thermo-oxydante s'était produite pendant le retraitement plutôt qu'une simple dégradation thermique.



**Figure 4-5** : Comparaison des émissions cumulées de COV en fonction du nombre de cycles et des conditions de retraitement (Xiang et al. 2002)

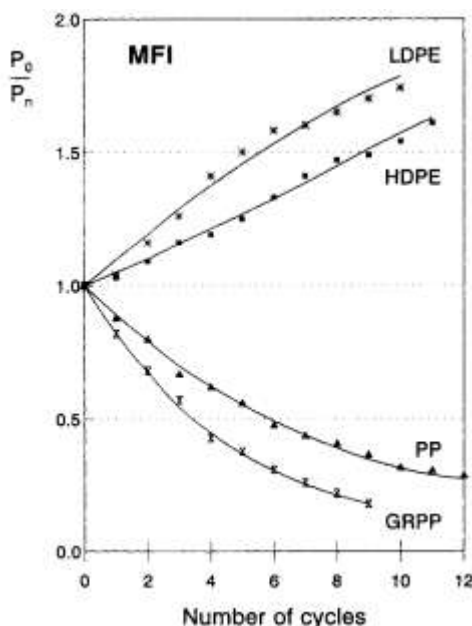
#### 4.1.4. Influence du recyclage sur les propriétés du matériau

##### Apparence du matériau

L'apparence des matériaux retraités peut subir des modifications suite au recyclage. À titre d'exemple, au fur et à mesure des cycles de retraitement imposés, les échantillons de PP sont devenus noirs et fragiles (Xiang et al. 2002), ce qui a été attribué à une dégradation thermo-oxidative. Mais les changements qui surviennent peuvent aussi être positifs. Chand et al. (Chand et al. 1994) ont souligné que l'aspect physique des bandes retraitées était meilleur que celui des bandes UHMWPE vierges. Cela a été justifié par un meilleur écoulement lors de la refonte de la matrice. En effet, la surface de la bande a pu être lissée et la qualité de l'imprégnation a pu être améliorée lors de la réalisation de la nouvelle bande, sans entraîner une chute de la résistance à la traction.

##### Propriétés d'écoulement et masse molaire

La nature des mécanismes de dégradation a un effet différent sur l'évolution du MFI, déterminé via des essais de rhéométrie à plat conique. En effet, la scission des chaînes conduit à son augmentation alors que la réticulation entraîne sa diminution. Aussi, il apparaît à la **Figure 4-6**, que les mécanismes de dégradation sont différents selon la nature de la polyoléfine recyclée. Contrairement à la **Figure 4-6** pour laquelle un mécanisme de dégradation identique semble opérer pour le LPDE et le HDPE étudiés par Bernardo et al. (Bernardo et al. 1996), Mendes et al. (Mendes et al. 2011) ont souligné que la réticulation prévalait pour le LDPE, contrairement au HDPE.



**Figure 4-6 :** Variation du rapport du MFI initial sur le MFI au bout de  $n$  cycles de retraitement, lors du recyclage d'un LDPE, d'un HDPE, d'un PP et d'un PP renforcé de fibres de verre (Bernardo et al. 1996)

Le MFI a augmenté avec le nombre de cycles de recyclage puisque le processus de dégradation est devenu critique au fur et à mesure des cycles (Bernardo et al. 1996 ; Martins et al. 2002 ; Xiang et al. 2002). Le matériau est devenu plus sensible à la thermo-oxydation en raison de la consommation d'antioxydant à chaque cycle de retraitement (Martins et al. 2002). Une faible variation indiquerait qu'aucune dégradation thermique ne se produirait (Bárány et al. 2010). Pour le même type de polymère, la viscosité a chuté à partir du septième cycle de recyclage (Xiang et al. 2002). Dans le cas du recyclage d'un PP renforcé de fibres de verre, le nombre de retraitements est encore plus dommageable pour le matériau puisque la longueur des fibres diminue et que ce dernier élément gouverne les propriétés du composite (Bernardo et al. 1996). En outre, le MFI, qui constitue une mesure de la qualité des thermoplastiques, peut être contrôlé par l'ajout de peroxyde. Mais il a été mis en évidence que cet indice n'était pas suffisant pour estimer les propriétés d'un PP recyclé qui contient des contaminants et additifs (Jmal et al. 2018). Cela peut se justifier par le fait qu'il ne s'agit que d'une unique valeur qui ne permet pas forcément de comprendre parfaitement les relations entre propriétés d'écoulement et structure moléculaire.

L'indice d'écoulement est fortement associé à la masse molaire. Aussi, une augmentation de cette dernière peut être reliée à un processus de réticulation prédominant lors de la dégradation contre une chute de la masse molaire dans le cas d'une scission des chaînes (Cruz et al. 2003). Le retraitement de mélanges de copolymères hétérophasiques de PP-EP/EVA a montré une diminution de la masse molaire avec le nombre de cycles de recyclage puis une masse molaire constante à partir du quatrième



cycle (Ramírez-Vargas et al. 2004). Le processus de scission semble donc réduit à partir d'un certain nombre de cycles.

Mais le cas des mélanges complexifie la compréhension des processus de dégradation car ils dépendent alors de la composition des mélanges (Camacho et al. 2002 ; Santos et al. 2002). Ainsi, pour une certaine composition, la baisse de la viscosité du PP, due à la scission des chaînes, a pu être compensée par l'augmentation de la viscosité du PE, due à une ramification ou une réticulation (La Mantia et al. 1985). Le rapport entre les masses molaires et les groupes vinyles peut donner une bonne estimation de la possibilité du mélange à réticuler (Gugumus 1999).

### *Propriétés mécaniques*

#### **Dégradation des propriétés mécaniques**

Le processus de recyclage induit généralement une diminution des propriétés physiques et donc mécaniques du matériau (Serizawa et al. 2006). En effet, la résistance a diminué et l'allongement a augmenté avec le nombre de cycles de recyclage du polymère (Chand et al. 1994 ; Rust et al. 2006). De plus, lorsque la réticulation prévaut sur la scission, le module, la résistance à la traction augmentent au détriment de l'allongement à rupture (Mendes et al. 2011 ; Martins et al. 2002). Mendes et al. (Mendes et al. 2011), ont remarqué, lors de l'analyse de PE composés de différentes masse moléculaires et structures variées, une stabilisation des propriétés après le septième ou le huitième cycle de recyclage.

Dans le cas d'une dégradation par scission, par exemple d'un mélange PP-EP/EVA, la résistance au choc ainsi que l'allongement sont apparus meilleurs avec le recyclage, en particulier pour des teneurs d'EVA entre 40 et 60 % en poids (Ramírez-Vargas et al. 2004) ou des PP plus conventionnels (Bárány et al. 2010). Cela a été associé à des changements de morphologie. De plus, pour des PP à haut impact, soit constitués de nodules de caoutchouc, chargés ou non en talc, le module d'Young a été faiblement impacté par le retraitement. Et cela, contrairement à la contrainte à rupture et la limite d'élasticité qui ont montré une diminution avec le recyclage et la déformation volumique qui elle, s'est accentuée avec le retraitement (Bahlouli et al. 2012). Cette dernière observation a pu être associée au développement d'un phénomène de cavitation avec les cycles de retraitement.

Concernant les éco-composites, même si une réduction de la masse moléculaire a été remarquée, les propriétés mécaniques des composites à matrice PP renforcés de coques de riz ou de fibres de kenaf sont faiblement influencées par le retraitement (Srebrenkoska et al. 2008). D'une manière identique, les propriétés mécaniques d'un HDPE non stabilisé jusqu'à cinq cycles de recyclage n'ont pas significativement changé (Loulcheva et al. 1997). Pour plus de cycles ou des temps de séjour plus longs, une dégradation importante des propriétés a été soulignée et l'ajout d'antioxydants est

apparu nécessaire. Pour un mélange HDPE/PP, avec une faible teneur en PP, les propriétés sont restées quasiment inchangées après trois extrusions même dans des conditions sévères à 250°C (Santos et al. 2002). Les résidus de HDPE et PP mélangés peuvent être réutilisés dans de bonnes conditions.

Par ailleurs, les modèles proposés par Bernardo et son équipe (Bernardo et al. 1996) ont constitué un outil de prédictions des propriétés mécaniques. Il est ressorti que pour un composite, à matrice PP et renforts de verre, l'effet de la dégradation de la longueur des fibres sur les propriétés mécaniques est plus important par rapport à la contribution de la matrice (Bernardo et al. 1996), tout comme pour un PLA renforcé de fibres naturelles (Serizawa et al. 2006) ou encore un PP renforcé de fibres de bois (Beg et al. 2008).

De façon similaire, la rupture des fibres d'un SRP conduit à la diminution des propriétés mécaniques en flexion, en traction et à l'impact mais le nombre de retraitement n'a que très peu d'incidence (Bárány et al. 2010). Les propriétés mécaniques du SRPP recyclé, constitué d'une matrice copolymère et de fibres en homopolymère sont situées entre celles du copolymère et celles de l'homopolymère. D'autre part, la réutilisation de déchets de SRPP post-traitement sans regranulation n'a pas entraîné de perte de module ou de résistance en traction (Weager et al. 2007). En outre, les propriétés en traction, flexion et à l'impact de composites SRPET ont été confrontées avec celles de composites SRPET constitués de fibres recyclées de PET, appelés SRrPET (Wu et al. 2016). La résistance à la traction ainsi que la limite d'élasticité en traction du composite SRrPET ont été 33 % et 84 % supérieures à celles du SRPET. Cela a été attribué à une meilleure adhésion à l'interface et à une plus faible proportion de vides. En revanche, pour des composites avec des fractions de renforcement identiques, le comportement en flexion des SRPET et SRrPET est apparu très similaire. L'énergie absorbée lors d'un impact a été toutefois 50 % plus importante pour un SRrPET qu'un SRPET. Le comportement à la rupture a aussi montré des différences. Les SRrPET impactés n'ont pas éclaté, cela est dû à la faible ténacité des fibres recyclées, contrairement aux SRPET.

Par ailleurs, au-delà de simples éprouvettes, Xu et al. (Xu et al. 2005) ont réalisé une structure en polyéthylène auto-renforcé en forme de dôme à partir d'un tissu Spectra<sup>®</sup>. Des essais de compression ont été effectués sur ces dômes et ces derniers peuvent être aplatis puis remodelés en conservant des rigidités assez élevées. Face à ces différentes considérations, le SRP, qu'il soit sous la forme d'un SRPET, d'un SRPP ou d'un SRPE, semble être un bon candidat pour le recyclage positif ou surcyclage (« upcycling »).

### **Incidence de la température de retraitement**

En outre, l'impact de la température de retraitement sur les propriétés a été signalé par Mendes et al. (Mendes et al. 2011). Le recyclage à de hautes températures a montré ainsi des déviations sur le comportement dégradé des PE examinés. Concernant le recyclage de PP, trois gammes de température sont ressorties (González-González et al. 1998). Pour les plus basses températures de retraitement, entre la température de fusion et 230°C, aucune dégradation n'a été perceptible. Entre 230 et 250°C, la scission de chaînes a augmenté rapidement et a entraîné une perte de résistance. Enfin, entre 250 et 270°C, le nombre de scission de chaînes n'a pas augmenté. Pour un PP, da Costa et al. (da Costa et al. 2007) ont également mis en évidence un plus grand impact des conditions de retraitement sur les propriétés de rupture que sur le module et la limite d'élasticité ou la résistance à l'impact. Un modèle du second ordre a été proposé pour traduire l'évolution des variables mécaniques avec la température du procédé et le nombre de cycles de recyclage.

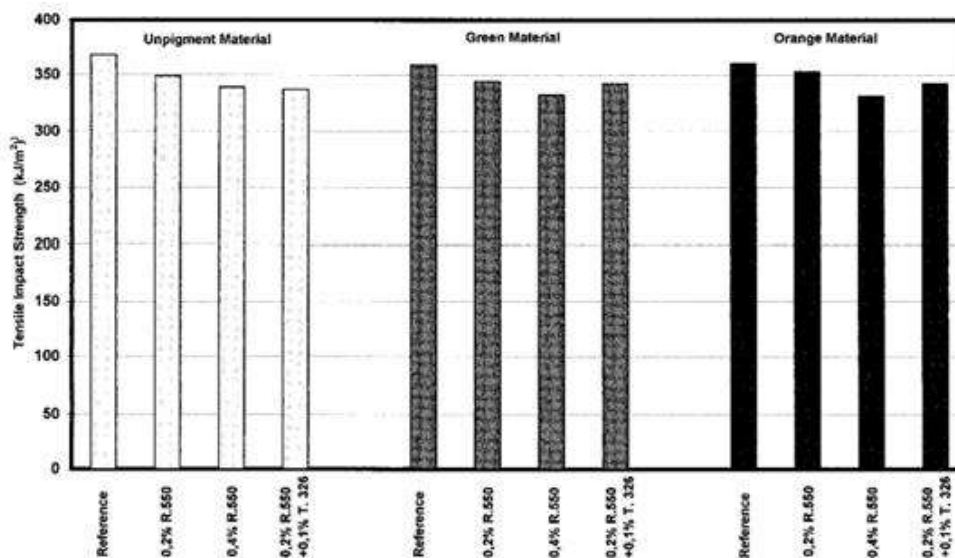
### **Solutions pour minimiser les dégradations et maîtriser les propriétés mécaniques des matériaux recyclés**

La résistance au choc, elle, a diminué lorsque le taux de stabilisant augmentait (Kartalis et al. 1999). En effet, la réticulation qui a rendu la structure plus compacte et rigide, a pu conduire à une amélioration de certaines propriétés à l'impact. Toutefois, l'ajout de stabilisateur a tendu à inhiber ce processus de réticulation et a entraîné alors une chute de la résistance à l'impact du matériau, comme cela est présenté à la **Figure 4-7**. L'allongement à rupture a, lui, augmenté avec la présence de stabilisateur, étant donné que cette propriété chute avec la réticulation, réticulation qui a été réduite avec la présence de stabilisateur.

De plus, comme explicité plus en amont (4.1.3), une autre méthode pour limiter la dégradation du polymère lors du recyclage est d'ajouter une certaine quantité de matériau vierge au matériau recyclé. Si une trop grande proportion de matériau recyclé a été additionnée au matériau vierge, la résistance à l'impact du matériau augmente (Rust et al. 2006). En revanche, dans le cas d'un échantillon 100 % recyclé, Incarnato et al. (Incarnato et al. 1999) n'ont pas identifié un grand écart entre les propriétés mécaniques en tension de cet échantillon et celles d'un PP vierge, ni avec le nombre de retraitements. Seule une chute de la déformation à rupture a été distinguée, justifiée par la baisse de la masse molaire et d'une distribution plus étroite de celle-ci, et donc d'une différence de structure cristalline. Une réduction de la déformation à rupture avec le recyclage a également été constatée concernant du PP par Xiang et al. (Xiang et al. 2002).

D'autre part, les additifs ajoutés par les fournisseurs et une homogénéisation des déchets lors du recyclage ont pu tout de même permettre l'obtention de caractéristiques mécaniques reproductibles,

même si la nature des déchets était diverse (Jmal et al. 2018). Par ailleurs, l'ajout de particules a pu réduire la sensibilité d'un matériau au retraitement. Par exemple, un PP à haut impact a été chargé de talc et les propriétés mécaniques après différents recyclages sont plus stables que sans l'ajout de talc. Toutefois, les interfaces entre la matrice PP et les particules de talc jouent un rôle principal (Bahlouli et al. 2012).



**Figure 4-7 :** Résistance à l'impact pour des matériaux non repigmentés, orange, ou vert, vierges ou retraités et stabilisés avec différentes proportions de stabilisateur (0,2 ou 0,4 %) (Kartalis et al. 1999)

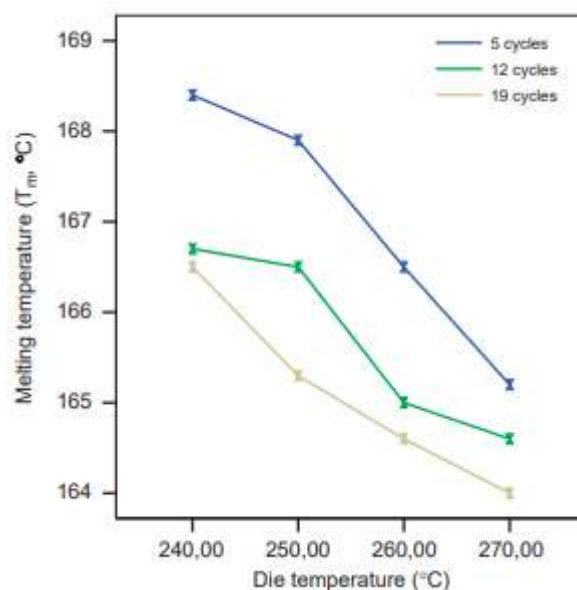
### *Propriétés thermiques : informations sur la structure et le mécanisme de thermo-oxydation en jeu*

#### **Effet du recyclage sur la structure physico-chimique et la stabilité thermique du polymère**

Le degré de cristallinité est influencé par la dégradation subie lors des différents cycles de recyclage. Les modifications observées ont concerné majoritairement la partie amorphe des PE analysés par Abad et al. (Abad et al. 2004). En outre, une augmentation de la cristallinité a été constatée, avec le nombre d'extrusions et la proportion de PP post-consommation introduite dans le mélange, lorsque 6 cycles de recyclage ont été imposés à un mélange de PP vierge/PP post-consommation (Marrone et al. 1996). Un constat semblable a été fait avec l'augmentation de la température du procédé de retraitement et les cycles d'extrusion pour un PP (da Costa et al. 2007), un mélange PP/PE (Camacho et al. 2002) et un composite PP/fibres de bois (Beg et al. 2008). Cela a été imputé à la croissance des cristaux qui exploitent les segments de chaînes coupés lors du mécanisme de scission.

D'autre part, le point de fusion de deux PP à haut impact recyclés a diminué, de par la réduction de la masse molaire moyenne, due à un mécanisme de dégradation par scission des chaînes (Bahlouli et al. 2012). De plus, la température du procédé de recyclage a un effet important puisqu'une

dégradation thermique peut en résulter (da Costa et al. 2007). Ainsi, à la **Figure 4-8**, la température de fusion du matériau recyclé à 270°C est inférieure à celle du matériau recyclé à 240°C, et ce, quel que soit le nombre de cycles. Cela indique que le matériau recyclé est constitué de molécules plus petites, dû à un mécanisme de dégradation par scission, et avec des défauts, car des groupes carbonyles sont présents. Du reste, la température de fusion d'un SRPP recyclé, qui est donc composé d'une phase unique à partir d'un copolymère renforcé d'un homopolymère, se trouve entre la température de fusion du copolymère et celle de l'homopolymère (Bárány et al. 2010).



**Figure 4-8** : Variation de la température de fusion avec la température d'extrusion d'un PP recyclé (da Costa et al. 2007)

Cependant, il est possible d'identifier les espèces en présence, à partir de spectres FTIR. La dégradation d'un PE a entraîné l'augmentation du nombre de groupes carbonyles (Mendes et al. 2011). La dégradation thermo-oxydative devient alors de plus en plus sévère. Pour le cas d'un PP, Xiang et al. (Xiang et al. 2002) ont aussi trouvé la présence de groupes carbonyles. La dégradation subie n'a donc pas été que thermique, sinon la génération de COV n'augmenterait pas avec le nombre de cycles de recyclage, comme à la **Figure 4-5**.

Des analyses TGA et DSC peuvent permettre de déterminer l'effet du recyclage sur la stabilité thermique des matériaux. Des éco-composites PP/coques de riz sont apparus moins stables thermiquement avec le recyclage tandis qu'une combinaison PP/fibres de kenaf n'a pas été affectée (Srebrenkoska et al. 2008). Mieux, il semble que le recyclage ait permis d'améliorer l'adhésion à l'interface fibres/matrice. Plus encore, une augmentation de la stabilité thermique avec le retraitement a été constatée pour un éco-composite PP/fibres de bois (Beg et al. 2008), reliée à une meilleure

interface et une diminution de la fraction de vides. Le recyclage de ces deux derniers composites possède alors un intérêt majeur.

En outre, un grade de copolymère d'éthylène et d'alpha-oléfine, le copolymère d'éthylène et d'octène (EOC), est de plus en plus utilisé pour renforcer une matrice de polypropylène, dans le domaine de l'automobile. Un tel ajout a augmenté notamment la stabilité thermique du PP et ce renforcement ne s'est révélé que peu sensible à la dégradation thermomécanique apparaissant lors d'un recyclage mécanique par extrusion (Wang et al. 2012).

### **Temps d'oxydation induit et température d'oxydation**

Si des essais de DSC peuvent mettre en exergue les modifications des propriétés thermiques d'un matériau, ils sont aussi capables d'évaluer le temps d'oxydation induit (OIT) et donc de donner davantage d'indication concernant la dégradation thermo-oxydative en jeu. Il s'agit du temps nécessaire pour le processus d'oxydation et il est déterminé en faisant varier le flux thermique. Il est alors apparu que davantage d'espèces pouvaient s'oxyder au sein du matériau recyclé en comparaison du matériau vierge (Cruz et al. 2003). Des temps d'induction plus courts ont été observés pour le PP car cette polyoléfine est plus sensible à l'oxydation, par rapport à un PE (Camacho et al. 2002). L'OIT a été réduit avec le nombre de retraitements (Camacho et al. 2002). Toutefois, les temps d'induction ont diminué fortement pour les premiers cycles de retraitement, puis les produits de la dégradation de l'antioxydant qui a été initialement introduit, a pu avoir un effet stabilisateur (Camacho et al. 2002). En revanche, pour un mélange PE/PP, avec des teneurs différentes dont une faible proportion de PP, une augmentation de la stabilité oxydative a été mise en lumière (Santos et al. 2002).

La température d'oxydation est aussi un indice pour mieux comprendre les phénomènes de dégradation qui ont lieu lors du retraitement des matériaux. Jusqu'à quatre cycles de traitement d'un mélange PP/PE, la température d'oxydation a été abaissée puis elle s'est stabilisée au-delà (Camacho et al. 2002), cela corrèle les résultats de l'OIT. La stabilité des polymères recyclés peut donc aussi être évaluée via la température d'oxydation. De telles grandeurs donnent des informations concernant l'éventuel besoin d'une nouvelle stabilisation des polymères recyclés.

#### *4.1.5. Propriétés des matériaux recyclés : des compromis à trouver*

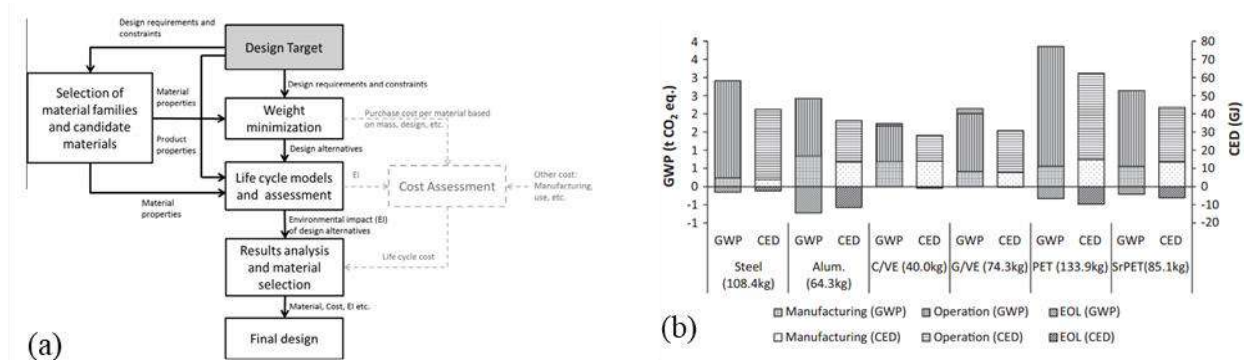
Au regard des différents éléments développés pour faire face à l'enjeu nécessaire et de plus en plus critique du recyclage, des compromis doivent être faits.

Les matériaux polymères recyclables, de type SRP par exemple, présentent l'avantage du gain de poids. Cependant, celui-ci doit être pondéré par les contraintes inhérentes au cycle de vie. Poulidikou et al. (Poulidikou et al. 2015) ont mis en évidence que les matériaux qui pourraient permettre d'alléger certaines pièces étaient ceux qui montraient un bénéfice environnemental limité. Car souvent la



fabrication de ces derniers est énergivore et plus coûteuse, constat qui a été souligné précédemment par Witik et al. (Witik et al. 2011). Poulidikou et al. (Poulidikou et al. 2015) ont alors proposé une méthode d'évaluation du cycle de vie comme partie intégrante du processus de conception, démarche développée à la **Figure 4-9a**, en combinant la minimisation du poids de la pièce.

Pour une même application, un toit de camion, plusieurs matériaux ont alors été comparés à la **Figure 4-9b**, afin de sélectionner la meilleure alternative. Un SRPET, de l'aluminium, de l'acier, un composite Vinyl Ester (VE) renforcé de fibres de verre (G/VE) et un second avec une matrice identique et renforcé de carbone (C/VE) ont été confrontés. Plus le matériau sera léger et plus la phase de fabrication gagnera en importance. La fin de vie même si elle a une contribution moins grande doit tout de même être prise en compte. Une recyclabilité élevée peut par exemple compenser des matériaux lourds mais la légèreté de la conception doit être privilégiée vis-à-vis de la fin de vie car les pratiques sont incertaines et complexes à quantifier. Une telle approche est parfois délicate à mettre en place au sein d'une entreprise car des groupes multidisciplinaires doivent en conséquence être créés. Le SRPET est alors apparu compétitif mais les SRP le seront d'autant plus lorsque leur fabrication sera plus mature, mieux contrôlée et plus efficace. Des bénéfices financiers pourraient alors être entraînés dans le futur (Poulidikou et al. 2015). De plus, Witik et al. (Witik et al. 2011) ont insisté sur la pertinence d'associer à l'analyse du cycle de vie, une analyse de coûts pour faciliter la sélection des matériaux.



**Figure 4-9 :** (a) Démarche proposée en vue de la sélection d'un matériau candidat pour une application donnée (Poulidikou et al. 2015) – (b) Comparaison des demandes énergétiques cumulées (CED) et du potentiel de réchauffement planétaire (GWP) pour les différents matériaux d'intérêt, lors de la fabrication, de l'utilisation et de la fin de vie (EOL) (Poulidikou et al. 2015)

Souvent, le second écueil dans l'utilisation des polymères recyclés vient de leur nécessité de stabilisation, un choix adapté doit être fait à propos de la proportion d'antioxydant qui doit être ajoutée. Un équilibre doit être retenu entre efficacité et coût de l'ajout (Santos et al. 2002). L'apport

doit être ajusté en fonction de l'application visée et donc de la tenue mécanique nécessaire si l'on souhaite exploiter ces matières dans des pièces structurales.

Par ailleurs, la famille des matériaux composites s'est très largement développée ces dernières années. Ces matériaux sont constitués de mélanges hétérophasiques et séparer ces phases pour les recycler indépendamment est quasiment inenvisageable car trop coûteux. Opter pour le choix du recyclage apparaît alors peu réalisable. Quelques solutions de type broyat sont envisageables mais les propriétés mécaniques sont en partie dégradées et la rentabilité d'une telle option est souvent très réduite.

Un compromis entre poids, performances, rentabilité et optimisation du cycle de vie des matériaux est à rechercher dans cette globalité.

Dans cette entité, l'exploitation des SRP est confrontée aux mêmes contraintes. Les SRP ont l'avantage d'être légers et d'avoir des propriétés spécifiques intéressantes. Il n'y a pas non plus la nécessité de séparer les constituants (comme les composites plus conventionnels). Générer des broyats à partir de pièce structurelles est alors relativement simple et peu énergivore. Ce retraitement sera facilité si les grades de fibres et de matrice sont très similaires (Zherebtsov et al. 2020). Un verrou technique se pose par rapport au procédé et aux difficultés associées à la fabrication d'un composite avec des constituants qui possèdent des températures de fusion proches, comme ceci a été mis en avant dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.1). La question ouverte est celle du devenir des recyclats et du nombre de cycles de retraitement qu'il est possible d'envisager, points abordés dans la suite.

### 4.1.6. Synthèse

Les enjeux sociétaux, environnementaux et sanitaires actuels poussent les différents acteurs mondiaux, politiciens, industriels et citoyens, à agir pour trouver des solutions à la génération des déchets plastiques en trop grande quantité, et à les mettre en place. Cette prise de conscience tardive des conséquences de l'augmentation massive de plastique et de la nécessité de gérer les déchets associés, entraîne l'instauration de législations plus exigeantes pour considérer l'impact d'un produit tout au long de son cycle de vie. Le retraitement est non seulement souhaitable sur le plan environnemental mais doit aussi l'être sur le plan économique.

Dès lors que le matériau contient plusieurs phases, et est donc un mélange de polymères ou un composite possédant un renfort d'une nature différente de celle de la matrice, le recyclage est limité, voire compromis (Houshyar et al. 2004). Car l'étape de séparation des phases, la plus coûteuse du processus de recyclage, remet en cause la viabilité économique du retraitement de la matière. Plusieurs possibilités apparaissent alors, soit de développer des matériaux qui peuvent se dégrader

biologiquement, soit de considérer des matériaux constitués de fibres et d'une matrice ayant une structure chimique identique (Hinrichsen et al. 1996). D'autre part, l'option du retraitement à l'état fondu des matériaux est souvent préférée, car l'utilisation de solvants chimiques pose à nouveau la question de leur recyclage.

Plusieurs difficultés sont associées au retraitement des polymères. L'inconvénient majeur est la dégradation des polymères qui entraîne la modification irréversible de leur structure, qui conduit à une modification, généralement néfaste, des propriétés mécaniques du matériau retraité. Ces dégradations dépendent de la structure du matériau recyclé. Certaines propriétés comme les caractéristiques d'écoulement et de traction sont plus impactées par le retraitement. Dans le cas où des réactions de réticulation sont dominantes, le polymère devient plus dur et plus rigide tandis que dans le cas d'une réaction principale de scission, le contraire est observé. Ces deux mécanismes peuvent aussi entrer en compétition et s'annuler. Les modifications des propriétés mécaniques sont donc le reflet de la modification de la structure. Il est alors profitable de connaître les relations entre la rhéologie, la structure et les propriétés mécaniques des polymères recyclés pour évaluer la qualité du matériau recyclé et établir une limite en termes de cycles de retraitement. Des solutions existent pour limiter ces dégradations comme ajouter des agents pour stabiliser le matériau retraité ou mélanger le matériau retraité à du matériau vierge.

Devant l'enjeu du recyclage, plusieurs compromis doivent être faits. Un premier se joue entre gain de poids et aspect environnemental. Un second, plus spécifique, est celui entre le coût et l'apport de la stabilisation d'un matériau donné, selon l'application envisagée. Un troisième apparaît aussi entre performances et recyclabilité rentable et durable. Cet enjeu et ces compromis sont au centre des préoccupations dans le domaine de l'automobile. La rentabilité du recyclage est un point clé pour son déploiement.

Le challenge du retraitement des matériaux constitués de matières plastiques est important et touche des domaines multidisciplinaires. Des processus complets à l'instar de celui proposé par Poulidikou et al. (Poulidikou et al. 2015) doivent être développés, mis en œuvre et étendus. Mais ces derniers nécessitent d'imposer un cadre, tout comme une réorganisation et des protocoles communs, et donc du temps pour porter ses fruits. Le cadre peut être donné par l'Union européenne mais même à ce niveau, les diversités socio-économiques en son sein pourraient constituer un frein. Un cadre mondial apparaîtrait alors encore moins envisageable. Au-delà des problématiques scientifiques, des questionnements sociaux et humains sont sous-jacents.

### 4.2. Recyclabilité des SRPE et définition des axes d'étude dans le cadre de la thèse

La recyclabilité des SRP apparaît comme une force motrice pour le développement de ces matériaux sur le marché des composites face à des composites à matrice thermodurcissable ou des composites plus conventionnels (Zhang et al. 2009), car en fin de vie, l'ensemble du composite peut être refondu. La question économique subsiste tout de même par rapport à la rentabilité des procédés actuels de retraitement (Alcock et al. 2006).

La nature thermoplastique et l'absence d'étapes de séparation sont des points positifs en vue du retraitement des SRP mais leur recyclabilité n'a été que peu étudiée pour le moment, comme l'ont également attesté récemment Zherebtsov et al. (Zherebtsov et al. 2021). Par ailleurs, l'adoption de ces matériaux aux propriétés très intéressantes est plutôt lente du fait d'un manque de connaissances associé à la façon de les mettre en œuvre, à leur comportement complexe ainsi qu'à leur retraitement, raisons auxquelles il faut ajouter une générale prudence dans le choix d'une nouvelle technologie.

Pour compléter les connaissances, un travail sur la recyclabilité des SRPE conçus et déjà largement caractérisés dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4), est proposé. Deux logiques de valorisation sont examinées :

- **Cas n°1** : le recyclage de SRPE et l'exploitation en tant que nouveau matériau, soit une matrice auto-renforcée, à laquelle aucun renfort vierge n'est ajouté ;
- **Cas n°2** : le retraitement de SRPE, dont le broyat est ensuite utilisé comme matrice d'un nouveau SRPE.

La faisabilité est tout d'abord questionnée en retraitant des éprouvettes mono-filamentaires et l'effet de l'histoire thermomécanique subie est quantifié. Le procédé de retraitement n'est pas anodin et deux façons de recycler des éprouvettes non testées contenant une plus grande proportion de fils sont comparées. L'incidence de la fraction de renforcement ainsi que de la température de retraitement sont analysées. Une éventuelle relation entre les résultats mécaniques et des considérations physiques est enfin examinée.

### 4.3. Matériaux et outils expérimentaux

#### 4.3.1. Matériaux

Les matériaux recyclés sont des SRPE composés d'une matrice de grade A (3.3.1) et de fils commerciaux UHMWPE Doyentrontex® (2.4.1). Dans un premier temps, des éprouvettes mono-filamentaires mises en œuvre à 142°C et 10 kN, déjà testées mécaniquement à 23 et 60°C, sont recyclées. Pour pouvoir fabriquer une nouvelle plaque à partir de ces éprouvettes, il faut compter 9 éprouvettes déjà sollicitées.

Dans un second temps, des plaques composées de 50 ou 100 fils au total, conçues à 138°C et 10 kN, sont retraitées directement sans avoir été usinées en éprouvettes ni sollicitées. Des plaques de PE non-renforcé vierge qui n'ont pas été usinées ni testées mécaniquement, sont aussi retraitées.

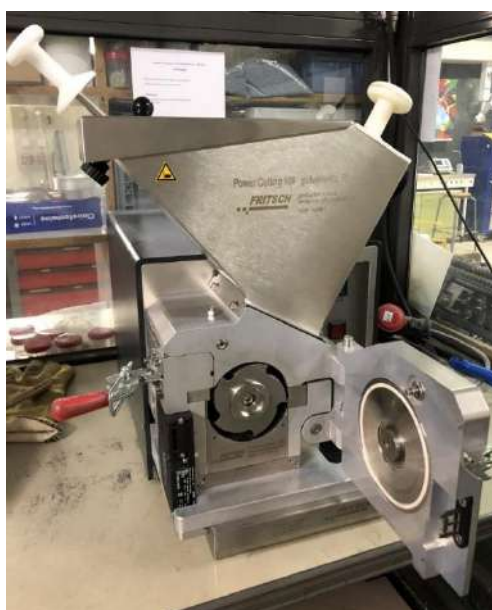
### 4.3.2. Voies de retraitement

Plusieurs voies de retraitement mécanique ont été suivies :

- Le broyage à l'aide d'un broyeur : initialement, le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à couteaux, présenté à la **Figure 4-10**. Il s'agit du modèle « Fritsch Pulverisette 25 power cutting mill in mills ». Un tableau indique ses caractéristiques à la **Table 4-1**.
- La regranulation : via le granulateur qui est usuellement associé à une extrudeuse, dont le modèle est de type Leistritz LSM, d'un diamètre de 18 mm et d'un rapport longueur sur diamètre de 60. Il s'agit d'un équipement de la marque Thermo Fisher Scientific, qui possède la particularité suivante : « Fixed Length 24 mm ».

Les différents équipements utilisés ne sont pas présents au laboratoire Pprime. Les processus de retraitement ont donc été réalisés à l'IMP de Lyon, et en particulier, sur les matériels du plateau technique « process », dont la responsable est Véronique BOUNOR-LEGARÉ, avec l'aide de Charlotte DUBOIS et Luisa BARROSO GAGO.

Comme mis en avant dans la troisième partie de ce manuscrit (3.3.3), les SRPE confectionnés sont plutôt flexibles et très sensibles à la température. Ils peuvent donc rapidement s'échauffer et cela peut expliquer la forme des broyats observée précédemment. En effet, lors de l'utilisation d'un broyeur à couteaux, le matériau semble éraflé. Des sortes de copeaux en résultent et sont illustrés à la **Figure 4-11a**.



**Figure 4-10** : Broyeur à couteaux de la marque Fritsch

*Table 4-1 : Propriétés du broyeur à couteaux*

Propriétés	Valeur
<b>Outils de broyage</b>	Rotor de coupe
<b>Matériaux des outils de coupe</b>	Acier à outils, carbure de tungstène en métal dur, acier sans chrome
<b>Vitesse du rotor</b>	300 - 360 tours/minute
<b>Max. Taille de l'alimentation (en fonction du matériau et de la trémie)</b>	120 x 85 mm
<b>Max. Débit (en fonction du matériau et de la taille de l'écran)</b>	85 l/h
<b>Finesse finale (en fonction de l'insertion à l'écran)</b>	1 - 10 mm



*Figure 4-11 : Aspect de broyats issus (a) d'un broyeur et (b) d'un granulateur*

Pour que le broyage soit plus net, deux solutions ont été proposées. Pour la première, les plaques ou éprouvettes sont plongées dans de l'azote pour les rigidifier, puis broyées avec le même outil. La seconde consiste à utiliser un granulateur, comme exposé à la **Figure 4-12**. Au préalable, compte tenue de la largeur des bandes qui peuvent être granulées, les plaques doivent être prédécoupées à l'aide de cutters. Les bandes sont prédécoupées dans deux orientations différentes pour pouvoir évaluer l'impact du sens de découpage. Ces dernières sont schématisées aux **Figures 4-13**.

Par ailleurs, il est nécessaire de fixer la terminologie employée. Un broyat pour lequel un broyeur est exploité, est dénommé broyage hétérogène ou BHé, puisque les broyats obtenus ont des formes très diverses et sont comme arrachés. Une regranulation permet de recueillir des granulés aux formes plutôt géométriques et régulières, comme à la **Figure 4-11b** et il s'agira alors d'un broyage homogène ou BHo. Si les bandes sont prédécoupées dans le sens horizontal, le broyat sera appelé BHoH, et BHoV dans le sens vertical.





Figure 4-12 : Illustration du granulateur utilisé

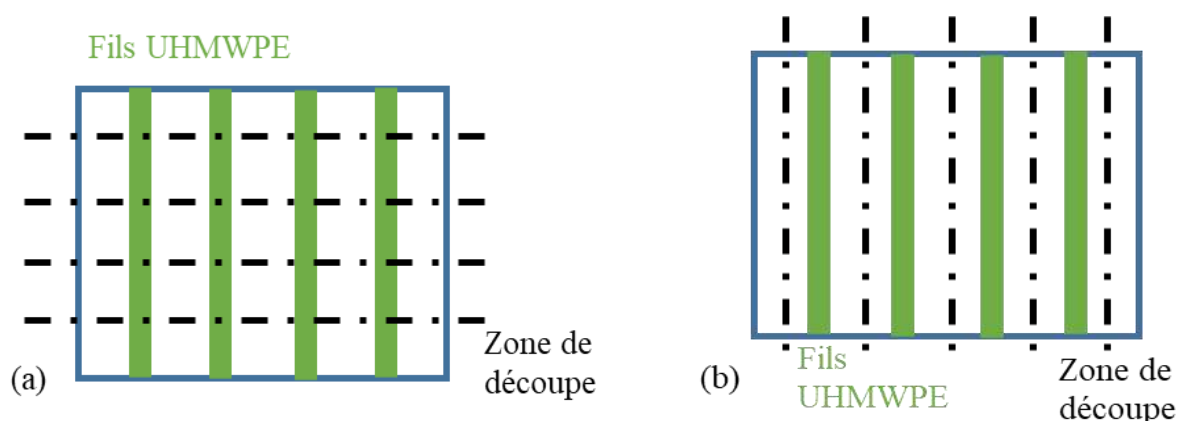


Figure 4-13 : Représentations schématiques d'une découpe (a) de bandes horizontales et (b) de bandes verticales

### 4.3.3. Remise en œuvre de plaques

À partir des broyats, de nouvelles plaques sont mises en œuvre selon un protocole identique de moulage par compression à celui détaillé dans la troisième partie de ce manuscrit (3.3.2) et avec les mêmes systèmes. Toutes les éprouvettes ou plaques retraitées, le sont à une température et une charge de mise en œuvre identiques à celle de leur première fabrication. Ainsi, les éprouvettes monofilamentaires sont remises en œuvre à des conditions de 142°C et 10 kN. Les plaques non sollicitées de SRPE ou de PE non-renforcé sont retraitées à 138°C et 10 kN, excepté pour le cas pour lequel une plaque de SRPE est conçue une nouvelle fois à 120°C et 10 kN.

### 4.3.4. Caractérisation

#### *Essais de traction en température*

Des éprouvettes aux dimensions précisées à la **Figure 3-20** sont usinées dans les conditions spécifiées à la **Table 3-5**. Des essais sont ensuite réalisés à température ambiante et à 60°C sur la machine Instron 1195 décrite dans la seconde partie de ce manuscrit (2.4.2), équipée d'un four sur mesure. Un pilotage en vitesse de déformation est imposé à 6 %/min à l'aide d'un suivi de marqueurs. Deux échantillons retraités au moins ont été testés pour chaque cas de figure envisagé.

#### *DSC*

Des essais de DSC ont été conduits pour améliorer la compréhension de l'effet du retraitement. La DSC Q20, dont les caractéristiques ont été détaillées précédemment (2.4.2), est exploitée. Les masses des échantillons sont d'environ 11,3 mg à  $\pm 0,2$  mg près et sont le plus plat possible. Les pesées sont faites identiquement à ce qui a été précisé en amont (2.4.2).

Les tests de DSC comprennent les étapes suivantes :

- Un maintien à -70°C pendant 3 minutes ;
- Un chauffage entre -70 et 160°C à 10°C/min ;
- Un palier de stabilisation de 3 minutes à 160°C ;
- Un refroidissement entre 160 et -70°C à 10°C/min ;
- Un maintien à -70°C pendant 3 minutes ;
- Un second chauffage entre -70 et 160°C à 10°C/min.

Pour chaque situation examinée, au moins deux échantillons ont été analysés pour valider la reproductibilité des essais, compte tenu de la sensibilité des essais de DSC.

## 4.4. Résultats

### *4.4.1. Effet de l'histoire thermomécanique d'un échantillon sur ses propriétés après recyclage*

Comme décrit au préalable (4.2), deux logiques de valorisation sont étudiées. Pour rappel, il s'agit des deux cas suivants :

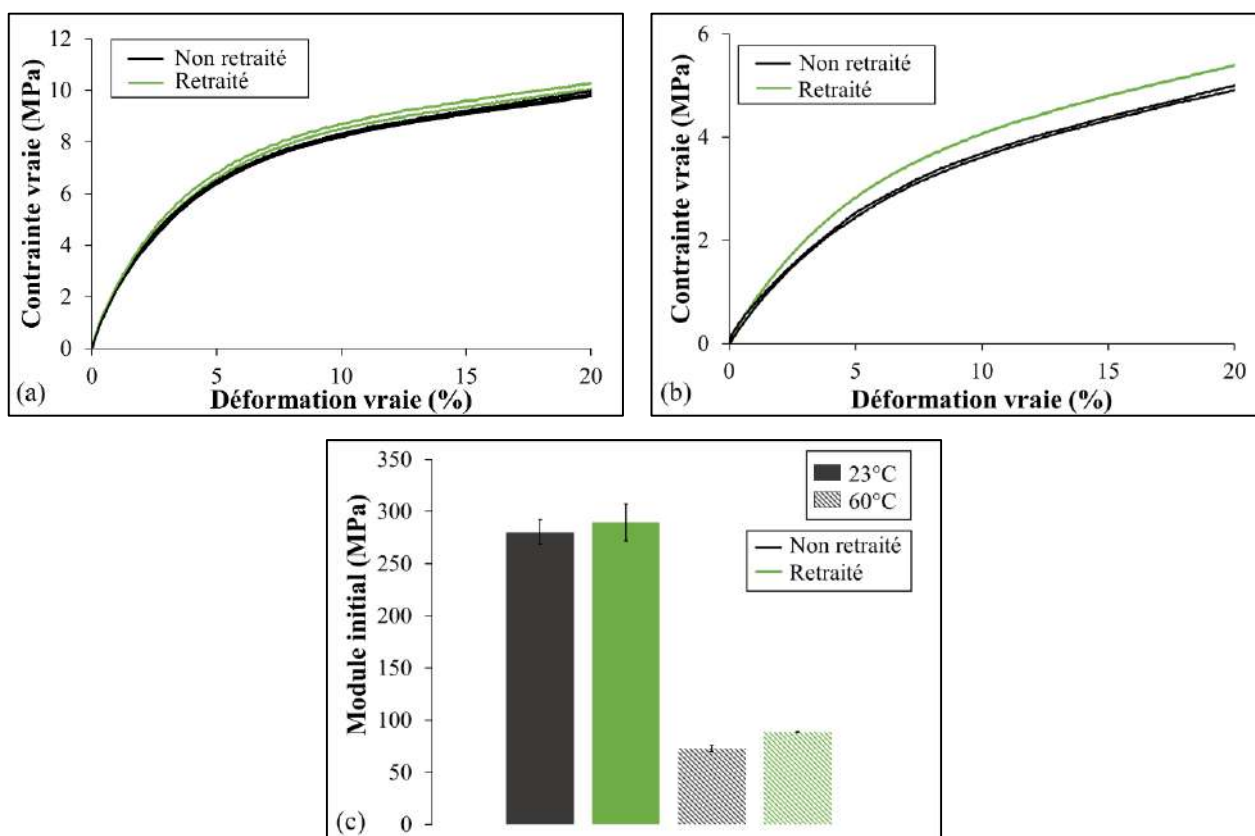
- **Cas n°1** : le recyclage de SRPE et l'exploitation en tant que nouveau matériau, soit une matrice auto-renforcée, à laquelle aucun renfort vierge n'est ajouté ;
- **Cas n°2** : le retraitement de SRPE, dont le broyat est ensuite utilisé comme matrice d'un nouveau SRP.

Une référence à ces deux cas sera systématiquement faite pour indiquer au lecteur, en vue de quelle stratégie de valorisation, les analyses ont été faites.

*Retraitement sans renforcement supplémentaire : cas n°1*

Dans le but de comprendre l'effet du retraitement, des éprouvettes SRPE renforcées d'un unique fil sont recyclées, après avoir été déjà sollicitées mécaniquement. Les éprouvettes retraitées sont testées en traction à 23 et 60°C, à une vitesse de déformation de 6 %/min. Pour rappel, sauf mention du contraire, chacune des éprouvettes est remise en œuvre dans les mêmes conditions de température et de charge que lors de sa première fabrication.

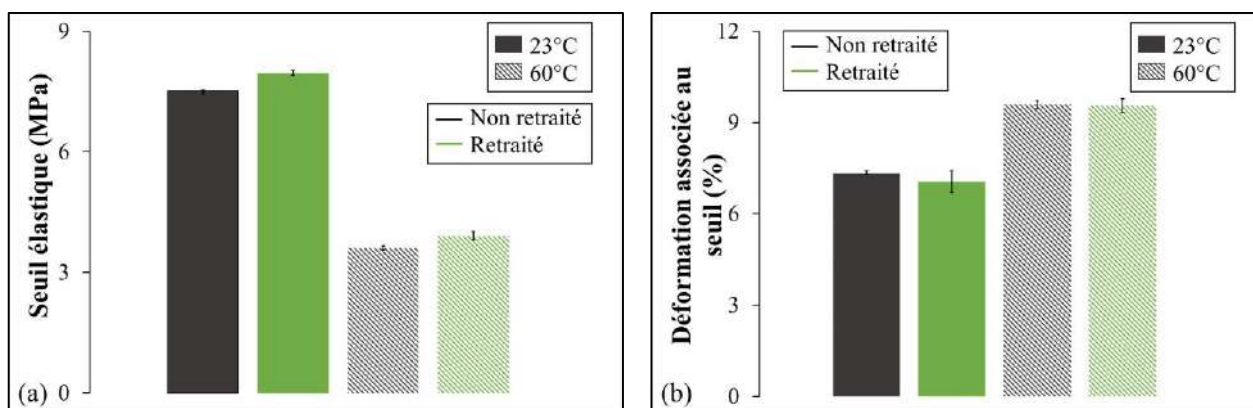
Comme la proportion de renfort dans une éprouvette mono-filamentaire est très faible et que les renforts ne sont plus continus et possèdent une orientation aléatoire, les courbes contrainte vraie/déformation vraie alors obtenues après retraitement, sont comparées aux courbes déterminées suite à des essais de traction effectués sur un PE non-renforcé, constitué d'une matière noble. Le cas n°1 de la logique de valorisation s'applique ici. Les différentes courbes sont présentées aux **Figure 4-14a** et **b**. Les allures des courbes sont plutôt similaires mais les écarts de comportement sont d'autant plus notables pour des essais à 60°C, à la **Figure 4-14b**.



**Figure 4-14 :** Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie d'éprouvettes renforcées d'un fil, retraitées et d'un PE non-renforcé vierge, suite à des tests de traction conduits à (a) 23°C et (b) 60°C – (c) Confrontation des modules initiaux d'éprouvettes renforcées d'un fil et retraitées et d'un PE non-renforcé vierge, obtenus après des essais menés à 23°C et 60°C

Une estimation du module initial a été réalisée, soit le module entre 0,05 et 0,5 %, compte tenu du fait que le comportement dans les deux cas de figure était proche de celui d'un polymère non-renforcé. À la **Figure 4-14c**, que ce soit à 23 ou 60°C, le module initial des éprouvettes recyclées est supérieur à celui du PE non-renforcé vierge. Il est plus probable que cet effet observé sur la raideur soit associé au processus de retraitement plutôt qu'à la présence d'une toute petite proportion de renfort désorienté et discontinu, étant donnée la proportion introduite (0,3 % de renforcement en fraction volumique, au sein de 9 éprouvettes). La réutilisation d'un SRPE faiblement renforcé pour des applications pour lesquelles un PE non-renforcé est employé est donc tout à fait envisageable, tout du moins une fois. La dégradation qui se produit lors du retraitement pourrait alors correspondre à la dominance de réactions de réticulation ou tout du moins de l'augmentation de la masse moléculaire par la création de radicaux libres, consécutive à la recombinaison des chaînes. Mendes et al. (Mendes et al. 2011) a aussi souligné que le mécanisme de dégradation d'un LDPE correspondait vraisemblablement à une réticulation.

La limite élastique est examinée avec plus d'attention. Aux **Figures 4-15**, le seuil semble se déplacer légèrement vers de plus grandes contraintes et de plus petites déformations avec le retraitement, suite aux essais décrits précédemment. La zone d'élasticité est donc quelque peu impactée par le retraitement. Une augmentation de la limite d'élasticité a aussi été remarquée par Wu et al. (Wu et al. 2016) lorsque des fibres de PET recyclées sont intégrées dans un SRPET. Une amélioration de la consolidation et de l'adhésion à l'interface a été proposée comme justification.



**Figure 4-15 :** Pour un SRPE renforcé d'un unique fil et recyclé et un PE non-renforcé vierge : (a) Variation du seuil élastique avec le retraitement pour des essais réalisés à 23°C et 60°C – (b) Évolution de la déformation associée au seuil élastique à 23°C et 60°C

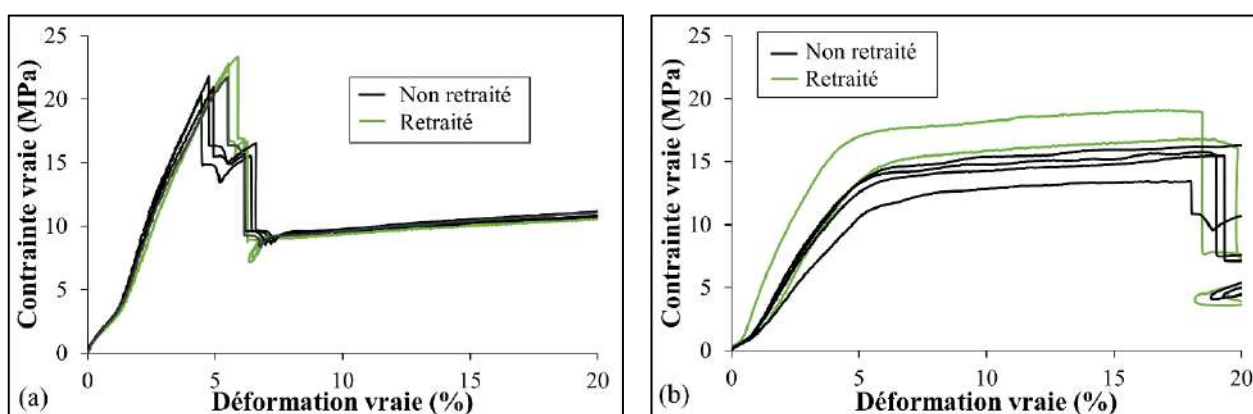
Dans le cas du SRPE de cette étude, aucune perte de propriétés majeure n'est observable. L'histoire thermomécanique subie par les éprouvettes lors de leur première vie n'a pas d'influence négative sur les propriétés mécaniques des broyats retraités.

Pour chacune des constatations faites, les tendances sont apparues similaires à 23 et 60°C. Néanmoins, pour la plupart des paramètres analysés aux **Figures 4-14** et **Figures 4-15**, les intervalles de sensibilité sont supérieurs dans le cas des SRPE retraités. Le retraitement d'un SRPE peu renforcé montre donc certains bénéfices mais une certaine variabilité apparaît toutefois, variabilité qu'il faudrait étudier plus en détail, car il s'agit là d'une réelle problématique industrielle.

### *Retraitement avec ajout de renforcement : cas n°2*

Pour étudier l'influence de la densité de renforcement, de nouveaux composites SRPE 2x1 fils ont été fabriqués. La matrice est constituée de broyats mais des fils vierges sont utilisés en tant que renforts. La stratégie de valorisation correspond ici au cas n°2. Les éprouvettes conçues et usinées sont testées en traction à deux températures : 23 et 60°C.

Les courbes associées sont montrées aux **Figure 4-16a** et **b**, respectivement. À 23°C, le comportement est assez similaire avant le point d'inflexion. Au-delà, des petits écarts apparaissent, notamment concernant la résistance à rupture. À 60°C, les deux courbes associées aux échantillons dont la matrice a été retraitée présentent des caractéristiques assez dissemblables. Des problématiques de variabilité déjà mises en avant, se retrouvent ici.

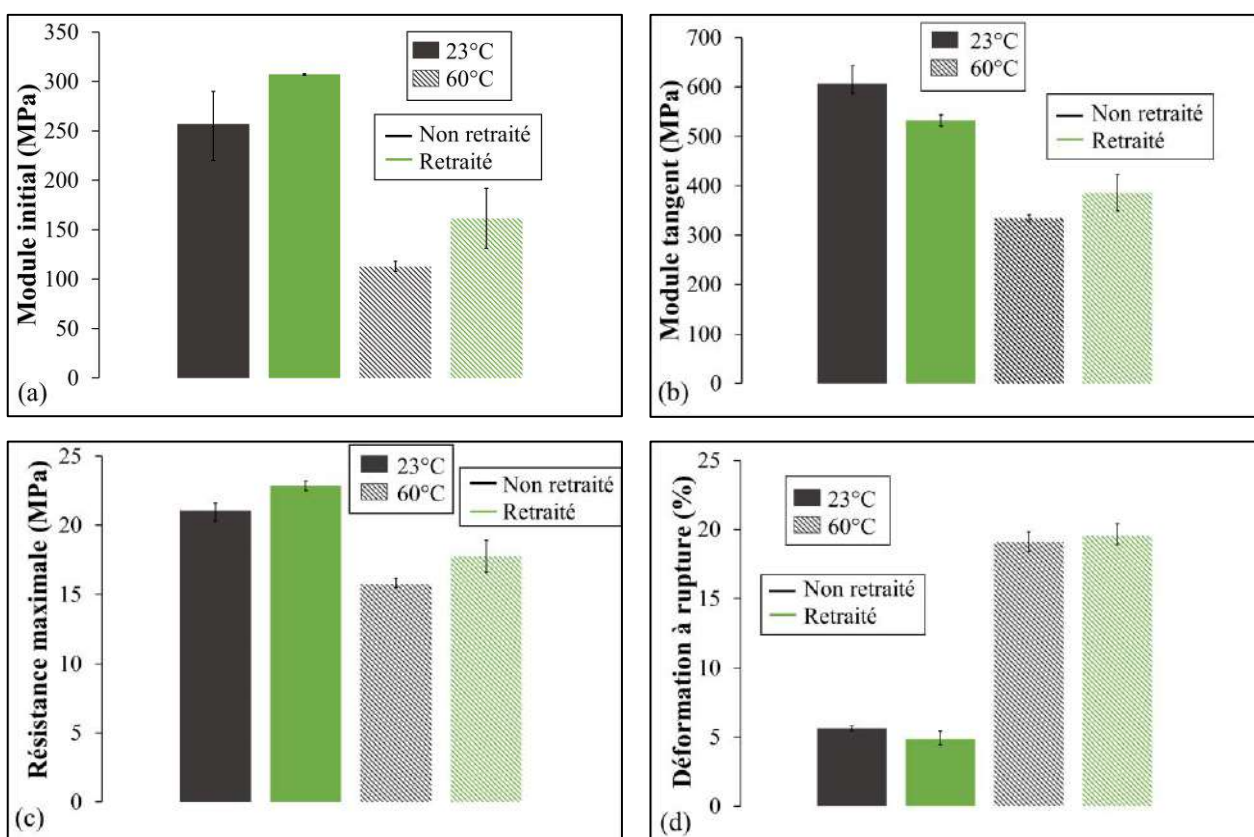


**Figure 4-16 :** Comparaison des courbes contrainte vraie/déformation vraie d'éprouvettes renforcées de 2x1 fil et qui possèdent une matrice retraitée ou non, suite à des tests de traction conduits à (a) 23°C et (b) 60°C

Les paramètres tels que le module initial, le module tangent, la résistance maximale des renforts et la déformation à rupture sont analysés plus en détails aux **Figures 4-17**. Comme dans la sous-section précédente, il ressort des essais menés que le retraitement permet d'augmenter le module initial. La partie matrice se rigidifie donc. Selon la température d'essai, l'effet du retraitement sur le module tangent varie. Ce paramètre est principalement indicatif de la partie renfort du composite, renfort qui dans le cas présent est vierge pour chacun des deux cas. La disparité de l'apport du renfort discutée dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4.1) pourrait l'expliquer ou bien une différence d'adhésion entre fibres et matrice influencée par les petites portions de fils qui sont réparties

aléatoirement, ou encore des fils mal tendus lors de la mise en œuvre. Toutefois, conclure sur un effet du retraitement sur le module tangent est complexe et semble du second ordre.

Concernant la résistance à rupture des fils, à la **Figure 4-17c**, elle augmente pour chacune des températures d'essai avec le retraitement. La résistance peut être un indice de la qualité de l'adhésion fils/matrice, comme cela a été exploité dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4.1). Une légère amélioration semble alors visible. D'autres auteurs ont signalé de tels faits (Wu et al. 2016 ; Beg et al. 2008). Enfin, concernant la déformation à rupture des fils, à la **Figure 4-17d**, elle décroît faiblement à 23°C d'après les courbes de la **Figure 4-16a**, et est peu sensible au retraitement à 60°C. Pour résumer, aucune perte notable des propriétés n'est à signaler après retraitement et mise en œuvre d'un nouveau composite renforcé de fils vierges.



**Figure 4-17 :** Évolution avec le retraitement et la température d'essai : (a) du module initial, (b) du module tangent, (c) de la résistance maximale et (d) de la déformation à rupture

### Synthèse

Des éprouvettes de composites SRPE mono-filamentaires ont été retraitées par un broyage mécanique puis remises en œuvre par le même procédé de moulage par compression. Deux aspects de valorisation ont été analysés :

- Pour le **cas n°1** : le comportement en traction à deux températures d'une matrice auto-renforcée de fils courts a été comparé à celui d'un PE non-renforcé vierge. Aucune perte



de propriétés n'a été mise en évidence. L'histoire thermomécanique subie pendant la première vie des SRPE a un effet du second ordre.

- Pour le **cas n°2**, cas pour lequel ce broyat a été intégré en tant que matrice dans un composite SRPE 2x1 fils : les caractéristiques mécaniques ont été confrontées à celles de SRPE 2x1 fils vierges. De la même façon, l'effet du retraitement ne semble pas négatif. Aucun effet néfaste important au niveau de l'adhésion n'a été remarqué.

Les deux logiques de valorisation montrent un intérêt. En effet, un nouveau matériau, sous la forme d'une matrice auto-renforcée, semble attractif. De plus, de nouveaux SRPE peuvent aussi être conçus à partir d'une matrice recyclée, dont les broyats sont issus d'éprouvettes SRPE déjà sollicitées en thermomécanique. Par ailleurs, une faible augmentation de la raideur et de la résistance a été remarquée avec le retraitement. Cela pourrait être associé, outre à la présence d'une faible proportion de fils courts, à un procédé de dégradation créant des radicaux libres lors de la recombinaison des chaînes durant le recyclage et à une amélioration induite de l'interface.

### 4.4.2. Influence du recyclage sur le comportement des composites retraités

#### *Incidence du type de broyage à iso-conditions de recyclage*

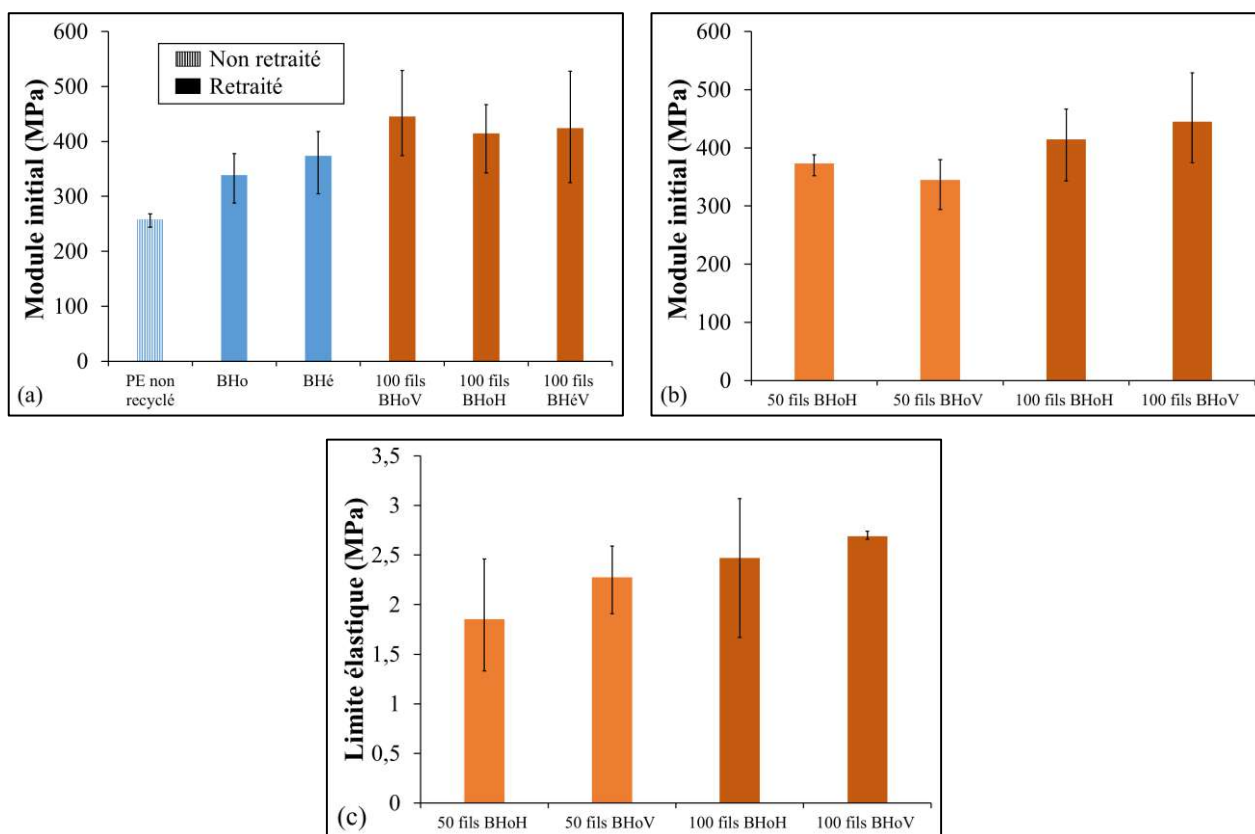
Lorsque le retraitement se fait par l'intermédiaire d'un broyeur, le broyage est donc hétérogène, petites pelures et broyats plus gros se mélangent. Par conséquent, le volume de broyat nécessaire pour mettre en œuvre une nouvelle plaque est alors bien supérieur à celui des granulés pour une plaque vierge initiale. Comme le volume du moule est, lui, identique, la moitié des broyats est tout d'abord chauffée afin que le volume soit réduit, puis la seconde moitié est ajoutée. L'étape qui précède la mise en place du couvercle supérieur est donc nettement allongée. Obtenir des broyats plus réguliers et un volume plus faible est alors un objectif. Si la taille des morceaux qui constituent le broyat est trop petite alors les portions de fils conservées n'auront assurément que très peu d'impact mécanique. Un broyage homogène à l'aide d'un granulateur a été envisagé comme une solution.

Une autre cause qui peut être servie par la volonté d'avoir un broyat plus régulier est la réduction de la variabilité des matériaux obtenus, mise en évidence à travers une faible variabilité des propriétés des éprouvettes retraitées conçues. Comme déjà signalé, ceci est une réelle problématique à laquelle se heurtent les industriels.

Au regard de la **Figure 4-18a**, le type de broyage, à conditions de retraitement similaires, a peu d'effet sur le module initial. Le retraitement de la matière noble du PE non-renforcé induit une augmentation du module, quelle que soit la voie de retraitement mécanique choisie. Aussi, la rigidité supérieure observée dans la section précédente (4.4.1) pour le cas n°1, n'est pas seulement liée à la

présence de petits fils courts, mais aussi probablement à la création de radicaux libres, lors de la dégradation associée au recyclage.

De plus, une raideur supérieure pourrait être mise en avant pour un broyage hétérogène, mais la grande variabilité des résultats modère les tendances relevées. Le sens selon lequel les bandes sont prédécoupées avant regranulation, est analysé par rapport au module initial et à la limite d'élasticité, respectivement aux **Figure 4-18b** et **c**. Aucune influence notable du sens de découpe n'apparaît sur les caractéristiques mécaniques, si ce n'est sur la sensibilité des essais qui est supérieure pour une découpe horizontale, en particulier à la **Figure 4-18c**, et une limite d'élasticité supérieure dans le cas d'une découpe verticale. Cela pourrait être expliqué par le fait que lors d'une découpe horizontale, les fils sont coupés lors de la découpe puis lors de la regranulation alors que pour le cas d'une découpe verticale, cette dernière est faite entre les torons de fils et seule la regranulation vient couper les fils.



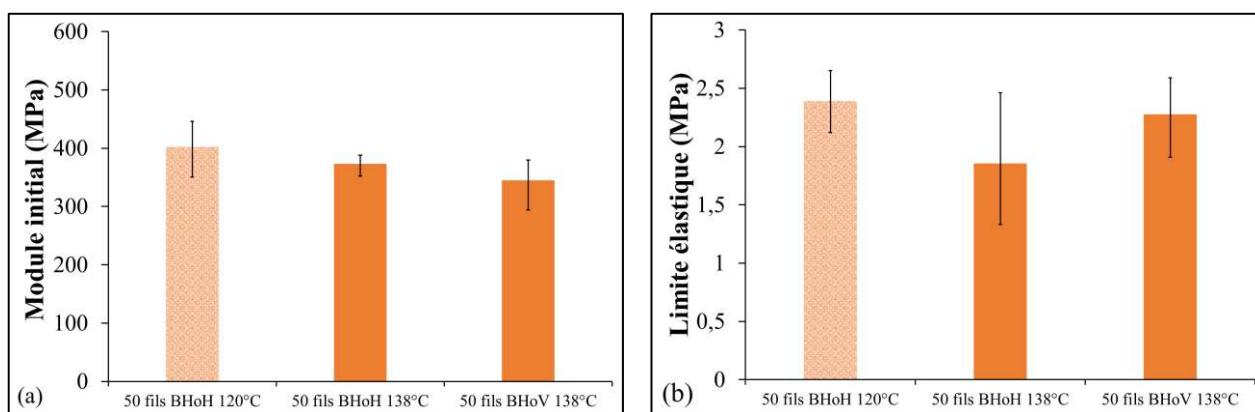
**Figure 4-18 :** (a) Évolution du module initial avec le type de broyage et le nombre de fils dans la plaque retraitée – Influence du sens selon lequel les bandes sont prédécoupées avant la regranulation sur (b) le module initial et (c) la limite élastique

### Effet de la température de retraitement

L'incidence du type de broyage, à iso-conditions de retraitement, a été analysée. Mais l'effet de la température du procédé de remise en œuvre, paramètre clé comme détaillé dans la troisième partie de ce manuscrit (3.1.2 et 3.4.1), doit aussi être étudié avec attention. Dans le cas d'un broyage homogène,

une plaque a été remise en œuvre à 120°C, température suffisante pour que le PE qui constitue la matrice puisse être moulé par compression. Les autres plaques jusqu'ici étudiées avaient été moulées par compression à 138°C, température dans la gamme optimale mise en lumière à la troisième partie de ce manuscrit (3.4.1).

Un gain en module peut être observé à la **Figure 4-19a** pour une température de procédé de 120°C. La limite élastique est moins sensible à la température du procédé, à la **Figure 4-19b**. La perte de raideur se justifie par la refonte à 138°C, température optimale de fabrication des SRPE, d'une partie des fils broyés et comme ces fils ne sont aucunement contraints mécaniquement, un quelconque phénomène de surchauffe et donc, une augmentation de leur température de fusion, sont à exclure.



**Figure 4-19 :** Influence de la température de retraitement sur (a) le module initial et (b) la limite d'élasticité

Un choix doit donc être fait. Si les broyats sont utilisés en tant que matrice d'un nouveau SRPE, stratégie de valorisation n°2, et donc retraités à 138°C, des propriétés au moins équivalentes peuvent être attendues par rapport à un SRPE composé de granulés vierges. Mais un gain supérieur peut être observé si ces broyats sont utilisés en lieu et place d'un PE non-renforcé vierge, soit selon la logique de valorisation n°1, car la température de retraitement nécessaire serait alors de 120°C, température qui garantit une meilleure conservation des propriétés des fils courts.

### Synthèse

À iso-conditions de température et de charge de retraitement, un broyage hétérogène induit une variabilité supérieure des propriétés mécaniques. Une teneur plus importante en fils dans la plaque vierge entraîne une augmentation du module initial ainsi que de la limite élastique. En outre, le sens de découpe des bandes avant regranulation a un effet négligeable sur les propriétés. Et le paramètre qu'est le module initial y est quasiment insensible contrairement à la limite élastique.

Par ailleurs, la température de retraitement a une influence importante sur le module initial. En effet, une température de recyclage de 120°C, contre une température de 138°C, n'a pas pour conséquence la refonte d'une partie des renforts, ce qui s'avère bénéfique. Une interface forte existe

déjà en partie suite à la première vie du composite. Selon l'utilisation du broyat, en tant que matrice d'un nouveau SRPE ou en remplacement d'un PE vierge, sous la forme d'une matrice auto-renforcée, le choix de la température de retraitement doit être adapté pour tirer au mieux profit du recyclat.

### 4.4.3. Effet de la nature du broyat sur les propriétés mécaniques

#### *Impact du nombre de fils à iso-conditions de recyclage*

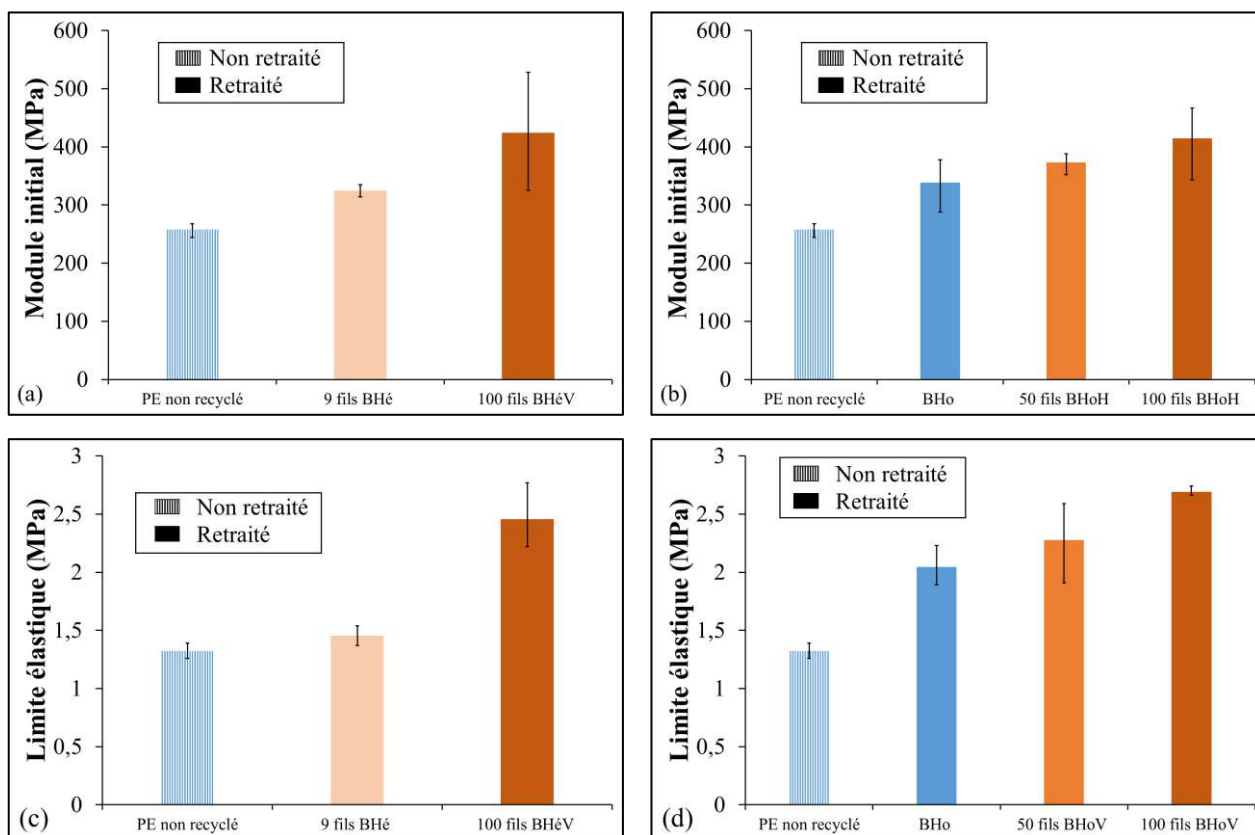
Maintenant qu'il a été démontré que l'histoire thermomécanique de la première vie du polymère ou du composite n'a pas d'influence notable sur les propriétés du matériau recyclé dans le cas des SRPE mono-filamentaires, des plaques contenant une plus grande quantité de fils ont été dans un second temps fabriquées, puis recyclées sans avoir été testées mécaniquement au préalable. Le cas n°1 est ici donné en tant d'objectif de valorisation. L'effet du nombre de fils sur le comportement des spécimens retraités est examiné aux **Figures 4-20**. Les barres noires indiquent l'intervalle de variabilité des données obtenues suite aux essais de traction conduits sur 4 échantillons pour chaque condition. Pour un recyclage par broyage hétérogène, ces dernières semblent plus grandes.

Quel que soit le type de broyage, et pour des conditions de retraitement identiques telles que la température et la charge appliquées, les tendances mises en évidence sont similaires. Le module initial augmente avec le nombre de fils qui compose la plaque retraitée, comme présenté aux **Figure 4-20a et b**. Une raideur initiale supplémentaire avec le retraitement a déjà été soulignée en amont (4.4.1 et 4.4.2), mais elle est aussi fonction de la fraction de renfort. De plus, aucun point d'inflexion n'est à signaler dans le cas de fils courts disposés aléatoirement au sein de l'éprouvette. Cela corrèle les résultats de la troisième partie de ce manuscrit (3.4.2).

D'autre part, les raideurs maximales, soient les modules initiaux dans le cas d'un retraitement, ne sont pas comparables avec les valeurs des modules tangents signalées dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4.1 et plus précisément les **Figure 3-34**). Comme d'autres auteurs l'ont rapporté, le retraitement par la voie mécanique est très dommageable pour les composites, en particulier vis-à-vis de la diminution de la taille des renforts et de leur orientation (Bernardo et al. 1996 ; Serizawa et al. 2006 ; Beg et al. 2008). Toutefois, les valeurs du module tangent considérées, sont celles dans le sens des fils continus. Un module tangent, dans le sens de la sollicitation, pour deux fils intégrés dans un SRPE est équivalent au module, dans le sens de la traction, d'une matrice auto-renforcée de 100 fils courts et orientés aléatoirement. Mais pour cette dernière, les modules dans toutes les directions seraient très probablement meilleurs. Ce nouveau matériau, renforcé de fils courts non orientés dans le sens de la traction, présente un attrait supplémentaire.

Concernant la limite d'élasticité, aux **Figure 4-20c et d**, elle augmente avec le retraitement, comme observé à la section précédente (4.4.2). Ce paramètre est aussi dépendant de la quantité de fils, pour

les deux types de broyage examinés. Ainsi, la présence de petites longueurs de fils répartis aléatoirement, pas forcément orientés dans la direction de la sollicitation, a un impact fort sur le comportement mécanique.



**Figure 4-20 :** Variation du module initial à iso-températures de retraitement pour (a) un broyage hétérogène et (b) un broyage homogène, en fonction de la quantité initiale de renfort intégré – Pour une même température de recyclage, évolution de la limite élastique avec la quantité de renforcement, lors (c) d'un broyage hétérogène et (d) d'un broyage homogène

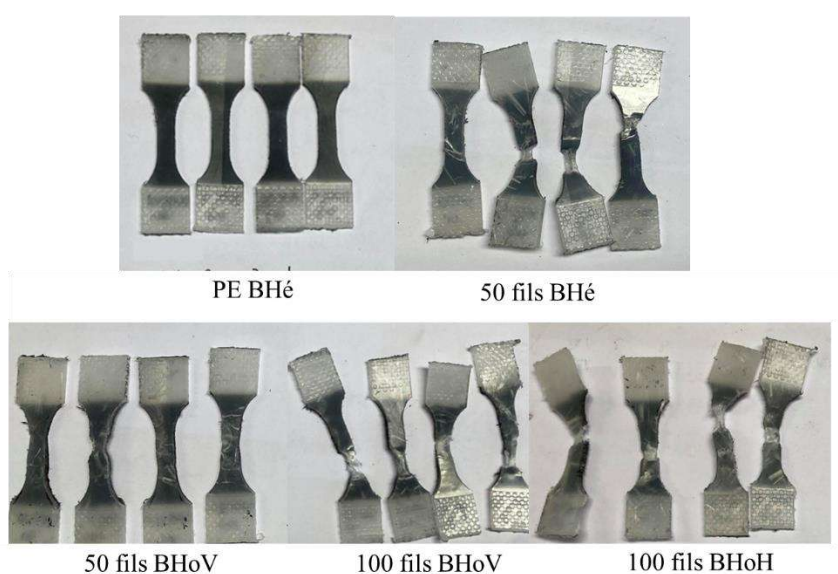
### *Incidence du retraitement sur la rupture des échantillons*

Une étude de l'effet du retraitement des SRPE et donc par association, de la présence de renforts non continus et orientés aléatoirement sur le comportement mécanique a été faite. Comme pour la sous-section précédente, cette analyse est associée à la logique de valorisation du cas n°1. L'impact sur la phase finale, de rupture des échantillons, est examiné ici de façon plus détaillée. La **Figure 4-21** permet d'observer l'état des éprouvettes en fin d'essai. La fin de l'essai peut correspondre à plusieurs situations :

- Pour la première, il peut s'agir simplement de la rupture des éprouvettes ;
- Dans un second cas, les marqueurs disposés sur les éprouvettes peuvent avoir été perdus, pour différentes raisons, comme par exemple l'apparition d'une striction sur l'un des marqueurs ;

- Enfin, une dernière situation correspond à une sollicitation au-delà de 70 % de déformation vraie, limite choisie arbitrairement pour l'ensemble des essais menés dans ces travaux.

Le retraitement en tant que tel, ne semble pas avoir d'effet notable sur l'apparence des éprouvettes post-essais de traction, comme cela est remarquable pour les éprouvettes BHé de PE non-renforcé. Dès lors que les spécimens retraités sont constitués de fils courts, une striction est généralement perceptible. Pour une plaque contenant 50 fils au total, ce phénomène de striction semble apparaître moins fréquemment pour un broyage homogène qu'un broyage hétérogène. Cette assertion est à modérer car lorsque 100 fils sont intégrés dans une plaque, même dans le cas d'un broyage homogène, BHoV ou BHoH, une striction apparaît systématiquement.



*Figure 4-21 : Photos prises après sollicitation en traction d'éprouvettes retraitées, avec différentes proportions de renfort dans les plaques et selon des types de broyage variés*

Il est aussi important de souligner que les essais de traction menés à température ambiante peuvent entraîner une rupture quasi-complète de certaines éprouvettes retraitées, fait qui n'est apparu pour aucune des éprouvettes non recyclées aux renforts continus examinées dans ces travaux et ce, même pour des déformations supérieures à 70 %. Il a été remarqué que les ruptures quasi-complètes pouvaient être reliées aux spécimens pour lesquels des fils courts se trouvaient au niveau des congés ou à la surface de l'éprouvette haltère. Cela est cohérent avec le phénomène plus fréquent de striction pour des éprouvettes issues de plaques initialement renforcées de 100 fils, puisque statistiquement, comme il y a plus de fils, il y a plus de chance que l'un d'eux se trouve aux endroits critiques. Autour d'un fil court, la matrice est alors grandement déformée localement, et comme le fil est beaucoup plus rigide, une striction forte se produit. Les éprouvettes de la **Figure 4-21** sont d'ailleurs courbées car la



répartition des fils n'est pas homogène dans l'éprouvette. Du fait qu'une striction apparaisse, une analogie peut être faite avec la striction de polymères semi-cristallins. Pour ces derniers, les chaînes moléculaires issues des lamelles fractionnées s'alignent. Pour la matrice auto-renforcée, le mécanisme d'auto-alignement des fils pourrait être le moteur de la striction. Davantage d'observations à des échelles plus fines seraient nécessaires pour valider cette assertion.

### *Synthèse*

La nature du broyat et notamment la fraction de fils dont il est composé, a un impact sur les caractéristiques mécaniques des éprouvettes retraitées, selon la logique de valorisation du cas n°1. En effet, plus elle est importante et plus le module initial est grand et la limite d'élasticité élevée. La présence de fils plus petits et orientés aléatoirement réduit les performances des SRPE, notamment en termes de raideur maximale dans le sens de la sollicitation, mais pas dans toutes les autres directions. Par cela, le nouveau matériau, qui revêt la forme d'une matrice auto-renforcée, comporte des propriétés intéressantes en soi, et est de ce fait attrayant comme un matériau en tant que tel.

La réduction de la taille des renforts et leur orientation aléatoire ont aussi une influence sur le comportement à la rupture. En comparaison de SRPE vierges à renforts continus, la présence de ces renforts à des endroits critiques de l'éprouvette, comme au niveau de congés ou juste en surface de l'éprouvette, entraîne une rupture quasi-complète des éprouvettes. Le mode de déformation qui précède la rupture est influencé par l'hétérogénéité de la matrice auto-renforcée.

#### *4.4.4. Relation comportement/structure*

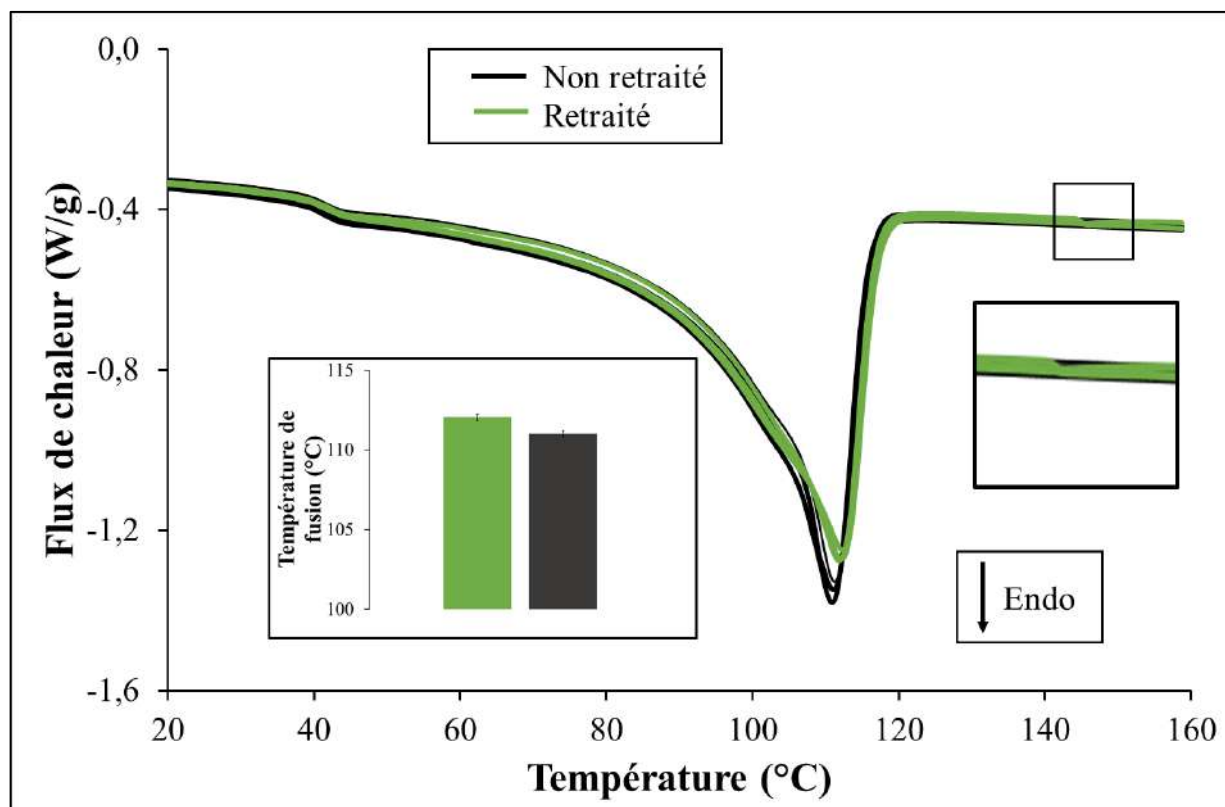
##### *Effet du retraitement sur la structure moléculaire*

Tout au long des différentes thématiques étudiées dans ces travaux de thèse, une attention particulière a été portée à essayer de relier le comportement thermomécanique mis en évidence à des considérations physiques. Des essais de DSC ont alors été réalisés sur les échantillons de PE non-renforcés vierges et ceux provenant de spécimens de SRPE mono-filamentaires recyclés, mis en œuvre dans les mêmes conditions. Les endothermes obtenus sont présentés à la **Figure 4-22**. Une bonne reproductibilité des essais est à souligner.

Tout d'abord, deux pics principaux sont observables pour les deux cas examinés mais un tout petit saut supplémentaire autour de 146°C apparaît dans le cas retraité. Ce très petit pic pourrait être associé à la proportion de fils très faible contenue, soit l'équivalent dans la nouvelle plaque de 0,3 % en volume de renfort contenu dans 9 éprouvettes.

D'autre part, si le premier pic est identique pour les cas retraités ou non, la température de fusion du pic principal varie de plus d'un degré. Des chaînes plus enchevêtrées pourraient l'expliquer. De l'avis de l'auteur, la petite proportion de fils refondue ne pourrait pas à elle seule expliquer une tel

décalage. Différemment de ce qui a été observé par da Costa et al. (da Costa et al. 2007), la température de fusion qui chutait avec le nombre de retraitement pour le cas d'un PP subissant une scission lors du recyclage, augmente dans le cas du grade de PE retraité dans la présente étude. Un phénomène de dégradation associé à la création de radicaux libres lors de la recombinaison des chaînes, pouvant entraîner à terme une réticulation, semble bien corrélés aux constats faits.



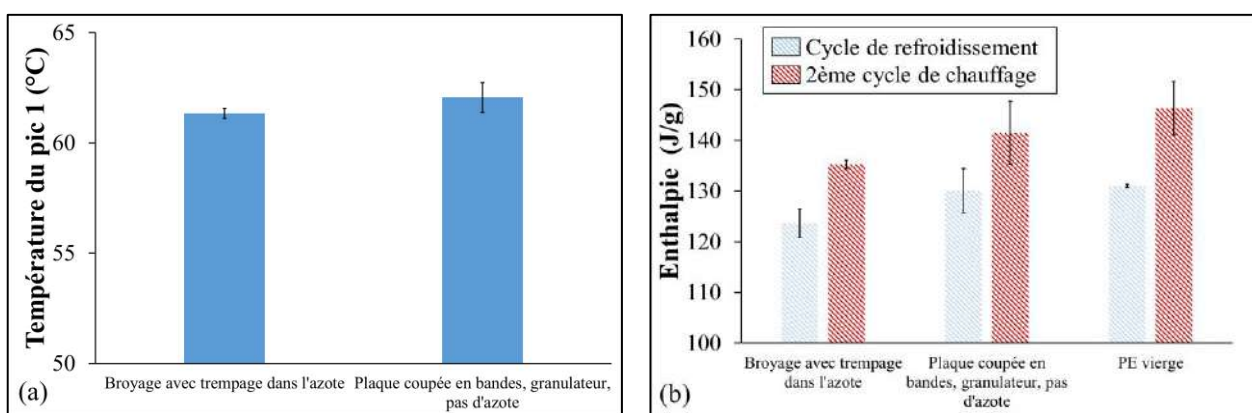
**Figure 4-22 :** Endothermes obtenus après des essais de DSC conduits sur des échantillons de PE non-renforcés vierges ou des SRPE mono-filamentaires retraités

### *Influence du type de broyage sur la structure moléculaire du PE*

Pour rigidifier les plaques ou éprouvettes qui sont broyées à l'aide du broyeur, et qui subissent donc un broyage hétérogène, certaines plaques sont plongées dans de l'azote liquide. L'effet d'une telle immersion est analysé. Des éprouvettes de PE non-renforcé broyées de façon hétérogène, et donc trempées préalablement dans de l'azote, sont étudiées par l'intermédiaire d'essais de DSC et les endothermes sont comparés à ceux de plaques regranulées et donc n'ayant pas été immergées dans de l'azote. Comme expliqué dans la méthode (4.3.4), elles subissent trois cycles différents, deux chauffages séparés d'un refroidissement.

Lors des deux chauffages, les endothermes sont très similaires. Pour le refroidissement, l'allure du thermogramme obtenu est semblable à celui de la **Figure 3-78a**, si ce n'est que le pic 3 est présent seulement pour un SRPE, étant donné que ce dernier indique la présence d'un renforcement. Au

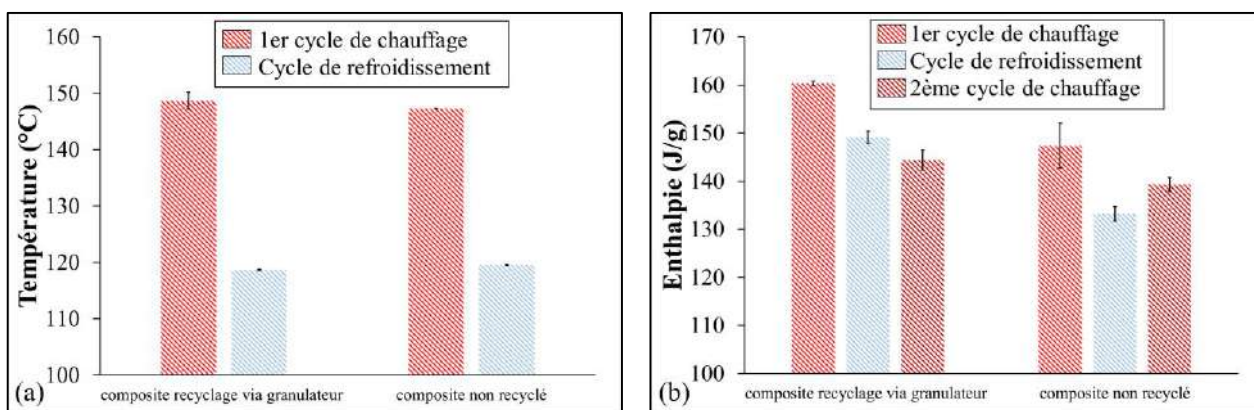
regard de la **Figure 4-23a**, la température à laquelle le pic 1 apparait subit un décalage avec le type de broyage. Les enthalpies lors du cycle de refroidissement et du second cycle de chauffage sont supérieures pour un broyage par regranulation, à la **Figure 4-23b**. La confrontation avec un PE non-renforcé vierge est aussi faite. L'enthalpie chute avec le retraitement, cela peut être associé à des cristaux moins parfaits ou au phénomène de réticulation, ou tout du moins à la création de radicaux libres. Des analyses à une échelle plus fine pourraient permettre d'avoir davantage d'informations pour conclure. Pour le premier cycle de chauffage, celui qui donne des informations sur l'impact direct du procédé de broyage, peu d'écart sont observables, de moins d'1 J/g. Au vu des constatations faites dans une section précédente (4.4.2), le type de broyage possède une faible influence sur les propriétés mécaniques ainsi que sur la structure.



**Figure 4-23 :** (a) Effet de l'immersion de la plaque initiale de PE non-renforcé dans de l'azote sur la température du pic 1 lors du cycle de refroidissement – (b) Évolution de l'enthalpie des cycles de refroidissement et du second chauffage avec le retraitement et la manière dont le broyage a été fait

### *Incidence du retraitement sur la partie renfort*

Les sous-sections précédentes permettent de mettre en évidence l'éventuel effet du recyclage sur le PE non-renforcé soit sur la matrice des SRPE mais cet effet doit aussi être analysé sur la partie renforcement. Les températures auxquelles apparaissent les pics associés à la partie renfort des endothermes lors du 1<sup>er</sup> cycle de chauffage et de refroidissement, correspondant au pic 4 de la **Figure 3-61a** et au pic 3 de la **Figure 3-78a**, sont comparées à la **Figure 4-24a**, pour un composite recyclé par regranulation à partir d'une plaque contenant initialement 50 fils et un composite vierge composé de 2x2 fils. Elles sont plus grandes pour le cas retraité, notamment pour le 1<sup>er</sup> chauffage. De plus, les enthalpies des parties associées au renfort, pour chacun des cycles subis lors des essais de DSC, sont supérieures pour le cas retraité, à la **Figure 4-24b**.



**Figure 4-24 :** (a) Effet du broyage sur la température des pics associés à la partie fil de SRPE retraités ou non, pendant le 1<sup>er</sup> chauffage et le refroidissement subis – (b) Variation de l’enthalpie du pic qui correspond au renfort, pour des SRPE recyclés ou non pendant les différents cycles de DSC

Ces différentes constatations montrent une faible incidence du retraitement sur la température de recristallisation de la partie renfort. En revanche, pour le 1<sup>er</sup> chauffage imposé, la température de fusion supérieure pourrait peut-être indiquer l’effet d’une interface plus cristalline antérieure ou encore d’une interface plus épaisse, puisqu’une certaine proportion de renfort a, de nouveau, fondu. Cela peut être mis en rapport avec une légère amélioration de l’interface proposée dans une section précédente (4.4.1). De plus, la création de radicaux libres lors du retraitement peut aussi présenter un effet bénéfique sur la compatibilité entre les composants (Furguele et al. 2000 ; Hu et al. 2015).

Si les enthalpies chutaient avec le retraitement pour la partie matrice, l’effet inverse est observé pour la partie renforcement à la **Figure 4-24b**. Les enthalpies plus importantes dans le cas retraité peuvent corrélérer les assertions précédentes ou être le reflet d’une proportion de fils différente.

### Synthèse

Afin de mieux comprendre l’effet du retraitement et l’éventuel impact du type de broyage, des essais de DSC ont été menés sur des éprouvettes recyclées ou non. Ainsi, un probable mécanisme de dégradation par la création de radicaux libres, pouvant mener, à terme, à une réticulation a été mis en lumière. D’autre part, le type de broyage n’a qu’une influence modérée sur le PE non-renforcé, soit la partie matrice d’un SRPE. La partie renfort est, elle, plus sensible au retraitement, tant au niveau des températures d’apparition des pics que des enthalpies estimées. Des réminiscences d’une interface forte semblent avoir été mises en évidence.

### 4.5. Conclusion

Afin de mieux appréhender le recyclage de composites auto-renforcés, un travail a été mené sur le retraitement de SRPE, avec pour objectif deux stratégies de valorisation :

- **Cas n°1** : le recyclage de SRPE, sous la forme d'une matrice auto-renforcée ;
- **Cas n°2** : le retraitement de SRPE, en tant que matrice d'un nouveau SRPE, à laquelle des renforts vierges continus sont ajoutés.

Ainsi, quel que soit le cas considéré, l'histoire thermomécanique du SRPE subie lors de sa première vie, n'a pas eu d'influence sur le comportement des broyats retraités. Un tel broyat peut aussi être utilisé en tant que matrice d'un nouveau SRPE car aucune perte de propriétés mécanique n'a été observée. Le retraitement d'un tel SRPE présente donc des aspects intéressants. Une raideur supérieure et une faible augmentation de la résistance ont même été observées lors du retraitement.

Deux types de broyage ont été confrontés et un broyage hétérogène induit une plus grande variabilité des caractéristiques mécaniques des échantillons retraités, ce qui est un frein au recyclage pour les industriels. Le choix du broyage n'est donc pas anodin même si les performances mécaniques moyennes ne sont pas trop impactées tout comme la structure moléculaire. Le sens selon lequel les plaques ont été prédécoupées avant regranulation n'a, par exemple, eu qu'un effet négligeable, ce qui est intéressant.

Par ailleurs, dans la perspective du cas n°1 de valorisation, la teneur en renfort des plaques recyclées a été étudiée et elle joue sur les valeurs de module initial et de limite d'élasticité. Comme attendu, la présence de fils discontinus, courts et orientés aléatoirement induit une chute des propriétés en comparaison d'un SRPE à matrice vierge et renforts continus et orientés, notamment en termes de module maximal atteint dans le sens des fils. Toutefois, dans toutes les autres directions, le module est certainement meilleur lorsque les fils sont courts et non orientés dans le sens de la traction, ce qui donne un intérêt considérable au nouveau matériau, qui prend la forme d'une matrice auto-renforcée. Il est alors possible de parler « d'upcycling » dans le cas présent.

La réduction de la taille des renforts et la répartition des fils courts a aussi un effet au stade de la rupture puisqu'une rupture quasi-complète de l'échantillon apparaît souvent en conséquence d'une striction qui s'amorce au niveau de petits fils disposés aux congés ou à la surface de l'éprouvette. Outre le choix du broyage, la sélection de la température de retraitement doit se faire avec précaution selon le cas de valorisation envisagé, pour tirer au mieux profit de la matrice auto-renforcée (cas n°1) ou du SRPE dont la matrice est constituée de fils courts (cas n°2).

Une étude entre les propriétés mécaniques et la structure a été ébauchée via des essais de DSC. Ces derniers semblent corrélés l'induction d'un probable mécanisme de dégradation par la création

## Partie 4 : Recyclabilité des matériaux SRPE

---

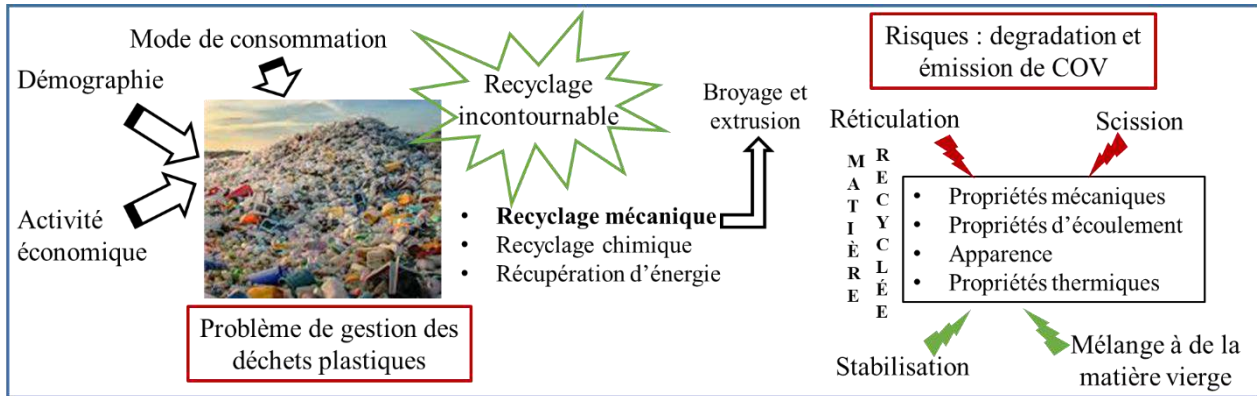
de radicaux libres au cours du retraitement, qui conduit à une raideur et une limite d'élasticité supérieures. Si le type de recyclage n'a que peu d'effet sur la structure de la partie PE recyclée, le fait de retraiter en a davantage sur la partie renfort. Des 'restes' d'une interface forte semblent avoir été mises en évidence qui entraînent aussi une amélioration de l'adhésion à l'interface. Cette dernière peut aussi être le résultat de l'effet de compatibilisation apportée par les radicaux libres créés.

Par contrainte de temps, pour les différentes configurations étudiées, un unique cycle de recyclage a été traité. De plus, les différents moyens de caractériser la qualité de la matière recyclée décrits dans la partie état de l'art (4.1.2), comme les essais pour déterminer le MFI ou des essais FTIR, ne sont pas disponibles au laboratoire Pprime, mais ils pourraient permettre d'avoir davantage d'éléments de compréhension concernant le retraitement de SRPE et son intérêt.



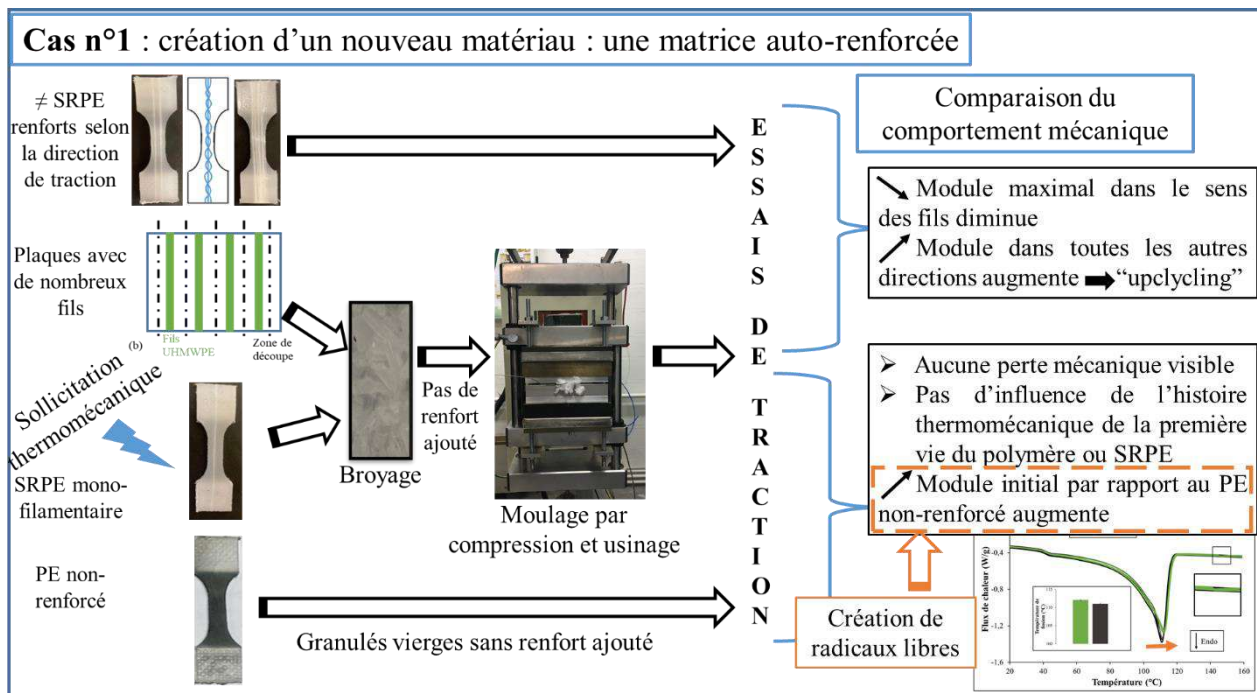
4.6. Bilan de la partie 4

➤ Un graphique est proposé à la **Figure 4-25** pour résumer les éléments importants rapportés dans l'état de l'art.



**Figure 4-25 :** Résumé graphique des points importants de la partie état de l'art sur le recyclage de la matière plastique

➤ Concernant la section traitant des résultats, un récapitulatif a été réalisé sous la forme de trois graphiques aux **Figure 4-26**, **Figure 4-27** et **Figure 4-28**.



**Figure 4-26 :** Présentation des résultats importants mis en évidence pour une valorisation envisagée selon le cas n°1, soit pour la création d'un nouveau matériau, sous la forme d'une matrice auto-renforcée

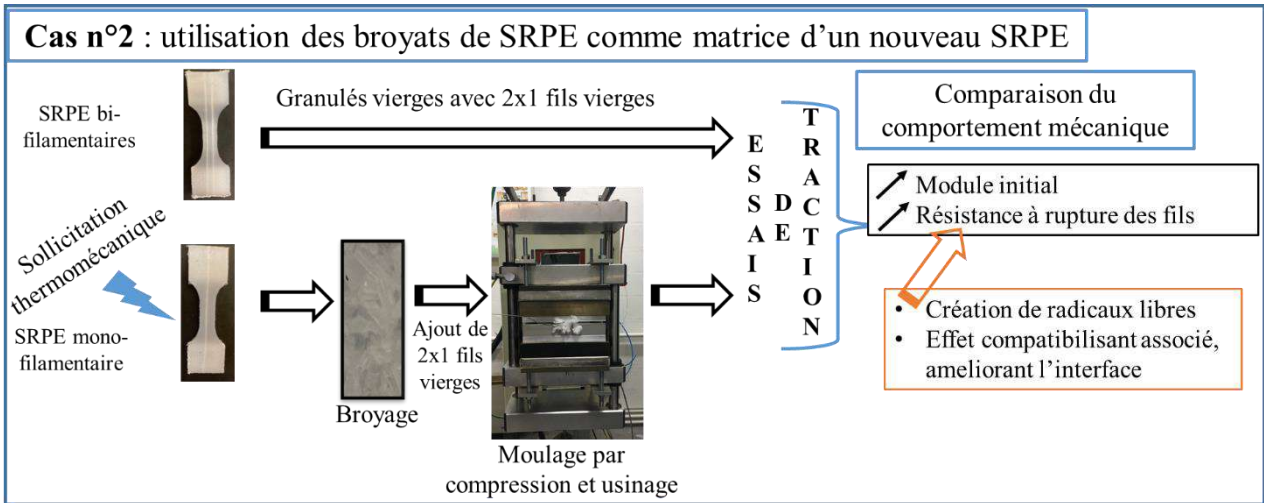


Figure 4-27 : Principaux résultats obtenus lors de l'étude d'une valorisation des SRPE selon le cas n°2, soit en tant que matrice d'un nouveau SRPE, renforcé de fils vierges

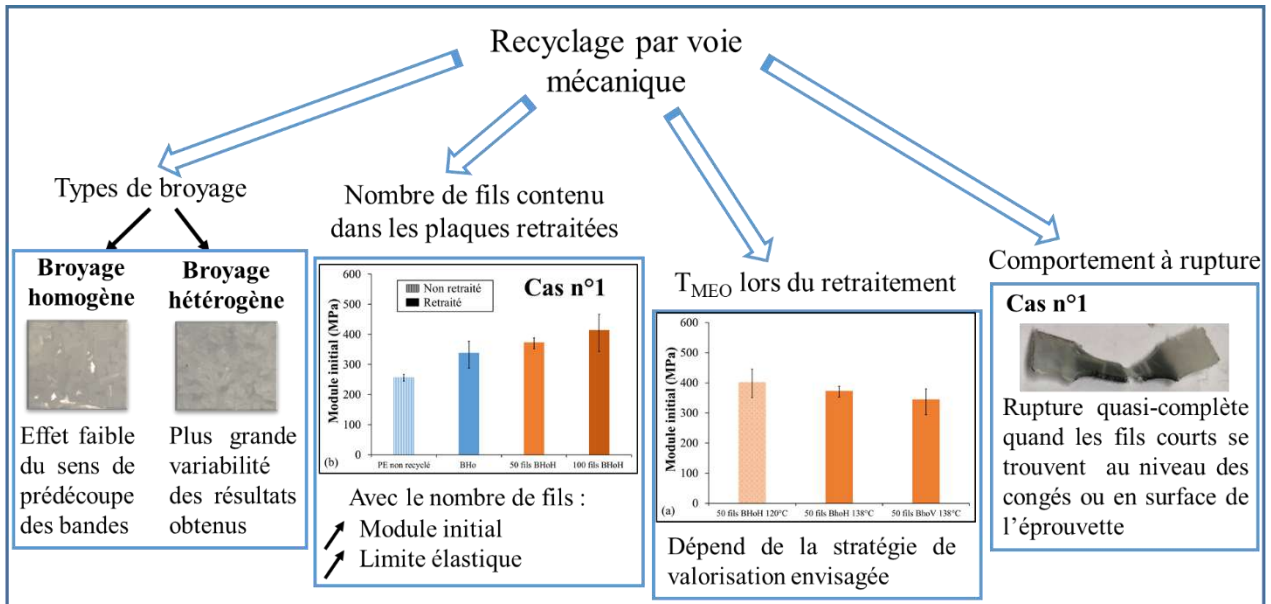


Figure 4-28 : Récapitulatif des paramètres importants du processus de broyage pour le retraitement d'un SRPE, (pour rappel, T<sub>MEO</sub> : Température de Mise en Œuvre)

#### 4.7. Références

- Abad, M. J., A. Ares, L. Barral, J. Cano, F. J. Díez, S. García-Garabal, J. López, et C. Ramírez. 2004. « Effects of a Mixture of Stabilizers on the Structure and Mechanical Properties of Polyethylene during Reprocessing: Effects of Stabilizers on Reprocessed PE ». *Journal of Applied Polymer Science* 92 (6): 3910-16. <https://doi.org/10.1002/app.20420>.
- Albano, C., G. Sánchez, et A. Ismayel. 1998. « Recycling of Polyolefins: Part 1: Blends of Two Polymers ». *Journal of Macromolecular Science, Part A* 35 (7): 1349-61. <https://doi.org/10.1080/10601329808002124>.
- Alcock, B., N.O. Cabrera, N.-M. Barkoula, J. Loos, et T. Peijs. 2006. « The Mechanical Properties of Unidirectional All-Polypropylene Composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (5): 716-26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.002>.
- Alcock, B., N.O. Cabrera, N.-M. Barkoula, C.T. Reynolds, L.E. Govaert, et T. Peijs. 2007. « The Effect of Temperature and Strain Rate on the Mechanical Properties of Highly Oriented Polypropylene Tapes and All-Polypropylene Composites ». *Composites Science and Technology* 67 (10): 2061-70. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.11.012>.
- Andreoni, V., H. G.M. Saveyn, et P. Eder. 2015. « Polyethylene Recycling: Waste Policy Scenario Analysis for the EU-27 ». *Journal of Environmental Management* 158 (août): 103-10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.036>.
- Bahlouli, N., D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S.Ahzi, A. Dahoun, et J. M. Hiver. 2012. « Recycling Effects on the Rheological and Thermomechanical Properties of Polypropylene-Based Composites ». *Materials & Design* 33 (janvier): 451-58. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.049>.
- Bárány, T., A. Izer, et A. Menyhárd. 2010. « Reprocessability and Melting Behaviour of Self-Reinforced Composites Based on PP Homo and Copolymers ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101 (1): 255-63. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0741-9>.
- Beg, M.D.H., et K.L. Pickering. 2008. « Reprocessing of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Part I: Effects on Physical and Mechanical Properties ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (7): 1091-1100. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.04.013>.
- Bernardo, C. A., A. M. Cunha, et M. J. Oliveira. 1996. « The Recycling of Thermoplastics: Prediction of the Properties of Mixtures of Virgin and Reprocessed Polyolefins ». *Polymer Engineering & Science* 36 (4): 511-19. <https://doi.org/10.1002/pen.10437>.
- Bertin, S., et J.-J. Robin. 2002. « Study and Characterization of Virgin and Recycled LDPE/PP Blends ». *European Polymer Journal* 38 (11): 2255-64. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00111-8).
- Blom, H. P., J. W. Teh, et A. Rudin. 1998. « PP/PE Blends. IV. Characterization and Compatibilization of Blends of Postconsumer Resin with Virgin PP and HDPE ». *Journal of Applied Polymer Science* 70 (11): 2081-95. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981212\)70:11<2081::AID-APP2>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981212)70:11<2081::AID-APP2>3.0.CO;2-4).
- Camacho, W., et S. Karlsson. 2002. « Assessment of Thermal and Thermo-Oxidative Stability of Multi-Extruded Recycled PP, HDPE and a Blend Thereof ». *Polymer Degradation and Stability* 78 (2): 385-91. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00192-1).
- Chand, N., S. Kreuzberger, et G. Hinrichsen. 1994. « Influence of Processing Conditions on the Tensile Properties of Unidirectional UHMWPE Fibre/LDPE Composites ». *Composites* 25 (9): 878-80. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)90029-9).
- Costa, H. M. da, V. D. Ramos, et M. G. de Oliveira. 2007. « Degradation of Polypropylene (PP) during Multiple Extrusions: Thermal Analysis, Mechanical Properties and Analysis of Variance ». *Polymer Testing* 26 (5): 676-84. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003>.

- Cruz, S.A., et M. Zanin. 2003. « Evaluation and Identification of Degradative Processes in Post-Consumer Recycled High-Density Polyethylene ». *Polymer Degradation and Stability* 80 (1): 31-37. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00379-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00379-8).
- Davies, P., C. Baley, et A. Le Duigou. 2009. « Etude de la liaison interfaciale fibre de lin/acide poly(L-lactique) = Study of interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-lactide) ». JNC16. Toulouse.
- Drain, K.F., W.R. Murphy, et M.S. Otterburn. 1981. « Polymer Waste - Resource Recovery ». *Conservation & Recycling* 4 (4): 201-18. [https://doi.org/10.1016/0361-3658\(81\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0361-3658(81)90025-4).
- Fondation Heinrich Böll. 2020. *ATLAS DU PLASTIQUE, Faits et chiffres sur le monde des polymères synthétiques*.
- Furgiele, N., A. H. Lebovitz, K. Khait, et J. M. Torkelson. 2000. « Novel Strategy for Polymer Blend Compatibilization: Solid-State Shear Pulverization ». *Macromolecules* 33 (2): 225-28. <https://doi.org/10.1021/ma990434i>.
- Gächter, R., H. Müller, et H. Andreas. 1985. « Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics », 1985.
- Gere, D., et T. Czigany. 2018. « Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polyethylene Films Contaminated by Biopolymer ». *Waste Management* 76 (juin): 190-98. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.045>.
- Gil-Castell, O., J.D. Badia, S. Ingles-Mascaros, R. Teruel-Juanes, A. Serra, et A. Ribes-Greus. 2018. « Polylactide-Based Self-Reinforced Composites Biodegradation: Individual and Combined Influence of Temperature, Water and Compost ». *Polymer Degradation and Stability* 158 (décembre): 40-51. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.017>.
- González-González, V.A., G. Neira-Velázquez, et J.L. Angulo-Sánchez. 1998. « Polypropylene Chain Scissions and Molecular Weight Changes in Multiple Extrusion ». *Polymer Degradation and Stability* 60 (1): 33-42. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00233-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00233-9).
- Grozdanov, A., M. Avella, A. Buzarovska, G. Gentile, et M.E. Errico. 2005. « Reuse of natural fiber reinforced eco-composites into polymer mortars for low-cost construction sector », 2005, PES édition, sect. 2710.
- Gugumus, F. 1999. « Physico-Chemical Aspects of Polyethylene Processing in Open Mixers1: Review of Published Work ». *Polymer Degradation and Stability* 66 (2): 161-72. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00077-4).
- Hinrichsen, G., S. Kreuzberger, Q. Pan, et M. Rath. 1996. « Production and Characterization of UHMWPE Fibers/LDPE Composites ». *Mechanics of Composite Materials* 32 (6): 497-503. <https://doi.org/10.1007/BF02280631>.
- Houshyar, S., et R.A. Shanks. 2004. « Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter ». *Polymer International* 53 (11): 1752-59. <https://doi.org/10.1002/pi.1569>.
- Hu, L., T. Stevanovic, et D. Rodrigue. 2015. « Unmodified and Esterified Kraft Lignin-Filled Polyethylene Composites: Compatibilization by Free-Radical Grafting ». *Journal of Applied Polymer Science* 132 (7): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41484>.
- Incarnato, L., P. Scarfato, et D. Acierno. 1999. « Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene ». *Polymer Engineering & Science* 39 (4): 749-55. <https://doi.org/10.1002/pen.11463>.
- Jmal, H., N. Bahlouli, C. Wagner-Kocher, D. Leray, F. Ruch, J.-N. Munsch, et M. Nardin. 2018. « Influence of the Grade on the Variability of the Mechanical Properties of Polypropylene Waste ». *Waste Management* 75 (mai): 160-73. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.006>.
- Kalfoglou, N. K., et C. E. Chaffey. 1979. « Effects of Extrusion on the Structure and Properties of High-Impact Polystyrene ». *Polymer Engineering and Science* 19 (8): 552-57. <https://doi.org/10.1002/pen.760190805>.



- Kartalis, C. N., C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, K. Hoffmann, et H. Herbst. 1999. « Mechanical Recycling of Postused High-Density Polyethylene Crates Using the Restabilization Technique. I. Influence of Reprocessing ». *Journal of Applied Polymer Science* 73 (9): 1775-85. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990829\)73:9<1775::AID-APP20>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990829)73:9<1775::AID-APP20>3.0.CO;2-G).
- Kartalis, C.N., C.D. Papaspyrides, et R. Pfaendner. 2000. « Recycling of Post-Used PE Packaging Film Using the Restabilization Technique ». *Polymer Degradation and Stability* 70 (2): 189-97. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00106-3).
- La Mantia, F.P., et C. Mongiovi. 1999. « Thermomechanical Degradation of Compatibilized and Uncompatibilized Nylon 6/Polypropylene Blends ». *Polymer Degradation and Stability* 66 (3): 337-42. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00083-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00083-X).
- La Mantia, F.P., A. Valenza, et D. Acierno. 1985. « Thermomechanical Degradation of Blends of Isotactic Polypropylene and High Density Polyethylene ». *Polymer Degradation and Stability* 13 (1): 1-9. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90130-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(85)90130-2).
- Lee, S.-H., et S. Wang. 2006. « Biodegradable Polymers/Bamboo Fiber Biocomposite with Bio-Based Coupling Agent ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (1): 80-91. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.04.015>.
- Loultcheva, M.K., M. Proietto, N. Jilov, et F.P. La Mantia. 1997. « Recycling of High Density Polyethylene Containers ». *Polymer Degradation and Stability* 57 (1): 77-81. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00230-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00230-3).
- Mai, F., W. Tu, E. Bilotti, et T. Peijs. 2015. « Preparation and Properties of Self-Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites Based on Oriented Tapes ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 76 (septembre): 145-53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.030>.
- Mancini, S.D., et M. Zanin. 2000. « Estudo aponta relação entre consumo e descarte dos principais plásticos », 2000, Plástico Industrial édition, sect. 25(2).
- Marrone, M., et F.P. La Mantia. 1996. « Monopolymers blends of virgin and recycled polypropylene », 1996, Polymer Recycling(UK) édition, sect. 2(1).
- Martins, M. H., et M.-A. De Paoli. 2002. « Polypropylene Compounding with Post-Consumer Material ». *Polymer Degradation and Stability* 78 (3): 491-95. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00195-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00195-7).
- Mendes, A.A., A.M. Cunha, et C.A. Bernardo. 2011. « Study of the Degradation Mechanisms of Polyethylene during Reprocessing ». *Polymer Degradation and Stability* 96 (6): 1125-33. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.015>.
- Mohanty, A. K., L. T. Drzal, et M. Misra. 2002. « Engineered Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites: Influence of Surface Modifications and Novel Powder Impregnation Processing ». *Journal of Adhesion Science and Technology* 16 (8): 999-1015. <https://doi.org/10.1163/156856102760146129>.
- Mohanty, A. K., M. Misra, et G. Hinrichsen. 2000. « Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview ». *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277 (1): 1-24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W).
- Moss, S., et H. Zweifel. 1989. « Degradation and Stabilization of High Density Polyethylene during Multiple Extrusions ». *Polymer Degradation and Stability* 25 (2-4): 217-45. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(89\)81009-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(89)81009-2).
- Oksman, K., L. Wallström, L. A. Berglund, et R. D. Toledo Filho. 2002. « Morphology and Mechanical Properties of Unidirectional Sisal- Epoxy Composites: Unidirectional Sisal-Epoxy Composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 84 (13): 2358-65. <https://doi.org/10.1002/app.10475>.

- Pfaendner, R., H. Herbst, K. Hoffmann, et F. Sitek. 1995. « Recycling and restabilization of polymers for high quality applications. An Overview ». *Angewandte Makromolekulare Chemie* 232 (1): 193-227. <https://doi.org/10.1002/apmc.1995.052320113>.
- Plastics Recyclers Europ. 2017. « Recycled film quality negatively affected by degradable plastics from Southern Europe ». <http://www.plasticsrecyclers.eu/news/recycled-film-quality-negatively-affected-degradable-plastics-southern-europe>.
- PlasticsEurope. 2021. « Plastics – the Facts 2020, An analysis of European plastics production, demand and waste data ». file:///C:/Users/roironc/AppData/Local/Temp/Plastics\_the\_facts-WEB-2020\_versionJun21\_final.pdf.
- Pospišil, J., S. Nespurek, R. Pfaendner, et H. Zweifel. 1997. « Material recycling of plastics waste for demanding applications : Upgrading by restabilization and compatibilization », 1997, Trends in polymer science édition, sect. Vol 5.
- Pospišil, J., F. A. Sitek, et R. Pfaendner. 1995. « Upgrading of Recycled Plastics by Restabilization— an Overview ». *Polymer Degradation and Stability* 48 (3): 351-58. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00089-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00089-5).
- Poulakis, J. G., et C. D. Papaspyrides. 1995. « The dissolution/precipitation technique applied on high-density polyethylene: I. Model recycling experiments ». *Advances in Polymer Technology* 14 (3): 237-42. <https://doi.org/10.1002/adv.1995.060140307>.
- Poulikidou, S., C. Schneider, A. Björklund, S. Kazemahvazi, P. Wennhage, et D. Zenkert. 2015. « A Material Selection Approach to Evaluate Material Substitution for Minimizing the Life Cycle Environmental Impact of Vehicles ». *Materials & Design* 83 (octobre): 704-12. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.079>.
- Ramírez-Vargas, E., D. Navarro-Rodríguez, A.I. Blanqueto-Menchaca, B.M. Huerta-Martínez, et M. Palacios-Mezta. 2004. « Degradation Effects on the Rheological and Mechanical Properties of Multi-Extruded Blends of Impact-Modified Polypropylene and Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) ». *Polymer Degradation and Stability* 86 (2): 301-7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.023>.
- Ramos, F. J. H. T. V., R. H. Morais Reis, I. Grafova, A. Grafov, et S. Neves Monteiro. 2020. « Eco-Friendly Recycled Polypropylene Matrix Composites Incorporated with Geopolymer Concrete Waste Particles ». *Journal of Materials Research and Technology* 9 (3): 3084-90. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.054>.
- Rust, N., E.E. Ferg, et I. Masalova. 2006. « A Degradation Study of Isotactic Virgin and Recycled Polypropylene Used in Lead Acid Battery Casings ». *Polymer Testing* 25 (1): 130-39. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.08.009>.
- Sadmoghagh, C., et G. Scott. 1980. « The Effects of Reprocessing on Polymers—I ». *European Polymer Journal* 16 (11): 1037-42. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90220-7](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90220-7).
- Sánchez, P., P. M. Remiro, et J. Nazábal. 1992. « Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties of a Commercial Polysulfone/Polycarbonate Blend: Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties of a PSU/PC Blend ». *Polymer Engineering & Science* 32 (13): 861-67. <https://doi.org/10.1002/pen.760321305>.
- Santos, A.S.F., J.A.M. Agnelli, D.W. Trevisan, et S. Manrich. 2002. « Degradation and Stabilization of Polyolefins from Municipal Plastic Waste during Multiple Extrusions under Different Reprocessing Conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 77 (3): 441-47. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00101-5).
- Serizawa, S., K. Inoue, et M. Iji. 2006. « Kenaf-Fiber-Reinforced Poly(Lactic Acid) Used for Electronic Products ». *Journal of Applied Polymer Science* 100 (1): 618-24. <https://doi.org/10.1002/app.23377>.
- Shea, J.W., E.D. Nelson, et R.R. Cammons. 1975. « Effect of recycling on the properties of injection molded polycarbonate », 1975, Techn. Pap.-Soc. Plast. Eng édition.



- Srebrenkoska, V., G. Bogoeva Gaceva, M. Avella, M. E. Errico, et G. Gentile. 2008. « Recycling of Polypropylene-Based Eco-Composites: Recycling of Polypropylene-Based Eco-Composites ». *Polymer International* 57 (11): 1252-57. <https://doi.org/10.1002/pi.2470>.
- Stewart, R. 2011. « Thermoplastic Composites — Recyclable and Fast to Process ». *Reinforced Plastics* 55 (3): 22-28. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(11\)70073-X](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(11)70073-X).
- Teh, J. W., A. Rudin, et J. C. Keung. 1994. « A review of polyethylene–polypropylene blends and their compatibilization ». *Advances in Polymer Technology* 13 (1): 1-23. <https://doi.org/10.1002/adv.1994.060130101>.
- Törmälä, P. 1992. « Biodegradable Self-Reinforced Composite Materials; Manufacturing Structure and Mechanical Properties ». *Clinical Materials* 10 (1-2): 29-34. [https://doi.org/10.1016/0267-6605\(92\)90081-4](https://doi.org/10.1016/0267-6605(92)90081-4).
- Tsai, F.-Y. D. 2013. Self-reinforced composite made of recycled materials and process of making the same. US 8,465,684 B1, issued 2013.
- Ushakova, O.B., V.F. Potapov, et V.N. Kuleznev. 1993. « Blends and Recyclates from Low and High Density Polyethylenes ». *Journal of Polymer Engineering* 12 (1-2). <https://doi.org/10.1515/POLYENG.1993.12.1-2.109>.
- Wang, K., F. Addiego, N. Bahlouli, S. Ahzi, Y. Rémond, V. Toniazzi, et R. Muller. 2012. « Analysis of Thermomechanical Reprocessing Effects on Polypropylene/Ethylene Octene Copolymer Blends ». *Polymer Degradation and Stability* 97 (8): 1475-84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.005>.
- Weager, B. M., G.R. Bishop, A.C. Black, N. Reynolds, M.W. Pharaoh, G.F. Smith, J. Rowe, D.E. Riley, M. Birrell, et P. Donaldson. 2007. « Development of Recyclable Self-Reinforced Polypropylene Parts for Automotive Applications ». *International Journal of Vehicle Design* 44 (3/4): 293. <https://doi.org/10.1504/IJVD.2007.013645>.
- Witik, R. A., J. Payet, V. Michaud, C. Ludwig, et J.-A. E. Månson. 2011. « Assessing the Life Cycle Costs and Environmental Performance of Lightweight Materials in Automobile Applications ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (11): 1694-1709. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.024>.
- Wu, C.-M., et W.-Y. Lai. 2016. « Mechanical and Open Hole Tensile Properties of Self-Reinforced PET Composites with Recycled PET Fiber Reinforcement ». *Journal of Applied Polymer Science* 133 (29). <https://doi.org/10.1002/app.43682>.
- Xiang, Q., M. Xanthos, S. Mitra, S.H. Patel, et J. Guo. 2002. « Effects of Melt Reprocessing on Volatile Emissions and Structural/Rheological Changes of Unstabilized Polypropylene ». *Polymer Degradation and Stability* 77 (1): 93-102. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00083-6).
- Xu, T., et R. J. Farris. 2005. « Shapeable Matrix-Free Spectra® Fiber-Reinforced Polymeric Composites via High-Temperature High-Pressure Sintering: Process-Structure-Property Relationship ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (19): 2767-89. <https://doi.org/10.1002/polb.20556>.
- Yang, H.-S., H.-J. Kim, J. Son, H.-J. Park, B.-J. Lee, et T.-S. Hwang. 2004. « Rice-Husk Flour Filled Polypropylene Composites; Mechanical and Morphological Study ». *Composite Structures* 63 (3-4): 305-12. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(03\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(03)00179-X).
- Yang, H. W. H., R. Farris, et J. C. W. Chien. 1979. « Study of the effect of regrinding on the cumulative damage to the mechanical properties of fiber-reinforced nylon 66 ». *Journal of Applied Polymer Science* 23 (11): 3375-82. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070231121>.
- Zhang, J.M., C.T. Reynolds, et T. Peijs. 2009. « All-Poly(Ethylene Terephthalate) Composites by Film Stacking of Oriented Tapes ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40 (11): 1747-55. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.008>.

- Zherebtsov, D., D. Chukov, I. Royaud, M. Ponçot, I. Larin, E. S. Statnik, T. Drozdova, et al. 2021. « On the Structural Peculiarities of Self-Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE Fibers ». *Polymers* 13 (9): 1408. <https://doi.org/10.3390/polym13091408>.
- Zherebtsov, D., D. Chukov, V. Torokhov, et E. Statnik. 2020. « Manufacturing of Single-Polymer Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers by Hot Compaction ». *Journal of Materials Engineering and Performance* 29 (3): 1522-27. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04582-7>.

# Conclusions et perspectives

### Table des matières

5.	Conclusions et perspectives .....	403
5.1.	Conclusions générales .....	403
5.1.1.	Conclusions sur les fils.....	403
5.1.2.	Conclusions sur les SRPE .....	404
5.1.3.	Conclusions sur la recyclabilité des SRPE.....	408
5.2.	Perspectives applicatives de ce travail .....	408
5.2.1.	Généralités.....	408
5.2.2.	Une pré-étude d'un SRPA.....	409
5.3.	Ce qu'il faut retenir .....	411

### 5. Conclusions et perspectives

#### 5.1. Conclusions générales

Dans la société actuelle, les problématiques environnementales sont prédominantes et en particulier dans le domaine de la mobilité. Aussi, le cycle de vie des pièces doit intégrer ces problématiques, que ce soit dans leur phase de conception, d'utilisation ou de fin de vie. Dans ce contexte, le choix du matériau est un point clé. L'exploitation de composites auto-renforcés apparaît comme intéressante, en ce sens. En effet, outre l'aspect recyclable, les SRP présentent des propriétés mécaniques spécifiques très compétitives, du fait de la chimie proche des éléments qui les composent. Une approche d'un composite homogène est donc ici envisagée en comparaison des composites conventionnels, hétérogènes.

Le choix a été fait dans ses travaux d'étudier le cas du renforcement du PE, dans une double perspective : d'une part, étendre la gamme d'utilisation du PE en le rendant plus technique, et d'autre part, développer des matériaux à partir de polyoléfines aux propriétés différenciantes. De plus, selon l'étude bibliographique présentée, davantage de travaux se sont portés sur l'examen de SRPP. En comparaison peu de travaux ont été menés sur les SRPE. Pourtant, l'étude des SRPE présente tout son intérêt : les renforts issus de PE présentent des propriétés extrêmement élevées. Cette propriété combinée au faible coût du PE suggère la réalisation de travaux complémentaires sur les SRPE.

Quel que soit le type de SRP, la caractéristique recyclable est peu analysée. Il est de plus apparu que l'intégration de renforts possédant un caractère thermoviscoélastique très marqué dans une matrice de même nature, complexifie le comportement du composite.

Dans le présent manuscrit, l'étude s'est donc attachée à discuter de la faisabilité, de la tenue mécanique ainsi que de la recyclabilité d'un SRPE constitué d'une matrice mPE et de fils UHMWPE Doyentrontex<sup>®</sup>, mis en œuvre par un procédé de moulage par compression. L'enjeu est alors l'analyse d'un tel matériau depuis sa conception jusqu'à sa fin de vie, afin d'obtenir des clés de compréhension de son comportement, en vue d'une potentielle exploitation future à plus grande échelle dans le domaine industriel.

##### 5.1.1. Conclusions sur les fils

Avant toute chose, le comportement des fils UHMWPE a été caractérisé en traction monotone à plusieurs vitesses et températures, en charge-décharge ainsi qu'en fluage. Cette étape est un préalable à toute fabrication d'un composite, puisque des renforts orientés dans le sens de la sollicitation gouvernent principalement le comportement des composites. Un protocole de test a tout d'abord été proposé afin de définir :

- La disposition des fils pour la caractérisation en traction,
- La vitesse de sollicitation,
- La longueur utile,
- La manière d'estimer la déformation,
- Le calcul de la section sollicitée.

De ces essais, une forte influence de la température et de la vitesse de déformation sur le module, la résistance maximale et la déformation à rupture, est ressortie. Une superposition temps-température de plusieurs paramètres du matériau a été évaluée pour prédire sur le plus long terme le comportement. La même démarche a été appliquée à partir d'essais de fluage courts.

Un résultat marquant est la mise en évidence d'une transition sous contrainte autour de 47°C, probablement associée à une modification de la structure des renforts. Elle s'accompagne d'une évolution du comportement entre un comportement fragile et un comportement plus ductile.

D'autre part, les essais de charge-décharge en température ont conduits à une meilleure connaissance des renforts viscoélastiques. Selon la température d'essai, la forme des boucles d'hystérésis varie, tout comme les modules tangents estimés à des endroits clés des boucles. Pour conclure et différencier les mécanismes d'endommagement, des trajets complémentaires seraient nécessaires ainsi que des observations locales. De plus, les transitions de comportement mises en lumière sont reliées à des modifications de la structure des fils.

### 5.1.2. Conclusions sur les SRPE

Mais si ces renforts ont été largement caractérisés, c'est avant tout pour les intégrer dans des composites auto-renforcés. Le choix d'un procédé bien maîtrisé ainsi que celui de conditions de fabrication associées ont été soulignés dans la littérature, comme étant des éléments importants vis-à-vis des propriétés des SRP conçus. Aussi, dans cette étude, un procédé de moulage par compression a été développé à partir d'éléments simples montés sur une machine de traction. Une combinaison optimale des conditions de température et de charge a été déterminée, entre 138 et 142°C et à 10 kN. La faisabilité des SRPE a été démontrée par l'examen de la réponse mécanique en traction de composites auto-renforcés comprenant une faible proportion de fils, afin que l'impact du procédé ne soit pas caché par des défauts ou des effets d'architecture.

Pour traduire l'intérêt de ces composites, le comportement en traction de SRPE, intégrant différentes teneurs en renfort, ou encore en fluage, est confronté au comportement d'un PE non-renforcé. Si introduire des renforts plus cristallins dans un composite conduit à des propriétés de résistance en thermofluage et en traction intéressantes, une complexité supérieure du comportement a été mise en évidence.



## Conclusions et perspectives

---

Un second résultat marquant est qu'en petites déformations, pour des renforts orientés dans le sens de la sollicitation et quelle que soit leur proportion, dans la gamme étudiée, un point d'inflexion peut être observé. De nombreuses hypothèses ont été formulées quant à sa présence, qui pourrait montrer des inconvénients d'un point de vue mécanique ou tout du moins une restriction de la plage de déformation profitable sur laquelle exploiter les SRP. L'inflexion de la courbe a finalement été reliée à la partie renforcement des SRPE conçus, à sa nature et ses particularités vis-à-vis de sa dilatation thermique. Tout porte à croire que le point d'inflexion est la conséquence de l'étape de refroidissement du procédé de moulage par compression, qui génère une compression des fibres du fil. Cette dernière peut être recouverte après l'application d'une certaine contrainte de traction, pour réaligner et tendre les fibres.

Si en-deçà du point d'inflexion, les propriétés des SRPE ne sont que légèrement meilleures en comparaison du PE non-renforcé, au-delà elles sont très attrayantes, même pour une faible teneur en fils intégrée. Si la qualité de l'interface a été contrôlée, une couche transcristalline n'a pas été observée mais l'existence d'une liaison forte à l'interface a été prouvée. Des essais WAXS pourraient permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur les structures cristallines en différents points du composite.

Dans l'objectif d'exploiter les SRPE pour des pièces de structure, la tenue sur le long terme de ces dernières doit être connue. Cela est d'autant plus important étant donné que les deux constituants du SRP sont des polymères avec un comportement viscoélastique prédominant. Outre des essais longs et coûteux, l'utilisation de la superposition temps-température d'essais de fluage courts est un outil. Mais son recours a été questionné, notamment vis-à-vis d'une évolution de la microstructure des fils. En effet, une transition sous contrainte apparaît autour de 49°C et peut être mise en relation avec celle observée lors de la campagne d'essais de traction menée sur les fils UHMWPE. Cette transition, qui s'opère donc sur la plage [47 ; 49]°C, supposée entre une phase orthorhombique garante des propriétés mécaniques des fils et une phase hexagonale, est non seulement impactée par la contrainte et la température mais aussi par le temps. Ceci constitue le troisième résultat majeur du travail. Aussi, la durée des essais qui sont superposés doit être prudemment choisie pour garantir une microstructure stable et représentative d'une température donnée, et donc, une estimation pertinente du comportement sur le long terme.

Ainsi, la connaissance de la transition subie par les fils et de la température à laquelle elle apparaît, est essentielle afin d'appréhender le comportement du composite. Il est donc incontournable de maîtriser le comportement de renforts qui seront intégrés au sein de composites, d'autant plus dès lors que leur comportement est complexe.

## Conclusions et perspectives

---

Ces travaux ont montré que recourir aux SRPE conçus peut être intéressant mécaniquement parlant, mais cela dépend grandement des températures auxquelles ils sont sollicités. À température ambiante, ils sont même compétitifs par rapport à des composites à matrice mPE renforcée de fibres de verre, en termes de propriétés spécifiques. Leur apport est indiscutable pour de basses températures, en-dessous notamment de la température de transition et à des contraintes supérieures à celle où apparaît le point d'inflexion. Dans certains cas, comme celui pour lequel les plaques moulées par compression seraient ensuite préformées, par emboutissage par exemple, le point d'inflexion peut même être loin d'être rédhibitoire. En effet, comme les fibres sont légèrement en compression, un tel procédé serait moins dommageable pour la pièce. De surcroît, le point d'inflexion apparaît à de faibles contraintes, en-dessous desquelles, des composites ne sont pas forcément requis pour assurer la tenue mécanique.

De plus, la température de transition vitreuse du PE est très faible. Des essais à des températures inférieures à 0°C pourraient permettre de déterminer la limite basse d'utilisation de tels composites.

Pour des températures plus élevées (températures dépendantes du type de renforcement pouvant aller entre 5 et 50°C), les renforts sont sujets à des changements de phases qui altèrent leurs propriétés mécaniques. L'utilisation d'une matrice mPE restreint aussi la gamme de température d'exploitation. Deux points semblent donc limiter les atouts des SRPE.

Concernant la transition, la déplacer vers de plus hautes températures peut donc présenter un intérêt majeur car par exemple, une transition à une température inférieure à la température ambiante amoindrit la plupart des bénéfices d'exploitation d'un SRPE. Le procédé d'étirage du PE conduit à la formation de la microstructure particulière pour les fils étirés, sujette à des évolutions. C'est lors de ce procédé qu'il est alors possible de jouer sur la transition, pour un matériau donné. Dans l'état de l'art de la seconde partie de ce manuscrit (2.1), l'influence de plusieurs paramètres sur la microstructure et l'apparition de la phase hexagonale, dommageable pour le comportement des renforts UHMWPE, sont décrites. Différentes solutions sont présentées pour entraver ou décaler la transition, telles que :

- L'application d'un recuit,
- L'irradiation de l'échantillon,
- Une modification chimique du PE qui sera ensuite étiré, pour entraîner une réticulation,
- La réalisation d'un matériau multiphasique, empêchant ou repoussant le changement de conformation des chaînes.

Il serait intéressant d'établir un lien entre les paramètres du procédé d'étirage des renforts et la température d'apparition de la transition. Cela permettrait de préconiser des axes de développement

## Conclusions et perspectives

---

visant à décaler la transition observée vers des températures plus élevées, mais restant cohérentes au regard de la transition de la matrice PE, soit l'augmenter d'environ dix degrés, c'est-à-dire l'amener au-delà de 60°C, température limite au-dessus de laquelle les propriétés de la matrice ont déjà chuté. D'autre part, l'utilisation de bandes étirées plutôt que de fils en tant que renforts peut servir plusieurs causes :

- Diminuer les problèmes d'imprégnation,
- Améliorer la compaction des composites,
- Réduire le point d'inflexion puisqu'alors le renfort est constitué d'un unique élément et non d'innombrables fibres. Celui-ci est de surcroît plus facile à contraindre pendant le procédé, ce qui permet donc de réduire son éventuelle compression de rétreint et d'accroître le phénomène de surchauffe.

Aussi, pour concevoir un SRPE avec des caractéristiques attrayantes et selon l'application envisagée, de nombreux choix doivent être faits avec attention concernant le type de renfort, sa forme, sa nature et ses propriétés, la nature de la matrice, le procédé de mise en œuvre et ses paramètres associés.

De plus, dans ce travail, seules de faibles fractions de fils ont été étudiées, bien loin des proportions que nous pourrions envisager pour une utilisation dans l'industrie. Mener une étude sur des SRPE avec un taux de renforcement élevé, supérieur à 30 %, pourrait permettre d'estimer les caractéristiques mécaniques atteignables et pouvoir alors cibler les applications possibles. Pour ce faire, il faudrait adapter le moule et le montage ainsi que les conditions d'essais.

En outre, pour assurer la bonne prise des échantillons par les mors tout en envisageant des essais en température, des mors auto-serrants plus compacts seraient nécessaires, tout comme l'ajout par collage de matériaux plus rugueux aux talons. Une autre possibilité serait d'ajuster le design des éprouvettes testées par l'ajout de bourrelets au niveau des talons, par exemple.

D'autre part, une grande capacité d'absorption d'énergie est souvent attribuée à ces matériaux, propriété intéressante notamment en vue d'applications dans le domaine de l'automobile. Des tests au choc pourraient alors être menés afin d'approfondir cette caractéristique.

Enfin, ce travail ouvre la problématique des composites, une étude de l'anisotropie par la diversification des chemins de chargement serait essentielle dans l'objectif d'une future industrialisation ou tout du moins de la conception d'un produit prototype fabriqué sur la base de ce matériau. Les choix concernant la nature des renforts et de la matrice peuvent aussi évoluer pour élargir les possibilités de tels composites. Dans le cas présent, le choix de la matrice est loin d'être optimal d'un point de vue de la tenue mécanique. En effet, des PE de bien plus grands modules pourraient être exploités, afin d'ouvrir encore le champ des applications.

### 5.1.3. Conclusions sur la recyclabilité des SRPE

Outre la tenue mécanique intéressante, la motivation majeure du développement des SRP est leur recyclabilité accrue par rapport aux composites plus conventionnels. Si peu d'études s'y sont déjà intéressées, les présents travaux ont permis de constater que les broyats de SRPE peuvent être utilisés de façon satisfaisante d'un point de vue mécanique dans le cas de deux stratégies de valorisation :

- À la place de PE non-renforcé (cas n°1), et constituer alors un nouveau matériau, soit une matrice auto-renforcée de fils courts, ayant des propriétés supérieures au PE non-renforcé. Il est alors possible de parler de surcyclage,
- En tant que matrice d'un nouveau SRPE (cas n°2), auquel est alors ajouté des fils vierges.

Il a été mis en évidence que l'histoire thermomécanique subie n'avait plus d'influence après retraitement. Une raideur supérieure après recyclage a été imputée à un mécanisme de création de radicaux libres, entraînant à terme une réticulation, qui s'opère lors du recyclage. Une légère amélioration de la résistance semble être associée à une plus forte liaison à l'interface, compatibilité supérieure pouvant être associée à la création des radicaux libres. Ces résultats ont été reliés à des considérations microstructurales. Par ailleurs, le type de broyage n'a que peu d'impact sur les caractéristiques mécaniques, si ce n'est sur la variabilité pour le cas du broyage hétérogène.

Un unique cycle de recyclage a été conduit dans la présente étude. Les conclusions sont profitables pour l'exploitation future des SRPE. Néanmoins, la multiplication des retraitements et l'examen de son impact sur les propriétés peuvent être intéressants, tout comme compléter les analyses en traction et DSC par des analyses à l'aide de rhéomètres ou des essais FTIR, ou encore des essais de fluage. D'autres procédés de mise en œuvre permettent la réalisation de pièces à la géométrie plus complexe comme l'extrusion et l'injection. Les essais proposés précédemment constituent aussi un moyen de vérifier si les mélanges de broyats peuvent être exploités au sein de tels procédés et élargir alors les domaines d'application visés.

Le développement de SRPE conçus à partir de la matrice et des renforts sélectionnés semble prometteur. Mais avant le déploiement de tels composites, une certaine maturation reste nécessaire.

## 5.2. Perspectives applicatives de ce travail

### 5.2.1. Généralités

Concernant l'usage des SRPE, il est possible de penser à plusieurs perspectives d'applications. Quelques-unes sont listées à titre indicatif :

- Pour des marchés dédiés au PP et PA et préalablement non atteignable pour le PE, en termes de tenue mécanique, en prenant une matrice moins onéreuse de PE mais des fils plus performants que n'importe quel polymère étiré ;

- Dans le domaine de l'automobile, en remplacement de certaines pièces actuellement en PP. Le passage progressif aux véhicules électriques entraîne la nécessité de repenser l'intégralité des pièces sous capot. Du fait des températures plus faibles rencontrées, en comparaison d'un moteur thermique, davantage d'applications peuvent être envisagées pour le SRPE ;
- En tant que liner de bouteilles d'hydrogène. Actuellement, les liners sont de type 4 (structure composite) ou de type 5 (tout thermoplastique sans liner). Une autre alternative pourrait être proposée avec le SRPE. La tenue au choc de ce composite ainsi que l'inertie du PE pourraient être bénéfiques ;
- Pour des pièces rotomoulées, qui concernent davantage le domaine des loisirs. Des renforts sous la forme de bandes seraient probablement préférables d'utilisation.

Diverses applications semblent réalisables pour le SRPE. Compte tenu du fait que ce dernier composite soit restreint en termes d'intervalle de température sur lequel il peut être exploité, l'exploitation d'autres SRP pourrait montrer un certain intérêt. La démarche développée dans ce travail, pourrait être alors étendue à ces composites. Aussi, par exemple, le procédé de moulage par compression a été appliqué à un SRPA, dans le cadre d'un stage encadré, stage dont les résultats sont brièvement présentés par la suite.

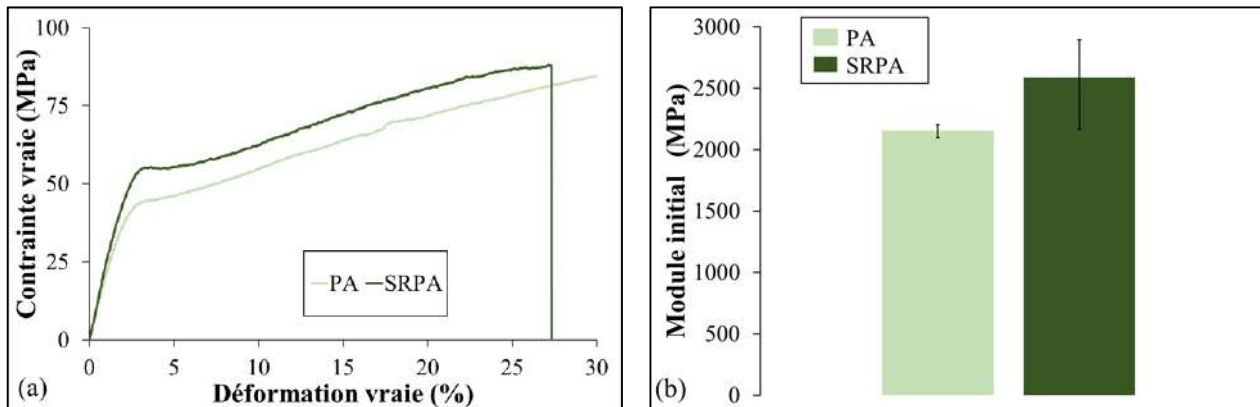
### 5.2.2. Une pré-étude d'un SRPA

En termes de perspective vis-à-vis du concept d'auto-renforcement 'SRxx', le cas d'un SRPA a fait l'objet d'une pré-étude pour évaluer une piste de suite à donner à ce travail. Comme explicité dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4.2), des SRPA ont été conçus à partir de fils PA6.6. La matrice est composée de PA6. Les propriétés des fils et de la matrice ont été indiquées précédemment (3.3.1). Un travail préalable pour déterminer les plages de température et de charge optimales à appliquer lors du procédé de moulage par compression, a été mené. Dans les gammes examinées et pour les matériaux sélectionnés, une température de mise en œuvre de 250°C et une charge de 2kN sont apparues profitables. Dans un premier temps, les éprouvettes de SRPA possèdent une matrice PA renforcée d'un unique fil, soit 0,17 % de renforcement en fraction massique.

Des essais de traction ont été menés sur quatre spécimens pour chacune des conditions à température ambiante et à une vitesse de déformation de 6 %/min. Seule une courbe représentative alors obtenue est présentée à la **Figure 5-1a**, aux côtés d'une courbe du PA non-renforcé. L'ajout d'une très faible proportion de renfort, un unique fil, offre un bénéfice mécanique intéressant. Il est toutefois possible d'observer la rupture totale de l'éprouvette autour de 27 % de déformation vraie.

Après la zone élastique, à une déformation donnée, la différence en contrainte est quasiment constante au cours de l'essai et est d'environ 10 MPa.

Plus particulièrement, les valeurs des modules initiaux sont mises en parallèle à la **Figure 5-1b**. Même pour un taux de renforcement massique de 0,17 %, le module initial du SRPA est supérieur à celui du PA non-renforcé. Fait intéressant, une augmentation moyenne du module initial de 20 % est notable lors de l'auto-renforcement du PA avec un unique fil.

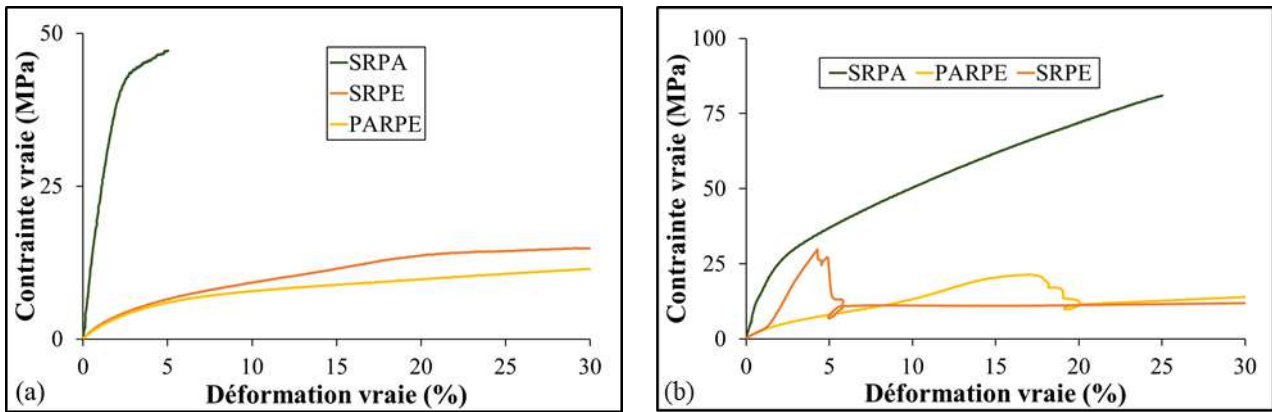


**Figure 5-1 :** (a) Courbes de traction obtenues suite à des essais réalisés sur un SRPA mono-filamentaire et un PA non-renforcé – (b) Comparaison des valeurs des modules initiaux alors estimés

De plus, les fils ont également été tissés à  $0^{\circ}/90^{\circ}$ , à la manière de ceux constitués d'UHMWPE ou de PA6.6 au sein des composites SRPE et PARPE, présentés dans la troisième partie de ce manuscrit (3.4.2). Contrairement aux éprouvettes mono-filamentaires, les fils qui constituent les tissus ne sont pas tendus pendant le procédé, simplement maintenus. Dans un premier temps, des éprouvettes ont été usinées à  $\pm 45^{\circ}$ , cas pour lequel l'interface est principalement sollicitée. Ces dernières ont été conditionnées à 50 % d'humidité et à température ambiante pendant 5 jours pour qu'elles soient saturées en humidité. Le comportement du SRPA fabriqué a été caractérisé en traction à température ambiante, à partir d'au moins quatre échantillons, et confronté, à la **Figure 5-2a**, à celui d'un SRPE et d'un PARPE. Ce dernier possède alors le même renforcement que le SRPA.

La forme des courbes diffère. Le SRPA possède en effet une grande partie élastique. La rupture de l'éprouvette est totale, elle ne concerne donc pas seulement les renforts, et apparaît pour de petites déformations, en-deçà de 5 % en moyenne. La matrice PE plus ductile des composites SRPE et PARPE assure l'intégrité de l'éprouvette après la rupture des renforts. Les résistances maximales atteintes en termes de contraintes pour les SRPA sont supérieures, et cela est avant tout imputable à la nature de la matrice puisque dans le cas d'un PARPE, la résistance maximale atteinte est inférieure à 20 MPa, alors que les renforts sont identiques.





**Figure 5-2 :** (a) Courbes contrainte vraie-déformation vraie obtenues suite à des essais de traction conduits à température ambiante sur des SRPA, SRPE et PARPE, renforcés de tissus à  $\pm 45^\circ$  – (b) Courbes issues d’essais de traction réalisés sur des SRPE, SRPA, et PARPE composés de tissus à  $0^\circ/90^\circ$

La **Figure 5-2b** illustre les propriétés prometteuses d’un SRPA, composé d’une matrice rigide, par rapport à un SRPE, et renforcé de seulement deux fils. Un tel composite est d’autant plus intéressant que l’intervalle de température sur lequel il peut être utilisé est bien supérieur à celui d’un SRPE. En outre, du point de vue mécanique, le PA non-renforcé est déjà considéré comme un polymère technique. De plus amples analyses, en traction à plusieurs températures et à différentes vitesses de déformation ou encore en fluage, seraient requises pour mesurer les bénéfices d’un tel matériau. Mais ces quelques données quantifiables démontrent l’intérêt de poursuivre les recherches sur ce type de composite facilement recyclable.

### 5.3. Ce qu’il faut retenir

Les principaux points à retenir, avantages, limites et perspectives des SRPE, sont listés ci-dessous :

- Les avantages des SRPE :
  - Tenue mécanique intéressante (fluage et traction) même avec très peu de renforcement ;
  - Meilleure stabilité en thermofluage qu’un polymère non-renforcé ;
  - Utilisation possible sur une plage de température même négative ;
  - Point d’inflexion bénéfique si emboutissage après moulage par compression par exemple ;
  - Par des modifications du procédé ou chimiques, possibilité de décaler ou entraver la transition de phase solide ;
  - Recyclabilité du SRPE étudiée, au service de deux stratégies différentes de valorisation, constitution d’un nouveau matériau (matrice auto-renforcée) ou en tant que matrice d’un nouveau SRPE, concept pouvant probablement s’étendre à d’autres SRP ;

## Conclusions et perspectives

---

- Avec le principe d'auto-renforcement, développement de matériaux à partir de polyoléfines aux propriétés différenciantes et atteinte pour le PE de marchés préalablement seulement dédiés à des polymères tels que le PP ou PA ;
- Les limites :
  - Procédé qui se doit d'être bien maîtrisé ;
  - Connaissance détaillée nécessaire des renforts (structure, comportement, température, contrainte et temps d'apparition de la transition, coefficient de dilatation thermique faible voire négatif) ;
  - Principe de superposition temps-température et règle des mélanges à reconsidérer dans le cas de ces composites complexes, à deux composants visqueux avec des conformations locales différentes et assujettis à des changements de phases ;
  - Variabilité mécanique des matériaux recyclés pour certains types de valorisation ;
- Ce qu'il faudrait mettre en œuvre pour aller plus loin :
  - Établir une meilleure connaissance physico-chimique des polymères dans différents états de conformations ;
  - Avoir davantage d'informations sur les structures cristallines en différents points du composite, à l'aide d'essais WAXS ;
  - Connaître les propriétés d'absorption d'énergie par des tests au choc et établir leur tenue à la fatigue thermomécanique ;
  - Étudier l'anisotropie des SRPE par la diversification des chemins de chargement et envisager des solutions multicouches ;
  - Améliorer la connaissance des interfaces ou des phénomènes à l'interface ;
  - Éprouver la recyclabilité des SRP sur plusieurs cycles de retraitement et par d'autres procédés ;
  - Orienter les polyméristes (création d'un partenariat, par exemple) pour réaliser un travail au niveau des matériaux, par une approche à une échelle même plus fine, micro-nano. Ce travail pourrait se faire sur deux plans :
    - Concernant le polymère composant les renforts, il s'agirait par exemple de trouver une formulation visant à accroître l'étirabilité des fibres tout en limitant les défauts, permettant ainsi d'obtenir une augmentation de la raideur et de la résistance tout en y intégrant les éventuels changements de phases, induits par la thermique et la mécanique.

## Conclusions et perspectives

---

- Au niveau de l'interface renfort/matrice, à l'échelle nano, il serait nécessaire d'aborder les mécanismes sous-jacents à sa formation et à sa tenue mais aussi de travailler sur le polymère constituant la matrice pour accroître la compatibilité avec les renforts.

## **CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION THERMOMÉCANIQUE D'UN POLYÉTHYLÈNE AUTO-RENFORCÉ ET DE SES « RECYCLATS » - EFFET DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ DE MOULAGE PAR COMPRESSION**

**Résumé :** Réduire la consommation énergétique est un enjeu essentiel pour la société actuelle. Pour opérer une transition énergétique durable, en particulier dans le domaine des transports, de nouvelles réglementations plus exigeantes sont mises en place. Augmenter la proportion de matériaux recyclés et recyclables ainsi qu'alléger les pièces de structures sont les maîtres-mots.

L'emploi de polymères peut être une solution mais pour garantir une bonne tenue mécanique, le recours à des composites auto-renforcés (SRP : Self-Reinforced Polymer) constitue un levier d'action. Ils sont composés d'un polymère ou d'une famille de polymères sous deux états physiques, un pour former la matrice et le second pour le renfort. Ils présentent alors une faible densité, une tenue mécanique intéressante et une recyclabilité accrue. Pour appréhender le comportement d'un polyéthylène auto-renforcé, et pouvoir ainsi envisager l'utilisation de ce matériau pour une application donnée, comprendre le comportement de chacun des éléments qui le constitue est primordial.

Si le comportement de composites plus conventionnels, comme des composites à matrice thermoplastique renforcée de fibres de verre ou de carbone est bien maîtrisé, exploiter des renforts thermoplastiques tels que l'UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene) au sein de composite, complexifie la compréhension du comportement des SRP. L'impact de la température et du temps sur la réponse mécanique des renforts est alors examiné dans un premier temps, et les observations sont reliées à des considérations microstructurales. Un protocole d'essai a été proposé et validé au préalable. Une transition de phase solide est mise en évidence autour de 49°C et engendre un changement abrupt de comportement.

Ces renforts UHMWPE sont intégrés au sein de composites et un procédé de moulage par compression est suggéré pour les mettre en œuvre en une seule étape à partir d'une matrice sous forme de granulés. L'effet des différents paramètres du procédé est évalué pour pouvoir proposer une combinaison optimale. La réponse mécanique en traction et en fluage à court et long termes est ensuite analysée et l'intérêt des SRPE ainsi conçus est mis en évidence. En effet, le bénéfice de son utilisation est clair, notamment à basse température.

Par ailleurs, la présence de renforts thermoplastiques semble introduire des paramètres supplémentaires qui affectent le comportement des composites et en particulier en fluage. La caractérisation précise et la connaissance des températures de transition de ces derniers sont alors apparues déterminantes, à plus forte raison étant donné que les transitions dépendent de la microstructure du renfort et donc du type d'étirage et des conditions appliquées. Enfin, la recyclabilité des composites mis en œuvre est étudiée puisqu'elle constitue un moteur pour le développement des SRP sur le marché.

**Mots clés :** Composites polymères--Fluage ; Composites thermoplastiques ; Matériaux--Recyclage ; Matières plastiques--Moulage; Polyéthylène--Propriétés mécaniques; Polyéthylène--Propriétés thermiques ;

## **CONTRIBUTION TO THE THERMOMECHANICAL CHARACTERIZATION OF A SELF-REINFORCED POLYETHYLENE AND ITS "RECYCLATES" - EFFECT OF THE COMPRESSION MOLDING PROCESS PARAMETERS**

**Abstract:** Reducing energy consumption is an essential issue for today's society. In order to achieve a sustainable energy transition, especially in the field of transportation, new and more demanding regulations are being implemented. The keywords are to increase the proportion of recycled and recyclable materials and lightening structural parts.

The use of polymers can be a solution. However, to guarantee good mechanical resistance, the use of self-reinforced composites (SRP) is a lever for action. They are composed of a polymer or a family of polymers in two physical states, one to form the matrix and the second for the reinforcement. They present a low density, interesting mechanical behavior, and increased recyclability. To understand the behavior of a self-reinforced polyethylene and to be able to consider the use of this material for a given application, it is essential to understand the behavior of each of its components.

If the behavior of more conventional composites, such as glass or carbon fiber reinforced thermoplastic matrix composites, is well understood, using thermoplastic reinforcements such as UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene) within the composite makes the understanding of the behavior of SRP more complex. The impact of temperature and time on the mechanical response of the reinforcements is then examined in a first step, and the observations are related to microstructural considerations. A test protocol has been proposed and validated beforehand. A solid-phase transition is highlighted around 49°C and generates an abrupt behavior change.

These UHMWPE reinforcements are integrated into composites. A compression molding process is suggested to process them in a single step from a matrix in granular form. The effect of different process parameters is evaluated to propose an optimal combination. The short and long-term mechanical response in tension and creep is then analyzed, and the interest of the SRPE thus designed is highlighted. Indeed, the benefit of its use is evident, especially at low temperatures.

Moreover, the presence of thermoplastic reinforcements seems to introduce additional parameters that affect the behavior of the composites and, in particular, in creep. The precise characterization and the knowledge of the transition temperatures of the latter appeared then determining, mainly since the transitions depend on the microstructure of the reinforcement and thus on the type of stretching and the applied conditions. Finally, the recyclability of the implemented composites is studied since it constitutes a driving force for the development of SRP on the market.

**Keywords:** Polymeric composites--Creep; Thermoplastic composites; Materials--Recycling; Plastics--Molding; Polyethylene--Mechanical properties; Polyethylene--Thermal properties;