

Université de Lille

Unité Mécanique de Lille

THÈSE

Docteur de l'Université de Lille

Faculté des sciences et technologies

Présentée par

Hamza LAMNII

**Effets du vieillissement Ultraviolet sur le comportement mécanique des
polymères semi-cristallins en chargement cyclique et monotone :
expérimentation et modélisation**

**Effects of Ultraviolet ageing on the mechanical behavior of semi-crystalline
polymers under cyclic and monotonous loadings: experimentation and modelling**

Soutenue publiquement le 29-Novembre 2019 devant le jury composé de :

Moussa NAIT ABDELAZIZ	Professeur des Universités	Université de Lille	Directeur de thèse
Lucien LAIARINANDRASANA	Directeur de Recherches	Mines ParisTech	Rapporteur
Rafael ESTEVEZ	Professeur des Universités	Université Joseph Fourier	Rapporteur
Salima BOUVIER	Professeur des Universités	Université de Technologie de Compiègne	Présidente du jury
Georges AYOUB	Assistant Professor	University of Michigan Dearborn, USA	Examineur
Xavier COLIN	Professeur des Universités	Arts et Métiers ParisTech	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Unité Mécanique de Lille de l'université de Lille sous la direction du Professeur Moussa NAIT ABDELAZIZ.

Je tiens tout d'abord à remercier le Qatar National Research Fund (membre de Qatar Foundation) pour le financement de la majeure partie de cette thèse. De même je tiens à remercier l'Université de Lille d'avoir complété le financement de la thèse.

Je remercie vivement Professeur Moussa NAIT ABDELAZIZ de m'avoir accueilli au sein de son équipe ainsi que pour ses directives, ses conseils et sa patience.

Je tiens à remercier Docteur Georges AYOUB et le Professeur Xavier COLIN pour leur aide et leur collaboration.

Contexte

Ce travail a été fait en collaboration entre l'Université de Lille, Texas A&M University à college station et Texas A&M University at Qatar (TAMUQ), et a été financé en partie par la bourse NPRP # 7-1562-2-571 de la part de Qatar National Research Fund (membre de Qatar Foundation)



Table des matières

Introduction générale.....	1
I Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères	4
I.1 Généralités.....	5
I.1.1 Autour des polymères.....	5
I.1.2 Définition d'un polymère	5
I.1.3 Microstructure des polymères	7
I.2 Propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins.....	9
I.2.1 Dépendance vis-à-vis de la température.....	10
I.2.2 Dépendance vis-à-vis du temps	11
I.2.3 Principe d'équivalence temps / température.....	13
I.2.4 Comportement mécanique du PE	15
I.3 Comportement sous chargement cyclique.....	16
I.3.1 Généralités sur les essais cycliques	16
I.3.2 Effet de rochet	17
I.3.3 Auto-échauffement sous chargement cyclique.....	18
I.4 Modélisation du comportement cyclique des polymères semi cristallins	19
I.4.1 Vers la modélisation du comportement cyclique du PE (description des déformations et des contraintes).....	19
I.4.1.1 Cinématique.....	19
I.4.1.2 Définition de l'endommagement.....	21
I.4.2 Modèles de bases et couplages des théories	23

I.4.2.1	Elasto-plasticité	23
I.4.2.2	Viscoélasticité	24
I.4.2.3	Elasto-viscoplasticité	25
I.4.2.4	Hyper-élasticité.....	26
I.4.3	Etat de l'art sur la Modélisation du comportement cyclique des polymères semi cristallins 28	
I.5	Fatigue des polymères	37
I.5.1	Prédiction de la durée de vie en fatigue.....	38
I.5.1.1	Critères basés sur la contrainte	38
I.5.1.2	Critères en déformation	41
I.5.1.3	Critères énergétiques	41
I.5.1.4	Description de l'accumulation d'endommagement par la fatigue	42
I.6	Etat de l'art sur les effets du vieillissement sur les polymères semi-cristallins et particulièrement vieillissement Ultraviolet	43
I.6.1	Mécanismes de dégradation de polymères	43
I.6.2	Mécanismes de photo-oxydation des polymères	44
I.6.2.1	Principe de base.....	44
I.6.2.2	Processus de la photo-oxydation	45
I.6.2.3	Mécanisme de la photo-oxydation.....	47
I.6.2.3.1	Mécanisme de coupures de chaîne	47
I.6.2.3.2	Réticulation	48
I.6.3	Effet du vieillissement sur les polymères semi-cristallins.....	48
I.6.4	Etude des propriétés des polymères sous vieillissement	51

I.6.5	Fatigue des polymères et effets du vieillissement	53
II	Chapitre II : Procédures expérimentales.....	56
II.1	Méthodes expérimentales des essais mécaniques.....	57
II.1.1	Matériau d'étude et échantillons.....	57
II.1.2	Essais monotones.....	58
II.1.3	Essais cycliques	60
II.2	Vieillement UV	62
II.2.1	Dispositif de vieillissement.....	62
II.2.2	Procédé de vieillissement	63
II.3	Méthodes expérimentales analyse physico-chimique.....	64
II.3.1	Rhéologie globale.....	64
II.3.1.1	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	64
II.3.1.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	64
II.3.2	Rhéologie en couche.....	65
II.3.2.1	DSC	66
II.3.2.2	FTIR	67
II.3.2.3	GPC	68
II.3.2.4	Micro-indentation.....	69
III	Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du Polyéthylène basse densité.....	73
III.1	Analyse rhéologique globale	74
III.1.1	Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) des surfaces irradiées et des faciès de rupture	74

III.1.2	Analyse mécanique dynamique (DMA)	78
III.1.3	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	81
III.2	Analyse rhéologique dans l'épaisseur	83
III.2.1	Évolution de la cristallinité de la peau vers le coeur	83
III.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	89
III.2.3	Chromatographie par perméation de gel (GPC).....	94
III.2.4	Micro-indentation.....	97
III.3	Conclusion sur les effets des UV sur la microstructure.....	101
IV	Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage.....	103
IV.1	Essais mécaniques monotones.....	104
IV.1.1	Essais de traction uniaxiale sur PEBD vierge	104
IV.1.2	Essais de traction uniaxiale sur PEBD exposé aux UV.....	105
IV.1.3	Essais de fluage	109
IV.2	Essais de fatigue en sollicitation uniaxiale	112
IV.2.1	Effet de la fréquence sur la durée de vie en fatigue.....	112
IV.2.2	Effet des radiations UV sur la durée de vie en fatigue	113
IV.3	Paramètre de chargement basé sur l'énergie dissipée	115
IV.4	Facteur de glissement et courbes maitresses de fatigue	120
IV.4.1	Facteur de glissement en fréquence.....	120
IV.4.2	Facteur de glissement du vieillissement UV	121
IV.4.3	Facteur de glissement combinée fréquence-vieillessement.....	123
IV.5	Endommagement en fatigue	125

IV.5.1	Observations expérimentales de l'endommagement en fatigue	125
IV.5.2	Evolution de l'endommagement en fatigue.....	128
IV.5.2.1	Constatations expérimentales	128
IV.5.2.2	Modélisation empirique.....	130
IV.6	Conclusions	135
V	Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue	137
V.1	Equations constitutives du modèle	138
V.1.1	Introduction	138
V.1.2	Couplage de de l'endommagement et l'élasticité.....	138
V.1.3	Couplage de l'endommagement et La plasticité.....	139
V.1.3.1	Contribution du réseau <i>bnetw</i>	141
V.1.3.2	Contribution de la phase cristalline <i>bcrystal</i>	142
V.1.4	Implémentation de l'endommagement	142
V.2	Résumé des équations constitutives	145
V.3	Validation du modèle	146
V.3.1	Choix des essais pour l'identification des paramètres.....	146
V.3.2	Analyse d'endommagement	147
V.3.3	Moyens de calcul.....	149
V.4	Identification des paramètres.....	150
V.4.1	Traction uniaxiale.....	150
V.4.2	Fatigue à grand nombre de cycles : essai sans rupture (8.5 MPa).....	151
V.4.2	Fatigue Oligo-cyclique : essai à 10 MPa	154
V.5	Analyse des paramètres	157

V.6 Conclusion.....	160
VI Conclusion générale	161
VII Références	164
Annexes.....	175
Annexe 1 : développement des équations d'endommagement.....	175
Annexe 2 : Résultats du modèle	177

Introduction générale

Ce mémoire est dédié à l'étude des effets des radiations Ultraviolettes (UV) sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins et plus spécifiquement sur les propriétés en fatigue. Bien que de nombreuses études aient porté sur l'analyse des effets des radiations UV sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins, il existe peu de travaux, à l'heure actuelle, qui se soient intéressés aux sollicitations de fatigue. Pourtant, la durée de vie constitue une problématique majeure des exploitants des canalisations en polymère opérant en environnement à forte exposition aux rayons solaires. Le vieillissement par photo-oxydation apparaît sous l'action combinée des rayons ultraviolets et en présence d'oxygène. La photo-oxydation ou photo-dégradation fait partie des vieillissements chimiques attachés aux phénomènes d'oxydation. Sous l'effet des rayons UV, des propriétés telles que l'allongement à la rupture sont fortement affectées. Les principaux mécanismes de vieillissement que l'on peut observer sont la post-réticulation et la coupure des chaînes qui modifient la structure chimique des matériaux et en altèrent les propriétés mécaniques. L'objectif principal de ce travail, qui s'inscrit dans un projet plus large financé par le QNRF (Qatar National Research Foundation) est l'étude de l'impact de l'exposition aux UV sur les propriétés mécaniques et de fatigue d'un Polyéthylène Basse Densité (PEBD). Il comporte à la fois des volets expérimentaux et un volet modélisation, l'objectif final étant de construire un modèle prédictif de la durée de vie en fatigue avec prise en compte du vieillissement UV.

Le présent rapport est ainsi organisé en 5 principaux chapitres :

1. Le premier chapitre rappelle, dans un premier temps, quelques généralités sur les matériaux polymères, depuis leurs caractéristiques physico-chimiques à leur comportement mécanique. Dans un 2^{ème} temps, nous dressons un état de l'art sur la fatigue des polymères semi-cristallins à la fois d'un point de vue expérimental que de modélisation. Enfin, nous aborderons les aspects de vieillissement des polymères en nous focalisant sur celui induit par des radiations UV.

2. Le deuxième chapitre met l'accent sur les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Elles comprennent à la fois des méthodes d'analyse physico-chimiques et d'observation mais aussi les procédures d'essais mécaniques mises en œuvre en chargement monotone (traction, fluage) et chargement cyclique (fatigue uni axiale). A travers toutes ces procédures, nous tentons d'évaluer, à la fois qualitativement et quantitativement, les effets des radiations sur les propriétés physiques et mécaniques du PEBD.

3. Le troisième chapitre se focalise sur l'effet du vieillissement Ultra-violet sur la structure physico-chimique du polyéthylène à basse densité. A partir d'analyses comme la DSC ou la GPC, nous tentons d'évaluer les évolutions de certaines propriétés. Des essais de DMA ou de micro-indentation ainsi que des observations au MEB permettent de fournir des informations complémentaires. Les résultats de ces analyses et observations peuvent permettre d'interpréter les évolutions observées en termes de comportement et propriétés mécaniques.

4. Le quatrième chapitre synthétise les résultats obtenus à partir des essais mécaniques. Dans un premier temps, nous présentons les résultats issus des essais en chargement monotone (traction uniaxiale et fluage). Ces résultats sont discutés à l'aune des analyses effectuées dans le chapitre précédent. Puis nous présentons les résultats des essais de fatigue en termes de durée de vie (courbes de Wöhler) et analysons les effets UV sur cette durée de vie. Des essais à différentes fréquences, pour différents temps d'exposition et différents niveaux de chargement sont ainsi réalisés. Une tentative d'unification des courbes de Wöhler utilisant à la fois une équivalence temps température et une équivalence dose absorbée-temps est discutée. Enfin, une étude de l'endommagement est ensuite présentée permettant d'ouvrir des perspectives sur la prédiction de la durée de vie en fatigue prenant en compte le vieillissement UV.

5. Dans le dernier chapitre nous nous attachons à développer un modèle de comportement en capacité de décrire le comportement cyclique du PEBD. Cette modélisation est construite de manière à tenter de rendre compte des aspects viscoélastiques et viscoplastiques, du phénomène de Ratcheting (cliquet ou fluage cyclique) et de l'endommagement. Avec un tel modèle, il est théoriquement possible,

Introduction générale

à la fois de reproduire de manière satisfaisante les boucles d'hystérésis mesurées jusqu'à la fin de vie et ainsi de prédire la durée de vie du matériau.

Dans un dernier temps, nous récapitulerons les résultats essentiels obtenus et tenterons de tracer quelques perspectives à ce travail.

I Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

Le premier chapitre présente quelques généralités sur les matériaux polymères et en particulier leurs caractéristiques physico-chimiques et leur comportement mécanique. Dans un 2^{ème} temps, un état de l'art sera donné sur la fatigue des polymères semi-cristallins. Enfin, le chapitre abordera le phénomène du vieillissement des polymères et plus spécifiquement le vieillissement par radiations UV.

I.1 Généralités

Les polymères usuels sont majoritairement issus de l'industrie pétrochimique. Ainsi, les formulations qui ont découlé ont permis de développer une large gamme de produits très diversifiés. Ceci a conduit à une forte progression de leurs exploitations comparativement aux autres matériaux. (AGASSANT et al., 2003).

I.1.1 Autour des polymères

Dans les années 1950, les polymères entraient principalement dans la production de composants bon marché comme les jouets, les ustensiles de ménage... Souvent perçus comme de mauvaise qualité et de durabilité médiocre, dotés d'un comportement « fragile » et sensibles à la température. Cependant, leur légèreté est un atout qui a été largement exploité.

Dans les trente dernières années, les tendances ont été bouleversées. Aujourd'hui, les polymères ont gagné plus de respect, en tant que matériaux à usage stratégique et on leur accorde une place sans cesse croissante dans des secteurs industriels à forte demande, comme dans le BTP, l'emballage, l'automobile, le sport et d'autres secteurs prestigieux. Les polymères ont intégré les secteurs de l'aéronautique, de l'aérospatial, du médical et de l'électronique. Ainsi, les polymères interviennent dans la conception d'avions commerciaux, tel que l'Airbus A380, en faisant partie des composants structurels.

Les caractéristiques physico-chimiques des polymères dépendent de nombreux paramètres : les méthodes de synthèse, les conformations locales et globales souscrites par les chaînes, les animations moléculaires à différentes échelles (relaxations secondaires, transition vitreuse, mobilité des enchevêtrements, instabilité des points de réticulation) et la semi-cristallinité (Halary et al., 2008).

I.1.2 Définition d'un polymère

On désigne par « polymère » une composition de macromolécules de nature chimique semblable. Chaque macromolécule est composée de nombreuses (dizaines à plusieurs milliers) unités de répétition identiques nommée « monomères » et reliées entre elle via des liaisons primaires.

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

La polymérisation représente la réaction chimique qui permet le passage de monomère à polymère. Dans le cas d'un motif de répétitions identique, on parle d'homopolymère. Si différentes natures de monomères existent, on parle donc d'un copolymère. En outre, si le monomère comporte une seule liaison pouvant faire une rotation, il sera défini comme unité structurale ou segment élémentaire. Dans ce dernier cas, le monomère est caractérisé par sa longueur et l'angle qu'il réalise avec les deux monomères (segments) voisins comme présente la Figure I.1-1 (Tomita, 2000).

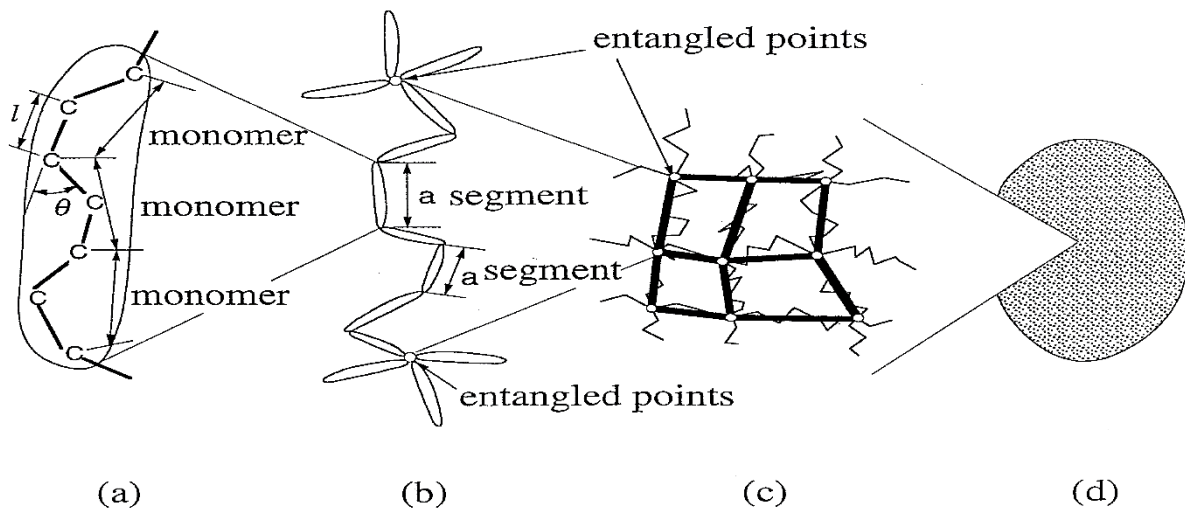


Figure I.1-1: Schématisation de la structure des polymères (amorphe) à différentes échelles : (a) constitution d'un segment de chaîne, (b) macromolécule, (c) enchevêtrements macromoléculaires, (d) structure macroscopique homogène et isotrope (Tomita, 2000).

L'assemblage de la macromolécule dépend de la disposition des atomes et des liaisons, de la composition chimique du monomère et de la structure d'enchaînement. Généralement, neuf éléments chimiques sont à la base de la formation de polymères : l'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le fluor, le silicium, le chlore et le soufre (K.von Schmeling et H.Henning, 2001). Par exemple le Tableau I.1-1 présente l'exemple d'architectures de la macromolécule du polyéthylène (PE) qui est le polymère de synthèse ayant la structure chimique la plus simple. Il fait partie de la famille des polyoléfines. Le PE est obtenu par la polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) conduisant à des macromolécules assemblées à partir de la répétition du monomère (CH_2-CH_2).

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères




Nomination	Architecture des macromolécules	Grade du PE	Unité constitutive
Macromolécule linéaire		Haute densité	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$
Homopolymère		Basse densité	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$
Homopolymère à branche courtes		Linéaire de basse de densité	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$

Tableau I.1-1 : Exemple d'architecture des macromolécules du polyéthylène

I.1.3 Microstructure des polymères

La microstructure dépend essentiellement des configurations et arrangements topologiques des atomes au cœur du monomère et des dispositions conformationnelles c'est-à-dire l'agencement relatif des monomères l'un par rapport à l'autre (Ayoub, 2010). Ces configurations déterminent l'état de la microstructure, de partiellement à totalement désordonnée. On appelle polymère amorphe, un polymère dont l'agencement des chaînes macromoléculaires est complètement désordonné. Dans le cas où ces dernières sont partiellement ordonnées, le polymère est dit semi-cristallin. Un polymère ne peut pas être entièrement cristallin. Dans un polymère semi-cristallin, comme le montre Figure I.1-2, il existe une partie amorphe et une partie cristalline. Plus encore, y compris dans la phase cristalline des zones amorphes subsistent.

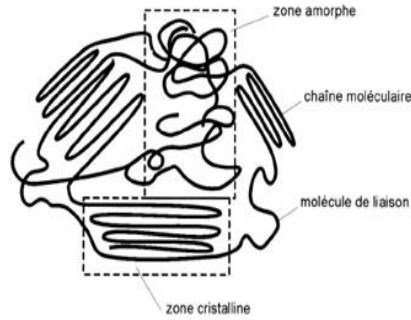


Figure I.1-2 Phase amorphe et cristalline

La partie cristalline se compose d'une structure complexe et dépend de l'échelle d'observation, comme le montre la Figure I.1-3 (Halary and Lauprêtre, 2006) :

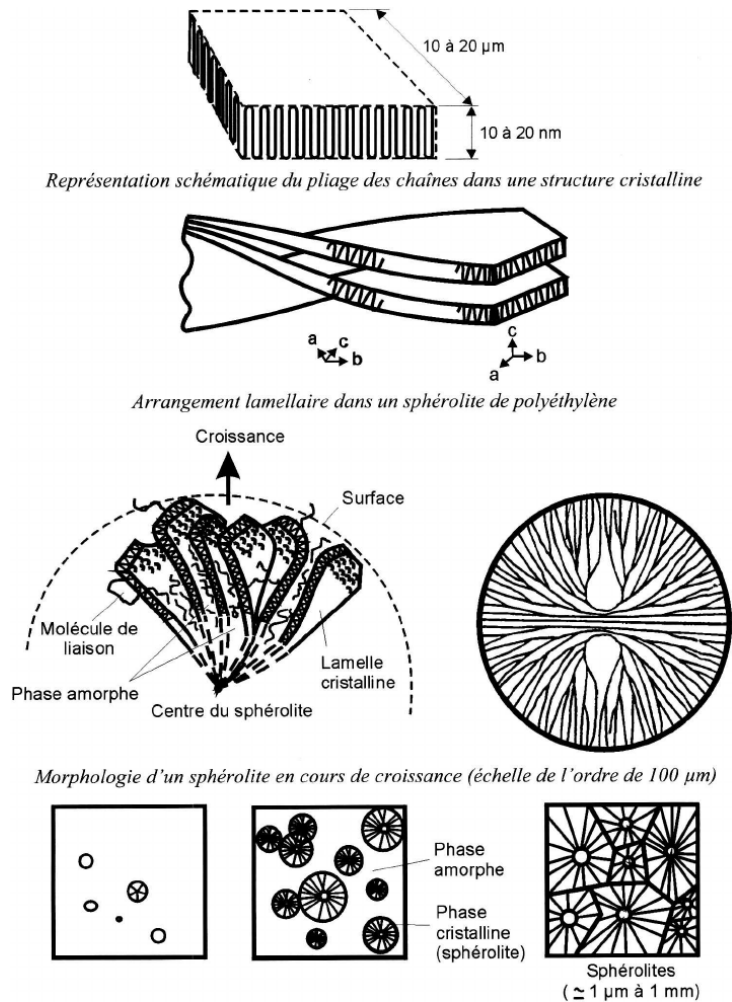


Figure I.1-3: Illustration schématisant d'une structure polysphérolite, mettant en évidence une sphérolite et une indication des différents niveaux de caractérisation (Combette and Ernoult, 2005)

- A l'échelle du nanomètre, la configuration des chaînes au niveau du cristal (hélice ou zigzag planaire) ainsi que leur assemblage forment la maille élémentaire (monoclinique, orthorhombique, etc...).

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

- A l'échelle de plusieurs dizaines de nanomètres, c'est-à-dire celle de l'épaisseur de la lamelle cristalline, les faces latérales de la lamelle sont constituées des chaînes enveloppées suivant la direction des mailles élémentaires. Tandis que les faces supérieures et inférieures sont décrites par les repliements de chaîne et par les liens interlamellaires qui forment les contributions amorphes.
- A l'échelle du micromètre, dimension du diamètre du sphérolite, la forme cristalline la plus couramment croisée est composée d'un assemblage de lamelles suivant une distribution radiale (Halary et al., 2008)

Les propriétés physico-chimiques des polymères sont en étroite relation avec leur structure microscopique et macroscopique. En effet, les polymères sont divisés en trois grandes classes de polymères : thermoplastiques, thermodurcissables et Élastomères :

- Polymères thermoplastiques : ont une structure linéaire ou ramifiée dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons dipolaires ou des liaisons secondaires. En augmentant l'agitation thermique (température), les liaisons secondaires deviennent aisément destructibles, le module d'élasticité ainsi que la viscosité diminuent. Une principale caractéristique des thermoplastiques est leur adaptabilité à tolérer une histoire thermomécanique leur permettant d'être mis en forme. Les thermoplastiques peuvent être semi-cristallins ou entièrement amorphes.
- Polymères thermodurcissables : amorphes et constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires via des liaisons covalentes fortes. Ces liaisons fortes même à hautes températures interdisent toute remise en forme.
- Les élastomères : Les élastomères sont un cas particulier des polymères amorphes, caractérisés par leur grand étirement réversible. Cette aptitude est due à la souplesse des chaînes et à la longueur des segments moléculaires entre les nœuds de réticulation (Blaise, 2011).

I.2 Propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins

Les polymères possèdent un comportement mécanique très complexe et diversifié nécessitant des stratégies de modélisation. Précédemment, il a été mentionné que ces matériaux sont constitués de motifs

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

monomères reliés via des liaisons intermoléculaires faibles. Leur comportement est très fortement dépendant de la température et du temps. De plus, sous sollicitation cyclique, des phénomènes dissipatifs dus à la viscosité peuvent être induits. Dépendant de leur formulation, de la température et la vitesse de fonctionnement, le comportement mécanique des thermoplastiques peut présenter les propriétés suivantes :

- Elasticité linéaire : présente lors des très petites déformations, à l'entourage de l'instant initial du chargement. Le régime est appelé à « réversibilité instantanée »
- Viscoélasticité linéaire : présente lors des petites déformations, la contrainte et la déformation dépendent du temps. Dans ce domaine, la déformation est dite à « réversibilité retardée »
- Elasto-viscoplasticité : combinaison d'un comportement élastique et plastique dépendant du temps. Les déformations sont partiellement irréversibles.
- Hyperélasticité : reflète l'aptitude d'alignement et d'extensibilité des chaînes monomère sous des très grandes déformation.

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins ont été largement étudiés pour les sollicitations monotones. Le lecteur pourra se référer aux travaux de (Seguela et al., 1998) (Nikolov et al., 2002) (Bartczak and Galeski, 2010) et (Johnsen et al., 2019)

I.2.1 Dépendance vis-à-vis de la température

La température est un paramètre qui influe fortement sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins et notamment lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Ce passage détermine la zone de transition vitreuse, et se caractérise par la chute brutale du module d'élasticité (Figure I.2-1). La dépendance à la température affecte la majeure partie des propriétés observables, comme la limite d'élasticité, les propriétés plastiques et l'allongement à la rupture. Sur la figure, le module d'Young demeure constant sur le plateau, puis s'écroule dans le domaine de fluidification où le polymère se transforme en un liquide visqueux (Halary et al., 2008)

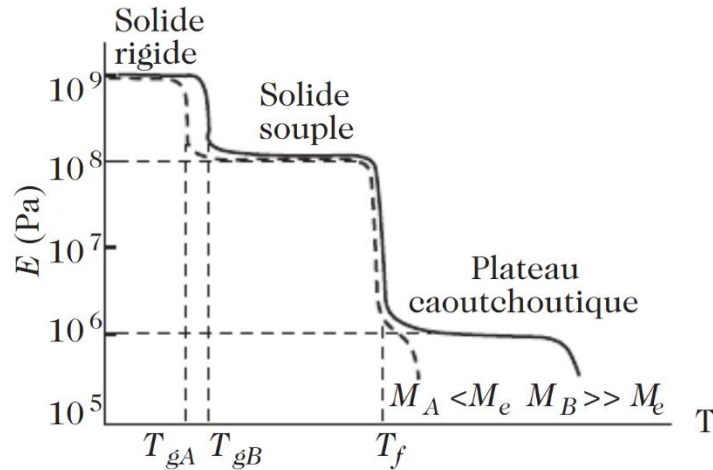


Figure I.2-1 : Variation schématique du module d'Young en fonction de la température pour deux échantillons d'un même thermoplastique semi-cristallin, respectivement de masse molaire M_A et M_B . (Halary et al., 2008. p31)

La transition est d'autant plus importante que le matériau est amorphe, étant donné que c'est la seule phase sensible à la température.

I.2.2 Dépendance vis-à-vis du temps

Les polymères sont caractérisés par leur comportement fortement dépendant du temps. Cette dépendance se manifeste par la réversibilité retardée de la déformation. Le test de fluage-recouvrance est connue pour quantifier ce phénomène comme le montre la Figure I.2-2. Le fluage-recouvrance commence par l'application brutale d'une contrainte constante sur une durée jugée suffisante suivie d'une décharge rapide. Durant cet essai, on mesure l'évolution temporelle de la déformation.

Lorsque la contrainte est imposée, un saut de déformation est constaté, reflétant l'élasticité instantanée du polymère. Ensuite, la déformation augmente progressivement. Cependant, au moment du déchargement seule une partie de la déformation est récupérée instantanément.

L'étude des étapes de charges et décharges, conduit à distinguer trois composantes de déformation :

- Une composante élastique ε_{el} : instantanément recouvrable assimilée à la contribution élastique
- Une composante anélastique ε_{an} : recouvrable pendant un temps de même grandeur que le temps du maintien.
- Une composante viscoplastique ε_{vp} : déformation résiduelle permanente

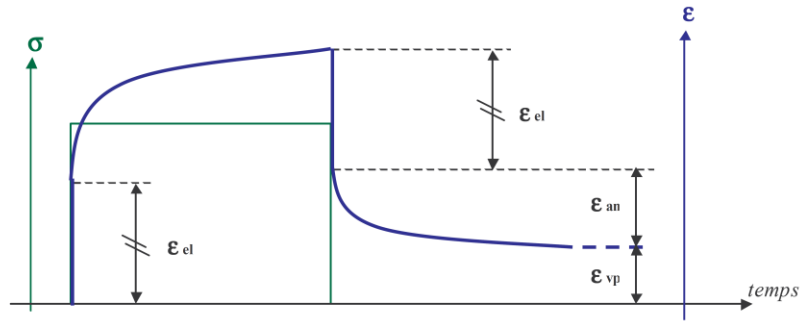


Figure I.2-2 : Identification des composantes du comportement de fluage-recouvrance (Rinaldi, 2006)

Par le biais de l'analyse mécanique dynamique (DMA), il est possible d'étudier le comportement anélastique du matériau aux petites déformations, le module complexe et le comportement en relaxation du matériau. Et de déterminer la température de transition vitreuse T_g . Le système impose un déplacement périodique d'amplitude d_{max} au matériau. La contrainte produite ainsi que le déphasage δ entre les signaux de déformation imposée et de contrainte mesurée sont suivis. La Figure I.2-3 montre un exemple de courbe de réponse.

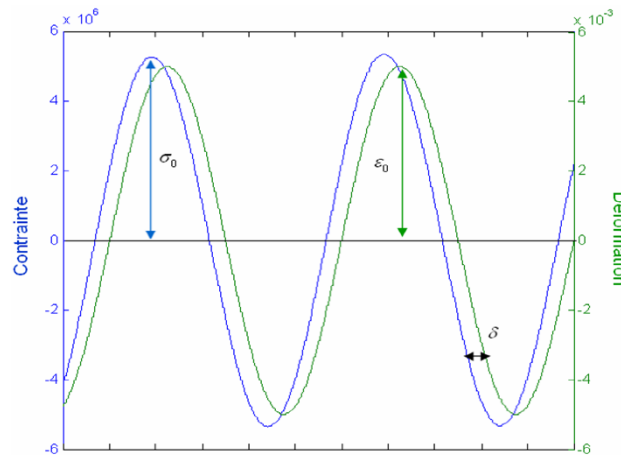


Figure I.2-3 : Déphasage contrainte déformation

Le déplacement à l'entrée s'écrit sous la forme suivante :

$$d(t) = \frac{d_{max}}{2} (1 - \cos(\omega t)) \text{ avec } \omega = 2\pi f \quad (1)$$

La déformation induite et la contrainte sont de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) ; \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

δ étant de déphasage mesurée entre $\varepsilon(t)$ et $\sigma(t)$

Le module réel élastique $E'(\omega)$ et imaginaire $E''(\omega)$ s'exprime de la façon suivante :

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) ; E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (3)$$

Le facteur de perte $\tan(\delta)$ est le rapport des modules imaginaire et élastique :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

L'analyse DMA a été réalisée en sollicitation de flexion sur des échantillon du Polythène haute densité (PEHD) (Zeltmann et al., 2016). Le résultat est présenté dans la Figure I.2-4.

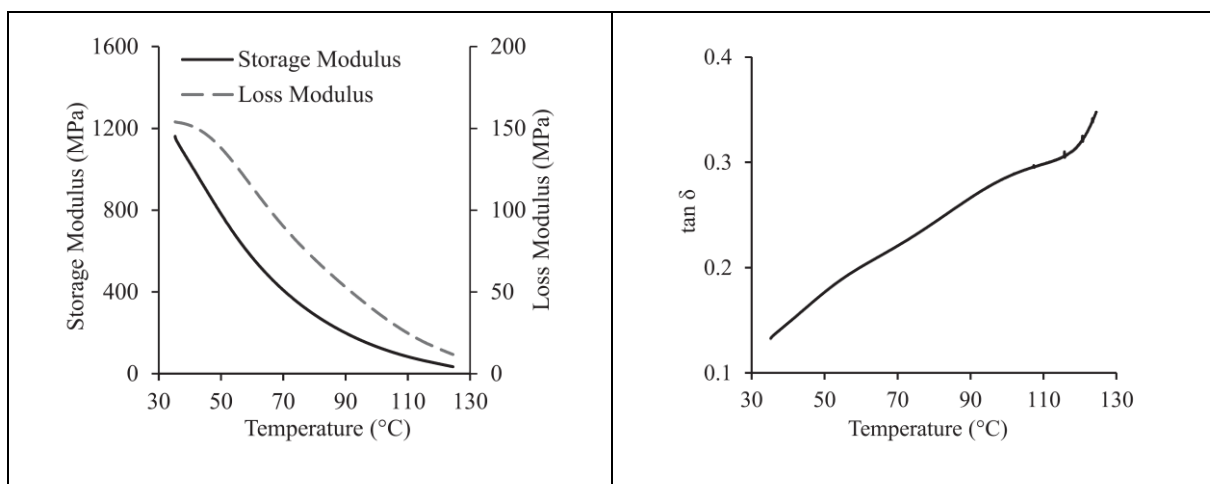


Figure I.2-4 : DMA sur PEHD en flexion trois point à la fréquence de 1Hz (Zeltmann et al., 2016)

Pendant l'essai la température est portée de 35 °C à 130 °C à une vitesse de 1 °C/min, la déformation se produisant à une fréquence constante de 1 Hz. L'augmentation de la température entraîne une diminution de E' et E'' en raison de l'augmentation de la mobilité de la chaîne polymère. Cependant, le facteur de perte augmente avec la température au fur et à mesure que la composante élastique de la réponse diminue et si on s'approche de la température de fusion, la composante visqueuse subsiste.

I.2.3 Principe d'équivalence temps / température

Les caractéristiques viscoélastiques des polymères peuvent être étudiées grâce au principe de superposition fréquence/température. Ce principe est également appelé WLF, en référence à ses auteurs Williams, Landell et Ferry (Roche, 2010). Le principe WLF suppose une équivalence entre la dépendance à la fréquence et à la température des propriétés viscoélastiques des matériaux n'ayant subi aucune dégradation physique ou chimique. En effet, le principe se traduit par le fait que l'excitation d'un

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

matériau viscoélastique à basse température est équivalente à une excitation à haute fréquence. Autrement dit, les courbes isothermes des modules élastiques, imaginaire et de perte en fonction de la fréquence sont superposables et peuvent former une courbe unique (courbe maitresse). Le module élastique en fonction de la fréquence de sollicitation en DMA est présenté dans la Figure I.2-5 pour trois températures différentes. Selon ce principe, on peut superposer les trois courbes via un glissement horizontal comme présenté sur le schéma de la Figure I.2-6. Cela revient à multiplier l'échelle du temps par un facteur a_T qui ne dépend que de T et T_0 .

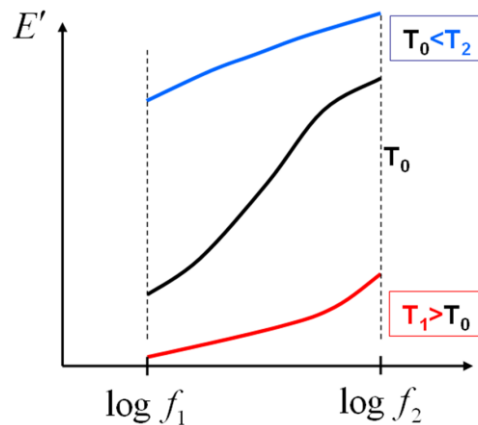


Figure I.2-5 : Module élastique pour trois températures différentes (Baquet, 2011)

L'avantage des courbes maitresses est d'avoir des données relatives à la température de référence sur un intervalle de temps (ou de fréquences) beaucoup plus élargi et inaccessible aux mesures (Krairi et al., 2019)(Treloar, 1971). Le facteur de glissement peut être ajusté par exemple à l'aide d'une loi de type Arrhenius :

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5)$$

Avec E_a : l'Energie d'activation, indépendante de la température, définie comme la barrière énergétique unique pour qu'un système soit thermiquement activé et qu'il passe d'un minimum d'énergie à un autre en passant par un état de haute énergie et R constante des gaz.

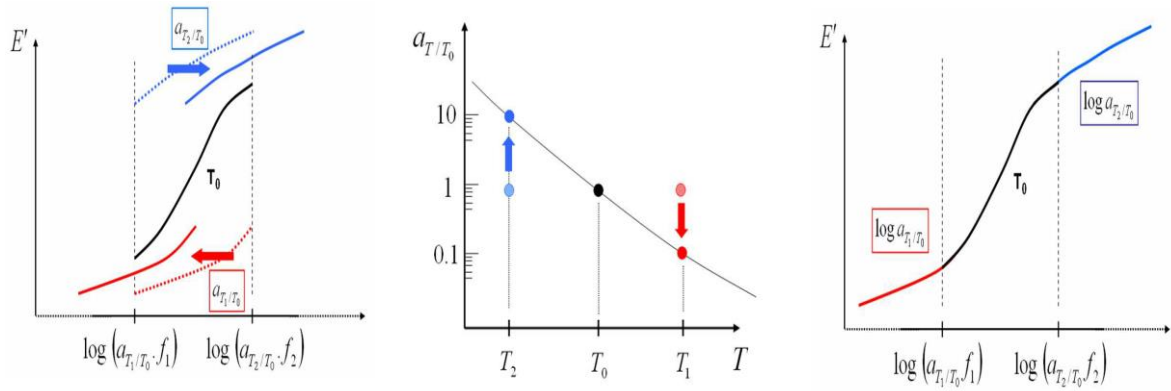


Figure I.2-6 : Etapes d'élaboration d'une courbe maîtresse

I.2.4 Comportement mécanique du PE

Le comportement contrainte-déformation est présenté dans la Figure I.2-7 pour trois types de matériaux PE de densités différentes. Le comportement est fortement dépendant de la fraction volumique de la phase cristalline. La figure montre que l'augmentation de la teneur en cristaux entraîne une augmentation de la rigidité initiale et de la limite d'élasticité.

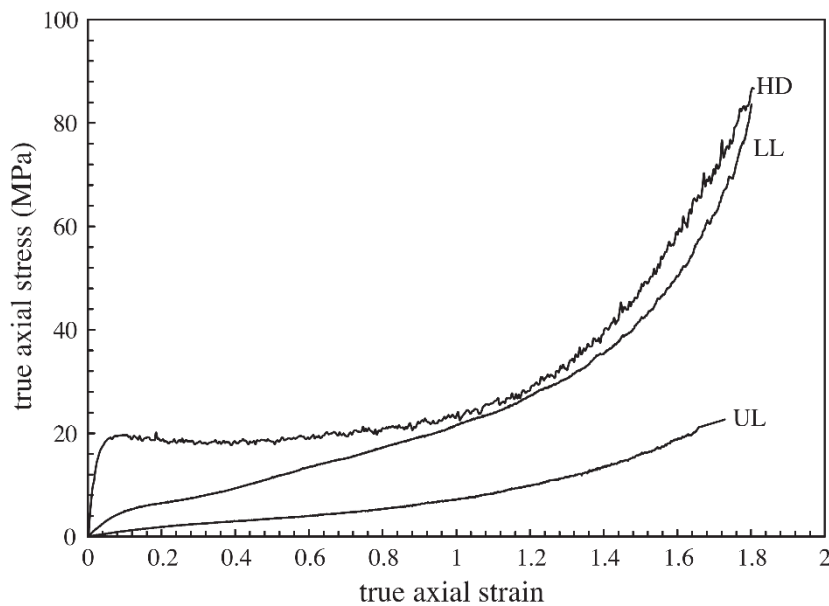


Figure I.2-7 Réponse contrainte-déformation des matériaux PE à une vitesse de déformation de 0.001 s^{-1} . (Ayoub et al., 2011)

Lorsque l'on passe de la fraction la plus faible à la plus forte, le comportement mécanique change radicalement d'un comportement pseudo-caoutchoutique observable pour le ULDPE (Ultra low density) à un comportement élasto-viscoplastique pour le matériau HDPE (Haute densité). Aux très grandes

déformations nous observons un durcissement drastique qui correspond à l'alignement des chaînes dans le sens du chargement et à la limite d'extensibilité de ces chaînes.

Ces exemples de comportement (Ayoub et al., 2011) montrent toute la diversité des propriétés mécaniques du PE, mais également la difficulté de construire des modèles du comportement unifiés.

I.3 Comportement sous chargement cyclique

I.3.1 Généralités sur les essais cycliques

L'essai cyclique peut être piloté en contrainte (contrainte nominale σ_n ou vraie σ_v imposée) ou en déformation. Pour les polymères, du fait de la viscosité qui les caractérise, les essais pilotés en contraintes sont généralement recommandés. En effet, sous sollicitation cyclique, la déformation augmente en fonction du temps. Le rapport de charge est défini comme le rapport de la contrainte minimale et la contrainte maximale $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$ (Figure I.3-1):

- $R = -1$: contraintes alternées symétriques
- $-1 < R < 0$: contraintes alternées asymétriques
- $R = 0$: contraintes répétées
- $R > 0$: contraintes ondulées

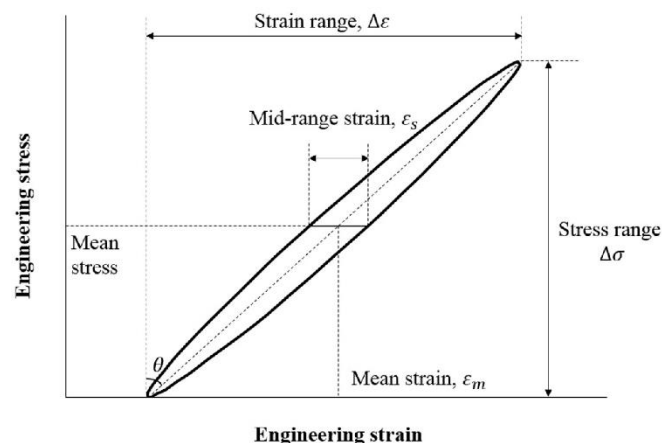


Figure I.3-1 paramètres d'une boucle hystérésis (Qi et al., 2018)

Plusieurs types de réponse sous chargement cyclique peuvent être obtenus, dépendant du matériau :

- En pilotage en déformation, on peut observer un durcissement cyclique (la contrainte augmente), ou inversement la déformation maximale diminue si l'on pilote en contrainte.
- Un adoucissement cyclique qui se caractérise par des effets contraires à ceux décrits dans le paragraphe précédent (S. T. T. Nguyen, 2013)..

Dans ces deux derniers cas, une stabilisation est constatée après un certain nombre de cycles qui dépend du type de matériaux, voir (Guo et al., 2018a) (Khiêm and Itskov, 2017) pour les élastomères et (Mirkhalaf et al., 2017) (Holopainen et al., 2017) pour les polymères vitreux.

I.3.2 Effet de rochet

L'effet de rochet se manifeste par l'accumulation croissante de la déformation lorsque le matériau subit des sollicitations cycliques à contrainte imposée, avec une moyenne non nulle (Tao and Xia, 2007) (Drozdov and Christiansen, 2007) (Kang et al., 2009) (Li et al., 2013). Les facteurs influents sur l'effet de rochet sont principalement : l'amplitude de la contrainte, la contrainte moyenne, la température, le rapport de charge et l'histoire du chargement (Nguyen, 2013) (Nguyen et al., 2013). Cette accumulation de déformation peut endommager le matériau et entraîner une réduction de la durée de vie.

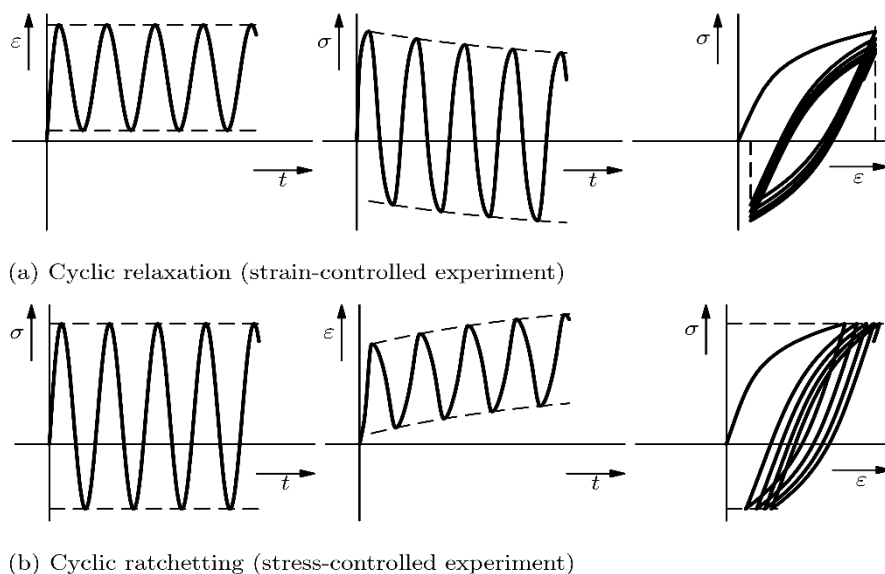


Figure I.3-2 : Présentation des pilotages en déformation (a) et en contrainte (b) durant les essais cycliques. (Rösler et al., 2007)

La progression de la déformation de rochet découle principalement de l'érouissage cyclique. Dans le cas du PEHD par exemple, l'érouissage cyclique présente un durcissement (Bouvet et al., 2013). La déformation de rochet peut-être séparée en deux phases consécutives : une phase transitoire dans laquelle le pas de rochet (incrément de déformation par cycle) est assez grand, suivie d'une seconde étape appelée « rochet asymptotique » où le pas de rochet se stabilise à une valeur plus faible que celle de départ (Chen et al., 2019). Les études qui ont portées sur l'effet de rochet dans le comportement des polymères sont généralement réalisées en traction, sauf certains travaux (Chen and Hui, 2005) sur la compression du PTFE. La taille et l'orientation des cristallites sont identiques durant la déformation cyclique et le fluage à la même contrainte pour le cas du polyéthylène. Cependant, la déformation de rochet est plus importante en cyclique qu'en fluage (Jeon et al., 2012).

I.3.3 Auto-échauffement sous chargement cyclique

L'auto-échauffement induit dans les matériaux polymères lors de chargement cycliques est dû à la nature viscoélastique des polymères. C'est un phénomène très important, qui peut contribuer à la réduction de la durée de vie des matériaux.

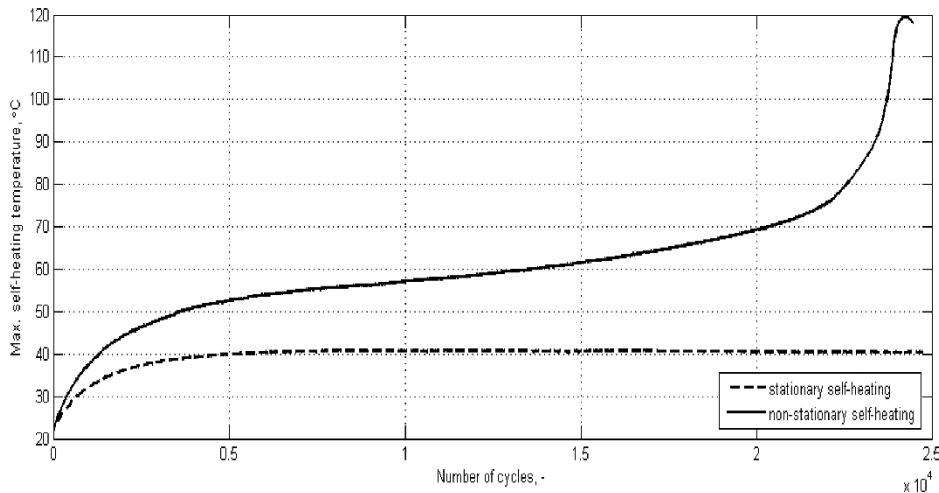


Figure I.3-3 : Evolution de la température en fonction du nombre de cycles (Katunin, 2017)

Dans les études réalisées par (Adams and Farris, 1988) et par (Boyce et al., 1992), il a été constaté qu'environ 50 à 80 % du travail mécanique était converti en chaleur dans les matériaux polymères vitreux. D'autres part, dans le cas d'un PEHD, (Hillmansen et al., 2000) et (Hillmansen et Haward, 2001),

ont observé que presque tout le travail mécanique était converti en chaleur. (Johnsen et al., 2017) ont fait une observation similaire sur un polyéthylène réticulé à basse densité (XLPE). L'auto-échauffement du matériau polymère conduit à un ramollissement thermique. Ce phénomène complexe peut être pris en compte dans la modélisation selon des schémas développés par (Arruda et al., 1995) et (Boyce et al., 1992). Plus récemment (Ovalle Rodas et al., 2016) a proposé une modélisation de cet auto-échauffement pour des élastomères en s'appuyant sur la thermodynamique des processus irréversibles pour développer le couplage thermomécanique.

I.4 Modélisation du comportement cyclique des polymères semi cristallins

I.4.1 Vers la modélisation du comportement cyclique du PE (description des déformations et des contraintes)

Pour les matériaux polymères dont le comportement dépend fortement du temps, la formulation de la loi de comportement en vitesse est indispensable. Cette formulation combine le taux de contrainte avec le taux de déformation.

Pour une déformation non élastique isochore, le taux de déformation est représenté par le taux de cisaillement plastique $\dot{\gamma}^p$:

$$\dot{\gamma}^p = f(T, P, \dots, t) \quad (6)$$

Pour les matériaux polymères, f dépend de plusieurs paramètres tels que la température T , la pression et le temps mais aussi de paramètres internes comme la cristallinité et le taux d'enchevêtrement des chaînes... Le choix de f s'effectue de façon phénoménologique ou peut s'appuyer sur des bases physiques (Ayoub, 2010).

I.4.1.1 Cinématique

Une loi de comportement vise à faire un lien entre la configuration déformée et la configuration initiale. Si les équations d'équilibres et de calcul des contraintes se font dans la configuration initiale, la description utilisée sera donc la description lagrangienne. À l'inverse, si la configuration choisie est la

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

configuration actuelle on parlera alors de la description eulérienne. En général, pour les polymères, on se place souvent dans le cadre des transformations finies.

Pour le solide dans la Figure I.4-1, C_0 représente la configuration initiale et C_t la configuration actuelle. Le mouvement sera exprimé à l'aide de la fonction $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$ présentant la position \mathbf{x} d'une particule du solide à l'instant courant t en fonction de sa position \mathbf{X} à l'instant $t = 0$. Le vecteur déplacement est défini comme suivant :

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} \quad (7)$$

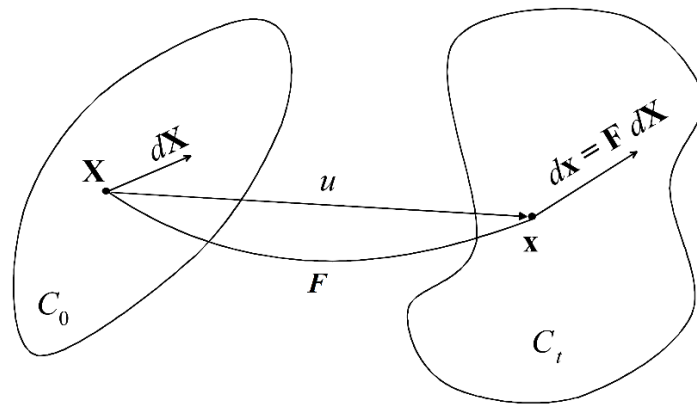


Figure I.4-1 : Configuration initiale C_0 et transformation dans la configuration actuelle C_t

Le tenseur gradient de la déformation \mathbf{F} est défini par :

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} \quad (8)$$

L'hypothèse de non-interpénétration de la matière impose une variation locale du volume positive représentée par le Jacobien de la transformation qui s'écrit :

$$J = \det \mathbf{F} > 0 \quad (9)$$

\mathbf{F} peut-être décomposé en une partie \mathbf{F}^e élastique et une partie \mathbf{F}^p plastique sous la forme suivante (Lee, 1969) :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^p. \quad (10)$$

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

La décomposition polaire des tenseurs des déformations élastique F^e et plastique F^p permet de les écrire sous la forme suivante

$$F^e = V^e R^e \quad (11)$$

Et

$$F^p = V^p R^p \quad (12)$$

Avec V le tenseur d'extension et R le tenseur de rotation

Le tenseur gradient de vitesse L est formulé par l'équation suivante :

$$L = \dot{F}F^{-1} = D + W \quad (13)$$

Qui constitue une décomposition additive des taux de déformation D (partie symétrique de L) et des taux de rotation W (partie antisymétrique de L). D'autre part, le tenseur L est aussi décomposé en une partie élastique L^e (gradient de vitesse élastique) et en une partie plastique L^p (gradient de vitesse plastique) (Khan and Huang, 1995) :

$$L = L^e + L^p \quad (14)$$

Les parties élastique et plastique peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$L^e = \dot{F}^e F^{e-1} = D^e + W^e \quad (15)$$

$$L^p = F^e \dot{F}^p F^{p-1} F^{e-1} = D^p + W^p \quad (16)$$

Dans le cas d'un écoulement plastique irrotationnel, $W^p = 0$ (tenseur taux de rotation plastique supposé nul)

I.4.1.2 Définition de l'endommagement

La mécanique de l'endommagement continu présente une évaluation de l'état d'endommagement des matériaux par le biais d'une variable scalaire D allant de 0 (état non-endommagé) à 1 (l'endommagement à la rupture) (Chaboche, 1988). La variable D représente la portion des vides ou des

microfissures (S_D) causés par les fractures et les cavités dans une section observée (Figure I.4-2) (Martin, 2007).

$$D = \frac{S_D}{S} \quad (17)$$

S_D représente la surface des fissures dans le plan contenant la section S . Dans le cas où la valeur de D est constante sur toutes les directions du plan d'une certaine section, l'endommagement est dit isotrope.

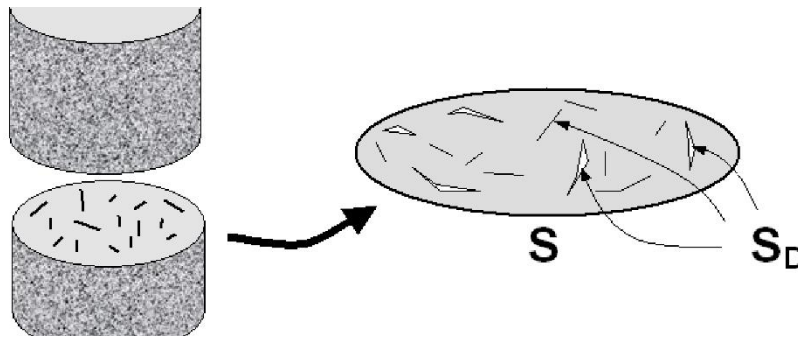


Figure I.4-2 : Croquis illustratif de la variable de D

En effet, par l'intégration de la notion de l'endommagement dans l'expression de la contrainte :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (18)$$

On introduit une nouvelle contrainte nommée contrainte effective, qui représente la contrainte réellement appliquée :

$$\tilde{\sigma} = \frac{F}{S - S_D} \quad (19)$$

Et donc

$$\tilde{\sigma} = \frac{F}{S(1 - \frac{S_D}{S})} \quad \text{Ou} \quad \tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{(1-D)} \quad (20)$$

En supposant que le matériau sain a un module d'élasticité E , et après l'endommagement sous $\tilde{\sigma}$, il a un nouveau module effectif noté \tilde{E} , on trouve par le biais de la relation de Hooke et par le développement des équations précédentes que :

$$D = 1 - \frac{\tilde{E}}{E} \quad (21)$$

À l'aide de cette équation, il est possible d'estimer la valeur de D par le biais de mesures successives des modules \tilde{E} .

I.4.2 Modèles de bases et couplages des théories

I.4.2.1 Elasto-plasticité

Une manière simple de modéliser l'élasto-plasticité en sollicitation uniaxiale est l'association en parallèle ou en série d'un ressort élastique et d'un patin à frottement sec.

Dans le cas de l'association en série (Figure I.4-3 « a-c »):

$$f(\sigma) = |\sigma| - \sigma_y \quad (22)$$

le comportement se résume par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Domaine d'élasticité : } f < 0 & \quad \dot{L} = \dot{L}^e = \frac{\dot{\sigma}}{E} \\ \text{Décharge élastique } f = 0 \text{ et } \dot{f} < 0 & \quad \dot{L} = \dot{L}^e = \frac{\dot{\sigma}}{E} \\ \text{Écoulement plastique } f = 0 \text{ et } \dot{f} = 0 & \quad \dot{L} = \dot{L}^p \end{aligned} \quad (23)$$

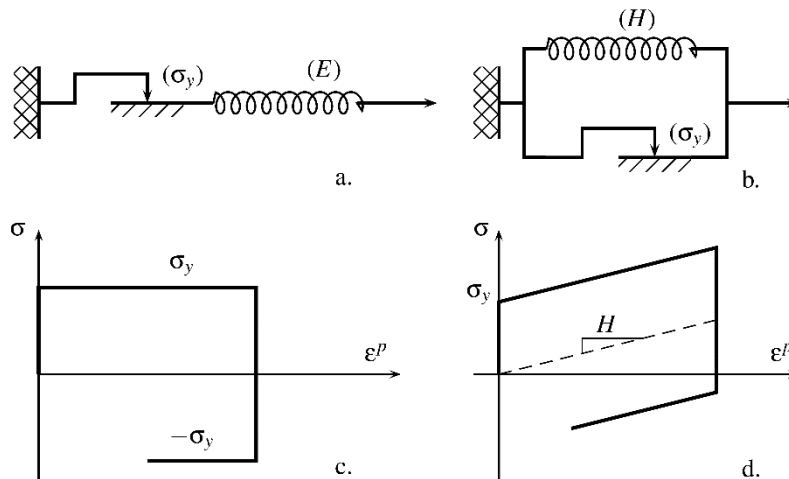


Figure I.4-3 : Association en série et en parallèle de patin et ressort

Pour l'association en parallèle (Figure I.4-3 « b-d ») qui correspond au modèle de Prager, l'écrouissage est linéaire et est dit cinématique. L'écrouissage dépend linéairement de la déformation plastique. Le

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

modèle de Prager, peut devenir élasto-plastique après ajout d'un ressort en série. La fonction de charge f associé à ce modèle dépend de la contrainte σ et de la variable interne X (écrouissage cinématique):

$$f(\sigma) = |\sigma - X| - \sigma_y \quad (24)$$

Avec $X = H L^p$; (H est le module d'écrouissage)

Le taux de déformation plastique dépend du taux de contrainte :

$$\dot{L}^p = \frac{\dot{\sigma}}{H} = \frac{E}{E + H} \dot{L} \quad (25)$$

Dans le cas d'une sollicitation de type charge-décharge, le comportement se résume par les équations suivantes :

$$\text{Domaine d'élasticité : } f(\sigma, X) < 0 \quad \dot{L} = \dot{L}^e = \frac{\dot{\sigma}}{E}$$

$$\text{Décharge élastique } f(\sigma, X) = 0 \text{ et } \dot{f}(\sigma, X) < 0 \quad \dot{L} = \dot{L}^e = \frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (26)$$

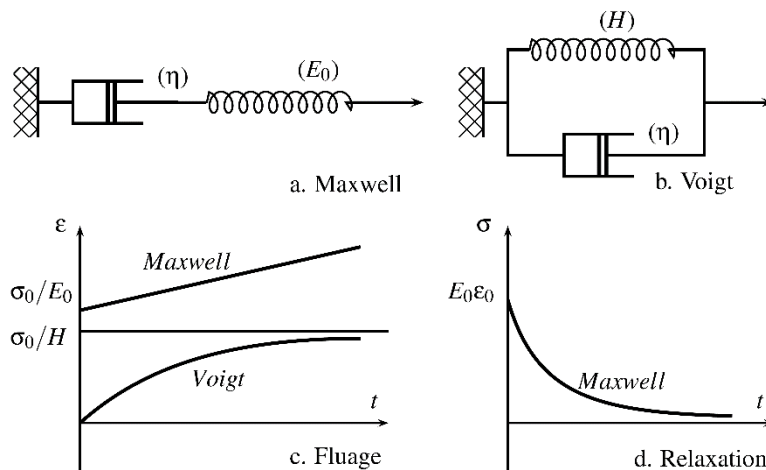
$$\text{Ecoulement plastique } f(\sigma, X) = 0 \text{ et } \dot{f}(\sigma, X) = 0 \quad \dot{L} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \dot{L}^p$$

I.4.2.2 Viscoélasticité

La viscoélasticité peut être modélisée par le regroupement d'un amortisseur et un ressort : en série (Figure I.4-4 « a-c »), on obtient le modèle de Maxwell et dans le cas d'une association parallèle on obtient le modèle de Voigt. Les équations des deux modèles sont les suivantes :

$$\text{-Maxwell : } \dot{L} = \frac{\dot{\sigma}}{E_0} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (27)$$

$$\text{-Voigt : } \sigma = HL + \eta \dot{L}$$



Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

Figure I.4-4 : modèles de Maxwell et Voigt

La réponse est obtenue par intégration directe des équations différentielles dans le cas des chargements simples. Pour le modèle de Maxwell :

$$\begin{aligned} \text{-Fluage sous une contrainte } \sigma_0 : \quad & L = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t \\ \text{-Relaxation à la déformation } \varepsilon_0 : \quad & \sigma = L_0 E_0 \exp \left[\frac{-t}{\tau} \right] \end{aligned} \quad (28)$$

Pour le modèle de Voigt :

$$\text{-Fluage sous une contrainte } \sigma_0 : \quad L = \frac{\sigma_0}{H} \left(1 - \exp \left[\frac{-t}{\tau'} \right] \right) \quad (29)$$

Les constantes $\tau = \frac{\eta}{E_0}$ et $\tau' = \frac{\eta}{H}$ sont les temps de relaxation et de fluage respectivement.

I.4.2.3 Elasto-viscoplasticité

Le modèle de Bingham (Figure I.4-5) est une manière simple de construire ce type de modèle en associant un amortisseur à un modèle ayant un comportement plastique indépendant du temps.

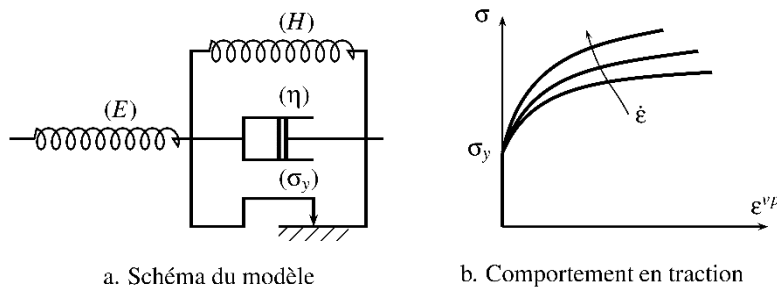


Figure I.4-5 : Modèle de Bingham

La déformation élastique est celle du ressort de module E alors que la déformation viscoplastique, noté ε^{vp} , est celle du ressort H. Les équations générales de ce modèle sont :

$$X = HL^{vp} \quad \text{et} \quad \sigma_v = \eta \dot{L}^{vp} \quad \sigma_p \leq \sigma_y \quad (30)$$

Avec X est la contrainte dans le ressort(H), σ_v contrainte de l'amortisseur et σ_p celle du patin nous avons :

$$\sigma = X + \sigma_v + \sigma_p \quad (31)$$

Pour construire un modèle viscoplastique, il existe deux écrouissages de base possible : cinématique avec une variable tensorielle X et isotrope avec une variable scalaire R (Figure I.4-6 : Schéma représentatif de l'écrouissage isotrope (gauche) et l'écrouissage cinématique (droite) pour le cas d'une sollicitation de traction-compression (Bhattacharyya, 2018). Ensuite il est nécessaire d'exprimer la contrainte visqueuse : on appelle généralement les modèles à écrouissage additif ceux qui modifient les variables de type plasticité et modèles à écrouissage multiplicatif ceux qui modifient la contrainte visqueuse. Des combinaisons des deux mécanismes sont envisageables.

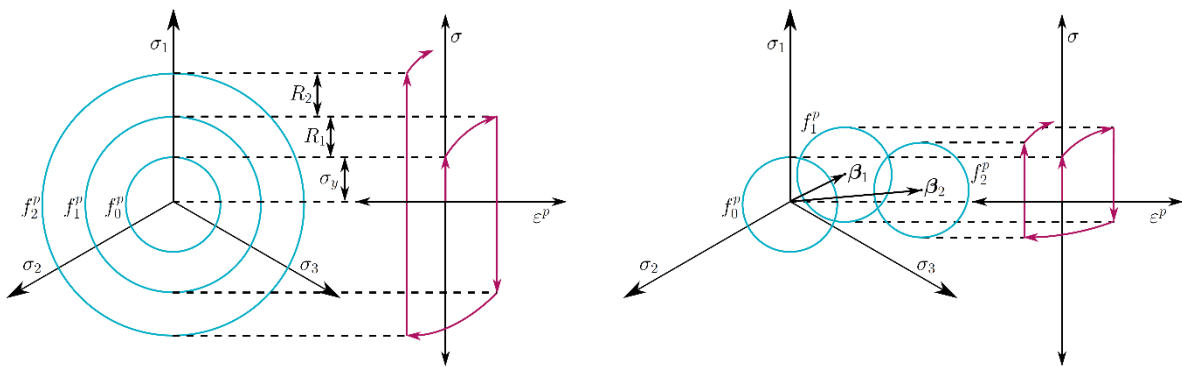


Figure I.4-6 : Schéma représentatif de l'écrouissage isotrope (gauche) et l'écrouissage cinématique (droite) pour le cas d'une sollicitation de traction-compression (Bhattacharyya, 2018)

I.4.2.4 Hyper-élasticité

Le réseau de chaînes d'un élastomère peut se déformer de manière réversible de plusieurs centaines de pourcents. La modélisation d'un comportement hyperélastique peut se réaliser selon deux approches : phénoménologique et statistique. Ces deux approches visent à formuler la densité d'énergie de déformation W , duquel dérivent contraintes et déformations (Jaravel, 2012) :

$$\bar{\sigma} = \frac{\partial W}{\partial \bar{\lambda}} \quad (32)$$

Les modèles statistiques partent d'une base physique et modélisent le comportement d'un réseau de blocs élémentaires de chaînes. En effet, les modèles expriment l'entropie d'une chaîne élémentaire isolée en fonction des conformations probables de cette chaîne. Ensuite, ils expriment l'entropie globale du système qui englobe les chaînes. La relation qui relie r et les déformations principales macroscopique est obtenue à l'aide d'une schématisation périodique. Cette dernière est représentée par un motif

élémentaire ayant différentes géométries qui font appel à un nombre de variable de chaînes selon le modèle (Figure I.4-7) :

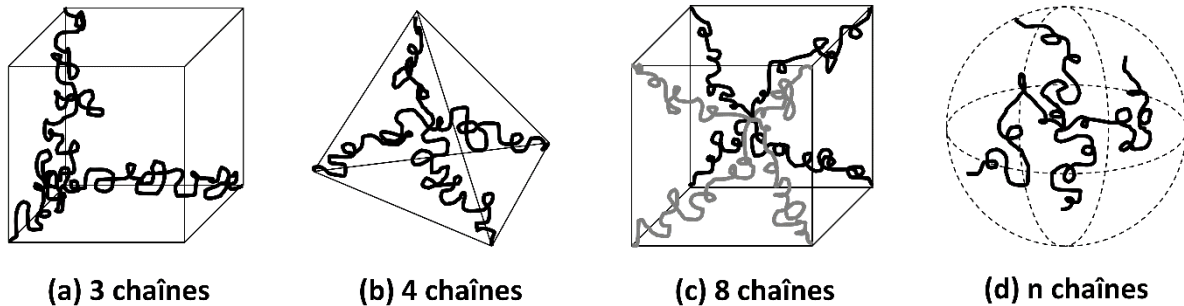


Figure I.4-7 : représentation schématique du bloc élémentaire des principaux modèles statistiques de modélisation de l'hyperélasticité.

Dans le cas du modèle à 3 chaînes, (Guth and James, 1941) ont favorisé trois axes de déformation principaux induisant une anisotropie, qui peut être corrigée à l'aide d'un système composé d'un grand assemblage de chaînes. Le modèle à 4 chaînes de (Flory and Rehner, 1943) est développé 3 ans plus tard, et présente les mêmes inconvénients que le précédent. (Ellen M. Arruda and Boyce, 1993a) ont développé le modèle à 8 chaînes qui a l'avantage de ne dépendre que de deux paramètres, le module initial et le taux d'extension des chaînes N :

$$W = Nk_B T \left[\beta \sqrt{\frac{I_1}{3}} - \sqrt{n} \ln \left(\frac{\sinh(\beta)}{\beta} \right) \right] \quad (33)$$

k est la constante de Boltzmann, I_1 est le premier invariant du tenseur de Cauchy-Green et n le nombre de chaînes du réseau Avec β défini par :

$$\beta = \mathcal{L}^{-1} \left(\sqrt{\frac{I_1}{3n}} \right) \quad (34)$$

Où \mathcal{L}^{-1} est l'inverse de la fonction de Langevin. La Figure I.4-8, montre la capacité du modèle à simuler des essais de traction uniaxiale, biaxiale et de cisaillement.

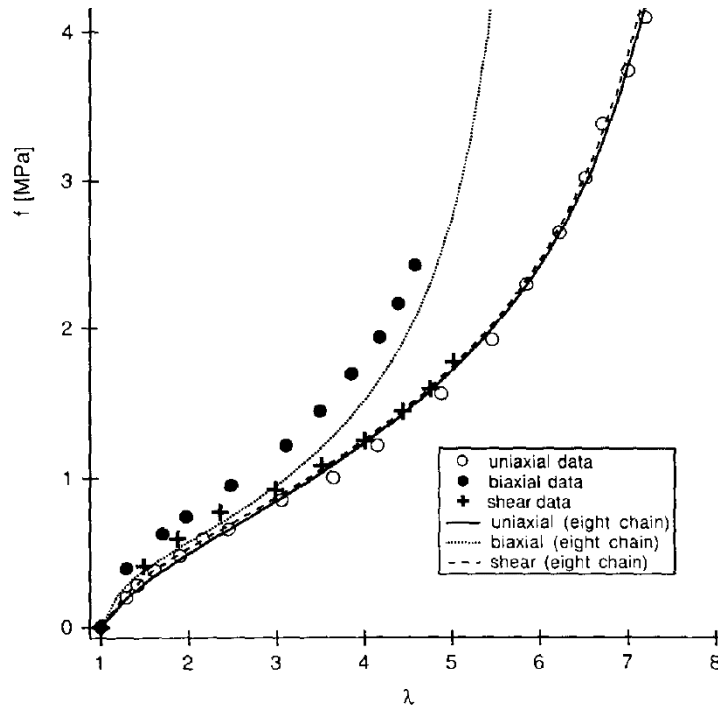


Figure I.4-8 : Résultats des simulations utilisant le modèle à huit chaînes en traction uniaxiale, biaxiale et en cisaillement. (Ellen M. Arruda and Boyce, 1993a)

I.4.3 Etat de l'art sur la Modélisation du comportement cyclique des polymères semi cristallins

Le comportement en fatigue des polymères prend de plus en plus d'importance dans l'étude des matériaux, une telle attention étant influencée par la demande croissante des polymères dans les applications complexes, et ce en raison de leurs avantages en termes de performances techniques et de leur coût relativement faible (Abdelkader et al., 2015). Les polymères peuvent présenter deux arrangements macromoléculaires de base : amorphe et semi-cristallin. Le polyéthylène (PE) est un polymère semi-cristallin largement produit en raison de son faible coût, de ses propriétés électriques et mécaniques exceptionnelles, de sa résistance chimique, de sa ténacité, de sa flexibilité et de sa transparence lorsqu'il est utilisé comme film mince (Brydson, J., 1999). Aujourd'hui, avec l'utilisation croissante des polymères, une attention croissante est portée à leurs performances et à leur comportement sous chargement cyclique. Sous l'effet d'efforts variables, et comme pour les alliages métalliques, les niveaux de contrainte acceptables sont inférieurs en fatigue comparativement aux chargements monotones ou en fluage.

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

Selon de nombreux modèles de comportement cyclique développés dans la littérature, il est nécessaire de prendre en compte la relation entre la phase cristalline et la phase amorphe (Bouvard et al., 2013), (Baghani et al., 2012), (Horstemeyer and Bammann, 2010), (Srivastava et al., 2010), (Ames et al., 2009), (Anand et al., 2009). En outre, pour construire les modèles constitutifs, il est nécessaire d'étudier les mécanismes de déformations des polymères par diverses méthodes (Voyiadjis et al., 2018) (Malekmoitei et al., 2015) et al., 2015) (Guedes, 2010) (Malekmoitei et al., 2015).

Sous chargement cyclique, le comportement dépend du ratio de la charge. Les modèles peuvent être divisés en trois classes : les modèles constitutifs conçus pour les charges statiques, quasi statiques et dynamiques cycliques. La plupart des études sur la modélisation du comportement du PE sous charge quasi statique développent leurs équations constitutives dans le cadre du mouvement des chaînes moléculaires pour simuler le comportement macro-mécanique (Ayoub et al., 2011) (Makki et al., 2017) (Abdul-Hameed et al., 2014). Ces modèles postulent que le mécanisme de la déformation est physiquement associé à l'architecture de la microstructure (Figure I.4-9).

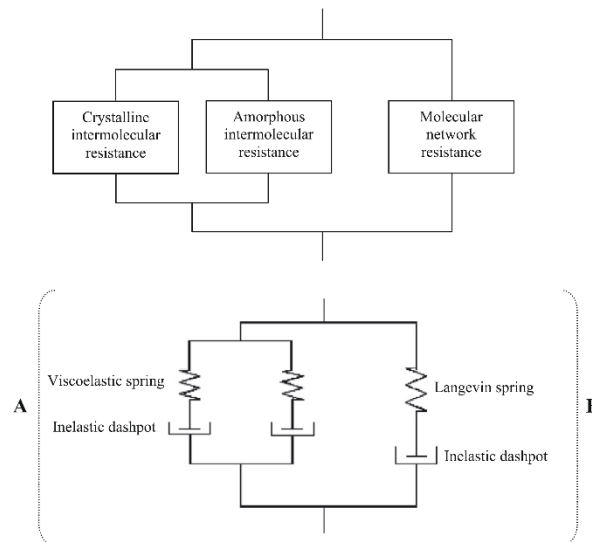


Figure I.4-9 : Type de modélisation du comportement d'un polymère semi-cristallin relié à sa microstructure (Ayoub et al., 2011)

Néanmoins, il est essentiel de modifier ces modèles pour simuler avec précision le comportement cyclique. (Mary C. Boyce et al., 1989) (M.C. Boyce et al., 1989) (Boyce et al., 1988a) (Boyce et al., 1988b) ont proposé un modèle constitutif simulant le comportement inélastique en grandes déformations des polymères vitreux et décrivant les effets de la température et de la vitesse de déformation. (Ellen M.

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

Arruda and Boyce, 1993a, 1993b) (Arruda et al., 1993) ont étendu le modèle de Boyce aux polymères amorphes et ont étudié l'influence de l'anisotropie initiale sur la déformation. Par la suite, plusieurs modèles basés sur les travaux d'Arruda et Boyce ont été développés pour les polymères semi-cristallins (Bergstrom, 2015) (Ayoub et al., 2014, 2011, 2010) (Popa et al., 2014) (Uchida and Tada, 2011) (van Dommelen et al., 2003). D'autres modèles faisant l'hypothèse de la séparation de la déformation semi-cristalline et de la déformation en phase amorphe ont également été développés (Garcia-Gonzalez et al., 2017) (Maurel-Pantel et al., 2015) (Balieu et al., 2013) ; (Shojaei and Li, 2013) (Ponçot et al., 2013) (Rozanski and Galeski, 2013) (Regrain et al., 2009).

Le comportement mécanique du PE sous chargement cyclique dynamique présente quelques caractéristiques qui constituent des complexités pour la modélisation. Sous chargement cyclique, l'augmentation moyenne de la déformation due à la contrainte moyenne non nulle est différente de l'augmentation de la déformation sous la même contrainte constante durant l'essai de fluage. L'augmentation moyenne de la déformation avec le cycle est connue sous le nom de « ratcheting » ou fluage cyclique qui a suscité beaucoup d'intérêt dans le cas des polymères (Guo et al., 2013, 2011) (Lee et al., 2014) (Zhu et al., 2014b, 2014a). De plus, les propriétés mécaniques telles que la limite d'élasticité et le durcissement peuvent évoluer avec l'augmentation de la température de l'échantillon en raison de la dissipation d'énergie due à la déformation inélastique (Guo et al., 2018a, 2018b) (Henann and Anand, 2009) (Khan and Farrokh, 2006). L'accumulation de l'endommagement due à la propagation des microfissures de fatigue affectent les propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité (Kruch and Chaboche, 2011) (Voyiadjis et al., 2012). Afin de saisir les caractéristiques décrites précédemment, les chercheurs ont mené quelques études fondamentales sur le PE sous chargement cyclique.

(Jean-Louis Chaboche, 1997) a proposé un modèle permettant d'établir une passerelle entre l'élastoviscoplasticité des matériaux métalliques et la viscoélasticité des matériaux polymères. Sa contribution a montré comment un modèle viscoplastique utilisé naturellement pour les métaux peut être utilisé pour reproduire les réponses viscoélastiques via un modèle spectral. Partant de l'équation de la surface d'écoulement définie comme suit :

$$f = \|\sigma - X\|_{\Gamma} - R - k \quad (35)$$

Avec :

- X : écrouissage cinématique ;
- R : écrouissage isotrope;
- k : taille du domaine élastique initial ;
- $\|X\|_{\Gamma}$ est défini par $\|X\|_{\Gamma} = (X : \Gamma : X)^{1/2}$, Γ étant un tenseur d'ordre 4

Dans le cas d'un écrouissage purement cinématique non linéaire sans seuil ($k = R = 0$) et une viscosité linéaire, pour un chargement uniaxial, le modèle est décrit par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p \\ \dot{\varepsilon}_p = \frac{\sigma - X}{K} \text{ avec } X = \sum_i X_i \\ \dot{X}_i = C_i \dot{\varepsilon}_p - D_i X_i |\dot{\varepsilon}_p| - \Gamma_i(X_i) X_i \end{cases} \quad (36)$$

Avec $\dot{\varepsilon}_p$: taux de déformation plastique et C_i et D_i sont des constante, i variant de 1 à 6.

La fonction $\Gamma_i(X_i)$ peut être considéré nulle dans le cas des matériaux polymères sous sollicitation cyclique. La Figure I.4-10 présente une illustration de ce type de modélisation en chargement uniaxial.

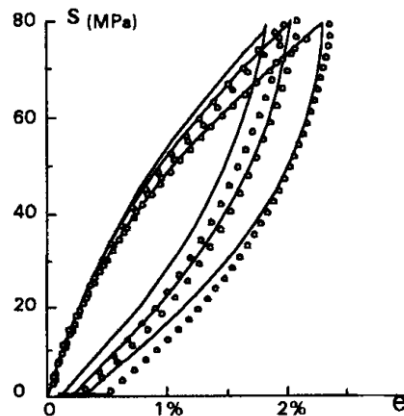


Figure I.4-10 : simulations avec le modèle spectral (Maire, 1992) sur le composite verre-époxy

(Kang et al., 2009) ont consacré beaucoup d'efforts au développement de modèles constitutifs de polymères sous chargement cyclique, tels que le polyéthylène à masse moléculaire élevée (UHMWPE) et le polyamide PA6. Cependant, le modèle reste extrêmement compliqué en raison notamment de la

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

transition vitreuse et de la diffusion de l'humidité, bien que ce modèle physique puisse être utilisé pour prédire le comportement en chargement cyclique (Yu et al., 2017a, 2017b). (Drozdov, 2010; Drozdov and Christiansen, 2007), ont établi une approche numérique basée sur différentes souches pour quantifier les paramètres de chargement et de déchargement afin de simuler le comportement mécanique des thermoplastiques, y compris le PE sous chargement cyclique, en distinguant le premier cycle des cycles suivants. Dans le travail de Drozdov, l'identification de nombreux paramètres fortement dépendants des tests peut être obtenu à partir d'un processus complexe de simulation. (Ghorbel, 2008) a amélioré le modèle thermodynamique classique développé à l'origine pour les métaux en modifiant le critère parabolique de Drucker-Prager pour modéliser le comportement sous chargement cyclique de certains polymères excluant le PE.

(Krairi and Doghri, 2014a) ont construit un modèle complet en incorporant la viscoélasticité qui est régie par la série de Prony (équation (37)), la viscoplasticité caractérisée par un durcissement isotrope et cinématique (équation (38)), et l'endommagement ductile lié à la déformation plastique (équation (39)).

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^l E_{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (37)$$

$$\dot{X} = (1 - D)(a\dot{\epsilon}^{vp} - bX\dot{p}) \quad (38)$$

$$\dot{D} = \left(\frac{Y}{S}\right)^s \dot{p} \quad \text{condition si } D = D_c \rightarrow \text{initiation de fissure} \quad (39)$$

Où D est l'endommagement et $\dot{\epsilon}^{vp}$ est le taux de déformation viscoplastique, \dot{p} la vitesse de déformation viscoplastique cumulée et a et b sont deux paramètres ajustables. On peut relever la similitude de l'expression d'écoussage cinématique avec celle proposée par Chaboche dans l'équation (36). Pour un essai de traction monotone, ou quelques cycles de charge-décharge, l'effet de l'écrouissage cinématique sur le comportement du matériau pourrait être négligé. Dans l'expression du taux d'endommagement (equation 48), S et s sont deux paramètres à identifier. Le changement de forme de la courbe contrainte-déformation en cas de chargement/déchargement peut être interprété comme un indicateur de l'accumulation de l'endommagement (c.-à-d. de l'adoucissement) tel qu'indiqué dans la Figure I.4-11.

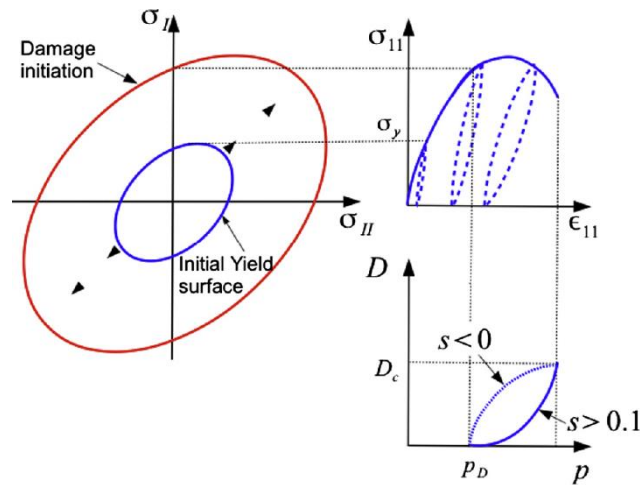


Figure I.4-11 : Illustration de la loi d'endommagement (où D : l'endommagement ; p : l'accumulation de la déformation plastique ; p_D : seuil d'endommagement ; D_c : valeur critique d'endommagement ; S, s : paramètres d'endommagement ; σ_y : limite viscoélastique ; σ_{11} et ϵ_{11} : contrainte et déformation uni-axiales, ; σ_I ; σ_{II} : contraintes principales). (Krairi and Doghri, 2014a)

(Haouala and Doghri, 2015) ont mis au point une méthode numérique en étendant la théorie de l'homogénéisation temporelle à deux échelles au modèle viscoélastique-viscoplastique pour calculer la réponse contrainte-déformation de l'UHMWPE sous charge cyclique. Ce dernier fournit un moyen intéressant de prédire le comportement en chargement cyclique des polymères, mais la procédure de simulation est complexe.

Récemment, (Qi et al., 2018) ont étudié le mécanisme de déformation en réalisant un essai spécial de relaxation-déchargement sur lequel le comportement élasto-plastique indépendant du temps a été découplé du comportement de déformation global dépendant du temps. Le Modèle rhéologique est présenté dans la Figure I.4-12.

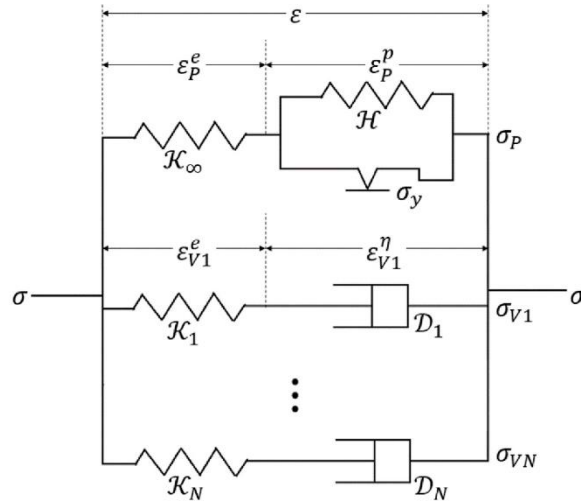


Figure I.4-12 : Interprétation schématique du modèle constitutif unidimensionnel (Qi et al., 2018).

Le modèle constitutif élasto-viscoplastique non linéaire a été développé à partir d'un schéma rhéologique parallèle composé d'un réseau élasto-plastique en parallèle avec de multiples réseaux viscoélastiques non linéaires. Enfin, une approche a été proposée pour calibrer le modèle constitutif au moyen d'essais de relaxation-déchargement et d'optimisation des paramètres matériels.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_p^e + \varepsilon_p^p = \varepsilon_{Vi}^e + \varepsilon_{Vi}^\eta \\ \sigma &= \sigma_p + \sum_{i=1}^N \sigma_{Vi} \end{aligned} \quad (40)$$

Où σ_p : Contrainte de la branche élasto-plastique ; ε_p^e : déformation élastique de la branche élasto-plastique ; ε_p^p : Déformation plastique de la branche élasto-plastique ; σ_{Vi} : Contrainte de la $i^{\text{ème}}$ branche viscoélastique ; ε_{Vi}^e : déformation élastique de la $i^{\text{ème}}$ branche viscoélastique ; ε_{Vi}^η : Déformation visqueuse de la $i^{\text{ème}}$ branche viscoélastique.

Quelques résultats obtenus sont présentés dans les Figure I.4-13 Figure I.4-14.

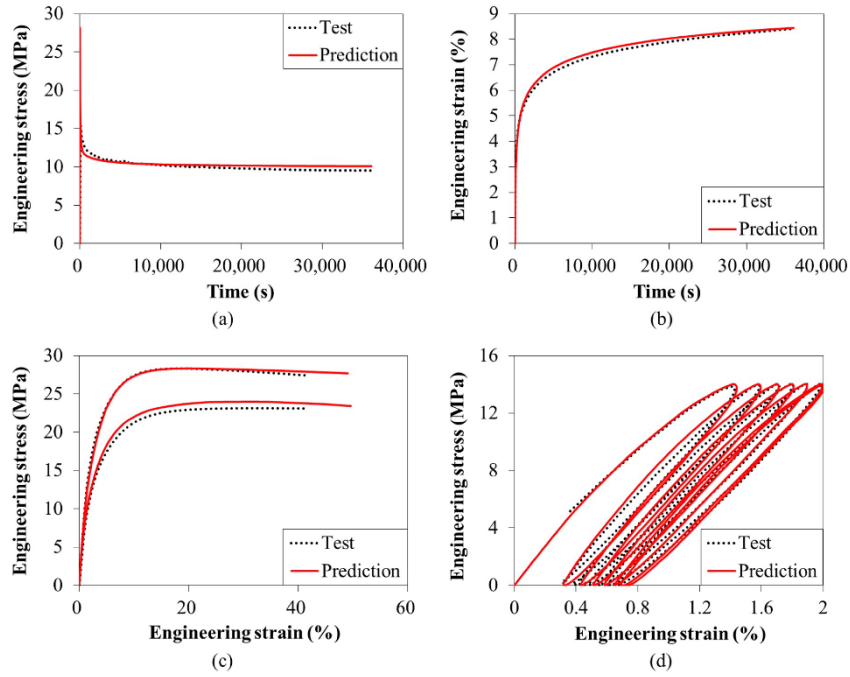


Figure I.4-13 : Exemple de résultat du modèle de (Qi et al., 2018) : (a) Essai de relaxation sous une déformation constante de 15 %, (b) Essai de fluage sous une contrainte constante de 12 MPa, (c) Essais de traction uni-axiale à différentes vitesses de déformation ($3,8.10^{-2}/s$ et $3,1.10^{-2}/s$), (d) Essai de charge cyclique ($\sigma_a = 7,1$ MPa, $R = 0$, $f = 1$ Hz)

L'effet du rapport de charge a été intégré dans la modélisation. Cependant, (Qi et al., 2018) se sont limités à 1000 cycles.

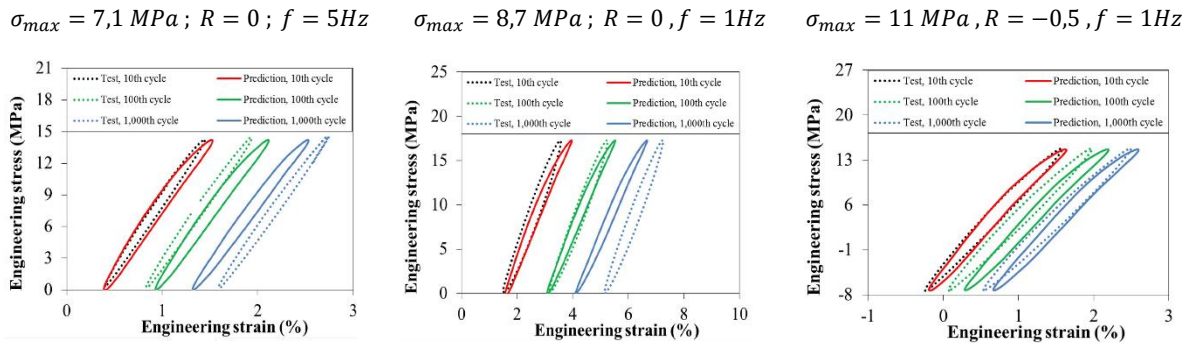


Figure I.4-14 : modèle de (Qi et al., 2018) appliqué au chargement cyclique

La limitation à 1000 cycles est justifié par les fait qu'à ce stade, on atteint la valeur asymptotique du rochet.

(Nguyen et al., 2013) proposent un modèle viscoélastique non linéaire isotherme en petites déformations dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. En utilisant les équations constitutives décrivant la non-linéarité du comportement viscoélastique, dans lequel les variables internes et les temps de relaxation identifient la perte de rigidité du matériau, le comportement mécanique du PEHD est reproduit de manière qualitative comme le montre la Figure I.4-15.

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

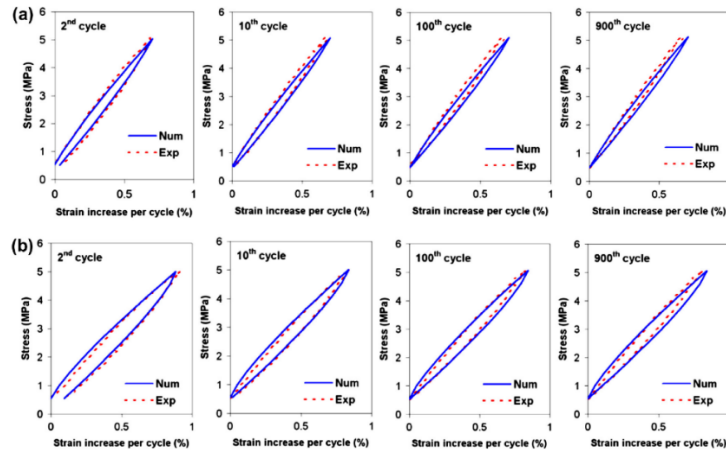


Figure I.4-15 : Comparaison modèle-expérience sur chargement cyclique à $\sigma_{max} = 5 \text{ MPa}$ et $R = 0.1$ (a) 0.1 Hz et (b) 0.01 Hz (Nguyen et al., 2013)

I.5 Fatigue des polymères

La fatigue fait référence à la détérioration des propriétés des matériaux due à des chargements cycliques et à l'accumulation de l'endommagement (Pruitt, 2005). Par conséquent, le comportement en fatigue nécessite une compréhension de l'influence des paramètres externes tels que l'amplitude de contrainte, le rapport de charge, la contrainte moyenne, la fréquence, la température, la géométrie, l'état de surface et l'environnement. D'autre part, il est également nécessaire de souligner l'influence des paramètres matériaux: structure du polymère, propriétés viscoélastiques et hyper-élastiques, poids moléculaire, etc. (Sauer and Richardson, 1980). Les polymères demeurent viscoélastiques et peu conducteurs de chaleur, ils sont plus sensibles que les métaux à la fréquence de chargement. Par conséquent, la rupture peut très bien être le résultat d'une rupture par fluage cyclique, ce phénomène pouvant être accentué par l'auto-échauffement en fatigue.

Quel que soit le type de chargement, la fatigue est un phénomène provoqué par des déformation locales. En raison de la concentration de contrainte au niveau d'une petite partie du matériau, des dislocations ou des microfissures invisibles se produisent dans les bandes de glissement. Sous l'influence du chargement cyclique, ces défauts migrent et se coalescent pour former une microfissure. Ensuite ces microfissures forment des macro-fissures, qui se propage ultérieurement à travers la structure de façon perpendiculaire (généralement) à la direction de contrainte principale maximale (Bhattacharyya, 2018), ce qui en fin de compte, conduit à la rupture du matériau. Par conséquent, l'initiation et la propagation de la macro-fissure sont les deux étapes les plus importantes du processus de fatigue.

La façon classique de diviser les domaines de la fatigue est de se baser sur le nombre des cycles jusqu'à la rupture (Waqas Tofique et al., 2016). Les structures soumises à des contraintes de faible amplitude, inférieure à la limite d'élasticité, sont macroscopiquement élastiques. Cependant, la plasticité et les endommagements peuvent survenir à l'échelle microscopique. Dans ce cas, le nombre de cycles à la rupture est généralement supérieur à 10^6 , on parle donc de la fatigue à grand nombre de cycles, ou limite d'endurance (FHC). Pour les contraintes de grande amplitude, les contraintes dépassent la limite

élastique et le mécanisme dominant est la plasticité. Dans ces cas, le nombre de cycles est relativement faible : ce type de fatigue est appelé Oligo-cyclique.

La prédiction de la durée de vie en fatigue est cruciale pour l'évaluation de la durabilité à long terme des matériaux, et bien sûr, du polyéthylène dans notre cas. Cependant, à notre connaissance très peu de travaux concernant la prédiction de la durée de vie existent dans la littérature.

I.5.1 Prédiction de la durée de vie en fatigue

la fatigue des matériaux polymères, sous chargement cyclique, est généralement caractérisée par la courbe contrainte-durée de vie ou déformation-durée de vie, appelée aussi courbe de Wöhler S-N (Hertzberg and Manson, 1980). Les effets de la fatigue (Dillon, 1950),(Takemori, 1984) et de la croissance des fissures (Plumbridge, 1972), (Sauer and Richardson, 1980) pour les polymères ont été étudiées à l'aide d'approches génériques établies pour des métaux. Une observation qui ressort de l'analyse de la grande majorité des données sur la fatigue est que les courbes de résistance à la fatigue (S-N) et les courbes de croissance des fissures de fatigue des polymères, indépendamment de leur composition chimique ou de leur microstructure, semblent similaires à celles des métaux. Cette similitude semble indiquer que, dans la perspective de la Mécanique d'endommagement continu, il pourrait y avoir un mécanisme macroscopique commun d'initiation et de croissance des fissures (Chandran, 2016). La durée de vie en fatigue d'un matériau est en générale la somme de la durée de vie due à l'amorçage d'une fissure et de la durée de vie due à sa propagation, la première pouvant représenter de 40 à 90 % de la durée de vie totale en fatigue (Kamal and Rahman, 2018).

I.5.1.1 Critères basés sur la contrainte

Les modèles basés sur la contrainte ont été initiés par Wöhler en 1860. L'idée de base de cette méthode est de générer ce que l'on appelle les courbes S-N (voir Figure I.5-1). L'échantillon subit des contraintes cycliques jusqu'à la rupture complète, le nombre de cycles à la rupture est noté N_f . Le concept de limite d'endurance (σ_e) est le résultat du comportement asymptotique des courbes S-N, ce qui signifie que si

l'échantillon est sollicité avec une amplitude de contrainte inférieure à la limite d'endurance (σ_e), il aura une durée de vie infinie (Bhattacharyya, 2018).

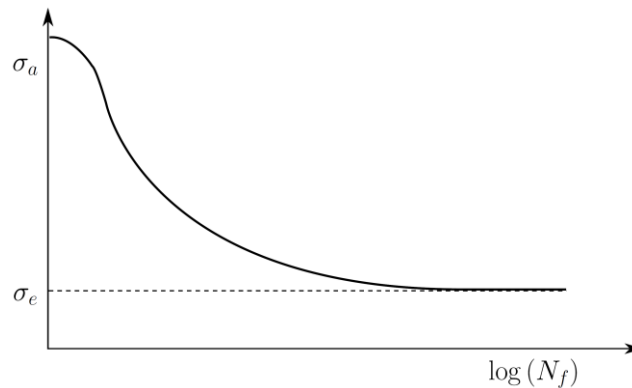


Figure 1.5-1 : courbe S-N typique (schématique)

La courbe S-N peut être approximée par l'équation de Basquin :

$$\sigma_a = \sigma_f' (2 N_f)^b \quad (41)$$

où σ_f' , b sont deux paramètres à identifier. Cependant, l'équation de Basquin ne couvre pas complètement la courbe S-N, en particulier le régime Oligo-cyclique. La courbe S-N est influencée par de nombreux facteurs tels que la fréquence, la température, etc. Le facteur le plus influent est la "contrainte moyenne". Avec l'augmentation de cette dernière, le nombre de cycles à rupture diminue.

(Sines, 1959) a proposé, pour un chargement multiaxial, la contrainte de cisaillement octaédrique (von Mises) comme critère d'endommagement par fatigue tel qu'exprimé dans l'équation (42), mais ce modèle est incapable de traiter des chargements non proportionnels.

$$\frac{\Delta\tau_{oct}}{2} + \alpha(3\sigma_h) = \beta \quad (42)$$

Dans cette relation $\Delta\tau_{oct}$ est la variation de la contrainte de Von Mises, σ_h est la contrainte hydrostatique, α and β sont des paramètres à identifier et dépendant du matériau (Berrehili, 2010).

(Crossland, 1956) a proposé une approche similaire à celle de Sines, mais a utilisé la contrainte hydrostatique maximale (σ_{hmax}) au lieu de la contrainte hydrostatique moyenne, comme l'indique l'équation (43), pour prendre en compte les problèmes de chargement multiaxiaux hors phase.

$$\frac{\Delta\tau_{oct}}{2} + \alpha(3\sigma_{hmax}) = \beta \quad (43)$$

(Dang-Van, 1993) a proposé un critère de limite d'endurance, basé sur le concept de micro-contraintes dans un volume élémentaire représentatif de matériau, exprimé par l'équation (44) :

$$\tau(t) + a\sigma_h(t) = b \quad (44)$$

Avec $\tau(t)$ est le cisaillement instantané, a et b sont des paramètres à identifier.

Récemment, (Qi et al., 2019) ont proposé un modèle basé sur un critère de contrainte équivalente pour le PEHD définie par l'équation suivante :

$$\sigma_{ar} = \sigma_a(N) \left(\frac{2}{1 - R_\sigma(N)} \right)^{0,5488} \quad (45)$$

Où $\sigma_a(N)$ et $R_\sigma(N)$ sont respectivement l'amplitude de la contrainte et le rapport de charge au N^{ième} cycle. Ils sont calculés à partir du modèle présenté dans la Figure I.4-12 (Qi et al., 2018). En intégrant la loi d'évolution de l'endommagement :

$$\frac{\partial D(\sigma_{ar})}{\partial N} = \frac{1}{N_f(\sigma_{ar})} \quad (46)$$

Il est possible d'exprimer la durée de vie N_f :

$$N_f = N_s + \frac{1 - \sum_{N=1}^{N_s} \alpha \times \sigma_{ar}(N)^\beta}{\alpha \times \sigma_{ar}(N_s)^\beta} \quad (47)$$

Où N_s est le nombre de cycles où le comportement mécanique en fatigue commence à se stabiliser. α et β sont des paramètres. Le résultat de ce modèle est présenté dans la figure suivante :

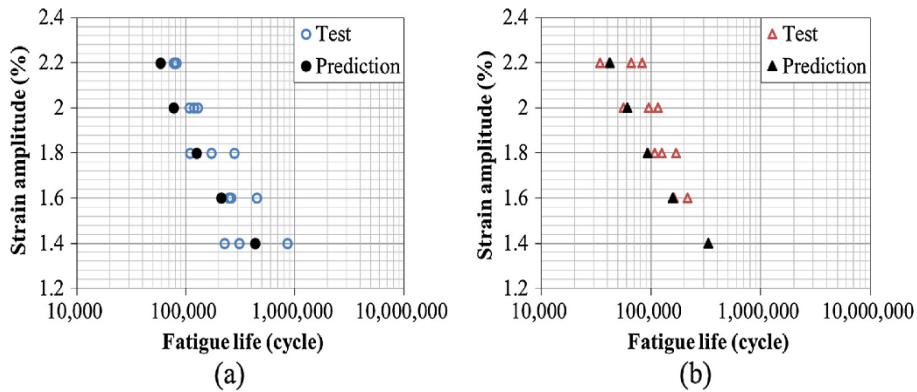


Figure I.5-2 Comparaison modèle-expérience pour un PEHD. a) Essais avec rapport de déformation $Re = -1$, b) Essais avec rapport de déformation $Re = -0,5$

I.5.1.2 Critères en déformation

Un modèle simple de prédiction de la durée de vie en fatigue basé sur la déformation a été développé par (Tomkins and Biggs, 1969) :

$$\varepsilon N_R^\alpha = \text{Constante} \quad (48)$$

ε est la déformation totale et N_R est le nombre de cycle à la rupture.

(Brown and Miller, 1973) et (Wang and Brown, 1993) ont proposé un critère basé sur la déformation maximale de cisaillement et la déformation normale dans le plan qui contenant le cisaillement maximal:

$$\frac{\Delta\gamma_{max}}{2} + S\Delta\varepsilon_n = A \frac{\sigma'_f - 2\sigma_{n,moy}}{E} (2N_f)^b + B\varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (49)$$

Où $\Delta\gamma_{max}$, $\Delta\varepsilon_n$ et $\sigma_{n,moy}$ sont respectivement l'amplitude maximale de déformation en cisaillement, l'amplitude de la déformation normale dans ce plan et la contrainte normale moyenne. S , A et B sont des paramètres du modèle. (Wang and Brown, 1993) ont proposé par la suite une modification du modèle par l'ajout de l'effet du trajet de chargement.

I.5.1.3 Critères énergétiques

Il existe plusieurs modèles fondés sur des considérations énergétiques. (Feltner and Morrow, 1961) ont proposé un modèle basé sur l'énergie totale dissipée :

$$W N_f = \text{constante} \quad (50)$$

Où W est l'énergie dissipée par cycle et N_f est le nombre de cycles à rupture

(Shokrieh et al., 2015) ont développé un modèle pour les composites à matrice polymère. Le modèle établi est une combinaison de la micromécanique et de la méthode énergétique, ayant la capacité d'estimer la durée de vie en fatigue de nanocomposites hybrides :

$$\Delta W = \frac{\Delta\sigma}{2(1-R)^2 \times E_{CS,nc}^s} = kN^\alpha \quad (51)$$

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

(Liu, 1993) ont proposé un modèle basé sur une énergie de déformation virtuelle (EDV), définie comme un produit de 2 scalaires et exprimée par l'équation (52). Le plan critique est défini par la valeur du travail maximal. L'EDV est la somme du travail des contraintes normales et du travail des contraintes de cisaillement sur le plan critique :

$$\Delta W = (\Delta\sigma_n \Delta\varepsilon_n)_{max} + (\Delta\tau \Delta\gamma) \quad (52)$$

I.5.1.4 Description de l'accumulation d'endommagement par la fatigue

L'endommagement en fatigue, (Chaboche and Lesne, 1988) peut être caractérisé par sa variation pendant chaque cycle suivant l'expression :

$$\frac{\partial D}{\partial N} = f_F(\sigma_M, \bar{\sigma}, D, T) \quad (53)$$

σ_M est la contrainte maximale appliquée, $\bar{\sigma}$ est la contrainte moyenne, T la température et D l'endommagement. f_F est une fonction qui dépend de D. L'intégration de cette relation permet d'écrire l'évolution de l'endommagement en cours de chargement sous la forme :

$$D = \left(\frac{N}{N_f} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (54)$$

La rupture survient lorsque l'endommagement prend la valeur unité ce qui permet d'estimer la durée de vie :

$$N_f = \frac{1}{1-\alpha} \left[\frac{\sigma_M - \bar{\sigma}}{M(\bar{\sigma})} \right]^\beta \quad (55)$$

La fonction M est choisie de manière à décrire la dépendance linéaire entre la contrainte moyenne et la limite de fatigue (Miller and Ibrahim, 1981)

I.6 Etat de l'art sur les effets du vieillissement sur les polymères semi-cristallins et particulièrement vieillissement Ultraviolet

I.6.1 Mécanismes de dégradation de polymères

La dégradation des polymères peut être définie comme un changement dans la structure chimique impliquant une modification nuisible à ses propriétés (Andrady, 1994). Le polymère se dégrade sous des conditions environnementales (par exemple : micro-organismes, température, lumière et eau) au cours d'une durée assez raisonnable en une ou plusieurs étapes. La dégradation peut être divisée en «détérioration » et « décomposition » (Calmon-Decriaud et al., 1998). La détérioration correspond à la dégradation physique et chimique avec un changement permanent des propriétés physiques du polymère (ISO 472 :1988). En outre, la décomposition induit des détériorations physiques et chimiques qui provoquent une diminution de la masse. Une détérioration induite par l'exposition au rayonnement UV ne conduit pas nécessairement à une perte de masse. Plusieurs études ont montré que les polymères peuvent se dégrader selon cinq mécanismes (Calmon-Decriaud et al., 1998) :

- Photo-dégradation.
- Oxydation par des additifs chimiques.
- Dégradation thermique.
- Dégradation mécanique
- Biodégradation provoquée par de micro-organismes (bactéries, champignons)

Selon les conditions environnementales et d'exploitation, un mécanisme de dégradation peut être prépondérant par rapport aux autres (Kyrikou and Briassoulis, 2007). Il est donc nécessaire d'identifier ce mécanisme de dégradation prépondérant pour optimiser la durabilité du matériau.

I.6.2 Mécanismes de photo-oxydation des polymères

I.6.2.1 Principe de base

Le rayonnement ultraviolet (UV) est une radiation électromagnétique d'une longueur d'onde qui se situe entre la lumière visible et les rayons X. Le rayonnement UV également appelé « lumière noire » parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est considéré comme une source principale de dégradation des polymères (Valadez-Gonzalez et al., 1999). La première action du processus de la photo-dégradation est l'absorption de l'énergie lumineuse dans un rayonnement purement UV ou simplement dans le rayonnement visible. Cette absorption est provoquée par l'existence de chromophores dans le matériau (défauts, impuretés, produits d'oxydation etc. Figure I.6-1) (Rabek, 1996a). La molécule est amenée en un temps extrêmement court (de l'ordre de 10^{-5} s) dans un état excité. Dans cet état excité, l'énergie potentielle est susceptible d'atteindre une grande valeur de l'ordre de 400 kJ/mol (à titre de comparaison, l'élévation de la température à la même grandeur que celle provoquée par les rayons UV entraîne une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol).

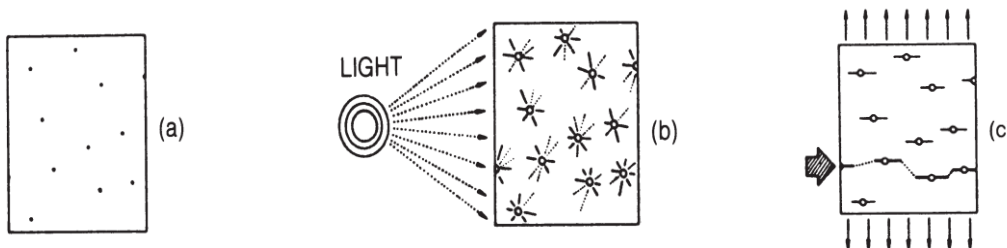


Figure I.6-1 : Schéma illustrant les effets subséquents du rayonnement UV et des contraintes mécaniques sur la formation de centres faibles (b) et de microfissures(c) dans les sites d'hétérogénéités chimiques initiales(a). La flèche indique la direction de la progression finale de la rupture le long de la section la plus affaiblie de l'éprouvette(Raab et al., 1982).

De ce fait, la photo-oxydation induit des processus qui n'existent pas en thermo-oxydation (Yakimets-Pilot, 2004). L'unique condition pour le déclenchement du processus de la photo-oxydation est que la radiation soit capable de pousser la molécule à l'état excité (Figure I.6-2). D'après la loi de Planck :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (56)$$

Avec E l'énergie, h est la constante de Planck, ν la fréquence, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. La condition d'excitation est :

$$\lambda < \frac{hc}{\Delta E} \quad (57)$$

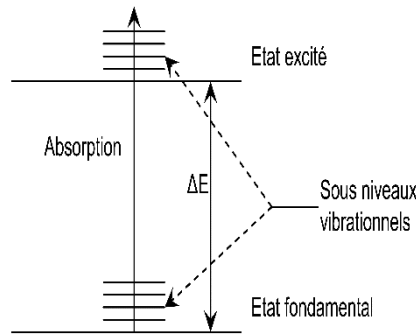


Figure I.6-2 : Principe d'un transfert d'énergie.(Douminge, 2010)

Le vieillissement via la photo-oxydation se présente sous l'action combinée des rayons ultraviolets et de la présence d'oxygène. La photo-oxydation ou photo-dégradation fait partie des vieillissements chimiques attachés aux phénomènes d'oxydation. À l'inverse du vieillissement physique, la photo-oxydation génère des modifications chimiques au niveau des chaînes moléculaires (Douminge, 2010). Le taux d'oxydation dans l'épaisseur est une fonction décroissante qui dépend de la capacité d'absorption du matériau exposé aux UV. Le paramètre déterminant de la photo-oxydation est, par conséquent, le potentiel de diffusion de l'oxygène au cœur du matériau (Shyichuk et al., 2005).

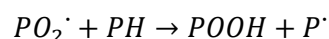
I.6.2.2 Processus de la photo-oxydation

Le processus de la photo-oxydation se décline en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison (Rabek, 1995) (Furieux et al., 1981) (Douminge, 2010) (T. H. Nguyen, 2013):

1. Amorçage : Polymère ou impureté $\rightarrow P'$

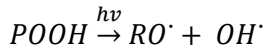
Lors de cette première phase, des radicaux primaires P' (P désigne un élément de la chaîne du polymère, un additif ou une impureté) naissent après la photolyse des entités photo-réactives.

2. Propagation : $P' + O_2 \rightarrow PO_2'$



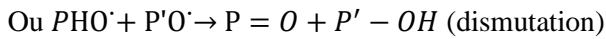
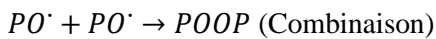
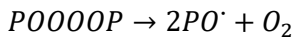
Durant la phase de la propagation de la réaction en chaîne, l'oxygène réagit avec les radicaux primaires P' pour former des radicaux de forme PO_2' . Ces derniers vont ensuite réagir avec les groupes chimiques ayant des atomes d'hydrogène pour constituer des composants comme les hydroxyperoxydes POOH.

Les hydroxyperoxydes sont des produits initiaux de photo-oxydation, réputés être très réactifs et instables à l'égard des UV:



3. **Terminaison** : $PO_2\cdot + PO_2\cdot \rightarrow$ Produit inactifs

Plusieurs mécanismes de terminaison sont envisageables



La production des composants comme les hydroperoxydes (PO_2H), les peroxydes PO_2P , les cétones ou les aldéhydes ($P=O$) ou les alcools (POH) peut avoir lieu dans ce schéma standard de processus tel que schématisé sur la Figure I.6-3. Les réactions de dégradation employées durant la photo-dégradation sont courantes dans la quasi-totalité des vieillissements chimiques. En effet, Ils rassemblent essentiellement les mécanismes de coupure de chaîne et de réticulation (Rivaton et al., 2003).

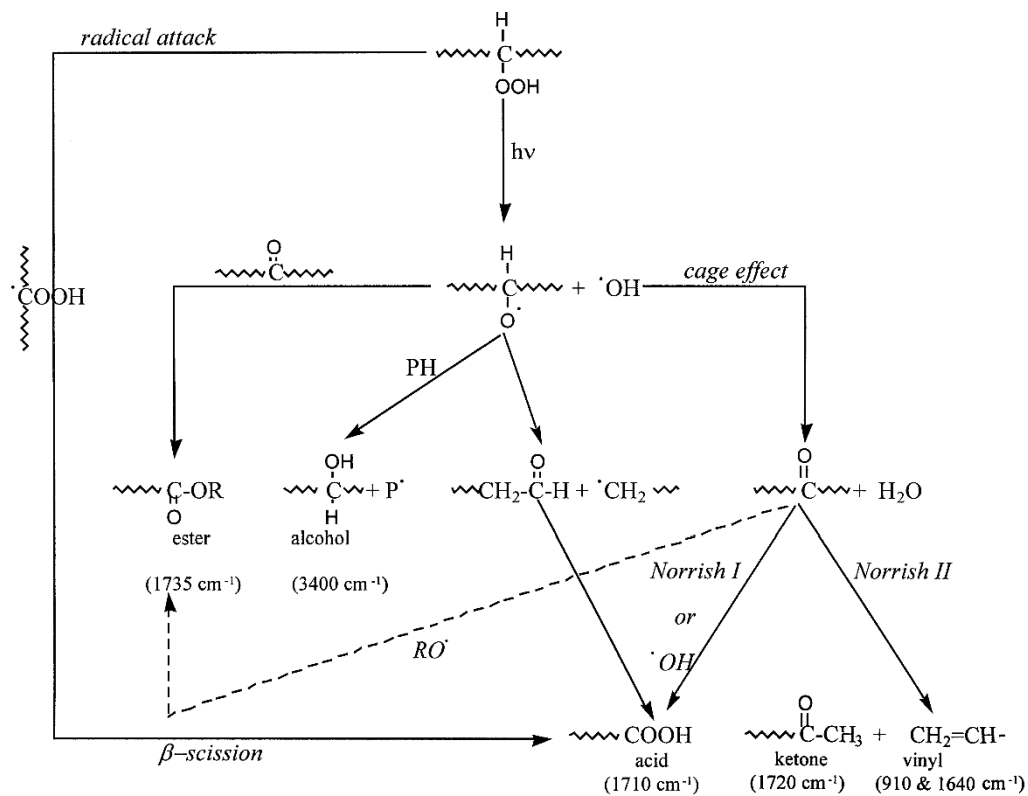


Figure I.6-3 Processus de dégradation du polyéthylène. (Tidjani, 2000)

Les mécanismes de dégradation des surfaces polymères exposées aux UV ont été étudiés en supposant que la température de l'air, l'humidité et l'intensité du rayonnement UV étaient toutes constantes. Comme le montre la Figure I.6-4, la perte de poids moyenne des échantillons composites causée par la température seule représente environ la moitié de la perte de poids moléculaire totale sous rayonnement UV à la même température (Lu et al., 2018).

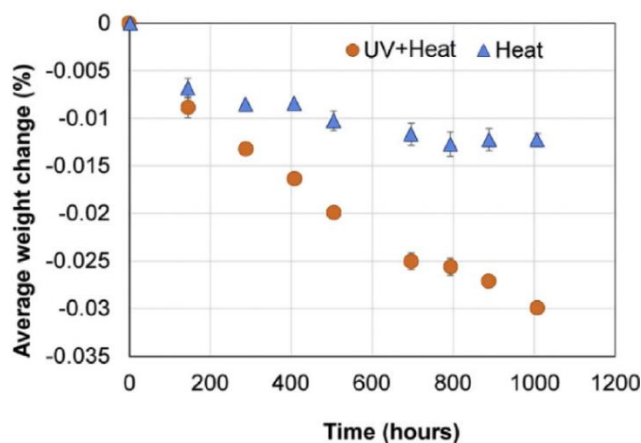


Figure I.6-4 : Effet de la température et la combinaison UV-température sur la perte de poids moléculaire du composite polymère (verre/époxy) (Lu et al., 2018)

I.6.2.3 Mécanisme de la photo-oxydation

I.6.2.3.1 Mécanisme de coupures de chaîne

Le rayonnement UV provoque un vieillissement photo-oxydatif qui entraîne la rupture des chaînes des polymères (Figure I.6-5). Les coupures de chaînes sont des ruptures de liaisons primaires de la chaîne du polymère. L'UV produit des radicaux libres, réduit la masse molaire des polymères et la température de transition vitreuse, entraîne un endommagement de la qualité de surface et altère de nombreuses propriétés des matériaux (Lu et al., 2018).

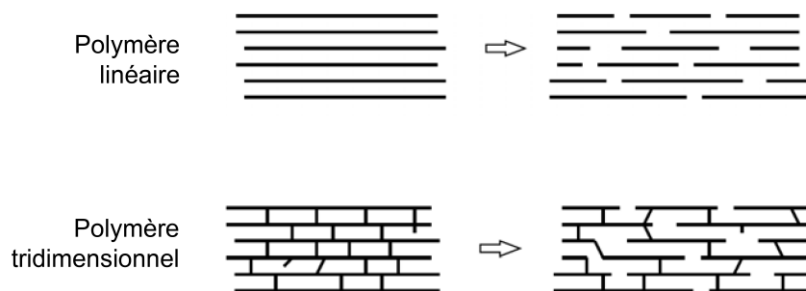


Figure I.6-5 : Mécanisme de coupures de chaînes (schématique)

1.6.2.3.2 Réticulation

La réticulation, à l'opposé du mécanisme de rupture de chaînes, est la formation de ponts de liaison entre les macromolécules voisines. Elle se manifeste par l'augmentation de la masse moléculaire moyenne ainsi que de la température de transition vitreuse. Généralement, ces deux mécanismes sont provoqués conjointement et en compétition. La dominance de l'un sur l'autre définira les altérations dans les propriétés du matériau.

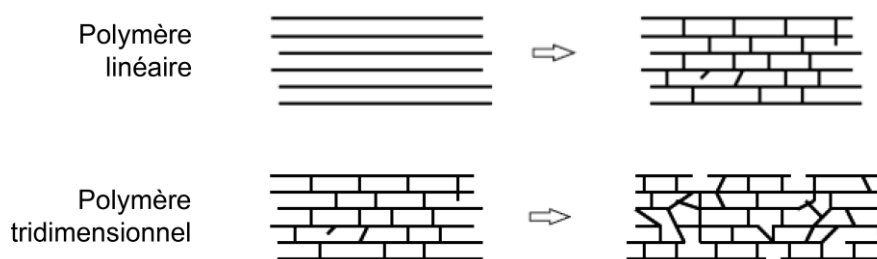


Figure I.6-6 : Mécanisme de Réticulation (schématique)

I.6.3 Effet du vieillissement sur les polymères semi-cristallins

La microstructure et les propriétés mécaniques des polymères et en particulier le polyéthylène, se dégradent à des vitesses différentes selon les conditions d'exploitation. Par exemple Le PE est fréquemment utilisé pour les films agricoles tels que les films de serre, de paillage et de tunnel. En particulier, le paillage a grandement contribué à l'amélioration des techniques agricoles. L'efficacité de ce film pour maintenir l'humidité et la chaleur du sol et pour limiter la propagation de la vermine et des mauvaises herbes a fait que les champs agricoles sont presque entièrement recouverts d'un film de paillage (Jeon and Kim, 2014). Sous l'effet des rayons UV, des propriétés telles que l'allongement à la rupture (Belbachir et al., 2010), l'endommagement mécanique (Schoolenberg, 1988) (C. T. Kelly and White, 1997), l'écoulement viscoélastique (fluage) (Busfield and Taba, 1996) (Bartolomeo et al., 2001), etc. sont fortement modifiées.

Au cours de la photo-oxydation des polyoléfines, les taux de scission macromoléculaire et de réticulation changent avec la dose UV absorbée (White and Shyichuk, 2007). Le mécanisme de scission des chaînes est actionné par les radicaux libres résultant de la décomposition de l'hydroperoxyde en présence des

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

UV et de l'oxygène (Hsu et al., 2012). Ce mécanisme se produit dans la phase amorphe et dans l'interface amorphe-lamellaire (Roy et al., 2009), où la diffusion de l'oxygène est plus facile dans ces phases (Kyrikou and Briassoulis, 2007). D'autre part, la phase cristalline reste typiquement inerte (Koutny et al., 2006) comme le montre la Figure I.6-7.

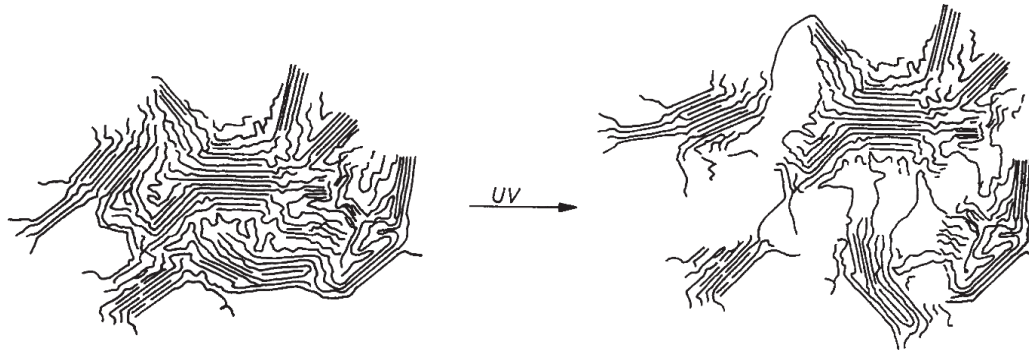


Figure I.6-7 : Représentation schématique de l'oxydation de la région amorphe dans un polymère semi-cristallin produisant une scission de chaîne (Rabek, 1996b).

Cette dégradation indésirable peut être accélérée en augmentant le rayonnement UV absorbé par le polymère grâce à un temps d'exposition plus long (Tidjani, 2000) (Şener et al., 2015). Plusieurs techniques expérimentales peuvent être employées pour mettre en évidence les changements des propriétés chimiques et mécaniques subies par les polymères pendant et après leur dégradation. De nombreux polymères sont fragilisés lorsqu'ils sont irradiés par la lumière ultraviolette. Il en résulte que les produits à base polymérique exposés à ces conditions extérieures se fracturent facilement, surtout à l'impact. Habituellement, la fragilisation est causée par la rupture des liaisons chimiques et les réactions subséquentes avec l'oxygène, ce qui diminue le poids moléculaire (Schoolenberg, 1988). La dégradation par les UV est un mécanisme de surface qui affecte généralement une mince couche superficielle (voir Figure I.6-8), dont l'épaisseur varie de quelques micromètres jusqu'à 1 mm au maximum (Cunliffe and Davis, 1982) (Yakimets et al., 2004a) (Shyichuk et al., 2005).

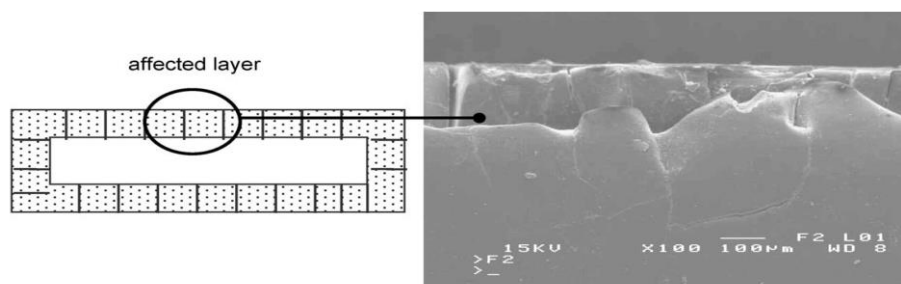


Figure I.6-8 Section transverse d'un échantillon PP (polypropylène) après le vieillissement UV (Yakimets et al., 2004a)

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

La croissance de la cristallinité comme le montre la Figure I.6-9 (Yakimets et al., 2004b) (Valadez-Gonzalez et al., 1999), la résistance à la traction (C. T. Kelly and White, 1997), le module d'élasticité (Carrasco et al., 2001), la dureté (Tavares et al., 2003), la densité (Gulmine et al., 2003a), etc. sont des indicateurs de la présence du mécanisme de réticulation.

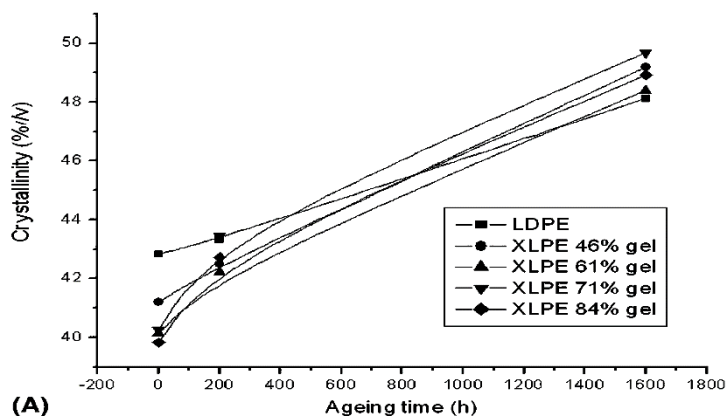


Figure I.6-9: Evolution de cristallinité du LDPE et différents grades du XLPE (Yakimets et al., 2004b)

D'autre part, le vieillissement-UV via ses réactions de scission de chaînes est responsable de l'apparition des microfissures comme le montre la Figure I.6-10. Ces dernières créent au sein du matériau une concentration de contraintes résiduelles dans la phase amorphe du matériau, ce qui le rend de plus en plus fragile à l'échelle macroscopique (Hiejima et al., 2018).

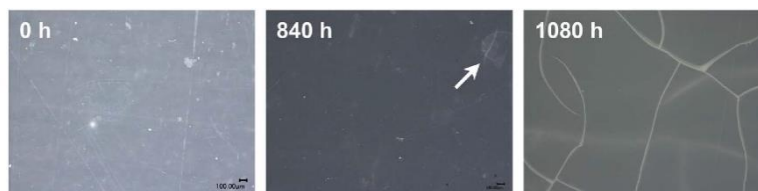


Figure I.6-10 Effet des UV sur l'état de surface du PEBD (Hiejima et al., 2018)

Par conséquent, la durabilité des polymères dépend non seulement du degré de dégradation chimique, mais aussi du profil de dégradation en profondeur (voir la Figure I.6-11). (Gulmine et al., 2003a) ont pu avoir accès à des couches plus profondes par technique de microtomie. Les films du PEBD ont été découpés consécutivement à une profondeur allant jusqu'à 10 μm pour analyser la dégradation dans les couches plus profondes de l'échantillon soumis à l'oxydation. Les microfilms ont été analysés par mesure de transmission et les résultats ont été comparés à ceux obtenus par la technique dite de la Réflectance totale atténuée (ATR).

Les résultats sont présentés dans Figure I.6-11. Un accord satisfaisant a été trouvé entre les deux méthodes, puisqu'un ajustement exponentiel des points obtenus par ATR et microtomie a pu être effectué. Ceci démontre que la spectroscopie FTIR-ATR est un outil particulièrement adapté à l'analyse du profil à travers la profondeur, avec l'avantage supplémentaire de ne pas nécessiter de traitement préalable de l'échantillon, et qu'elle peut être utilisée conjointement avec la microtomie pour atteindre une large gamme de profondeurs. Le comportement exponentiel de l'oxydation peut s'expliquer par la dépendance de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau (PBDE dans le cas de cette étude).

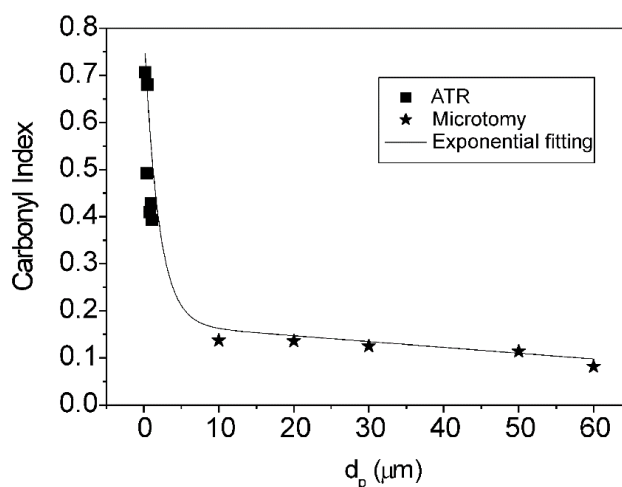


Figure I.6-11 : Effet d'oxydation en fonction de la profondeur, analyse faite avec découpe microtome (étoiles) et par Réflectance totale atténuée (carrés) sur un PEBD (Gulmine et al., 2003a)

I.6.4 Etude des propriétés des polymères sous vieillissement

Dans le cas par exemple d'un vieillissement thermique, les propriétés du matériau étudié sont tracées en fonction des conditions de vieillissement (temps d'exposition) pour différentes températures. Le facteur de glissement a_T est appliqué pour superposer toutes les données et déterminer la courbe maîtresse à une température de référence (voir § I.2.3). La courbe maîtresse peut être utilisée provisoirement pour estimer les paramètres étudiés à des températures plus basses et à des temps d'exposition plus longs, qui sont souvent inaccessibles dans le cadre d'une étude classique.

En effet, deux approches sont largement utilisées : Approche Arrhénienne et Approche phénoménologique WLF (Nait Abdelaziz et al., 2019). Dans le cas de l'approche Arrhénienne, (équation (5)) l'augmentation de la température génère des transformations physicochimiques au cœur du matériau

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

pendant les essais de vieillissement accéléré. Le modèle d'Arrhenius a été largement adopté dans le vieillissement thermique. Pourtant, il ne reste pas applicable dans tous les cas. En effet, quand le mécanisme de vieillissement est complexe et regroupe des processus d'énergies d'activation dissemblables, le comportement ne peut pas être considéré comme Arrhénien. De ce fait, les conditions satisfaisantes de l'approche Arrhénienne et réduisant les facteurs précédemment cités sont : une durée d'exposition aussi longue que possible pour assurer une extrapolation satisfaisante et différents niveaux de température pour mettre en évidence les limites de la loi d'Arrhenius (Ben Hassine, 2013). L'approche WLF est utilisée pour une température de référence entre T_g et $T_g + 100^\circ\text{C}$. Le facteur de glissement s'exprime de la façon suivante :

$$\ln(a_T) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (58)$$

Avec C_1 et C_2 deux paramètres ajustables dépendant du matériau étudié.

Le principe d'équivalence dépend de la nature du vieillissement, dans le cas d'un vieillissement nucléaire, (Burnay and Hitchon, 1985) propose un facteur de glissement sous la forme suivante :

$$a_R = R^x \quad (59)$$

Avec R est la dose de radiation et x un paramètre ajustable.

Le vieillissement peut également regrouper plusieurs sources de dégradation (Thermique, UV, nucléaire... § I.6.1). La combinaison des différents facteurs de glissement propre à chaque vieillissement se fait de manière multiplicative. (Gillen and Celina, 2017) ont proposé un facteur de glissement combiné pour un vieillissement thermo-oxydant et de radiations nucléaires (R), énoncé dans l'équation suivante :

$$a_{(T,R)} = a_T \cdot a_R = \frac{\exp(-E)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \times \left(1 + \frac{k R^x \exp Ex}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (60)$$

Avec E l'énergie d'activation, T et T_{ref} la température et la température de référence respectivement, R la dose absorbée et x un coefficient ajustable.

I.6.5 Fatigue des polymères et effets du vieillissement

Sur la Figure I.6-12 nous pouvons voir comment le comportement en traction du Polypropylène est affecté par l'augmentation du temps de vieillissement sous UV. On observe que la limite élastique décroît ainsi que l'allongement à la rupture. Par ailleurs la diminution du module initial confirme l'hypothèse d'un mécanisme prépondérant de coupures de chaînes.

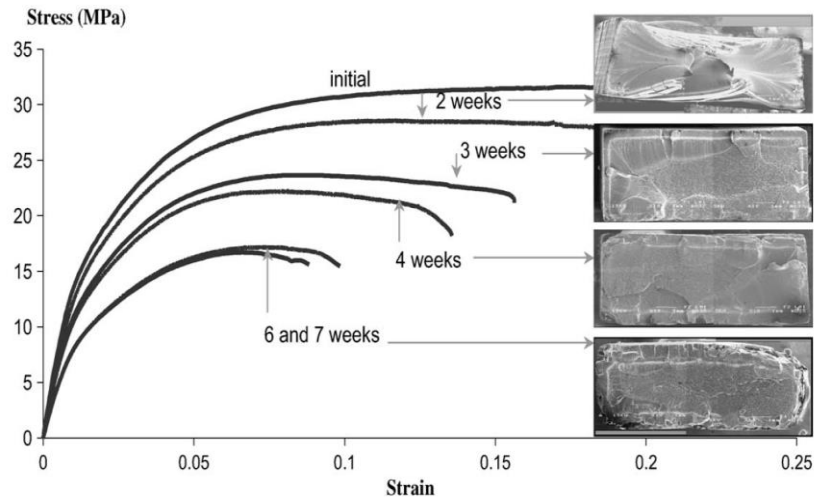


Figure I.6-12 : essai de traction du PP après vieillissement UV (Yakimets et al., 2004b)

Peu d'études ont porté sur l'effet de l'irradiation UV sur le comportement mécanique des thermoplastiques, et parmi elles une minorité sur l'effet de l'irradiation UV sur la durée de vie en fatigue des polymères. La durée de vie des thermoplastiques varie de 10 à 50 ans et peut aller jusqu'à 100 ans dans certaines applications (Chudnovsky et al., 2012). Pour évaluer la dégradation des propriétés des polymères, le principe d'équivalence temps-température est largement utilisé (Naruse et al., 2012). Ces méthodes d'évaluation permettent de prédire la résistance à la fatigue en tenant compte de la température et du temps d'exposition.

Dans le cas du caoutchouc (Chou et al., 2007), les analyses des effets du vieillissement thermique sur la fatigue du caoutchouc EPDM renforcé et le HNBR (caoutchouc nitrile butadiène hydrogéné) (Ulu et al., 2018), ont montré une réduction remarquable de leur résistance à la fatigue. (Ivanova et al., 1995) ont étudié les effets de la photodégradation sur le comportement en fatigue des échantillons épais (0,15 mm) du copolymère de monoxyde de carbone d'éthylène (ECO). Ils ont montré que la durée de vie en fatigue des échantillons a été réduite de 10 fois après 20 heures d'exposition aux UV. Ces résultats ont

été liés à la réduction de la ductilité de la surface. De plus, le rayonnement UV influe sur l'amorçage des fissures et sur la vitesse de croissance des fissures.

D'autres types de vieillissement ont été reliés à l'étude de la fatigue, comme l'influence du vieillissement accéléré par irradiation γ sur les propriétés de croissance des fissures de fatigue du polyéthylène à poids moléculaire ultra élevé (UHMWP) (Tanaka et al., 2008). Pour la dose la plus élevée de rayonnement gamma (250kGy), la durée de vie en fatigue diminue de manière drastique (Benson and Martinez Pardo, 1998) (Figure I.6-13). Le comportement en termes de propagation des fissures est similaire à celui d'un polymère fragile dont la mobilité des chaînes sont réduites.

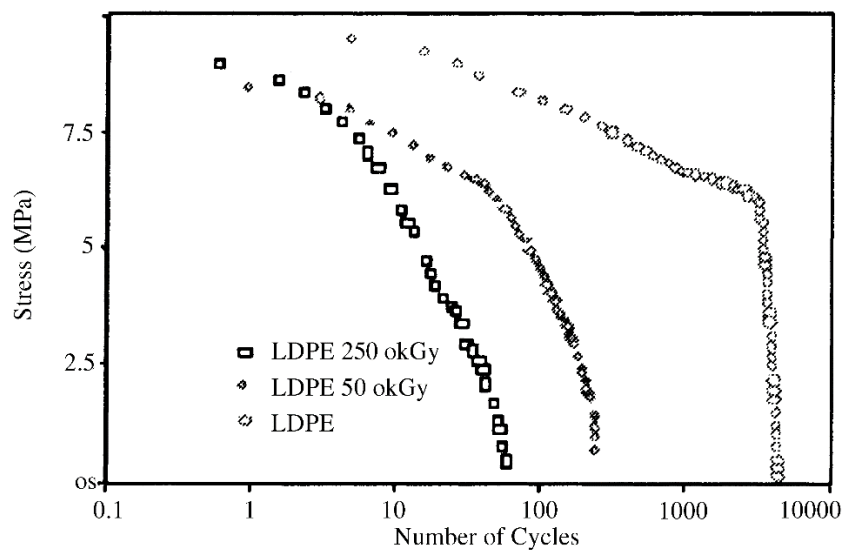


Figure I.6-13 : Effet du rayonnement gamma sur la durée de vie en fatigue du PEBD (Benson and Martinez Pardo, 1998).

D'autre part, l'effet du vieillissement hygrothermique sur la fatigue des composites verre/polydicyclopentadiène (pDCPD) unidirectionnels (UD) a montré une plus grande résistance à la fatigue, avec le temps de vieillissement (Hu et al., 2014).

L'effet du vieillissement hygrothermique sur les comportements quasi-statiques et de fatigue du composite renforcé de fibres naturelles et à base de polyéthylène haute densité (PEHD) (Mejri et al., 2018) a été étudié pour envisager de remplacer le polyamide (Nylon). Ces essais de fatigue montrent que le vieillissement hygrothermique diminue la résistance à la fatigue à grand nombre de cycles. Enfin, la durée de vie des polymères peut également être affectée par le vieillissement chimique, comme le vieillissement des tuyaux en polyéthylène transportant de l'eau potable désinfectée au dioxyde de chlore (Xavier et al., 2009).

Chapitre I : Structure, comportement, vieillissement et fatigue des polymères

Comme les tuyaux en polyéthylène sont largement utilisés dans les réseaux de distribution d'eau et de gaz naturel, ils pourraient être soumis à la fois à des rayonnements UV et à des chargement mécaniques variables (Wang et al., 2019). Il est donc important d'examiner les effets du vieillissement UV sur les propriétés ultimes et plus précisément sur la limite de fatigue (Lamnii et al., 2018).

II Chapitre II : Procédures expérimentales.

Le deuxième chapitre met l'accent sur les méthodes expérimentales utilisées pour l'analyse des effets des rayons UV sur le Polyéthylène et plus spécifiquement sur le comportement et propriétés mécaniques. Trois types d'essais ont été utilisés à cet effet : l'essai de traction uniaxiale, l'essai de fluage et l'essai de fatigue. L'étude portant sur les effets du vieillissement par irradiation UV, une présentation du dispositif utilisé sera effectuée décrivant en outre la procédure suivie pour le vieillissement. Enfin, les méthodes physico-chimiques d'analyse de la structure du matériau avant et après irradiation seront présentées.

II.1 Méthodes expérimentales des essais mécaniques

II.1.1 Matériau d'étude et échantillons

Le matériau étudié dans ce travail est un Polyéthylène basse Densité (PEBD), approvisionné par QAPCO[®]. Les propriétés physiques du matériau fournies par le fournisseur sont les suivantes : Température de fusion, 109°C ; Indice de fluidité de 0,30 (g/10min) et densité de (0.92 g/cm³). La Température de transition vitreuse est aux alentours de -100°C. Les éprouvettes ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce dans des plaques d'environ 2mm d'épaisseur, obtenues par moulage-compression à 180°C pendant 5minutes puis refroidies à 30°C/min.



Figure II.1-1 : Plaque de PEBD approvisionné par QAPCO[®]

La géométrie d'échantillon adoptée est représentée sur la Figure II.1-2. La forme de l'échantillon (parallélépipède retaillé en forme de sablier dans sa partie centrale) permet d'anticiper le site d'amorçage de l'instabilité plastique ; la contrainte étant maximale dans la section d'aire minimale. Toutefois, le rayon de courbure de 30mm est suffisamment grand pour que l'on puisse considérer l'éprouvette droite dans la partie centrale.

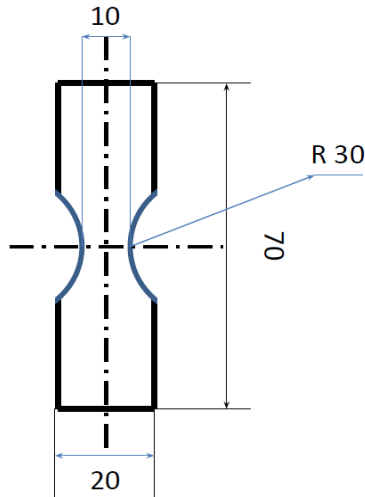


Figure II.1-2 : géométrie d'échantillon adoptée

II.1.2 Essais monotones

L'étude du comportement mécanique eut nécessiter différents types d'essais. Parmi eux, l'essai de traction uniaxiale reste l'un des plus utilisés.

Nous avons utilisé deux machines dans notre cas : la 1^{ère} est une machine électromagnétique INSTRON ElectroPulse E3000 permettant de réaliser à la fois des chargements monotones et cycliques. Une vue d'ensemble de celle-ci est montrée sur la Figure II.1-3. La machine dispose d'une cellule de ± 1000 N et possède une course linéaire maximale de 60 mm ce qui limite en déformation l'essai de traction. Pour mesurer les déformations à la rupture, un 2^{ème} dispositif utilisant une machine électromécanique « Instron 5867 » a été mis en place. Des essais de traction ont été réalisés avec une vitesse de déplacement constante de 0,03mm/s (ce qui correspond en moyenne à une vitesse de déformation de l'ordre de $10^{-3}s^{-1}$) jusqu'à la rupture. Cette vitesse lente est justifiée par la nature viscoélastique du matériau pour s'assurer de se situer dans l'hypothèse quasi-statique et de ne pas superposer l'effet vitesse à l'effet vieillissement.



Figure II.1-3: Machine de traction ElectroPuls E3000

Les essais de fluage ont été réalisés sur la machine électromagnétique précédemment décrite. Ceux-ci consistent à imposer une charge constante et à suivre l'évolution de la déformation au cours du temps.

Que ce soit pour les essais de traction ou de fluage, un vidéo-extensomètre (Vidéo-Traction) a été utilisée. Le principe de la méthode est basé sur le suivi de 4 marqueurs peints sur la surface avant de l'échantillon, deux marques sont alignées dans le sens de la traction et les deux autres marques sont alignées dans le sens transversal dans la section transversale minimale tel que représenté sur la Figure II.1-4. Cette technique permet une mesure locale de la déformation dans la zone la plus sollicitée étant donnée la géométrie particulière de l'éprouvette utilisée. A signaler que ce type de dispositif permet également le pilotage en déformation vraie constante.

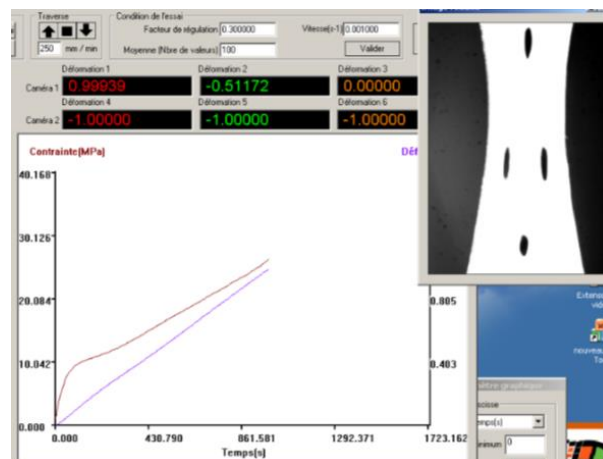


Figure II.1-4: Essai de traction via le dispositif de mesure sans contact

II.1.3 Essais cycliques

Les essais de fatigue sont conditionnés par de nombreux paramètres : fréquence, rapport de charge, contrôle en force ou déplacement, amplitude etc...

Dans notre cas, ces essais de fatigue ont été réalisés en contrôle de force. En effet, de par la nature visco-élastoplastique du matériau, des essais en contrôle de déplacement induisent un fluage cyclique et un allongement progressif de l'éprouvette. Cela conduit progressivement à un chargement en compression en position minimale comme l'illustre la Figure II.1-5, modifie en cours d'essai le rapport de charge (qui est le rapport entre la contrainte minimale et maximale) que nous avons fixé à 0 et, le plus important, occasionne du flambement. Par contre, l'essai sous contrôle de charge évite le flambement mais provoque une déformation cyclique progressive comme le montre Figure II.1-6.

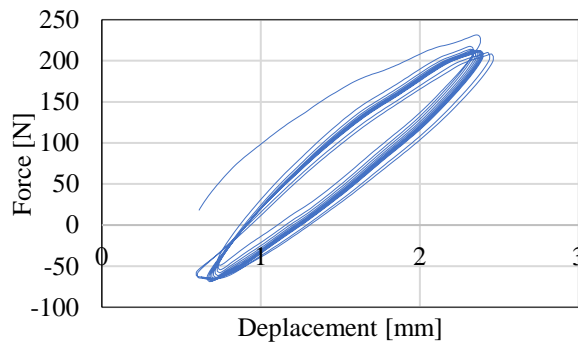


Figure II.1-5 Fatigue en contrôle de déplacement

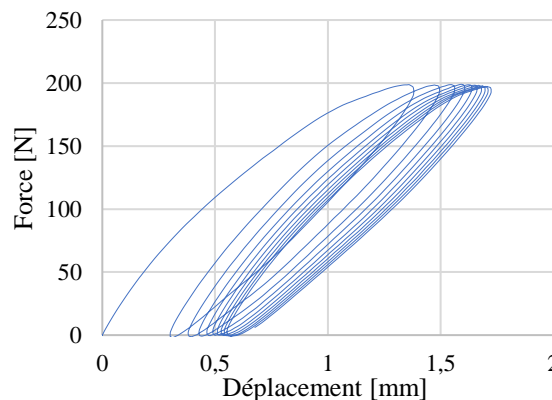


Figure II.1-6 : Fatigue en contrôle de force

Les essais de fatigue ont été effectués sur le dispositif électromagnétique (INSTRON Electro-pulse E3000) précédemment citée. Le rapport de charge étant fixé à 0, les essais sont réalisés ensuite à amplitude constante (c'est-à-dire avec une force maximale constante). Pour décrire le comportement en

fatigue et analyser l'endurance du matériau, il est nécessaire de balayer plusieurs amplitudes, ce que nous avons fait en faisant varier la charge maximale appliquée.

Afin d'établir une correspondance entre déformation locale mesurée et celle obtenue en calculant une déformation à partir du déplacement, nous avons réalisé un essai d'étalonnage. La Figure II.1-7 présente le comportement sous chargement cyclique avec une contrainte nominale maximale de 8 MPa à une fréquence de 0,1 Hz. Cette valeur faible de la fréquence s'explique par la faible vitesse d'acquisition de la caméra du système de mesure sans contact.

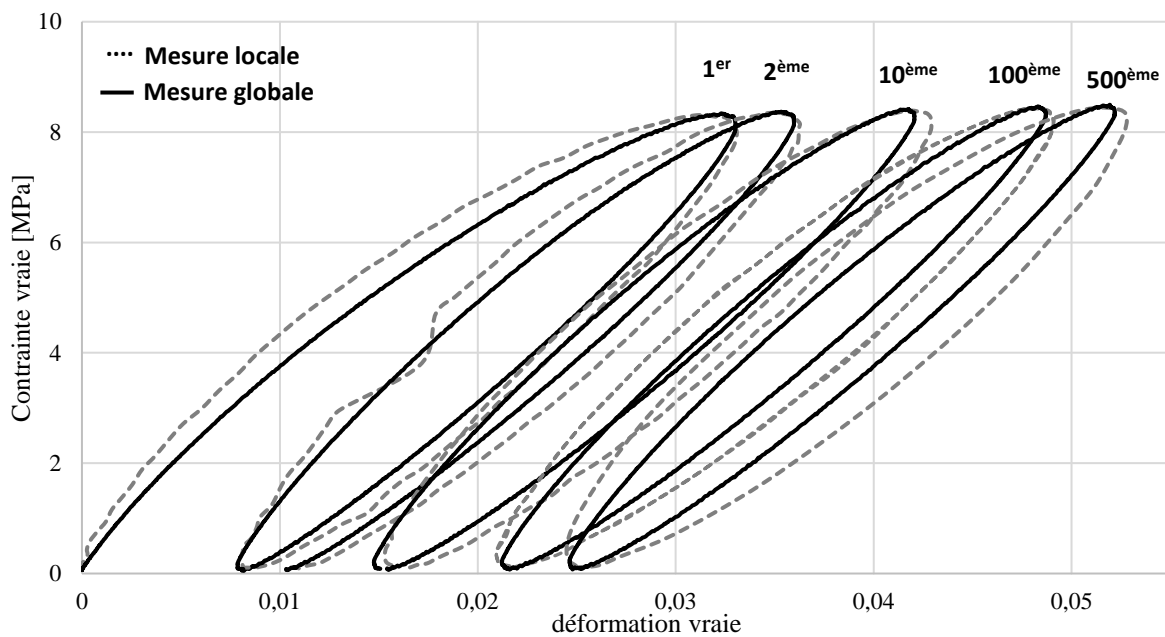


Figure II.1-7: Chargement cyclique à contrainte nominale maximale constante de 8MPa à 0,1Hz (500 Cycles)

La Figure II.1-7 montre une sélection des cycles contrainte déformation obtenue par les 2 méthodes. On peut noter un accord satisfaisant entre les 2 méthodes, bien que la surface de la boucle semble sous-estimée par la méthode globale. Il faut noter cependant que l'évolution progressive de la déformation minimale est décrite de manière quasi-identique par les 2 méthodes. Cela est d'autant plus important que pour les essais à fréquence plus élevée, il n'est pas possible d'utiliser la méthode de mesure locale du fait de la vitesse d'acquisition de la caméra.

II.2 Vieillesment UV

II.2.1 Dispositif de vieillissement

Le vieillissement UV est réalisé au sein du laboratoire « Unité Matériaux Et Transformations » de l'Université de Lille.

La source lumineuse (Figure II.2-1) est une source d'irradiation UV-A filtrée dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 320 et 400 nm. Ce choix est lié au fait que ces rayonnements constituent environ 98% de ceux émis par le Soleil et atteignant la Terre. L'irradiance de la lampe est estimée par le fournisseur à 105 mW/cm² sur les longueurs d'ondes entre 320 et 390 nm. La Figure II.2-2 montre l'évolution de la dose UV délivrée à l'échantillon (et mesurée en J/m²) en fonction du temps d'exposition.



Figure II.2-1 : Source lumineuse UV utilisée

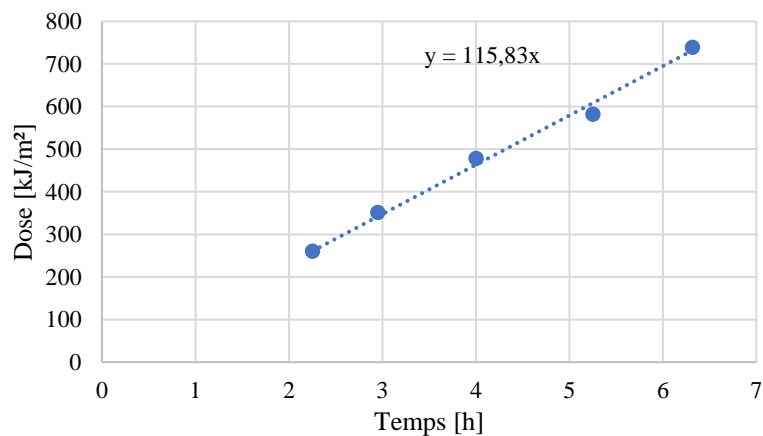


Figure II.2-2: Courbe de dose en fonction du temps

II.2.2 Procédé de vieillissement

Le procédé consiste à soumettre l'échantillon à des radiations UV en contrôlant le temps d'exposition afin de contrôler la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon.



Figure II.2-3: expérimental set up for UV irradiation (Dymax flood 2000)

Les échantillons sont placés côte à côte sous les lampes et exposés au rayonnement UV (Figure II.2-3). Le dispositif expérimental ne permet pas le contrôle de l'humidité relative et de la température. Les mesures de température effectuées à la surface de l'échantillon peuvent atteindre 70°C du fait du rayonnement. Au milieu de l'essai, les échantillons sont retournés afin d'exposer les faces opposées et d'obtenir les mêmes conditions de vieillissement sur les deux faces. Le Tableau II.2-1 indique les valeurs d'exposition en fonction du temps et la dose UV correspondante reçue par les échantillons.

Temps en heures	Dose par face [kJ/m ²]
1 par face	121
5 par face	580
9 par face	1039
13 par face	1498
20 par face	2301

Tableau II.2-1: Temps d'exposition et dose UV correspondante perçue par les échantillons

II.3 Méthodes expérimentales analyse physico-chimique

II.3.1 Rhéologie globale

II.3.1.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Cette technique expérimentale permet d'analyser les propriétés viscoélastiques du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un dispositif Rheometrics ARES Scientific à déformation contrôlée en mode torsion sur éprouvette à section rectangulaire de dimensions 38 x 3,5 x 2 mm³. L'amplitude maximale de déformation est de 0,1 % qui se situe bien dans la plage de viscoélasticité linéaire pour le matériau étudié. Une présentation ainsi que des exemples de résultats sont présentés dans le premier chapitre (voir I.2.2 Dépendance vis-à-vis du temps).



Figure II.3-1 : Dispositif de DMA

II.3.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Dynamic Scanning Calorimeter) est une technique de caractérisation thermique. Elle est basée sur la mesure des échanges thermiques entre l'échantillon et une référence. La DSC est utilisée pour identifier la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). Au-dessus de T_g , les polymères semi-cristallins présentent sur leurs thermogrammes un pic endothermique, correspondant à la fusion des cristaux. À partir de l'enthalpie de fusion ΔH_f sous le pic (Figure II.3-2) on peut calculer le taux de cristallinité du polymère exprimé par l'équation suivante :

$$\chi_{cw}(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \quad (61)$$

Avec ΔH_0 l'enthalpie de fusion d'un cristal orthorhombique PE parfait égal à 290 J/g.

Les conséquences sur l'architecture macromoléculaire et la morphologie cristalline du LDPE occasionnées ont été suivies en utilisant la DSC.

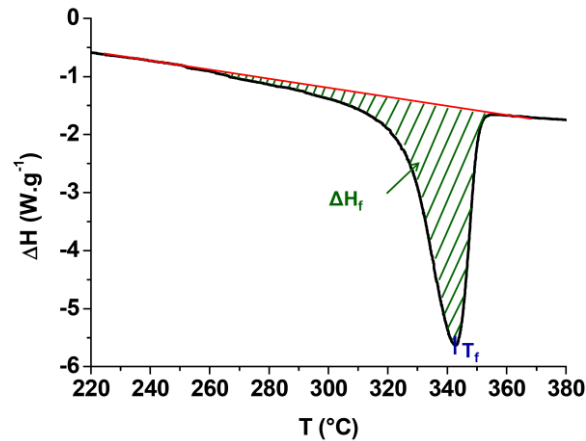


Figure II.3-2 : analyse DSC : Courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PEEK (Courvoisier et al., 2017a)



Figure II.3-3 : Dispositif de calorimétrie différentielle à balayage

II.3.2 Rhéologie en couche

Les échantillons ont ensuite été découpés avec un microtome LEICA RM2255 (Figure II.3-4), au laboratoire PIMM à l'ENSAM de Paris, afin d'obtenir des films suffisamment fins (généralement entre 10 et 60 μm d'épaisseur) permettant de faire l'hypothèse d'une oxydation homogène dans l'épaisseur

(Figure II.3-5). Ces couches ont ensuite été analysées de manière à évaluer le gradient des propriétés affectées par la photo-dégradation à travers l'épaisseur.



Figure II.3-4 : Microtome

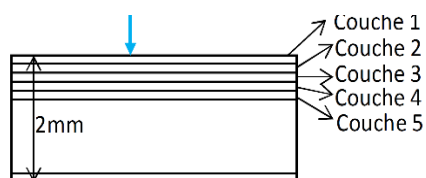


Figure II.3-5 : Extraction des films de l'échantillon épais

II.3.2.1 DSC

Les analyses ont été réalisées avec un calorimètre TA Instruments Q1000 semi-automatique (Figure II.3-6). Pour les films et Q20 pour les échantillons épais.

- Le dispositif Q1000 a été utilisé entre -30 °C et 200 °C avec une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'azote. L'accessoire « Autosampler » assure une manipulation fiable, rapide et sans surveillance des opérations.
- Le dispositif Q20 a été utilisé entre -50 °C et 145 °C avec une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'azote pour les échantillons épais.



Figure II.3-6 : DSC Q1000

II.3.2.2 FTIR

L'analyse de profilage par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) nous permet de caractériser le profil d'oxydation du PE et d'étudier de près la nature chimique de la couche oxydée. Les spectres d'analyse Infra Rouge (IR) des films PE vierges et oxydés par UV coupés par microtome ont été déterminés avec un dispositif Perkin-Elmer Frontier dans la plage de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. (Figure II.3-7)



Figure II.3-7 : dispositif d'analyse FTIR Perkin-Elmer Frontier

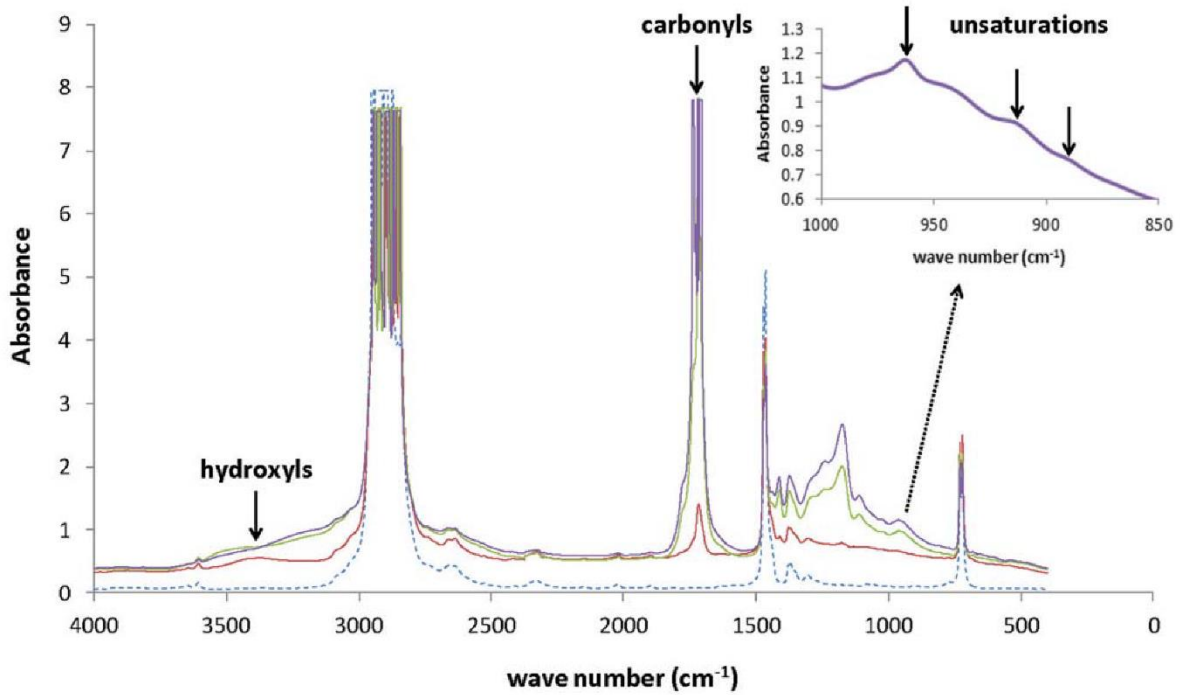


Figure II.3-8 : Spectre Infrarouge(IR) des films PE avant (en tirets) et après exposition thermique à 120 °C dans l'air (lignes continues) (Cruz et al., 2015)

La Figure II.3-8 montre le spectre IR des films PE avant et après vieillissement thermique. Dans le spectre IR, l'oxydation entraîne une lente croissance des petites bandes d'absorption situées à 965, 910 et 888 cm^{-1} , qui caractérisent respectivement le vinylène, vinyl et le vinylidène, qui représentent des produits d'oxydation.

II.3.2.3 GPC

Ensuite ses profils ont été analysés à l'aide de la chromatographie sur gel perméable GPC (Figure II.3-9). La GPC nous donne accès à la masse moléculaire qui représente un facteur interne extrêmement important dans le processus de dégradation. Pour obtenir des valeurs approchées des masses molaires moyennes des polymères, il est indispensable d'établir une ou plusieurs courbes d'étalonnage présentant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. L'étalonnage se fait par l'injection d'une série d'échantillons de polymères ayant une architecture à faible taux de polydispersité et d'une masse molaire moyenne déterminée. La solution à analyser contient une quantité de solvant tri chlorobenzène avec l'échantillon de PEBD à analyser. Au départ, la solution est chauffée à 190°C pendant 20 minutes dans le but de fondre les petits cristaux de polymères, ensuite refroidie à

160°C avant qu'elle ne soit filtrée à l'aide d'un filtre de pores de 1 µm de diamètre. Pour estimer les masses molaires moyennes du PEBD nous avons fait appel à une calibration universelle.



Figure II.3-9 : Dispositif de GPC

La Figure II.3-10 présente l'étude GPC de deux grades d'UHMWPE (Polyéthylène de masse molaire très élevée) (Li et al., 2019). La poudre d'UHMWPE de grade 4040 a un degré beaucoup plus élevé de chaînes à ramification courte que la poudre de grade 6040, en particulier dans la partie à faible poids moléculaire. Ceci est dû à l'ajout de butène comme comonomère lors de la polymérisation du grade 4040.

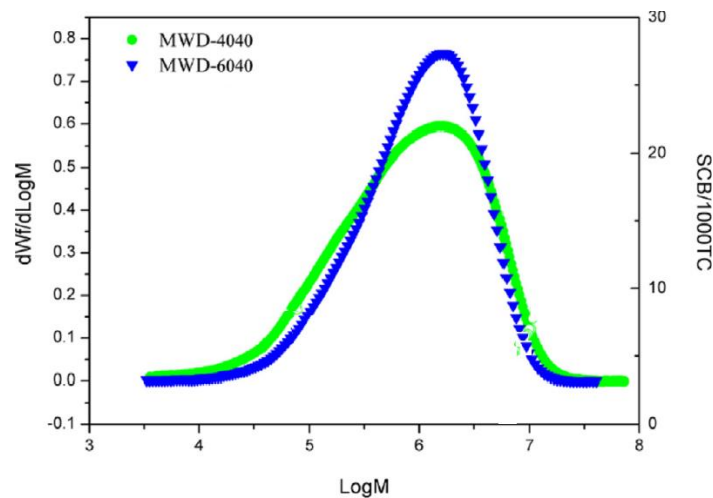


Figure II.3-10 : Répartition du poids moléculaire obtenu à partir d'une chromatographie par perméation de gel à haute température l'UHMWPE. (Li et al., 2019)

II.3.2.4 Micro-indentation

Enfin, l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques (principalement sur le module d'Young) a été caractérisé par des essais de micro-indentation sur la section droite de l'échantillon. Le principe de l'essai d'indentation (micro-indentation suivant l'échelle de travail) est d'enfoncer un indenteur à une force donnée dans le matériau. Durant l'essai, le déplacement de l'indenteur et la force

sont enregistrés ce qui permet de tracer les courbes force-déplacement, traduisant la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le matériau (Figure II.3-11). L'allure de la courbe au cours du déchargement reflète les propriétés liées à l'élasticité du matériau, notamment le module élastique.

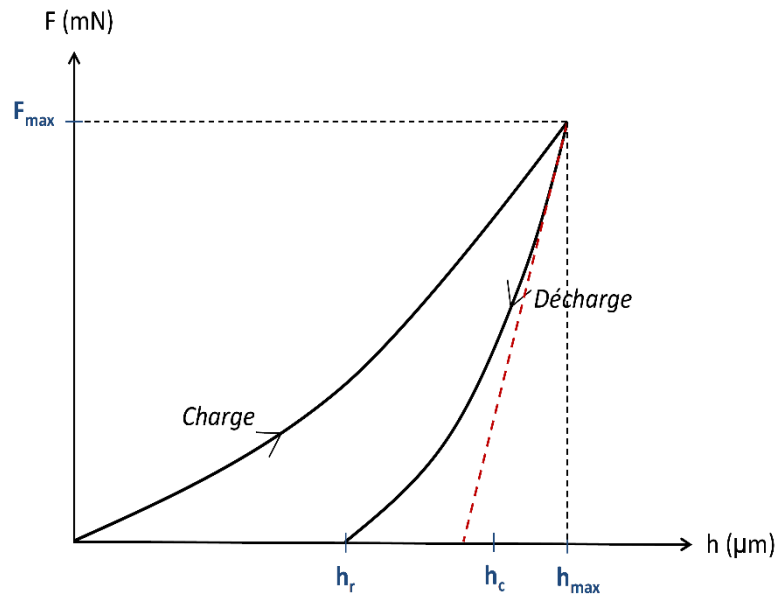


Figure II.3-11 : Exemple de courbe force-déplacement obtenue lors d'un essai d'indentation sur un matériau polymère

Avec F_{\max} : force maximale, h_{\max} : déplacement maximum, h_f : profondeur résiduelle (intersection de la courbe rouge avec l'axe des abscisses), h_r : profondeur plastique, h_c : profondeur de contact.

Les essais d'indentation ont été effectués à l'aide de l'appareil Micro-Indentation Tester (MHT) de chez CSM Instrument (Figure II.3-12). L'indenteur choisi est une pointe en diamant de type pyramidale (Vickers). La charge imposée est de 200 mN, et la vitesse de charge et de décharge est de $400\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Entre la charge et la décharge, un maintien de la charge maximale pendant 15 secondes est effectué.

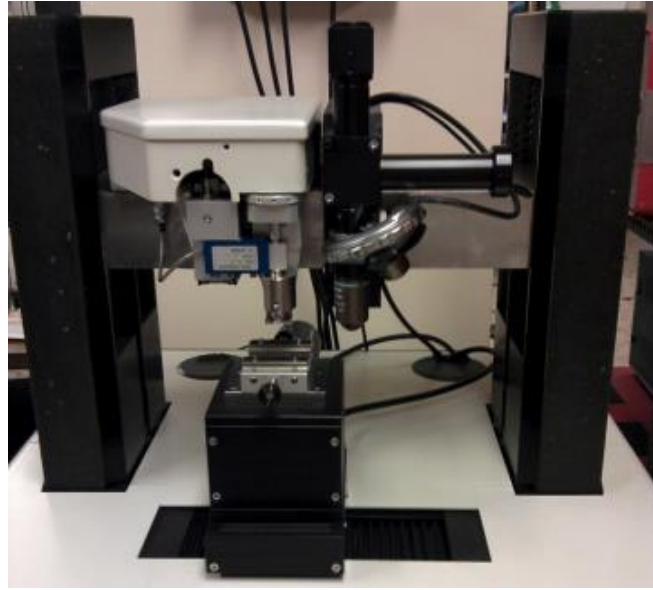


Figure II.3-12 : Machine à Indentation : MicroTech MX7 de CSM. Pointe : Vickers

Les échantillons du PEBD avant et après vieillissement UV ont été enrobés dans la résine afin d'analyser la coupe transversale (Figure II.3-13). Les échantillons ont été enrobés à froid et polis d'une façon graduelle jusqu'au polissage diamant, d'abord à l'aide d'une série de papiers abrasifs de granulométrie allant de 80 à 2400 puis une finition miroir à l'aide de pâte diamant.



Figure II.3-13 : PEBD enrobé dans la résine à froid

Les indentations ont été réalisées d'un bord à l'autre de l'échantillon comme le montre un exemple sur le polyétherimide réalisé par (Courvoisier et al., 2017a) sur la Figure II.3-14. Cette méthode permet d'avoir une évolution des propriétés mécaniques dans l'épaisseur du matériau vieilli afin de quantifier la couche oxydée. Des mesures effectuées au niveau de la surface PEBD vieilli aux UV a été réalisée par (Tavares et al., 2003). Cependant, cette étude quantifie l'endommagement provoqué par les UV, mais ne donnait pas accès à l'épaisseur de la couche oxydée.

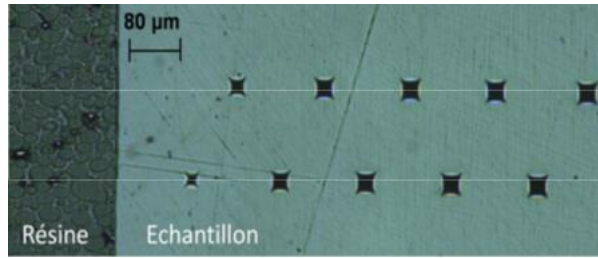


Figure II.3-14 : Exemple d'analyse de la couche oxydée par indentations réalisées sur la section d'un échantillon de polyétherimide vieilli thermiquement (Courvoisier et al., 2017a)

L'évolution du module de Young mesurée par micro-indentation en fonction de la profondeur a été comparée au taux d'oxydation obtenu par FTIR sur la Figure II.3-15. (Courvoisier et al., 2018). Le résultat montre la parfaite dépendance de l'oxydation avec le module de Young, et la couche oxydée peut être estimée à 500μm.

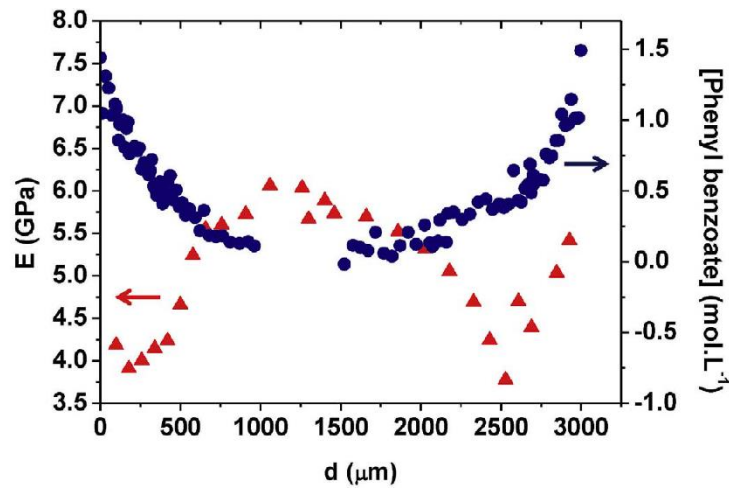


Figure II.3-15 : Taux d'oxydation et module de Young en fonction de la profondeur pour le polyétherimide vieilli thermiquement (Courvoisier et al., 2018)

III Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du Polyéthylène basse densité

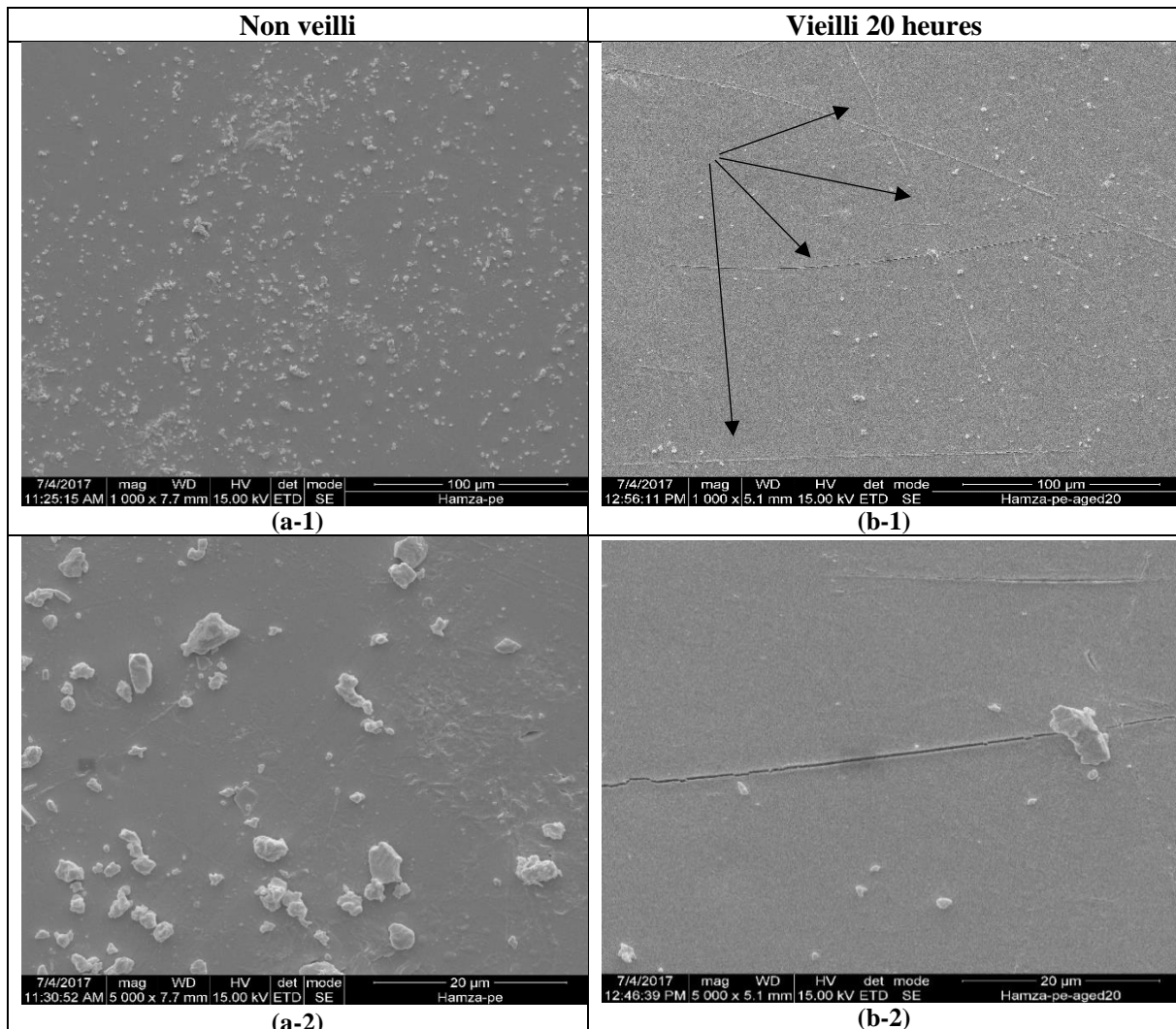
Le troisième chapitre se focalise sur l'effet du vieillissement Ultra-violet sur la structure physico-chimique du polyéthylène basse densité. Les analyses et observations expérimentales ont été effectuées dans plusieurs laboratoires : Lille (UMET, Unité Matériaux et Transformations), Paris (Arts et Metiers ParisTech, PIMM, Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) et Doha (Texas A&M). Ces analyses reposent sur des techniques expérimentales énoncées dans le chapitre II telles que la DSC, la DMA, la GPC, la micro-indentation et des observations au microscope électronique à balayage.

Les modifications microstructurales induites par le vieillissement par radiations UV affectent les propriétés mécaniques du matériau. Les causes de la dégradation de ces propriétés et leur quantification sont donc à rechercher aux différentes échelles d'analyse, la difficulté étant de relier les transformations aux échelles microscopiques aux propriétés macroscopiques.

III.1 Analyse rhéologique globale

III.1.1 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) des surfaces irradiées et des faciès de rupture

Ces analyses ont été conduites dans le laboratoire des matériaux de l'université de Texas A&M au Qatar. La Figure III.1-1 montre des images obtenues avec le MEB des surfaces d'échantillons vierges et irradiés durant 20 heures sur chaque face. On peut observer qu'après cette durée d'exposition, la surface du PEBD se dégrade et présente des microfissures rectilignes, qui semblent s'être propager de manière « fragile ». Ce processus de dégradation excite de manière préférentielle les régions où règnent des concentrations de contraintes résiduelles, et génère ses microfissures. Ces contraintes résiduelles peuvent résulter du processus de fabrication (Présence de défauts, d'additifs, impuretés, refroidissement non homogène lors) (Yakimets et al., 2004b).



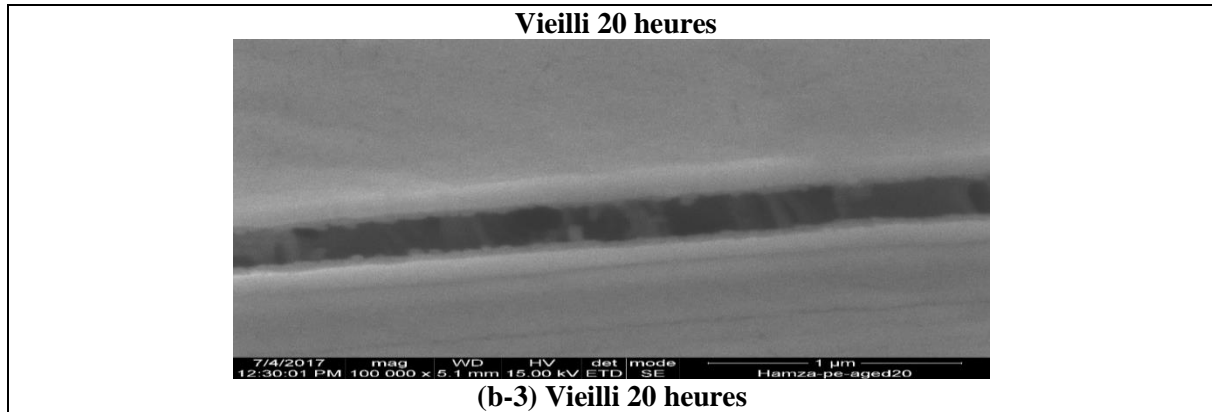


Figure III.1-1: Capture MEB de la surface de PEBD non vieilli et vieilli pendant 20 h par face.

Le grossissement de l'image contenant la fissure (Figure III.1-1b-3) de l'échantillon vieilli montre des sortes de fibrilles rompues. Les fissures observées semblent se propager de manière préférentielle dans une direction donnée, mais présentent cependant des ramifications supplémentaires dans d'autres directions. Ces ramifications peuvent aussi être créées quand la fissure rencontre des zones plus ductiles, s'émousse et repart dans une direction différente. Cela peut être lié aux conditions spécifiques de vieillissement et aux conditions de fabrication telles que le thermo-pressage (Gulmine et al., 2003b). Dans ces conditions de vieillissement, le PEBD devient plus fragile en raison de la prédominance de coupures de chaînes sur la réticulation (Raquez et al., 2011a). En général, l'échantillon a tendance à devenir fragile, mais pas encore spontanément cassant. En effet, dépend de l'épaisseur de la couche oxydée. Il a été démontré que l'épaisseur minimale suffisante pour que les fissures se propagent dans le cœur du matériau et entraînent sa rupture est de 100-150 μm (L. Audouin and J. Verdu, 1991) Cette dernière a été mesurée sur les échantillons irradiés selon plusieurs méthodes. L'échantillon irradié présente un motif de fines fissures à sa surface qui se développent spontanément au cours de l'exposition. L'épaisseur de la couche oxydée peut être mesurée en découpant l'échantillon en fines tranches élémentaires avec un microtome.

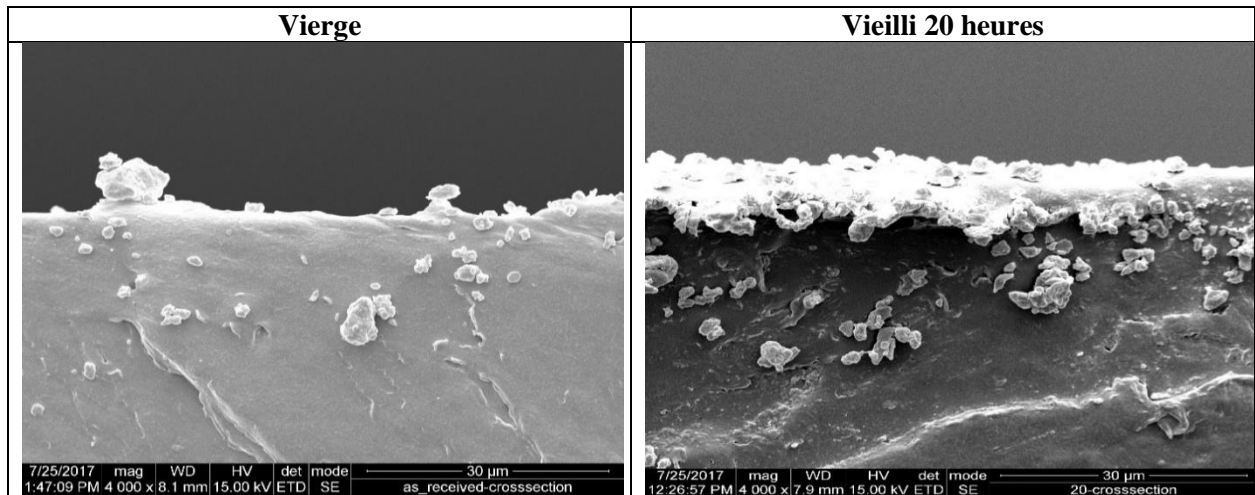


Figure III.1-2: Coupe transversale de PEBD vierge et vieilli pendant 20 h par face.

Pour les observations dans l'épaisseur, il faut réaliser une coupe transversale sans dégrader la surface à analyser. A cet effet, on plonge les échantillons dans l'azote liquide pour les rendre fragile et ainsi éviter toute déformation plastique lors de la coupe. La Figure III.1-2 montre un exemple d'image d'une coupe transversale d'un échantillon vierge et d'un échantillon irradié pendant 20 heures. On peut remarquer une couche plus brillante au niveau de l'échantillon irradié. Celle-ci représente probablement la partie supérieure la plus fortement dégradée de la couche oxydée, d'une épaisseur inférieure à 10 µm.

Les faciès de rupture obtenus après les essais de traction à 0,03 mm.s⁻¹ (ce qui correspond en moyenne à une vitesse de déformation de l'ordre de 10⁻³s⁻¹) ont également été observés (Figure III.1-3). Les images obtenues indiquent des changements importants dans les faciès de rupture en fonction du temps d'exposition aux UV.

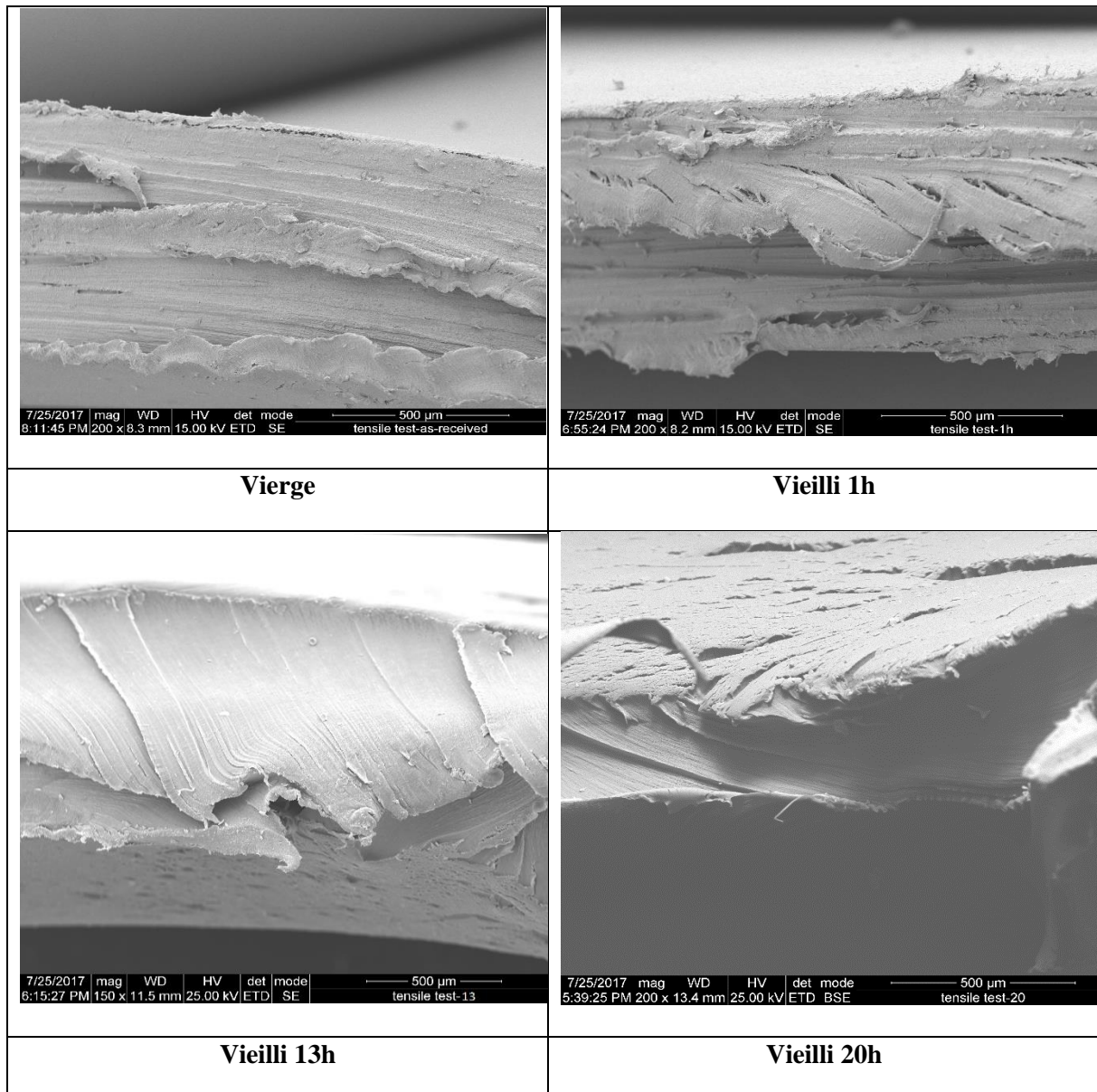


Figure III.1-3: Faciès de rupture après l'essai de traction pour le PEBD vieilli et non vieilli

Échantillon non vieilli : la surface présente de faibles stries parallèles à la section transversale. Il s'agit d'un développement important de la fibrillation qui est fréquemment remarqué lorsque les polyoléfines sont étirées. Une grande partie de la surface de rupture est recouverte d'un motif remarquable de stries très régulières qui sont parallèles à la surface (Woo et al., 2008).

Échantillon vieilli 1h : Dans certaines zones, on a constaté que des fissures s'étaient formées sur deux plans pour produire un onglet qui est enfermé latéralement entre la couche fragile (1^{ère} couche) et le cœur ductile. La surface irradiée comporte plusieurs fines fissures (C.T. Kelly and White, 1997). Il y a une fissure entre la couche fragile et le cœur ductile en bas de l'image, soulignant la nature différente

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

des deux régions. Des stries ont été observées sur le matériau étiré, mais elles n'étaient pas aussi lisses que dans le matériau vierge.

Échantillon vieilli 13h : Les fissures en surface sont visibles au niveau bas, qui commencent spontanément à se former dès les premières heures d'exposition aux UV. Elles se propagent dans la direction du cœur de l'échantillon. Cette étape est caractérisée par la croissance de fissures longitudinales reliant les fissures transversales. Cette région se distingue par une fracture plate.

Échantillon vieilli 20h : La profondeur des fissures augmente progressivement avec l'exposition. Ces faciès de rupture se distinguent par une fracture plate, la fragilité de la surface est encore plus visible. L'intérieur a clairement conservé une ductilité significative et présente un motif et une torsion considérables. Une analyse quantitative a montré que le nombre de fissures transversales par unité de longueur d'échantillon atteint à terme une valeur asymptotique (à saturation) qui ne change plus avec la durée d'exposition aux UV (Rabello and White, 1997)(Yakimets et al., 2004c).

III.1.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA a été étudiée à l'aide d'un Rheometrics ARES Scientific à déformation contrôlée en mode torsion rectangulaire, comme expliqué au chapitre 2. L'amplitude maximale de déformation est de 0,1 % qui se situe bien dans la plage de viscoélasticité linéaire du PEBD. Les variations en température des modules réel G' et complexe G'' et de leur facteur de perte $\tan(\gamma)$ entre la température ambiante et 100°C sont présentées dans la Figure 1.1-4. Les essais sont réalisés à une fréquence de 1 Hz. Les données sont enregistrées toutes les 3 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.1-4 .

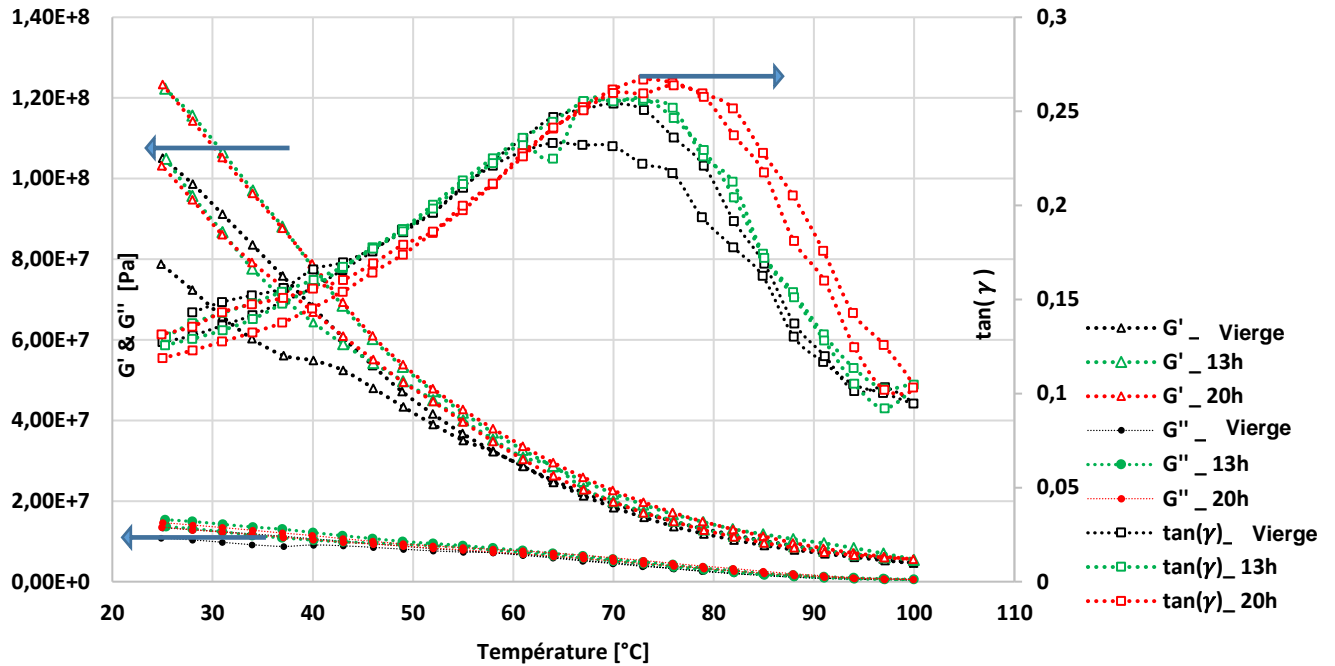


Figure III.1-4: Analyse DMA du PEBD irradié et non irradié.

La Figure III.1-4 montre que le module réel élastique G' et le facteur de perte $\tan(\gamma)$ sont impactés par l'exposition aux UV. A basse température (principalement en dessous de la température de transition vitreuse), la mobilité moléculaire des segments polymères est extrêmement limitée. Ces derniers sont quasiment assimilables à des ressorts, ce qui entraîne une énergie potentielle plus importante que celle dissipée sous forme de chaleur. Le matériau présente donc un module réel plus important. Au fur et à mesure que la température augmente, des parties des chaînes polymères peuvent se déplacer librement. Cette transition est associée à une libération d'énergie mécanique (problème visqueux), dépendant essentiellement de G'' (Raquez et al., 2011a). Après irradiation sous UV, tout au long de la plage de température étudiée, les résultats DMA montrent que le module réel G' du PEBD augmente avec le temps d'irradiation, cet effet étant plus important lorsque l'on se rapproche de la température ambiante. Il y a donc réticulation ou cristallisation, ou les deux.

La température dynamique de réorganisation ou de fusion de la phase cristalline prise comme étant la valeur où $\tan(\gamma)$ est à son maximum (Barrau et al., 2005), a été relevé à partir des résultats de la Figure III.1-4. Les valeurs de l'amplitude de $\tan(\gamma)$ ont été portées en fonction du temps d'exposition sur la Figure III.1-5 en fonction du temps d'exposition. On peut noter que l'amplitude du pic de $\tan(\gamma)$ augmente avec rapidement au début de l'exposition et présente ensuite une augmentation plus lente.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

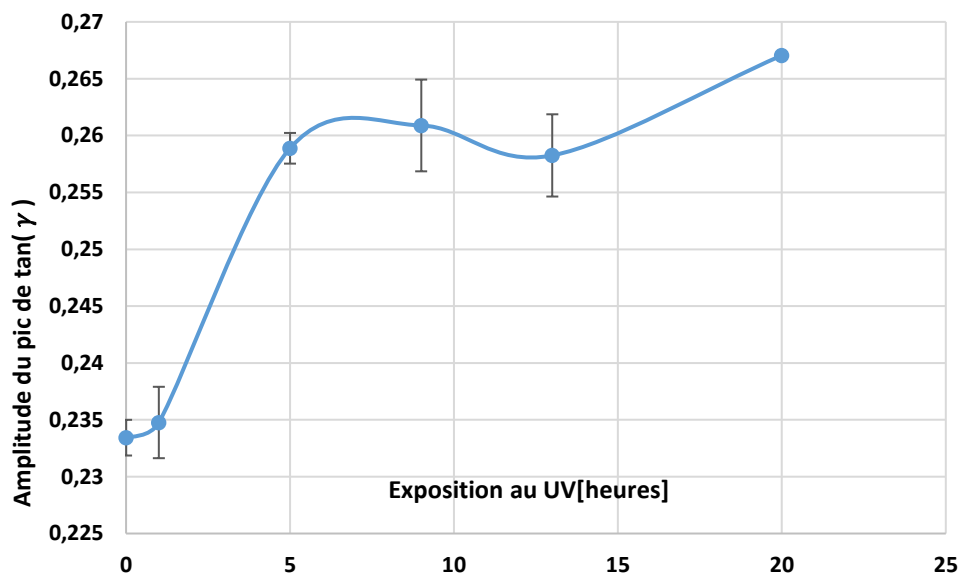


Figure III.1-5: Evolution de l'amplitude du pic de $\tan(\gamma)$ avec le temps d'exposition pour le PEBD

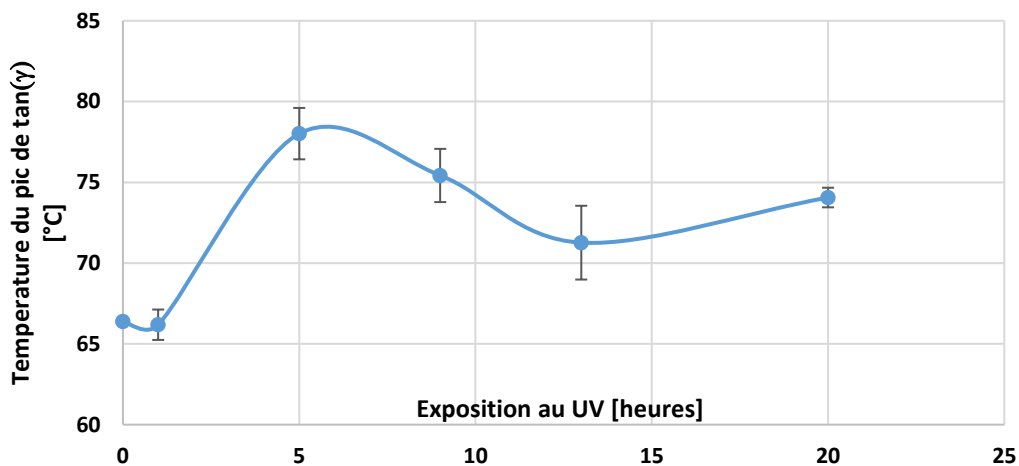


Figure III.1-6 Evolution de la température du pic de $\tan(\gamma)$ avec le temps d'exposition pour le PEBD

Sur la Figure III.1-6 on représente la température de réorganisation (correspondant au maximum de $\tan(\gamma)$) en fonction du temps d'exposition. Cette température de transition augmente lentement avec le temps d'irradiation, indiquant la possibilité d'une cristallisation. Lors de la photo-oxydation du PEBD, l'oxygène est responsable de la génération de produits oxygénés tels que les hydroperoxydes et peroxydes. Les chaînes produites peuvent s'organiser plus facilement pour conduire à une cristallisation plus élevée après peu d'irradiations UV. À des durées de dégradation prolongées (au-delà d'une heure), le module réel et $\tan(\gamma)$ du PEBD commencent à augmenter. Dans ces conditions de vieillissement, le PEBD devient plus fragile sous l'effet des clivages de la chaîne polyoléfinique.

III.1.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les effets de l'oxydation UV sur la structure macromoléculaire et la morphologie cristalline ont été analysés à l'aide de la DSC. Les thermogrammes DSC du PEBD vierge et exposés durant 5 heures et 20 heures par face sont présentés sur la Figure III.1-7. On peut remarquer la formation d'un léger infléchissement des enregistrements à une température au voisinage de 90°C avant le pic correspondant au point de fusion caractéristique du PEBD à 109 °C. Il faut mentionner que cet infléchissement commence à apparaître à partir de la première heure d'exposition. Le développement de ce nouveau pic serait dû à la recristallisation des segments courts générés par les réactions de coupures de chaînes. Les régions cristallines nouvellement créées auraient des températures de fusion plus basses (Khraishi and Al-Robaidi, 1991).

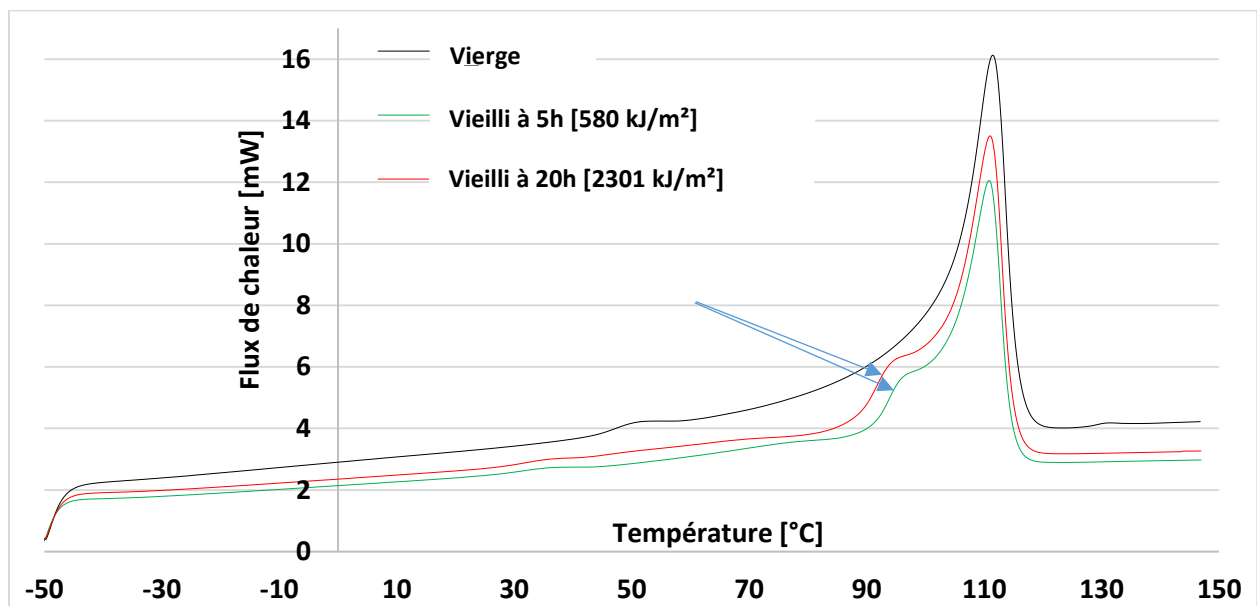


Figure III.1-7: DSC du PEBD vierge et irradié.

Ces inflexions ont précédemment été notés pour les polyéthylènes irradiés aux UV, à savoir, le PEBD (Gulmine et al., 2003a), le PEMD (polyéthylène moyenne densité) (Dörner and Lang, 1998) et PEHD (Valadez-Gonzalez et al., 1999).

La fraction pondérale des cristaux χ_{cw} (cristallinité) en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la Figure III.1-8. Pendant les premières heures d'irradiation, la cristallinité augmente mais se stabilise après 9 heures d'exposition. Cette première augmentation de la cristallinité pourrait être attribuée à la

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

dégradation préférentielle par oxydation de la phase amorphe du PEBD, en plus de la création de nouvelles cristallites induites par les réactions de coupures de chaînes (Valadez-Gonzalez et al., 1999). Cependant, la température de fusion en fonction du temps d'exposition semble rester constante si l'on se réfère à Figure III.1-9.

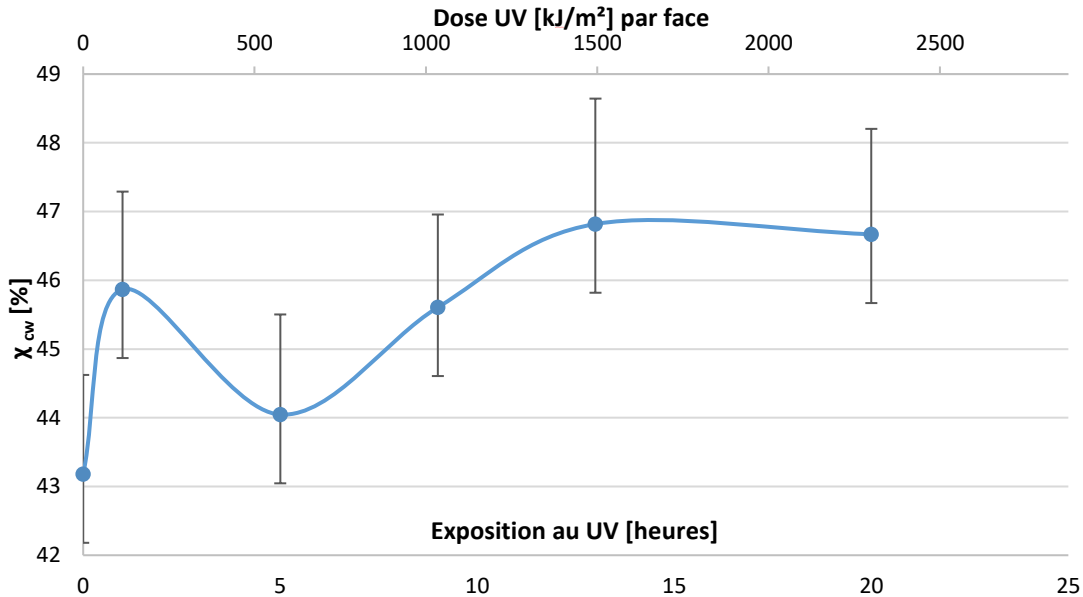


Figure III.1-8: la cristallinité χ_{cw} en fonction du temps d'irradiation

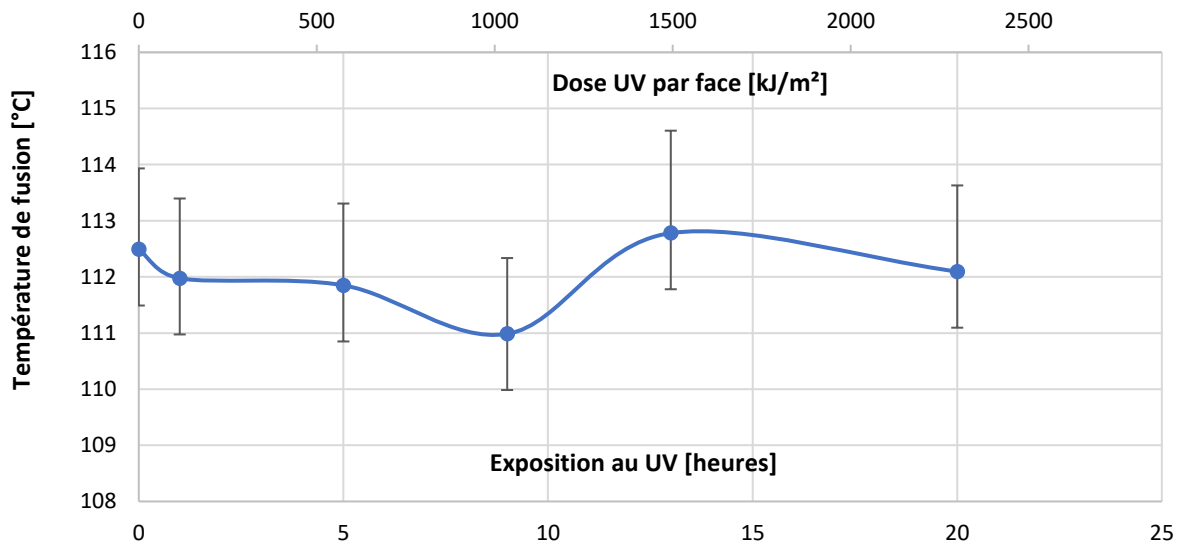


Figure III.1-9: Température de fusion en fonction du temps d'irradiation

Il faut noter en effet que la Figure III.1-7 montrent un pic de fusion assez large probablement dû à la présence d'un gradient de cristallinité dans l'épaisseur des échantillons. Rappelons que les observations au MEB ont révélé une couche oxydée possédant, selon la littérature une cristallinité plus élevée.

Cependant, cette forme de pic est aussi obtenue pour l'échantillon vierge, ce qui tend à démontrer qu'il y aurait également un gradient de cristallinité consécutif au processus de fabrication, la peau refroidissant en général plus vite que le cœur. Pour analyser ce gradient de cristallinité produisant un matériau semblable à un composite stratifié, il faudrait séparer les peaux du cœur et les analyser en DSC. Dans ce but, il va falloir déterminer ces gradients par cartographie FTIR et/ou micro-indentation, séparer les peaux des cœurs au microtome, et ensuite réaliser les mesures en DSC sur les peaux et les cœurs...

III.2 Analyse rhéologique dans l'épaisseur

III.2.1 Évolution de la cristallinité de la peau vers le cœur

Les échantillons du PEBD ont été découpés avec un microtome LEICA RM2255 afin d'obtenir des films suffisamment fins (généralement entre 10 et 60 μ m épaisseur) pour s'assurer d'une oxydation quasi-homogène sur toute leur épaisseur. Ensuite, ces couches ont été traitées pour générer des thermogrammes DSC afin d'étudier la cristallinité à travers l'épaisseur. Comme il a été mentionné précédemment, le vieillissement a lieu sous une source d'UV induisant une température de 69°C à la surface de l'échantillon. Afin de séparer l'effet thermique et l'effet des UV, des échantillons ont été placés pour la même durée de vieillissement UV dans un four à 69°C.

La Figure III.2-1 présente les thermogrammes des couches du PEBD non vieilli (a) et PEBD irradié. On peut constater que les thermogrammes des couches du PEBD non vieilli sont identiques (Figure III.2-1-a), ce qui peut être expliqué par une cristallinité homogène dans l'épaisseur de ce matériau. On peut constater que le petit pic à 50°C observé sur l'échantillon épais est présent (Figure III.1-7) quel que soit la couche considérée. D'autres part, en ce qui concerne le PEBD ayant été exposé 20 h aux rayons UV (Figure III.2-1-b), on observe une nouvelle inflexion à 70°C qui concerne également toutes les couches de la peau au cœur. On observe également que le pic est moins large, comparé aux résultats sur l'échantillon épais (Figure III.1-7) ce qui est probablement le signe d'une cristallinité quasi-constante sur l'épaisseur considérée.

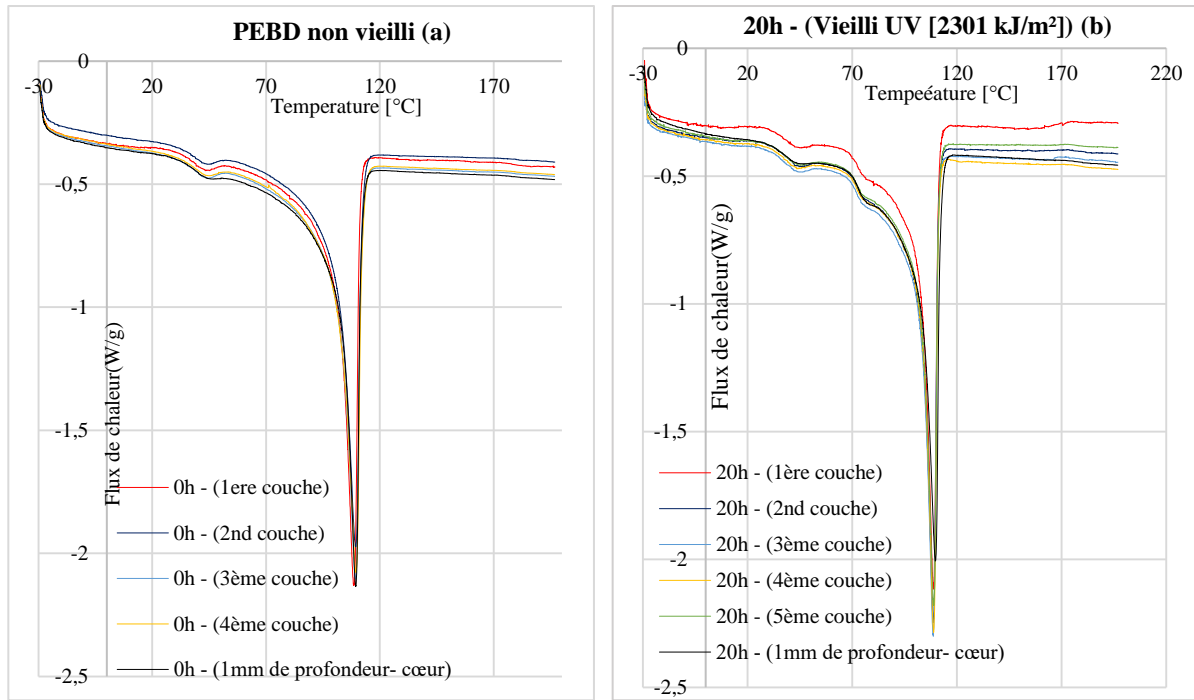


Figure III.2-1 : thermogrammes des différentes couches (a) du matériau vierge (b) du matériau irradié pendant 20 heures

La Figure III.2-2 présente les thermogrammes des couches du PEBD vieilli pour 2 durées d'exposition : 1 heure et 9 heures. L'inflexion observée à la température de 70° C apparait dès 1h de vieillissement et de manière plus accentuée pour 9 h d'exposition. Cette dernière inflexion s'accroît encore un peu plus pour 20h d'exposition comme le montre la Figure III.2-1-b.

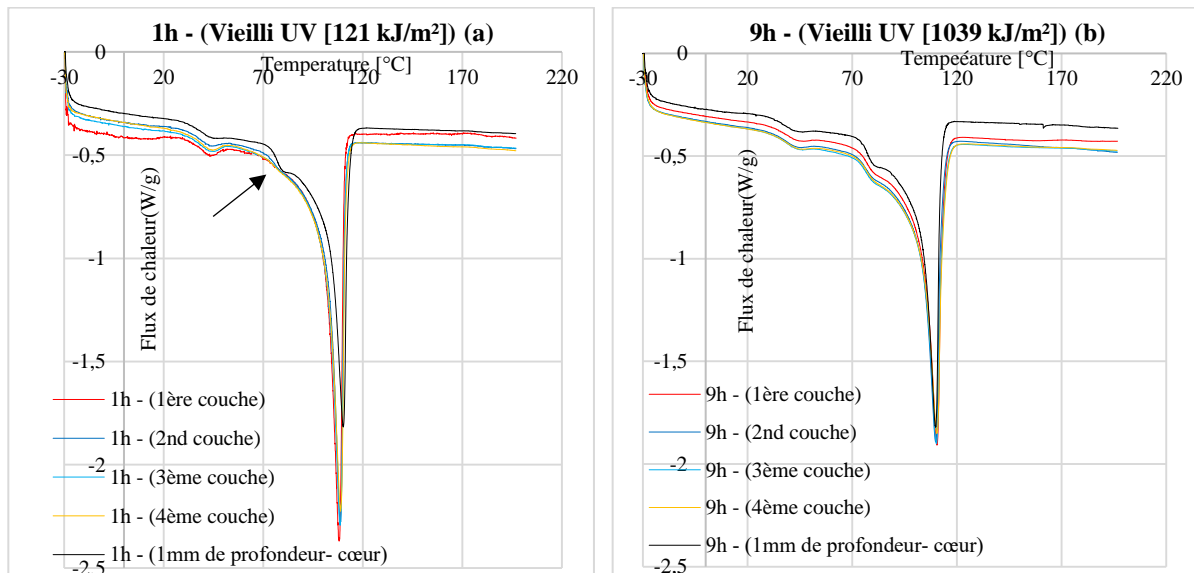


Figure III.2-2 : thermogrammes des différentes couches (a) du matériau exposé 1h (b) du matériau exposé 9h

La Figure III.2-3 se focalise sur les thermogrammes de la première couche des échantillons pour 3 durées d'exposition : 9 heures, 13 heures et 20 heures. Cette figure montre que l'apparition de l'inflexion se

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

situé à des températures différentes et plutôt aléatoires : 80°C pour 9 heures, 97°C pour 13 heures et enfin 75°C pour 20 heures. On met ici en évidence une distribution de taille de cristaux secondaires. Cette distribution pourrait être le résultat d'une réticulation secondaire qui viendrait perturber la cristallisation. Il sera nécessaire de vérifier cette hypothèse avec les autres méthodes d'analyse comme la GPC

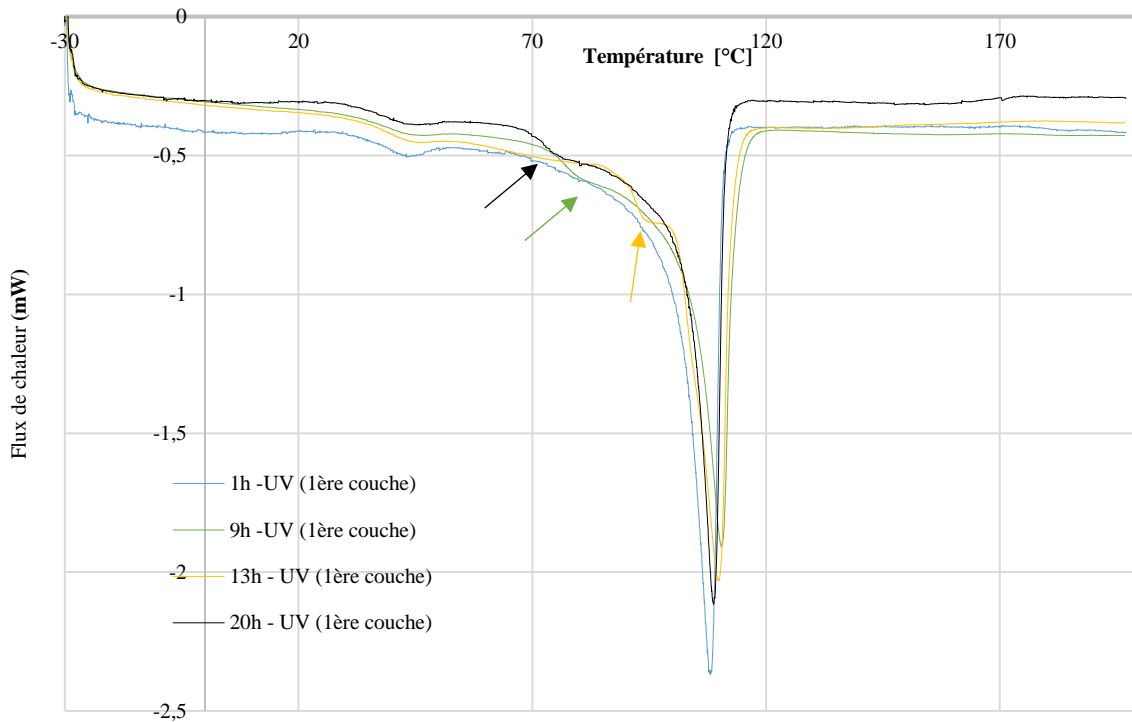


Figure III.2-3 : thermogrammes de la première couche a) pour différents temps d'exposition aux UV ;

Sur la Figure III.2-4 sont représentés les thermogrammes obtenus sur la première couche de 3 échantillons : le 1^{er} est le matériau vierge, le second exposé 20h aux UV, et le dernier correspond à un vieillissement uniquement thermique à la température de 69°C pendant 40h (comme nous l'avons préalablement signalé, cette température correspond à celle induite par la lampe UV).

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

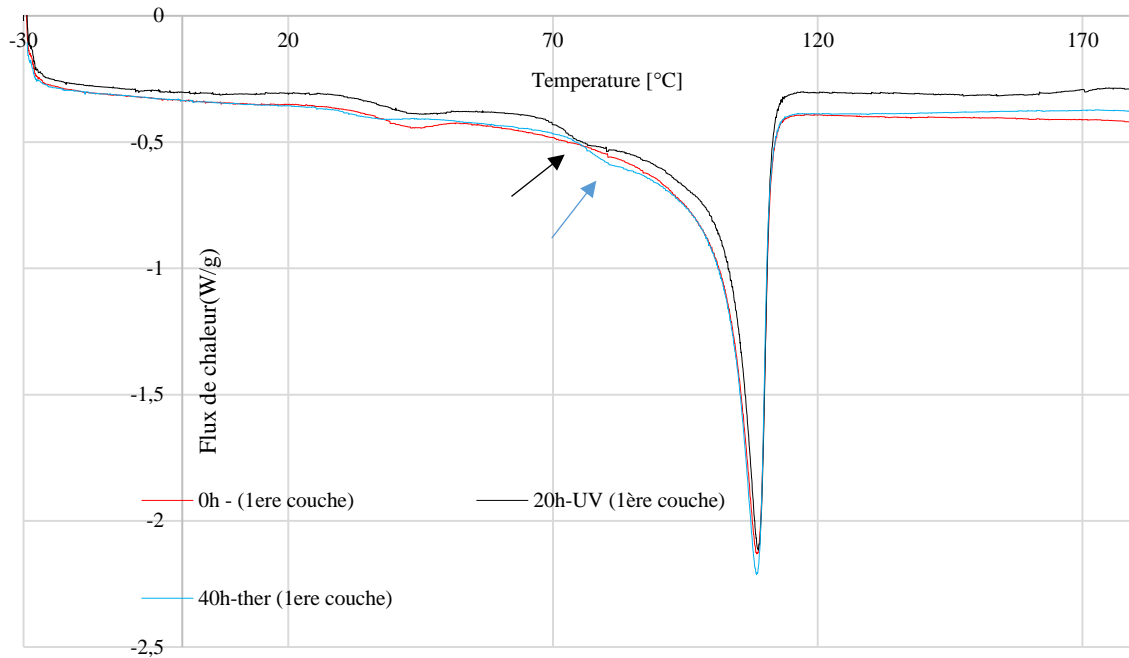


Figure III.2-4 : thermogrammes du matériau vierge, 20 h d'exposition aux UV et 40 h de vieillissement thermique à 69°C

Le pic d'oxydation (inflexion de la courbe) est également noté sur l'échantillon soumis au vieillissement thermique seul. Cependant son emplacement est légèrement décalé. Cette dernière remarque montre que l'effet de la température s'additionne aux effets UV. Rappelons que le vieillissement aux UV tel que réalisé expérimentalement contient les effets thermiques liés à la température induite par la lampe. Il faudrait dès lors quantifier les effets séparés.

La Figure III.2-5 , présente les thermogrammes pour différentes couches de l'échantillon soumis au vieillissement thermo-oxydant. Il apparaît que l'oxydation thermique se limite essentiellement à la 1^{ère} couche (l'inflexion disparaît ensuite sur les autres couches), alors que l'effet UV se propage jusqu'au cœur (Figure III.2-1), le vieillissement thermo-oxydant semble donc moins « agressif » pour des durées d'exposition identiques.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

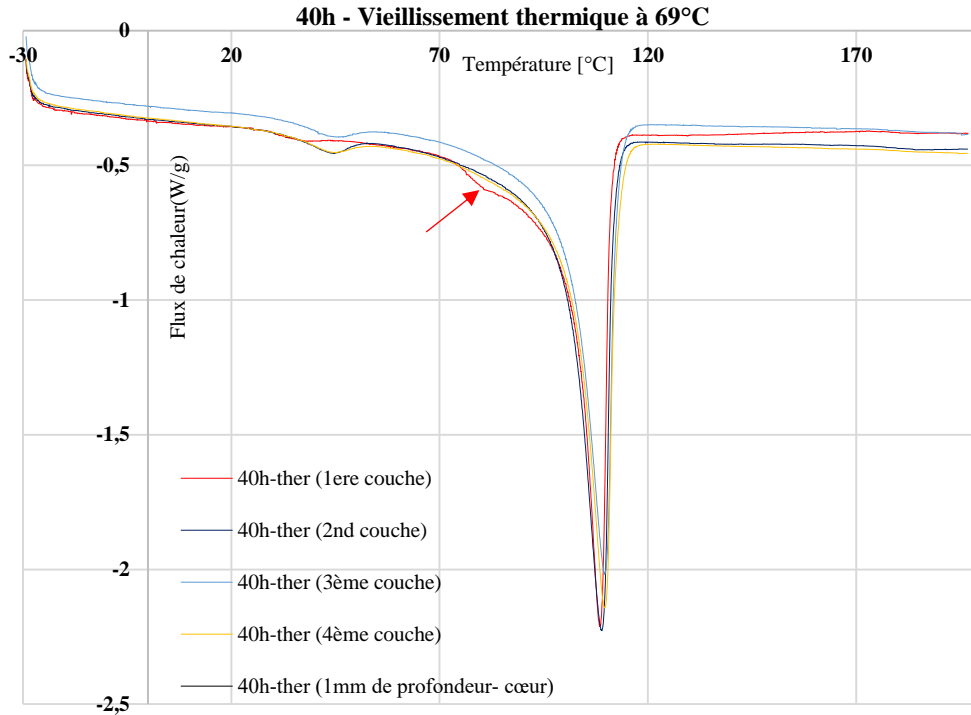


Figure III.2-5: thermogrammes des différentes couches du PEBD : vieillissement thermo-oxydant seul

Par ailleurs, la Figure III.2-6 montre que la température de fusion (correspondant au pic principal) ne semble pas être affectée par le vieillissement UV dans toute l'épaisseur des échantillons.

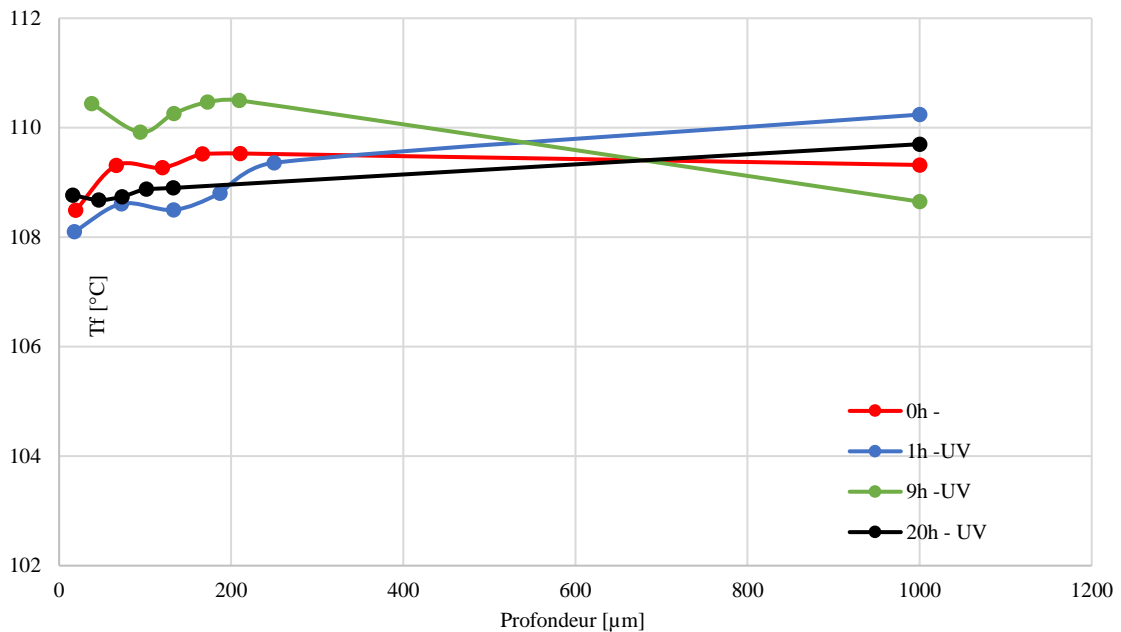


Figure III.2-6 : Température de fusion du PEBD vieilli et vierge

La Figure III.2-7 montre l'évolution de la cristallinité de la surface au cœur pour différents états de vieillissement. Celle-ci est fournie directement par le logiciel de l'appareil de mesure et est calculée à partir de l'équation (70) du chapitre II. La marge d'erreur de cette technique est de l'ordre de 2%. Au

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

niveau de la première couche, la cristallinité augmente significativement après les premières heures d'exposition, la valeur maximale étant obtenue pour 20h. Bien qu'il soit difficile de tirer des conclusions quant à l'épaisseur de la couche affectée, celle-ci reste cependant relativement faible (inférieure à 200 μm) et le cœur des échantillons ne semble pas subir de modifications de taux de cristallinité, compte tenu de la dispersion observée sur les résultats et de la marge d'erreur. Il faut cependant noter que pour le vieillissement thermique, la cristallinité semble plutôt homogène, conséquence probable d'un processus de « recuit » de l'échantillon.

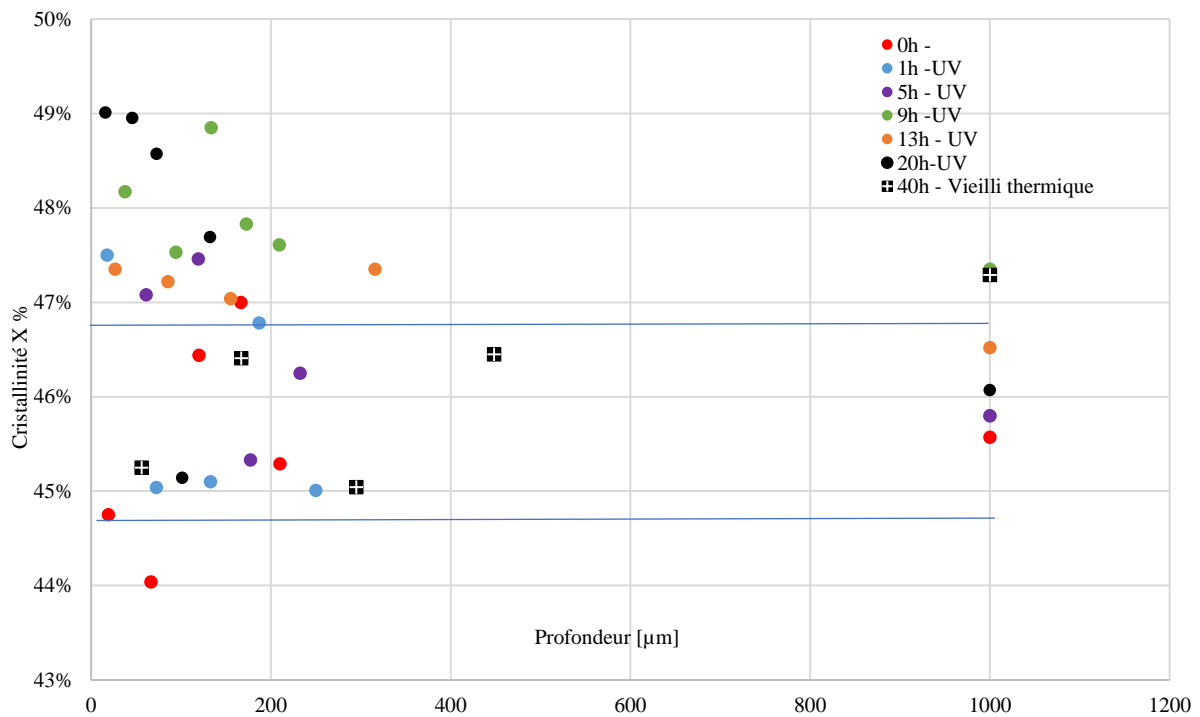


Figure III.2-7 : Evolution de la cristallinité dans l'épaisseur pour les échantillons exposés aux UV ou thermo-oxydé

III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons utilisé la loi de Beer-Lambert (Equ. 1) pour quantifier les produits d'oxydation dans les différentes couches analysées par spectrométrie FTIR en mode transmittance. Cette méthode a permis de déterminer un profil d'oxydation en fonction de l'épaisseur. Les spectres IR des films PE vierges et vieillis par UV ont été établis avec un dispositif Perkin-Elmer Frontier dans la plage de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution minimale de 4 cm^{-1} (voir Figure III.2-8).

Entre 3100 et 3700 cm^{-1} , (Cruz et al., 2015) et (Tireau, 2011) ont observé, dans le cas du vieillissement thermique d'un PE moyenne densité, la présence soudaine et la montée rapide d'une large bande d'absorption positionnée autour de 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration longitudinale de la liaison O-H des hydroperoxydes, des alcools et des acides carboxyliques. (C'est un phénomène que nous n'avons pas observé pour le vieillissement aux UV comme le montre la Figure II.3-8 du chapitre précédent).

- Par contre, comme ces auteurs, nous observons entre 1690 et 1760 cm^{-1} , l'apparition et l'augmentation d'une bande d'absorption plus étroite attribuée à la vibration longitudinale de la liaison C = O de divers composés carbonyles potentiels en particulier : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, et anhydrides.

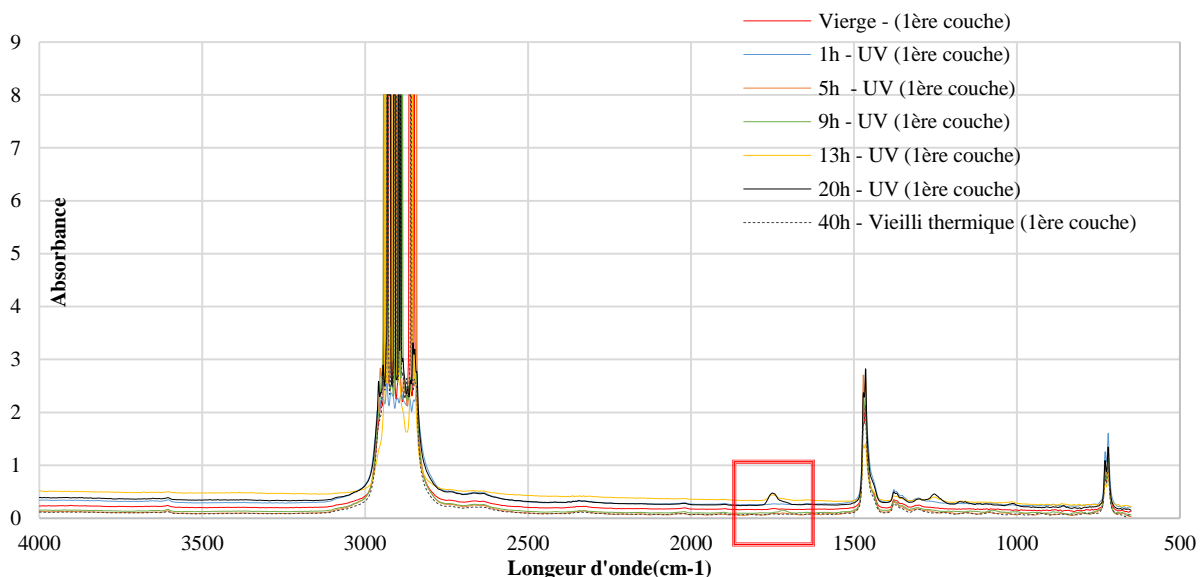


Figure III.2-8: Spectre IR des couches de PE avant et après exposition aux UV

Sur la Figure III.2-9, qui est un grossissement de la zone définie par le carré rouge sur la Figure III.2-8, aussi bien le matériau vierge que celui qui a subi 1 heure d'exposition UV ne présente pas de pic

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

d'oxydation. Cependant, à partir de 5 heures de vieillissement UV, le pic apparaît et son absorbance augmente avec la durée d'exposition. Les coupures de chaînes sont le mécanisme prépondérant en photo-oxydation des PE. Cela peut conduire à une recristallisation. Pour s'en assurer on s'intéresse aux concentrations des carbonyles [CO] à 1717cm^{-1} et à 1750cm^{-1} . (Cruz et al., 2015)

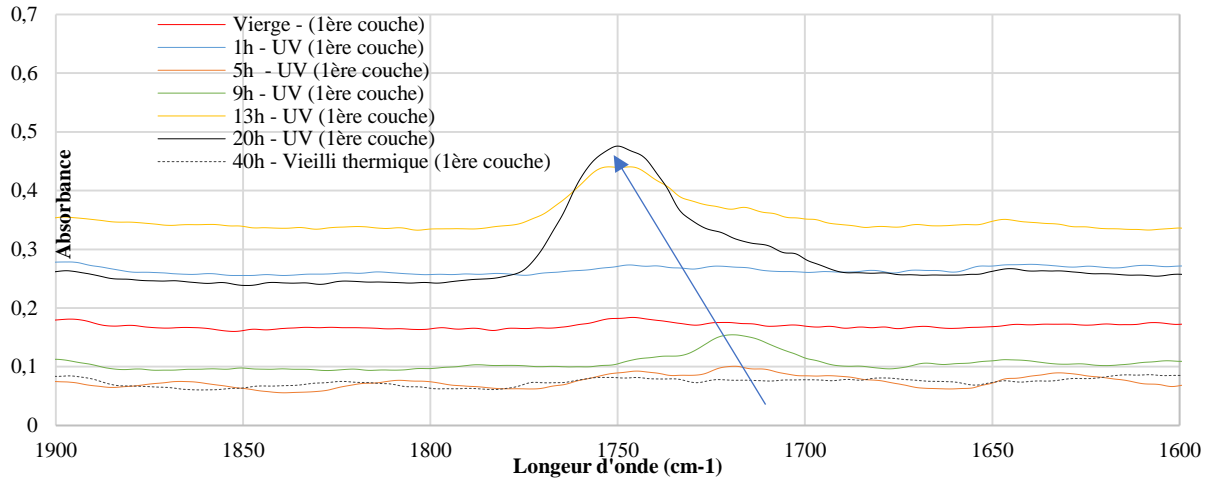


Figure III.2-9 : spectre IR des couches de PE avant et après exposition aux UV dans la zone d'oxydation

La concentration des différents produits d'oxydation est liée à l'absorbance des pics considérés par la loi de Beer-Lambert :

$$[CO] = \frac{Abs}{e \times \epsilon} \quad (62)$$

où Abs est l'absorbance, e représente l'épaisseur de l'échantillon et ϵ le coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) présenté dans le tableau suivant : c'est quoi L

Longueur d'onde λ (cm^{-1})	Coefficient d'extinction(ϵ) L/mol/cm
1718	335
1738	590

Tableau III.2-1 : Coefficient d'extinction des produits carbonyles

En général, la photo dégradation du PE consiste en une incorporation d'oxygène qui induit la formation d'une grande variété de produits d'oxydation, de type hydroxyle (incluant les hydroperoxydes) et carbonyle (Lu et al., 2018). La concentration de ces deux types de produit d'oxydation augmente avec le temps d'exposition. En général, les produits carbonyles sont formés par réarrangement rapide par

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

coupure β des radicaux peroxyes (aldéhydes et acides carboxyliques). Mais, ils peuvent aussi être formés par dismutation (cétones) et couplage des radicaux peroxyes (esters et anhydrides). Le réarrangement par coupure β est souvent considéré comme la principale source de coupures de chaînes dans les polyoléfinés. Les courts fragments macromoléculaires formés dans la matrice caoutchoutique peuvent facilement migrer jusqu'à la surface de lamelles cristallines préexistantes pour être intégrés à ces lamelles et ainsi, entraîner leur épaisseur (chimicristallisation).

La Figure III.2-10 et la Figure III.2-11, présentent la variation de la concentration de deux populations de produits carbonyles ($[CO]_1$ mesurée à 1720 cm^{-1} , et $[CO]_2$ mesurée à 1750 cm^{-1}). A première vue, la concentration $[CO]_1$ conduit à des résultats moins dispersés que la concentration $[CO]_2$.

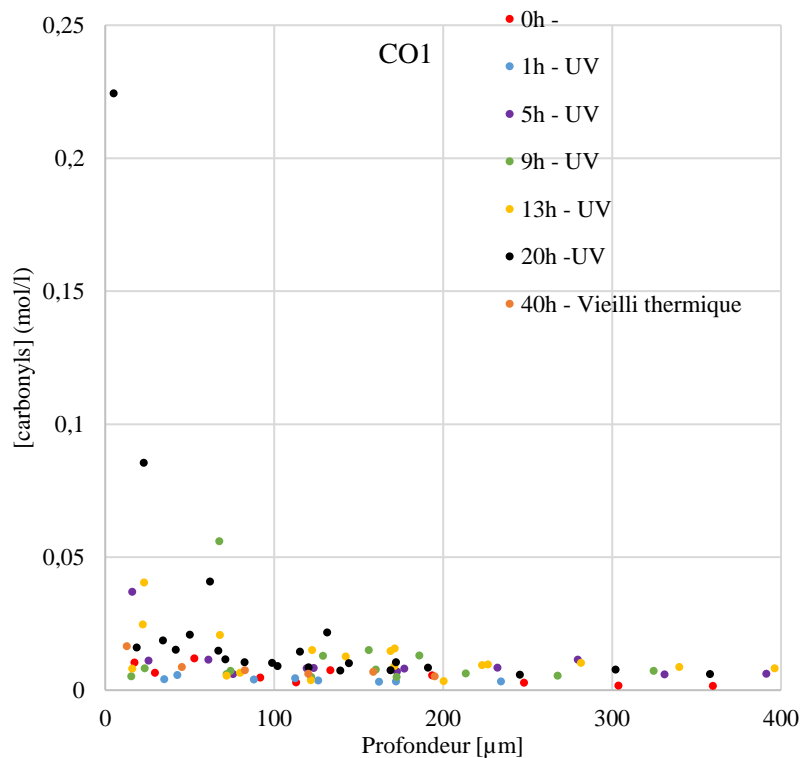


Figure III.2-10: Variation de la concentration en carbonyles 1 dans la profondeur de l'échantillon.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

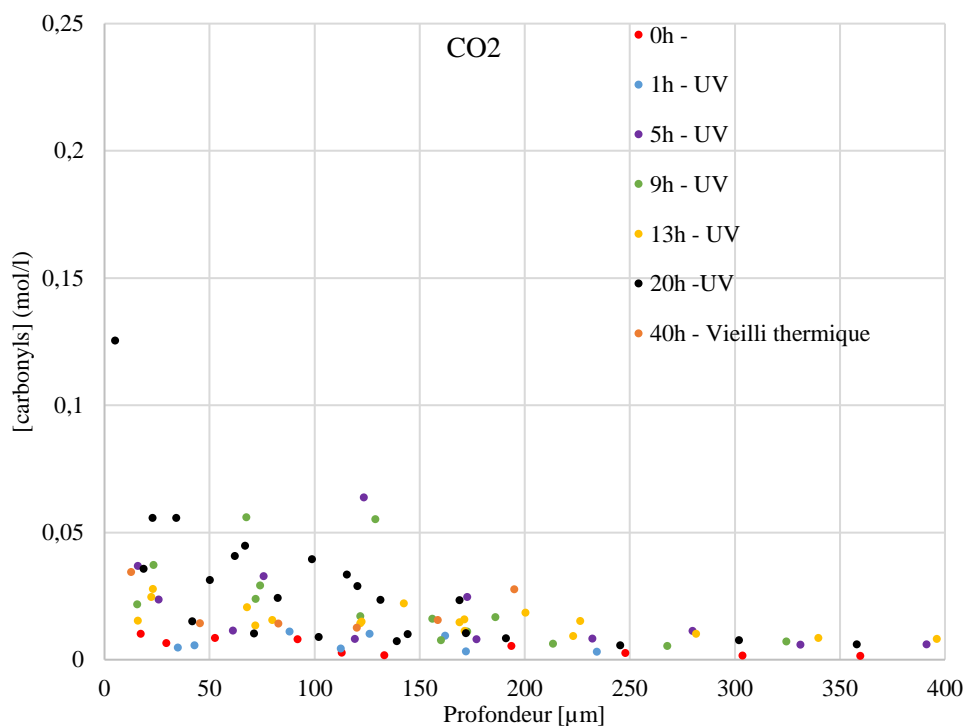


Figure III.2-11: Variation de la concentration en carbonyles 2 dans la profondeur de l'échantillon.

Pour le matériau vierge, les concentrations $[\text{CO}]_1$ et $[\text{CO}]_2$ prennent les valeurs les plus faibles (proches de 0) et quasiment constantes le long de l'épaisseur, confirmant que les pics correspondants sont bien liés à la dégradation UV et que le matériau vierge n'a été que très légèrement pré-oxydé pendant sa mise en forme. On note par ailleurs une augmentation ces concentrations avec le temps d'exposition, cet effet s'amplifiant lorsque l'on s'approche de la surface où règne alors un fort gradient d'oxydation. Pour les deux concentrations, on retrouve des valeurs constantes lorsque la profondeur dépasse 200 μm quelque soit la durée d'exposition, ce qui constitue une première indication sur la profondeur de la couche oxydée.

D'autre part, concernant l'échantillon ayant subi uniquement un vieillissement thermique, la concentration en carbonyles reste relativement faible, ce qui confirme la prédominance de l'effet UV sur l'effet température pour les temps d'exposition étudiés.

En IR, il est difficile de quantifier le degré d'oxydation comme le montre les évolutions des concentrations $[\text{CO}]$ des figures précédentes. Hormis celui correspondant à 20 heures d'exposition UV, les pics carbonyles observés sont très petits. Jusqu'à 9h (Figure III.2-9), le pic de carbonyl est centré à 1720 cm^{-1} ce qui indique que les produits sont probablement des cétones, aldéhydes et acides. Les deux

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

derniers (aldéhydes et acides) sont des produits des coupures de chaînes. Cependant, à partir de 13 heures, un pic plus important apparaît vers 1750 cm^{-1} . Il s'agit probablement d'esters et d'anhydrides qui sont des produits de réticulation. On assisterait donc à une compétition entre 2 mécanismes : les coupures de chaînes et une réticulation, les premières étant prépondérantes pour les durées d'exposition les plus faibles, la seconde prenant progressivement le relais lorsque la durée d'exposition augmente. Il serait intéressant de confirmer ces résultats par un autre moyen d'analyse tel que la GPC.

III.2.3 Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Nous avons fait appel à la GPC conventionnelle à haute température afin de déterminer les masses molaires moyennes du PEBD vierge et vieilli. La solution à analyser contient une quantité de solvant (trichlorobenzène) avec l'échantillon de PEBD à analyser. La solution est d'abord chauffée à 190°C pendant 20 minutes dans le but de fondre les petits cristaux de polymères et ensuite refroidie à 160°C avant qu'elle ne soit filtrée à l'aide d'un filtre de porosité 1 µm. Le système de mesure a été calibré au moyen d'étalons de polystyrène monodisperses et de masse molaire bien déterminée. Pour estimer les masses molaires moyennes du PEBD nous avons fait appel à une calibration universelle (relation entre la masse moléculaire relative et le volume de rétention) établie par l'équation de Mark-Houwink (Ben Hassine, 2013) :

$$[\eta] = K M^a \quad (63)$$

η est la viscosité intrinsèque, M est la masse molaire moyenne. K et a sont des paramètres de la loi de Mak-Houwink donnés dans le tableau suivant :

Paramètres de Mak-Houwink	Polystyrène (étalon)	Polyéthylène (échantillon)
a	0,707	0,725
$K \times 10^4$ (dL.g-1)	1,21	4,06

Tableau III.2-2 : Paramètres de la loi de Mark-Houwink utilisés pour le calcul des masses molaires moyennes des chaînes

Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w), puis l'indice de polydispersité (I_p) sont calculées par les équations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (64)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (65)$$

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (66)$$

Où M_i est la masse molaire des chaînes i , N_i est le nombre de moles de chaînes i . Les couches prélevées grâce au microtome sont ensuite analysées pour quantifier le gradient de ces propriétés au sein de l'épaisseur.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

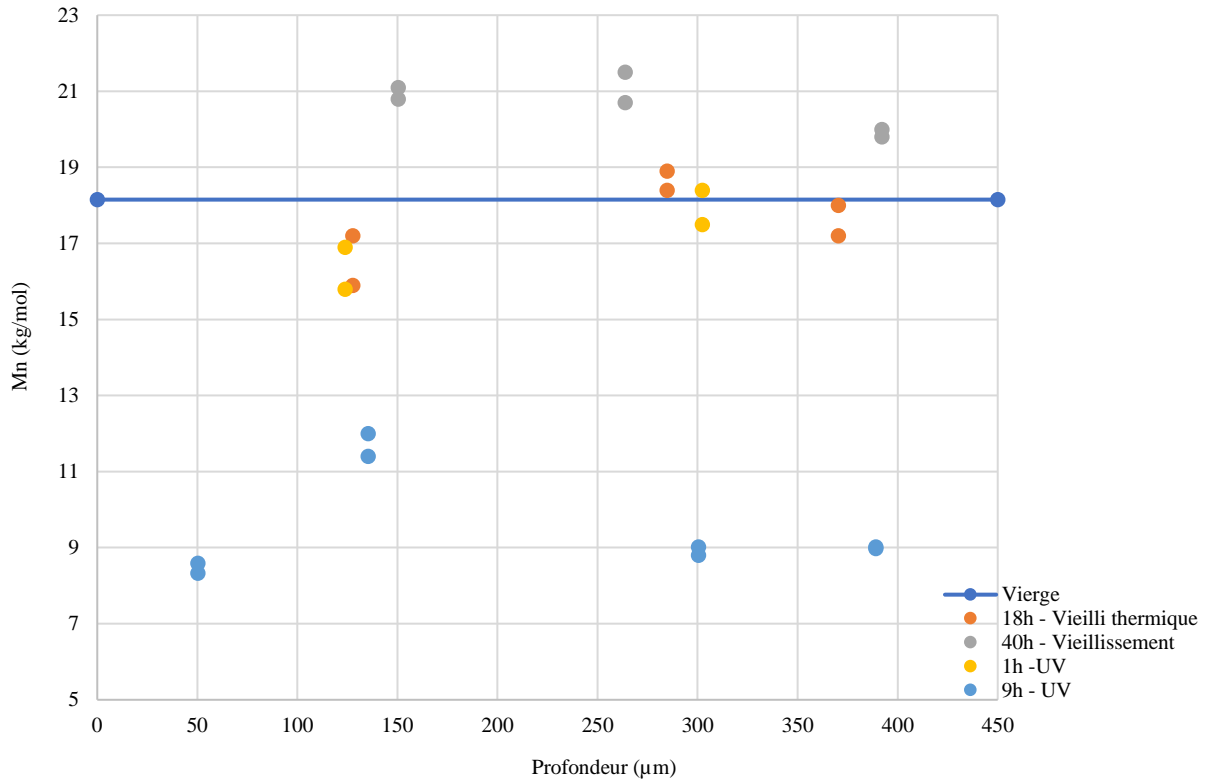


Figure III.2-12 : Variation de M_n dans la profondeur du matériau

La Figure III.2-12, montre une augmentation légère de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) pour le vieillissement thermique de durées 18 heures et 40 heures. Cependant une grande diminution est constatée pour le vieillissement UV. L'augmentation de M_n due au vieillissement thermique peut être expliquée par l'augmentation de la longueur moyenne de , s chaînes macromoléculaire, pouvant être attribuée à des phénomènes de réticulation (Douminge, 2010).

Les Figure III.2-13 et Figure III.2-14 présentent la variation de M_w et I_p dans l'épaisseur de l'échantillon. Pour les deux premiers temps de vieillissement UV, la photo-oxydation conduit aussi à des coupures de chaînes majoritaires (M_w diminue) mais, contrairement à la thermo-oxydation, la réticulation n'est pas complètement négligeable car I_p augmente lentement. En revanche, il apparaît que la thermo-oxydation conduit à des coupures de chaînes largement majoritaires devant la réticulation car M_w et I_p diminuent.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

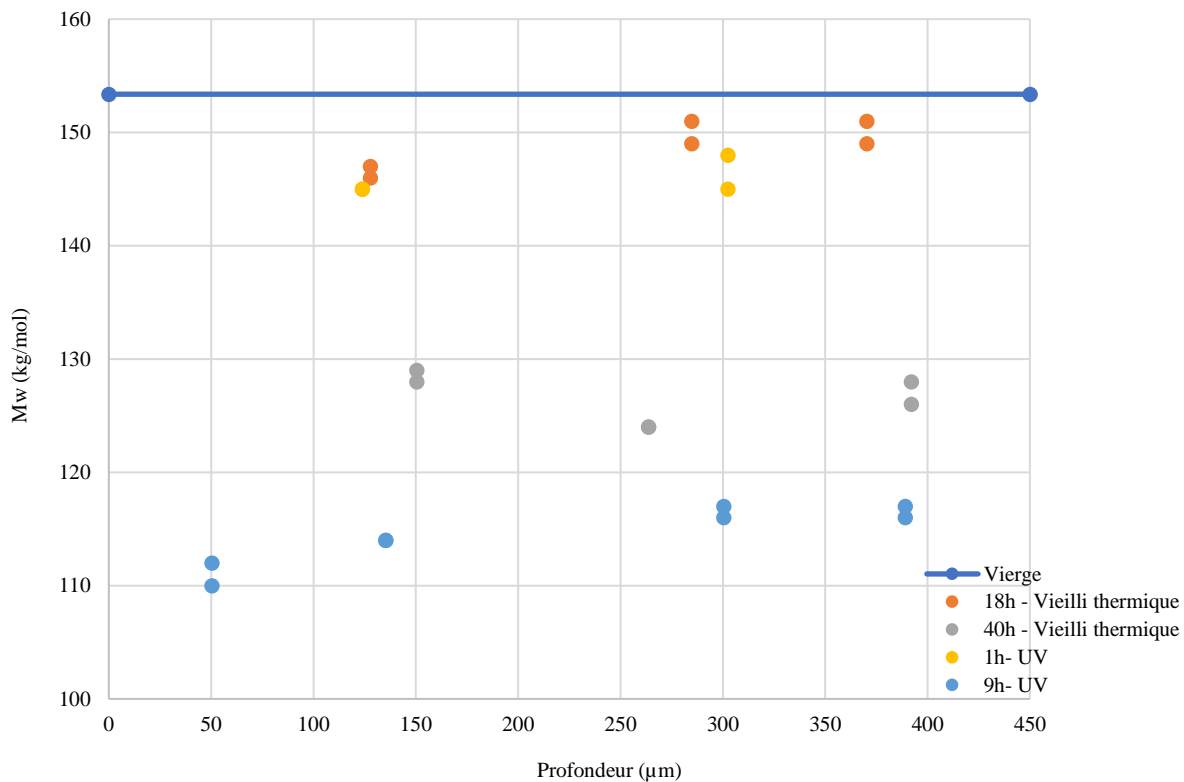


Figure III.2-13 : Variation de Mw dans la profondeur du matériau

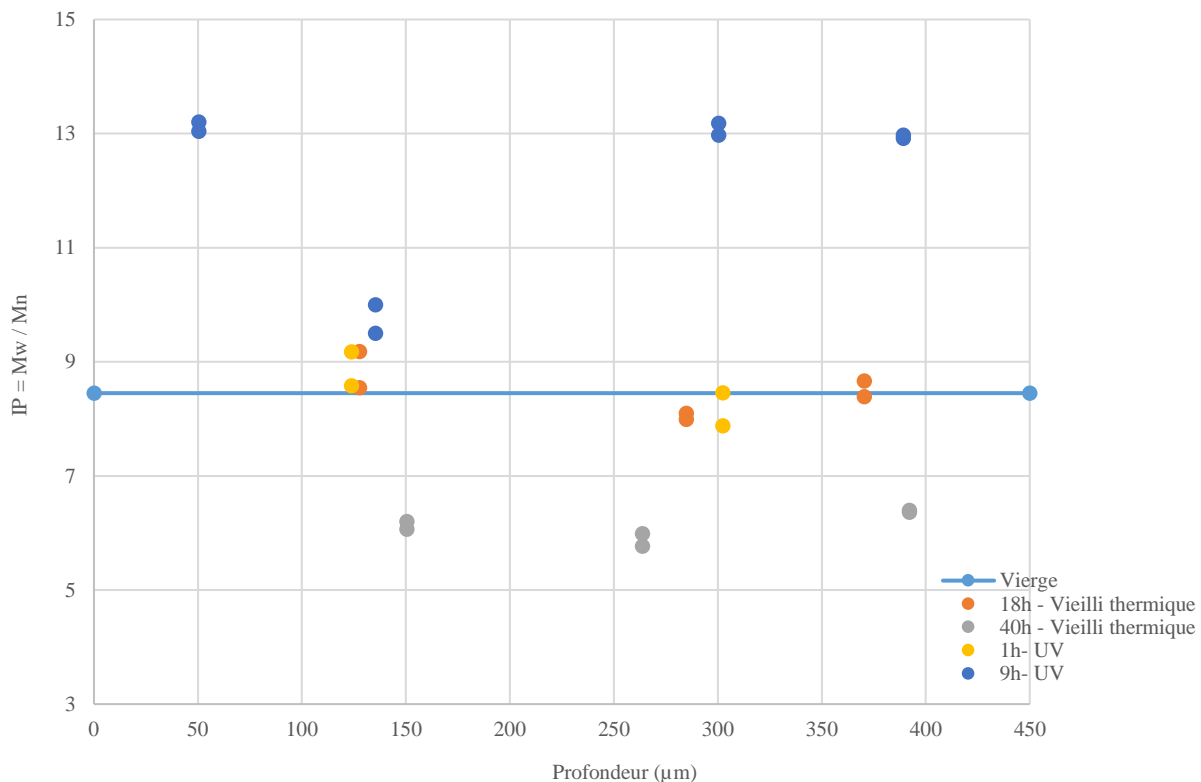


Figure III.2-14 : Variation de l'indice de polydispersité I_p dans la profondeur du matériau

Cependant, tous les essais n'ont pas pu être réalisés. A partir de 13 heures d'exposition aux UV, les échantillons deviennent insolubles à 190°C dans le trichlorobenzène (solvant utilisé pour la GPC) et les

analyses GPC n'ont donc pas pu être effectuées pour les expositions de durée 13h et 20 h. Cela signifie qu'on a une forte réticulation pour ces deux temps de vieillissement. Les mesures de GPC effectuées indiquent cependant que la couche oxydée est probablement plus épaisse que celle estimée par la DSC (Plus que 250 μm). On peut regretter de ne pas avoir pu prélever de films à cœur, ce qui nous aurait peut être permis d'évaluer plus efficacement la couche oxydée.

III.2.4 Micro-indentation

La technique de micro-indentation permet de mesurer l'évolution du module élastique dans l'épaisseur des échantillons. Deux échantillons ont été testés, le PEBD non vieilli et le PEBD vieilli sous UV pendant 20 heures. Les Figure III.2-15 et la Figure III.2-16, présentent les courbes d'indentation à deux distances différentes de la surface extérieure. Deux indentations ont été réaliser à chaque profondeur.

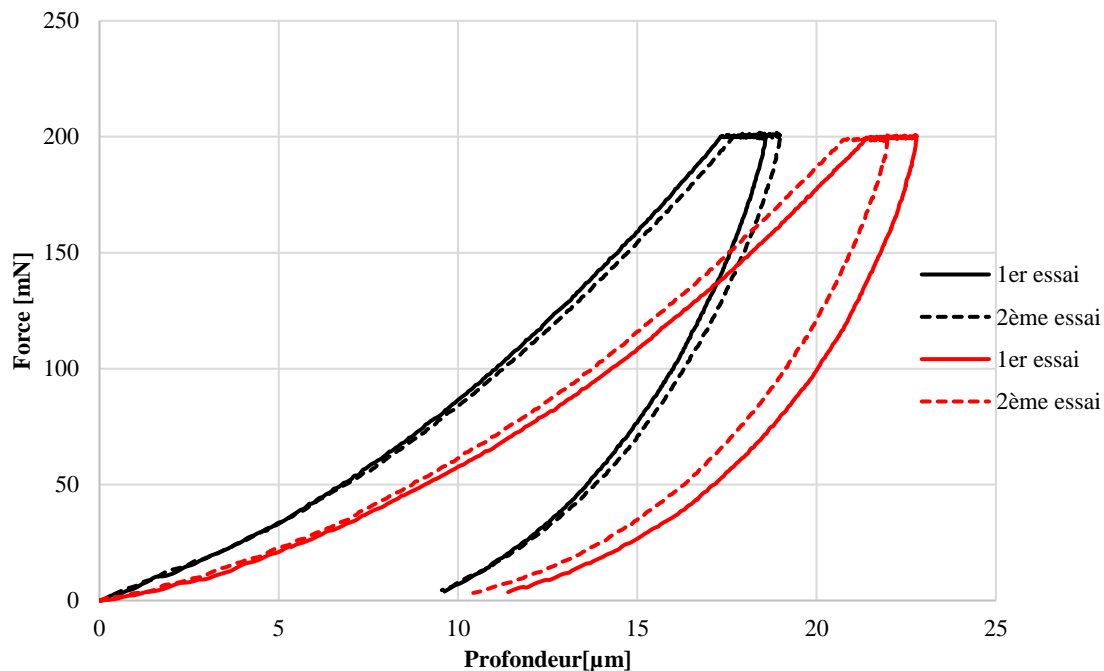


Figure III.2-15 : Indentations à 80 μm de profondeur pour le matériau non vieilli (rouge) et vieilli à 20h d'exposition au UV (noir)

En effet, nous pouvons constater que dans la première Figure III.2-15) à 80 μm de la surface, la pente à la décharge du PEBD vieilli (courbe noire) est plus grande que celle du PEBD vierge (courbe rouge). A 250 μm de profondeur (Figure III.2-16), les courbes d'indentations du PEBD vierge et vieilli se

superposent, indiquant donc que le matériau à cette profondeur n'a pas été affecté macroscopiquement par les radiations UV.

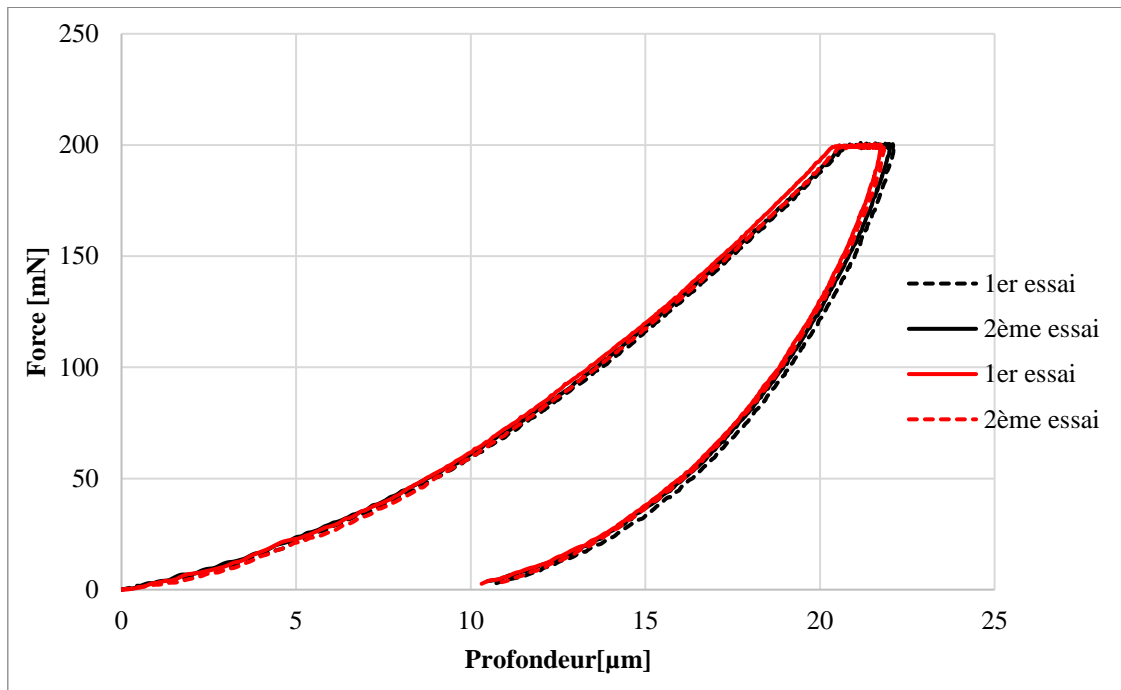


Figure III.2-16 : Indentations à 250 μm de profondeur pour le matériau non vieilli (rouge) et vieilli à 20h d'exposition au UV (noir)

Le logiciel d'exploitation de l'instrument permet d'obtenir la valeur du module élastique local du matériau (E_{IT}). Le module élastique local (E_{IT}) a été défini à partir du module réduit (E_r) via la relation suivante (Courvoisier et al., 2017b) :

$$E_{IT} = \frac{1}{\frac{(1 - \nu^2)}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}} \quad (67)$$

Avec ν est le coefficient de Poisson (0,5 pour le PEBD). ν_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de de Young de l'indenteur à base de diamant. $\nu_i = 0,07$ et $E_i = 1141$ GPa.

Et

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A_c}} \quad (68)$$

Où S représente la pente initiale de la courbe de décharge, β est le facteur de forme attaché au type d'indenteur ($\beta = 1,012$ pour un indenteur de type Vickers) et A_c constitue la surface de contact projetée.

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

A_c est directement calculée par le logiciel. Elle dépend de la profondeur de contact de la pointe de l'indenteur et la surface de l'échantillon ainsi que la géométrie de l'indenteur.

La dureté locale H_{IT} est exprimé par la formule suivante (Herrmann, 2011) :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} \quad (69)$$

Où $A_p(h_c)$ est l'aire projetée suivant h_c depuis le bout de l'indenteur (voir Figure II.3-11 du chapitre précédent).

La Figure III.2-17, présente l'évolution du module de Young local en fonction de la profondeur. Les indentations à la même profondeur montrent une bonne reproductibilité. Un gradient du module élastique est clairement mis en évidence, dont l'intensité dépend de la durée d'exposition aux UV.

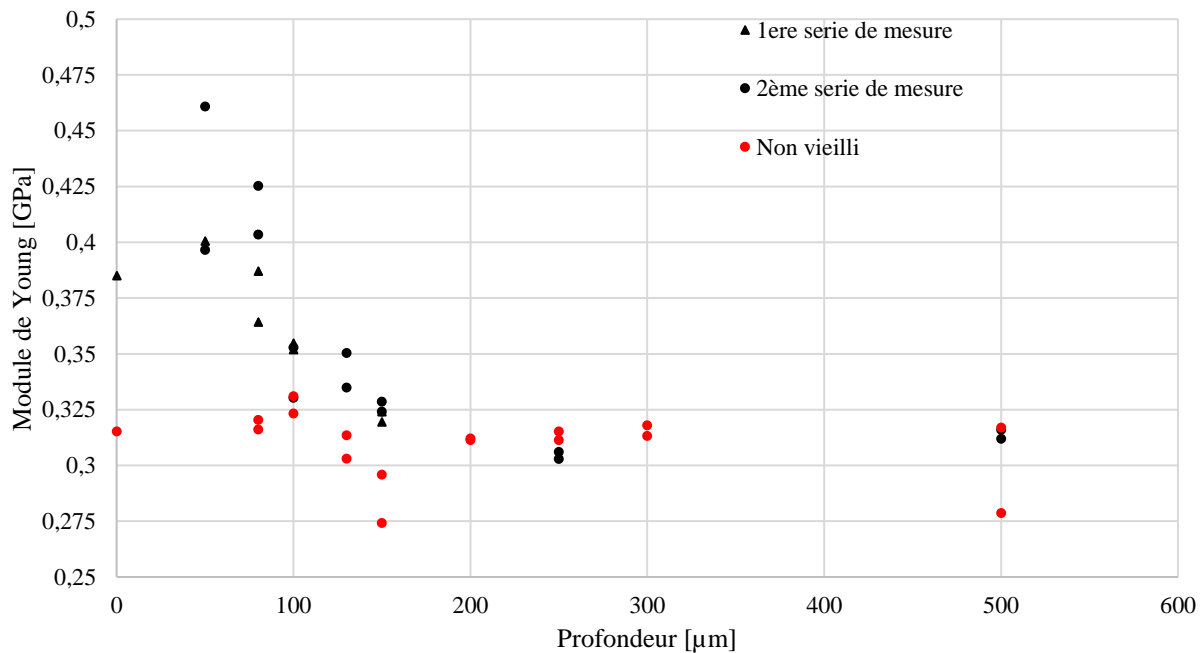


Figure III.2-17 : Module de Young E_{IT} en fonction de la profondeur pour le matériau non vieilli (rouge) et vieilli à 20h d'exposition au UV (noir)

La Figure III.2-18, présente l'évolution de la dureté locale H_{IT} en fonction de la profondeur. On retrouve une évolution analogue à celle du module élastique, les couches externes étant de plus en plus dures. Le profil retrouve les valeurs de l'échantillon vierge à partir d'une certaine profondeur estimée à environ 100 à 150 μm .

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

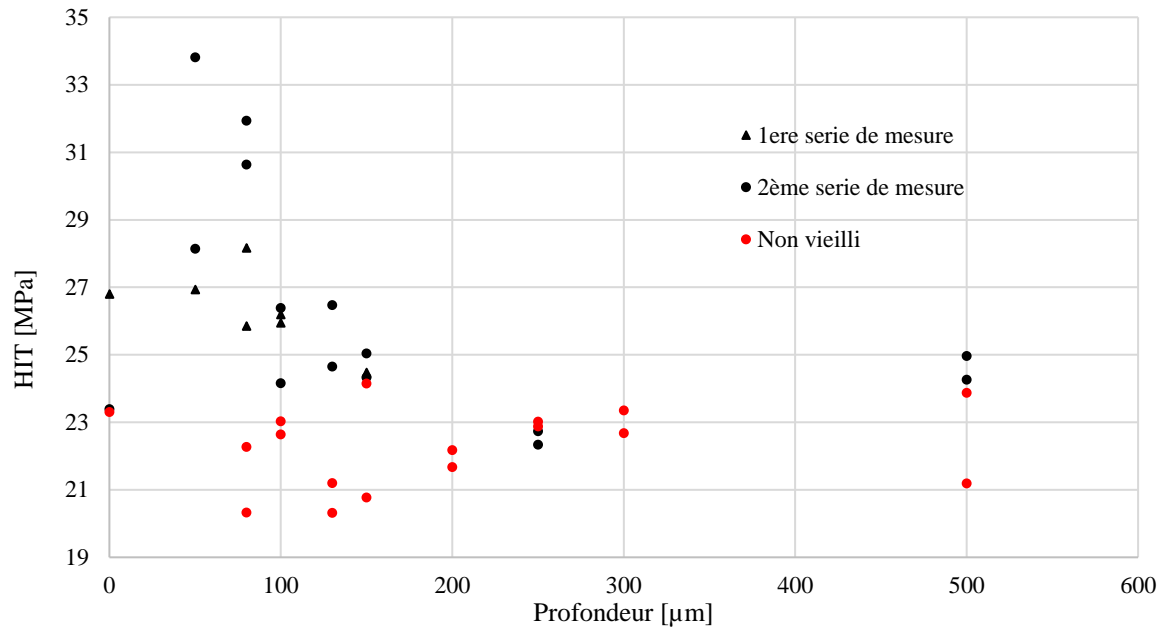


Figure III.2-18 : Dureté H_{IT} en fonction de la profondeur pour le matériau non vieilli (rouge) et vieilli à 20h d'exposition au UV (noir)

III.3 Conclusion sur les effets des UV sur la microstructure

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD. A titre de comparaison, nous avons également analysé le matériau vierge et un matériau soumis à de la thermo-oxydation uniquement. Pour ce dernier, il s'agit d'évaluer son impact, sachant que les lampes UV induisent un champ de température de l'ordre de 70°C sur les échantillons de PEBD.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont permis de mettre en évidence l'existence d'un réseau de fissures s'initiant en surface d'une part, et d'autre part, la présence d'une couche oxydée avec une partie supérieure très fortement dégradée d'une épaisseur d'environ 10µm après 20 heures d'exposition aux UV.

L'analyse DSC sur les échantillons épais a mis en évidence une augmentation de la cristallinité en fonction du temps d'exposition aux UV. Cependant, les pics des thermogrammes enregistrés sont relativement larges ce qui indique l'existence d'un gradient de cristallinité dans l'épaisseur de l'échantillon. Par conséquent, nous avons procédé à une analyse plus fine en procédant à une extraction de couches dans l'épaisseur à l'aide d'un microtome. Ces couches ont ensuite été analysées par DSC, FTIR et GPC.

Bien qu'en général, le mécanisme de scission de chaîne soit prépondérant dans les PE soumis aux rayonnements UV, Les résultats de la GPC ont montré que le processus de réticulation du polymère n'est pas négligeable et prend même le dessus sur les coupures de chaînes à partir de 13 heures d'exposition aux UV. C'est probablement pour cette raison que l'on n'observe pas d'augmentation significative du taux de cristallinité dans cette étude. La réticulation va fragiliser (autant que les coupures de chaîne) le matériau, car elle fait diminuer la mobilité moléculaire et donc la capacité d'étirage des chaînes. La difficulté réside cependant à estimer avec précision pour quelle durée d'exposition la prédominance des mécanismes (coupures versus réticulation) s'inverse. En GPC, il a été possible d'avoir une estimation (par borne inférieure) de la couche oxydée à 250µm.

En IR, l'oxydation est difficilement décelable car les pics sont très petits. Cependant, jusqu'à 9 heures de durée d'exposition aux UV, le pic de carbonyle est centré à 1720 cm⁻¹, caractérisant des produits issus

Chapitre III : Effet des radiations UV sur la structure physico-chimique du PEBD

de coupures de chaînes comme les aldéhydes et d'acides. En revanche, à partir de 13 heures d'exposition, le pic est plus important et centré à 1750 cm^{-1} . Il s'agit probablement d'esters et d'anhydrides, c'est-à-dire des produits de réticulation. Ainsi, l'IR confirme totalement les résultats de GPC. En d'autres termes, dès 13 heures, la réticulation s'accélère et l'emporte largement sur les coupures de chaînes. Notons par ailleurs que la couche oxydée est comprise entre 20 et $70\mu\text{m}$ selon les enregistrements FTIR.

La DSC nous indique que la cristallinité commence à augmenter significativement après les premières heures de vieillissement UV au niveau de la surface, le maximum étant obtenu pour 20 heures d'exposition aux UV. La DSC n'a cependant pas montré d'évolution pour le vieillissement thermique, ce qui signifie que la thermo-oxydation tend à homogénéiser la cristallinité du matériau.

Enfin, les résultats obtenus par la DSC permettent d'estimer la couche oxydée à environ une centaine de micromètres pour la durée d'exposition de 20 heures.

Dans un dernier temps les mesures en micro-indentation ont permis d'estimer le module d'élasticité et la dureté en fonction de l'épaisseur. Ces deux grandeurs présentent des évolutions similaires indiquant en particulier une plus grande dureté en surface qu'à cœur (une plus grande rigidité également). Ces deux grandeurs présentent un gradient dans l'épaisseur qui permettent également d'obtenir une estimation de la couche oxydée évaluée à $100\text{-}150\mu\text{m}$.

Il apparaît clairement que l'épaisseur de cette couche dégradée va impacter nécessairement les propriétés mécaniques macroscopiques que ce soit en chargement monotone ou en fatigue. C'est l'objet du chapitre suivant.

IV Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

Ce présent chapitre aborde les effets du vieillissement UV sur le comportement et les propriétés mécaniques du PEBD. Parmi les aspects abordés ici, nous nous intéresserons au chargement monotone en traction uniaxiale d'abord, puis au fluage ensuite. Nous nous focaliserons ensuite sur la tenue en fatigue pour analyser les effets des radiations UV sur la tenue mécanique et la durée de vie en fatigue uniaxiale.

IV.1 Essais mécaniques monotones

IV.1.1 Essais de traction uniaxiale sur PEBD vierge

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés pour un certain nombre d'entre eux, en utilisant le dispositif d'extensométrie sans contact décrit dans le chapitre 2 et qui permet de contrôler la vitesse de déformation vraie. Ces essais ont été réalisés à température ambiante à une vitesse de déformation vraie constante de 10^{-3} s^{-1} . La Figure IV.1-1 montre un exemple de résultat obtenu en terme de réponse contrainte vraie- déformation vraie. La zone viscoélastique est située grossièrement entre 0 et 10 MPa. La limite élastique (toujours difficile à estimer pour ces matériaux) est légèrement inférieure à 10MPa. De plus, de par la nature viscoélastique du matériau, la limite d'élasticité dépend de la vitesse de déformation. Sur cette courbe, la contrainte augmente constamment avec un durcissement plus significatif aux alentours de 100% de déformation.

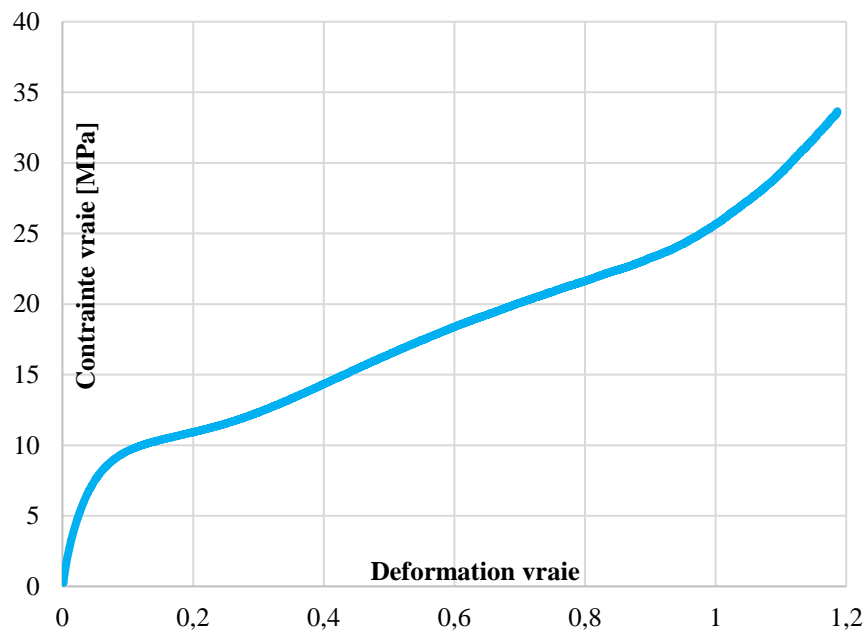


Figure IV.1-1 : courbe de traction du PEBD (contrainte axiale vraie en fonction de la déformation axiale vraie) $\dot{\epsilon}_v = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Les résultats obtenus pour d'autres vitesses en termes de contrainte nominale en fonction de la déformation nominale (Figure IV.1-2) montre que la limite élastique dépend de la vitesse de chargement. Par ailleurs, une fois le seuil élastique atteint, les courbes présentent un plateau correspondant à la striction qui se propage. Pour la vitesse la plus importante, un premier plateau plus élevé est observé,

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

avant une décroissance vers 40% de déformation, la courbe rejoignant la tendance générale mesurée. Finalement, la zone de durcissement (>40%) reste très peu dépendante de la vitesse de chargement, dans la gamme étudiée.

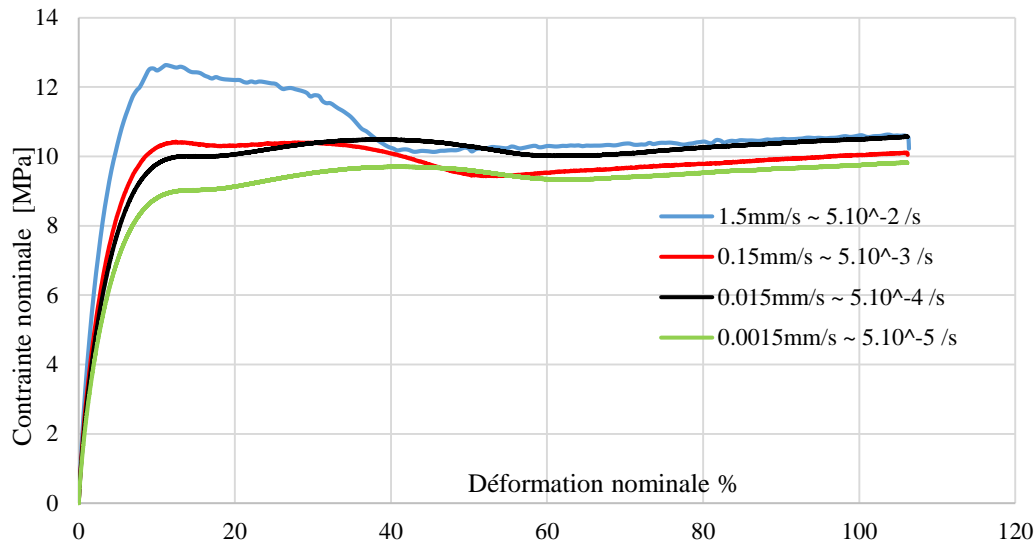


Figure IV.1-2: : courbes conventionnelles de traction du PEBD à différentes vitesses de chargement.

IV.1.2 Essais de traction uniaxiale sur PEBD exposé aux UV

La Figure IV.1-3 montre l'effet du vieillissement UV sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PEBD. Les essais de traction ont été réalisés à une vitesse de déplacement constante de 0,03mm/s ($\sim 10^{-3}s^{-1}$) et ont été menés jusqu'à la rupture complète des échantillons. Nous n'observons pas d'influence majeure du vieillissement sur la limite élastique et l'écoulement plastique.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

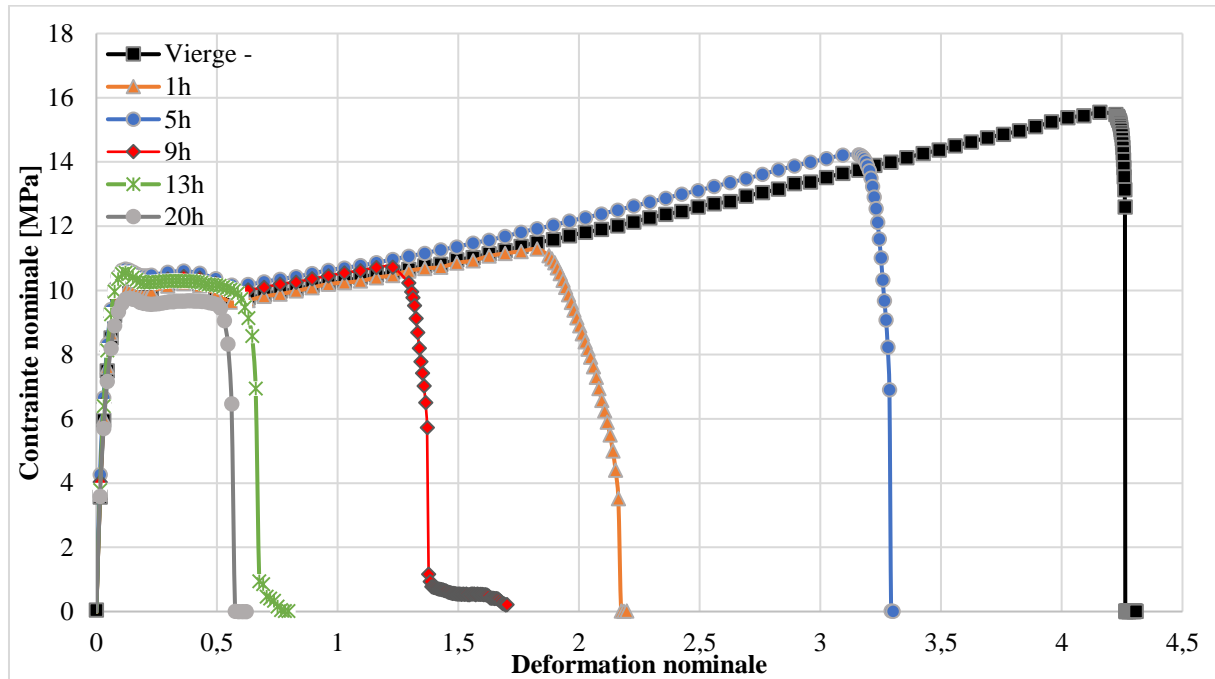


Figure IV.1-3: courbes conventionnelles de traction pour différents temps d'exposition aux UV (0,03 mm/s).

Néanmoins, il est clairement mis en évidence que les propriétés à la rupture sont affectées par les radiations UV. La Figure IV.1-4 montre que la déformation nominale à la rupture diminue considérablement avec l'augmentation du temps d'exposition. Les propriétés à rupture dépendent de la densité de réticulation des chaînes et de la longueur des segments de chaîne. Dans les mécanismes chimiques de dégradation, que ce soit pour la réticulation ou la coupure de chaînes, les contraintes et déformations à rupture diminuent généralement avec la durée de vieillissement (Yakimets et al., 2004b). De manière générale, la scission de chaînes est le mécanisme prépondérant dans le vieillissement UV. Cependant, comme nous l'avons constaté dans le chapitre 3, il semblerait que le mécanisme de post-réticulation soit présent en surface.

La capacité d'un polymère à se déformer plastiquement est très sensible à la longueur et la flexibilité des chaînes, à la résistance des enchevêtrements, et aux mécanismes de scission et de réticulation (Halary and Lauprêtre, 2006). Nos résultats sont en accord avec les travaux de (Carrasco et al., 2001). Cet auteur a de plus constaté que la photo-dégradation du PEBD provoque en parallèle une augmentation de la rigidité, ce qui est un marqueur du mécanisme de post-réticulation. Nous n'avons quant à nous, pu déceler de variation du module élastique, peut-être parce que l'épaisseur de nos échantillons ne le permet pas.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

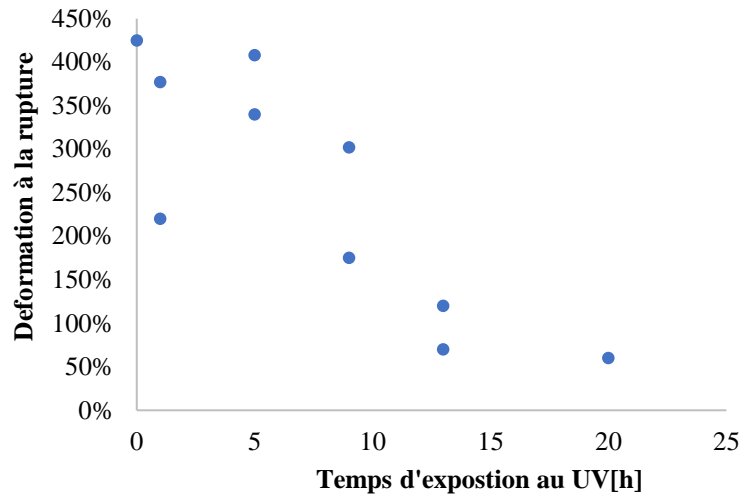
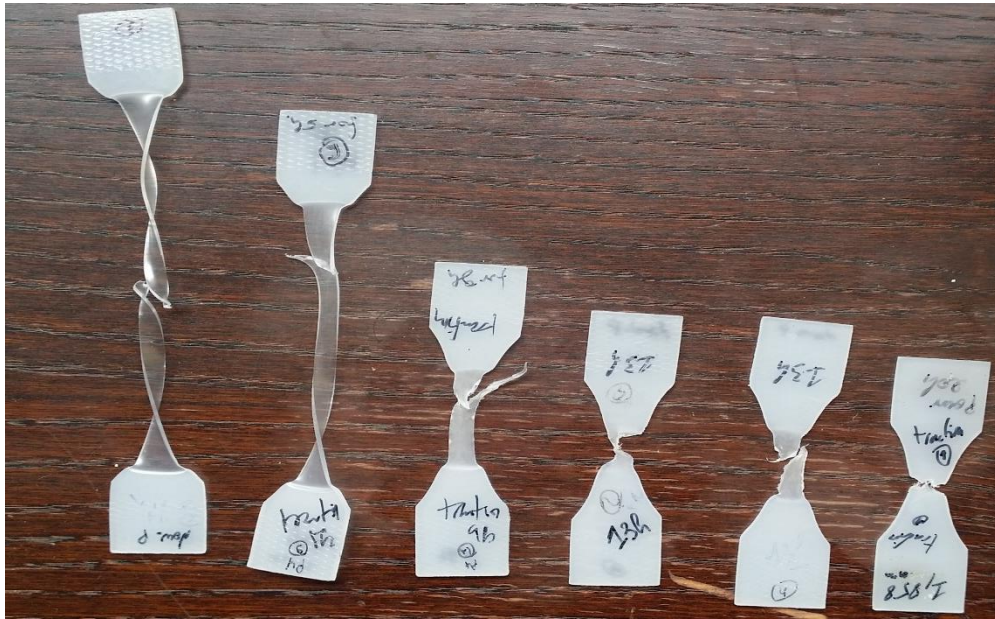


Figure IV.1-4: Déformation nominale à la rupture en fonction du temps d'exposition.

Les radiations UV affectent principalement le matériau en surface. Ceci conduit à la formation d'une couche en surface possédant à la fois une densité de réticulation et un degré de cristallinité plus élevés (Abd El-Rehim et al., 2004). Cette couche oxydée est, bien sûr, limitée à quelques dizaines de μm . Le matériau ressemble donc à un composite stratifié. La Figure IV.1-5, montre des photographies des éprouvettes rompues en traction uniaxiale. On observe évidemment la réduction de l'allongement à la rupture, mais également un changement d'apparence dans la zone déformée. Celle-ci devient transparente pour le matériau vierge. Cette transparence est un indicateur du « détricotage » des sphérolites, le matériau devenant de plus en plus amorphe. Cependant, plus le temps de vieillissement augmente plus la couleur opaque d'origine persiste. Les faciès de rupture ont été analysées dans le chapitre III (Figure III.1-3) et ont montré une couche oxydée qui augmente avec le temps d'exposition et qui influe sur la nature fragile-ductile de la rupture.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage



0h

5h

9h

13h

13h

20h

Figure IV.1-5 : éprouvettes rompues en traction uniaxiale pour différents temps d'exposition

Les radiations UV induisent des fissures, présentant une propagation préférentielle avec des ramifications supplémentaires dans d'autres directions, ce qui a tendance à fragiliser le matériau.

Par ailleurs, des essais de tractions utilisant le dispositif d'extensométrie sans contact ont été effectués sur des échantillons vierge et vieillis. Les courbes rationnelles obtenues sont représentées sur la Figure IV.1-6. Ces courbes confirment qu'à l'échelle macroscopique de l'éprouvette, on observe peu d'influence des irradiations UV, que ce soit sur la limite élastique ou l'écoulement plastique.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

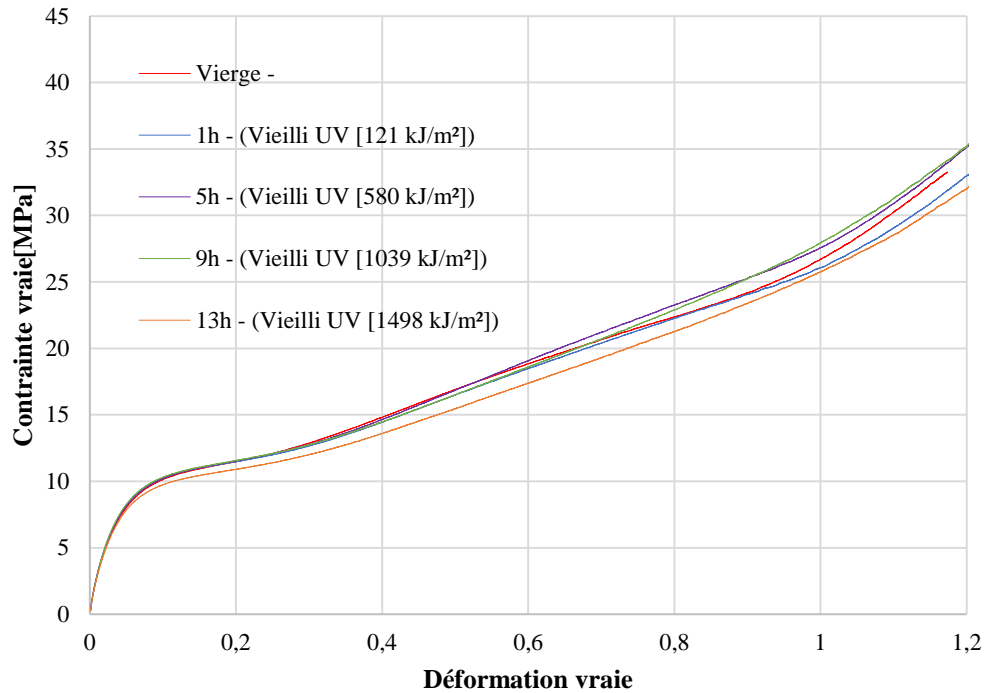


Figure IV.1-6: courbes contrainte vraie- déformation vraie pour différents états de vieillissement ($\dot{\epsilon}_v = 10^{-3} s^{-1}$)

IV.1.3 Essais de fluage

Des essais de fluage ont été effectués sur le PEBD pour les états vierge et vieilli. L'essai de fluage consiste à mesurer l'évolution de la déformation vraie sous contrainte vraie constante. Le pilotage est assuré à l'aide du dispositif de mesure sans contact permettant de maintenir la contrainte vraie constante pendant que la déformation augmente. La Figure IV.1-7 montre l'évolution de la déformation en fonction du temps pour quatre niveaux de contraintes vraies imposés, situées en deçà du seuil élastique (estimé à environ 10 MPa). Le niveau de déformation augmente avec la contrainte appliquée, le fluage primaire et secondaire sont mis en évidence. Il apparaît, d'après la figure, que la vitesse de fluage secondaire est très lente à température ambiante. Le fluage tertiaire n'a pas été atteint. Et ce, quel que soit le niveau de contrainte imposé.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

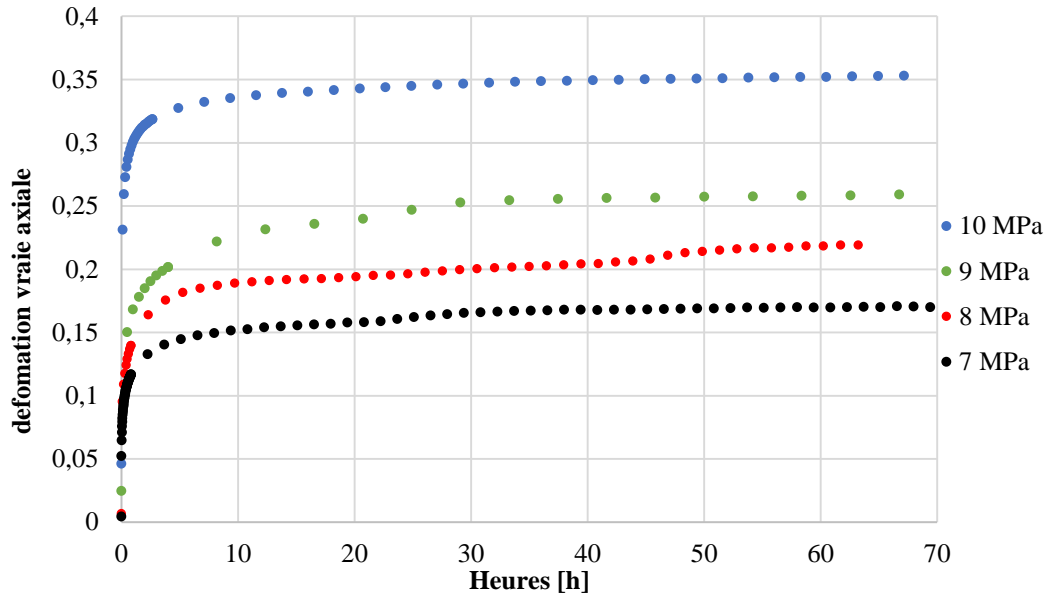


Figure IV.1-7: Réponse en fluage du polyéthylène vierge pour quatre niveaux de contrainte

Des essais de fluage ont également été réalisés sur les matériaux vieillis. La Figure IV.1-8 présente les réponses obtenues pour 4 conditions de vieillissement et deux niveaux de contrainte (8 MPa et 10 MPa). On observe le même type d'évolution que pour le matériau vierge avec une influence sur le niveau de déformation de fluage. En effet, on constate que la photo-dégradation induit une augmentation de la déformation de fluage (Figure IV.1-9). Ce comportement peut être expliqué par la formation préférentielle de chaînes polyoléfiniques plus petites, à partir des points de ramification du PEBD. Les chaînes linéaires résultantes sont capables de s'organiser plus facilement, la cristallisation à un plus haut degré a été confirmée par les analyses DSC dans le chapitre 3 (Raquez et al., 2011b). L'irradiation UV augmente la vitesse de fluage et la déformation totale (Chevali et al., 2010). De ce fait, les UV provoquent une augmentation de la vitesse de déformation du PEBD, comme le confirme aussi la viscosité intrinsèque rapportée par (Scaffaro et al., 2008) et confirmé par nos résultats de DMA. La diminution du poids moléculaire (GPC chapitre 3) (Yakimets et al., 2004b) dans l'échantillon irradié est soutenue par la photodégradation. Cette diminution provoque une élévation plus importante de la déformation au début de la courbe de fluage (Scaffaro et al., 2008).

D'autre part, la limite d'élasticité de notre matériau est d'environ 10 MPa. Les courbes de fluage pour 10 MPa ne semblent pas être affectées le vieillissement pour les durées d'exposition les plus faibles. Cependant, on note une augmentation de cette déformation pour les temps de 13h et 20h.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

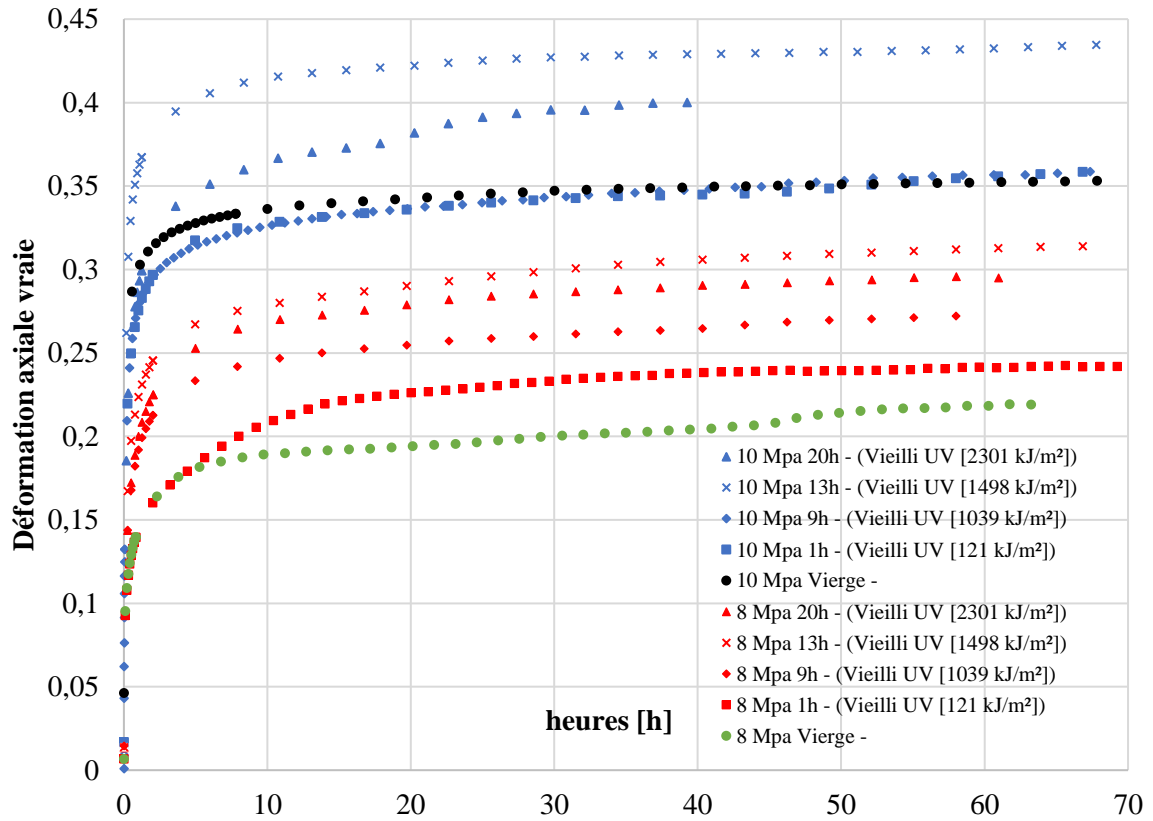


Figure IV.1-8: Fluage du PEBD vierge et vieilli sous deux niveaux de contraintes

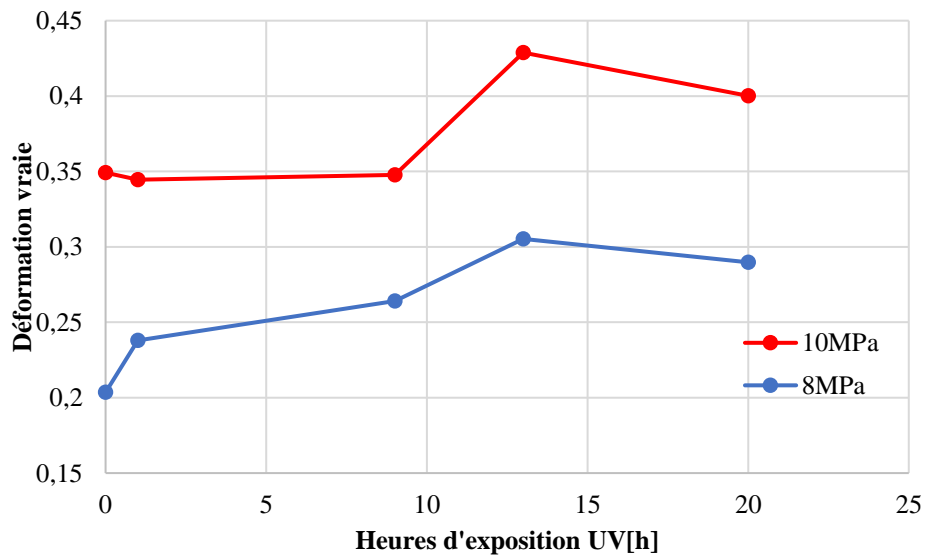


Figure IV.1-9 : Evolution de la déformation de fluage à 40 heures en fonction de la durée d'exposition pour les deux contraintes de fluage

IV.2 Essais de fatigue en sollicitation uniaxiale

Les essais de fatigue ont été réalisés à amplitude de contrainte constante avec un rapport de charge R nul et à différentes fréquences. Il est difficile de déceler les fissures de fatigue, d'autant que pour nombre d'essais, la rupture se produit hors de notre présence, du fait de la durée importante de certains essais. C'est pourquoi le nombre de cycles à rupture correspond à la rupture totale de l'éprouvette ce qui peut altérer un tant soit peu nos résultats du fait de la phase de propagation qui est incluse. Cet état de fait est complexifié par le fait que cette propagation dépend également du niveau de contrainte et de l'état de vieillissement du matériau. Cela a certainement une incidence sur la dispersion observée des résultats. Le signal imposé est triangulaire et nous avons d'abord étudié l'influence de la fréquence de sollicitation en fatigue. Cet aspect est également important car la nature viscoélastique du matériau conduit à de l'auto-échauffement qui peut induire une rupture d'origine thermique au détriment de la sollicitation mécanique. La limite d'endurance est définie comme la résistance à la fatigue à 10^6 cycles.

IV.2.1 Effet de la fréquence sur la durée de vie en fatigue

Les essais de fatigue ont été réalisés sous une amplitude de contrainte constante à quatre fréquences 0.1, 1, 4 et 8 Hz, avec un rapport de charge nul. Le nombre de cycles jusqu'à la rupture a été pris comme étant la durée de vie en fatigue. La Figure IV.2-1 présente l'évolution de la contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles à la rupture (courbe de Wöhler).

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

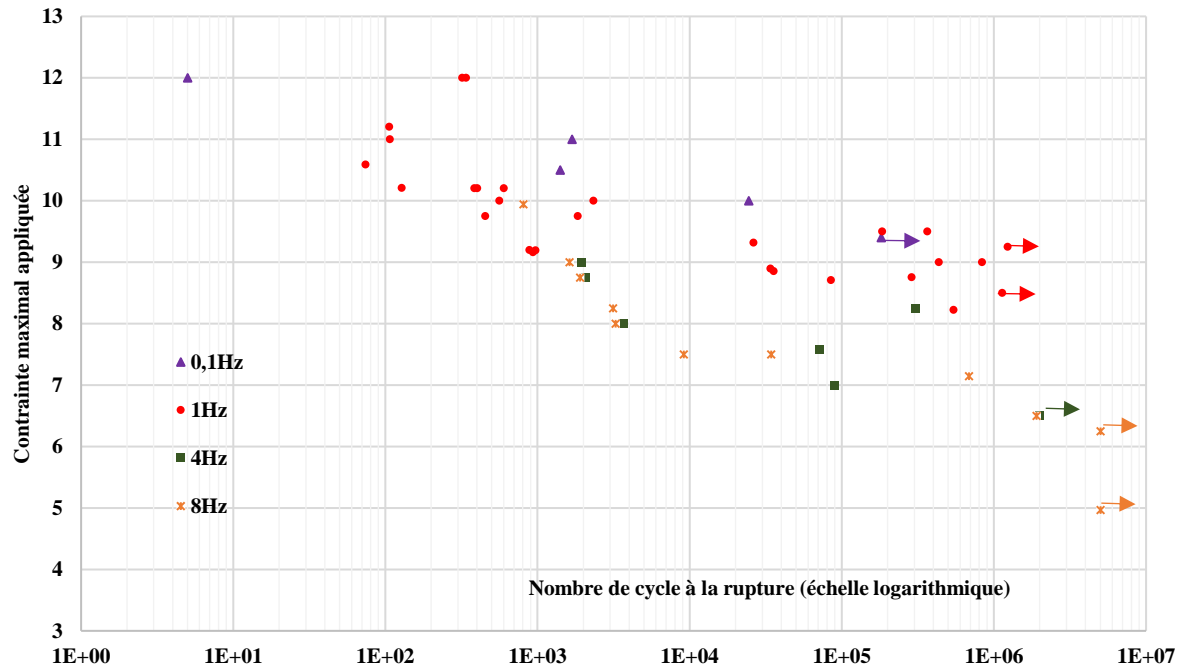


Figure IV.2-1 : Courbe de Wöhler pour le matériau vierge à différentes fréquences

Les données, représentées en échelle semi-logarithmique, correspondent aux résultats obtenus pour les quatre fréquences. Les flèches signifient que les essais ont été arrêtés sans rupture de l'échantillon aux environs de 180 000 cycles pour 0.1Hz, 1 million pour 1 Hz, 2 Million et 5 Million de cycles pour 4 et 8 Hz respectivement. La durée de vie en fatigue à 1 Hz (en rouge) montre une importante dispersion des résultats ce qui est certes, assez courant en fatigue, mais néanmoins amplifiée probablement par la définition du nombre de cycles à rupture. On peut noter que plus la fréquence augmente, plus la durée de vie en fatigue diminue. La limite d'endurance de 0.1 Hz est à peu près de 9.5 MPa, aux environs de 8 MPa pour 1Hz, et pour 4 Hz et 8 Hz elle est estimée à 6,5 MPa et 6 MPa respectivement. Cette différence peut être liée à l'auto-échauffement qui se produit lorsque la fréquence augmente en fatigue et ce en raison de la nature viscoélastique de notre matériau (Ayoub et al., 2012).

IV.2.2 Effet des radiations UV sur la durée de vie en fatigue

Pour étudier les effets du vieillissement UV sur les propriétés en fatigue, et pour s'affranchir autant que faire se peut du phénomène d'auto-échauffement, des essais à 1hz et à 0,1 Hz ont été effectués pour le PEBD vierge et vieilli.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

La Figure IV.2-2 montre les courbes de Wohler obtenues. Les données, tracées sur une échelle semi-logarithmique, correspondent aux résultats obtenus pour 4 conditions de vieillissement, vierge (0 heure) et vieilli (1, 9, 13 et 20 heures). Comme on peut le constater, les données sont assez dispersées. Néanmoins, en ajustant l'ensemble de données séparément par régression linéaire (sur l'échelle logarithmique), l'effet du vieillissement est clairement mis en évidence. Les données sont approximées par une loi de type Basquin sous la forme suivante :

$$\sigma = a \cdot \log_{10}(N_f) + b \quad (70)$$

La première remarque est que la pente et la limite de fatigue (endurance) diminuent avec le vieillissement UV, comme le montre le Tableau IV.2-1. Ce type de comportement a déjà été rapporté dans la littérature, mais pour des rapports de charges R variables (Guedes, 2010) ou pour des éprouvettes entaillées présentant un facteur de concentration de contrainte K_t (Prabhakaran et al., 1978).

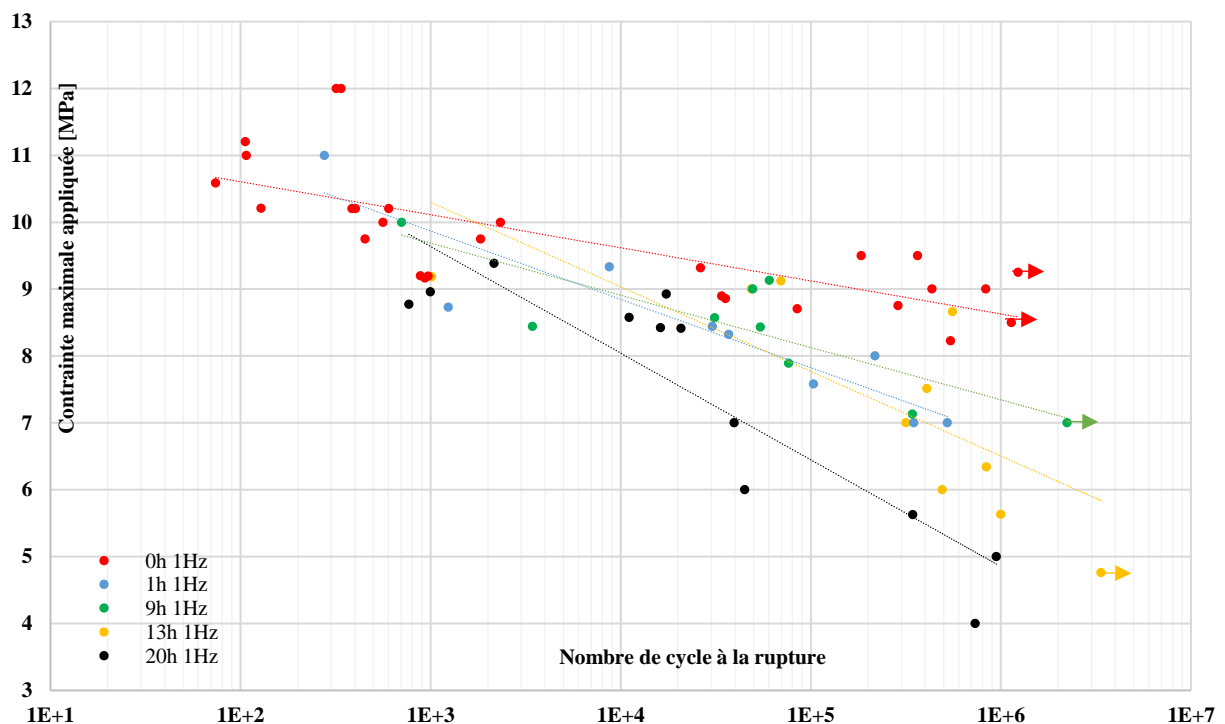


Figure IV.2-2: courbes de Wohler du PEBD pour différents états de vieillissement UV à 1 Hz

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

Heures de vieillissement [h]	UV [kJ/m ²]	Fréquence [Hz]	a	Endurance [MPa]
0	0	1	-0,238	8,5
1	121	1	-0,443	6,5
9	1038	1	-0,327	7
13	1497	1	-0,464	4,5
20	2301	1	-0,693	4

Tableau IV.2-1 : : valeur des paramètres de la relation (70)

Dans le travail de (Benson and Martinez Pardo, 1998) le LDPE-50 soumis à 50 kGy d' irradiation gamma présentait une diminution similaire de l'amplitude des contraintes avec le nombre de cycles. Dans notre cas, le rapport de charge est constant et égal à 0, mais si l'on suppose que le vieillissement UV induit une modification des propriétés mécaniques limitées à une couche mince, l'échantillon doit être considéré comme une structure composite. Par conséquent, même si le rapport R global est égal à 0, les contraintes résiduelles agissantes dans les couches et à l'interface pourraient modifier localement la valeur du rapport de charge. Cette couche, comme nous l'avons montré pour les essais monotones, réduit drastiquement les déformations à rupture du matériau. On peut donc s'attendre à ce qu'elle influence fortement les propriétés en fatigue même à des faibles niveaux de contraintes du fait de sa fragilité (Schoolenberg, 1988). Par ailleurs, les microfissures induites par l'exposition aux UV, peuvent jouer le rôle de concentrateur de contraintes, et ainsi accélérer le processus de fatigue. Cependant, bien que cette remarque puisse expliquer de manière qualitative les résultats obtenus, il semble difficile, d'un point de vue quantitatif, de calculer un coefficient de concentration de contrainte effectif.

IV.3 Paramètre de chargement basé sur l'énergie dissipée

Le caractère dispersif des résultats en termes de courbes de Wohler a été souligné. La Figure IV.3-2, la montre cette dispersion sur le cas isolé d'un PEBD vierge sollicité à une fréquence de 1hz. La nature viscoélastique du matériau peut avoir une incidence sur l'indicateur choisi (ici la contrainte maximale). Il nous est apparu intéressant de nous tourner vers l'énergie dissipée par cycle pour étudier son évolution et nous orienter sur le choix d'un autre indicateur. La montre un exemple de boucles d'hystérésis obtenues en cours de chargement cyclique.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

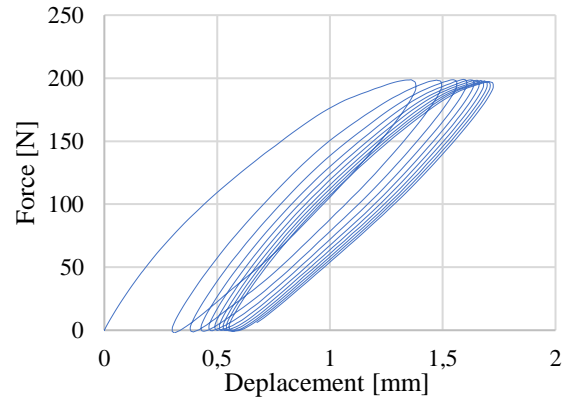


Figure IV.3-1 : Exemple de courbe Force-déplacement sous chargement cyclique

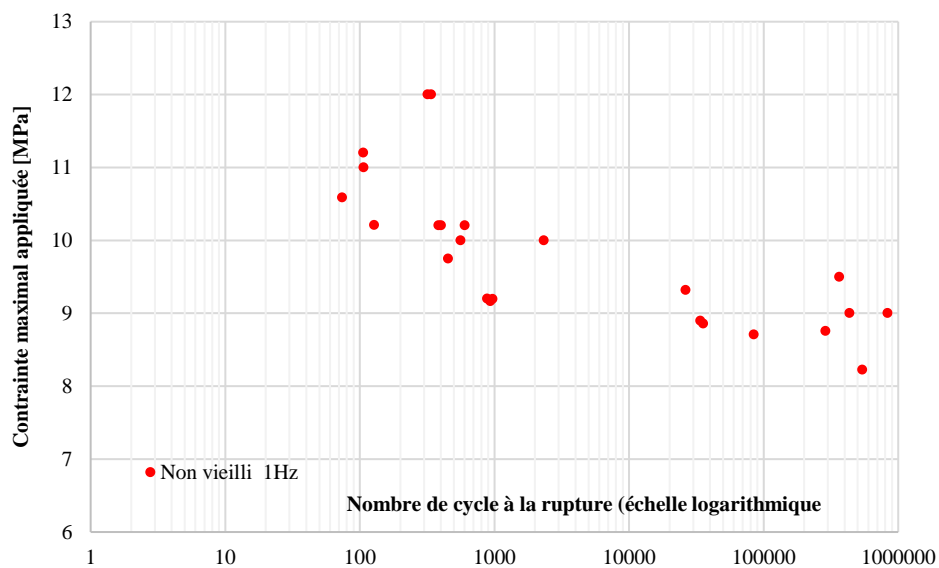


Figure IV.3-2 : Courbe de Wöhler pour le PEBD vierge (1Hz)

La Figure IV.3-3 montre l'évolution de l'énergie dissipée par cycle. On observe une évolution similaire pour tous les chargements, c'est-à-dire une diminution brutale de l'énergie dissipée puis une stabilisation à partir de 400 cycles.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

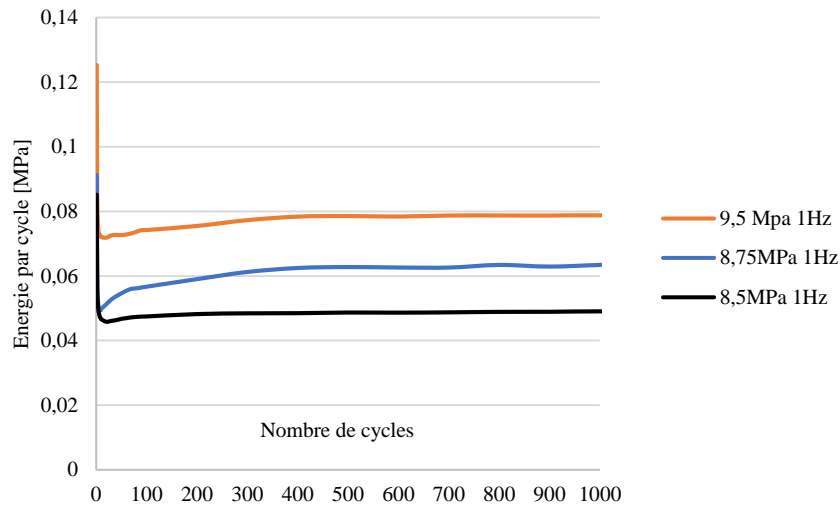
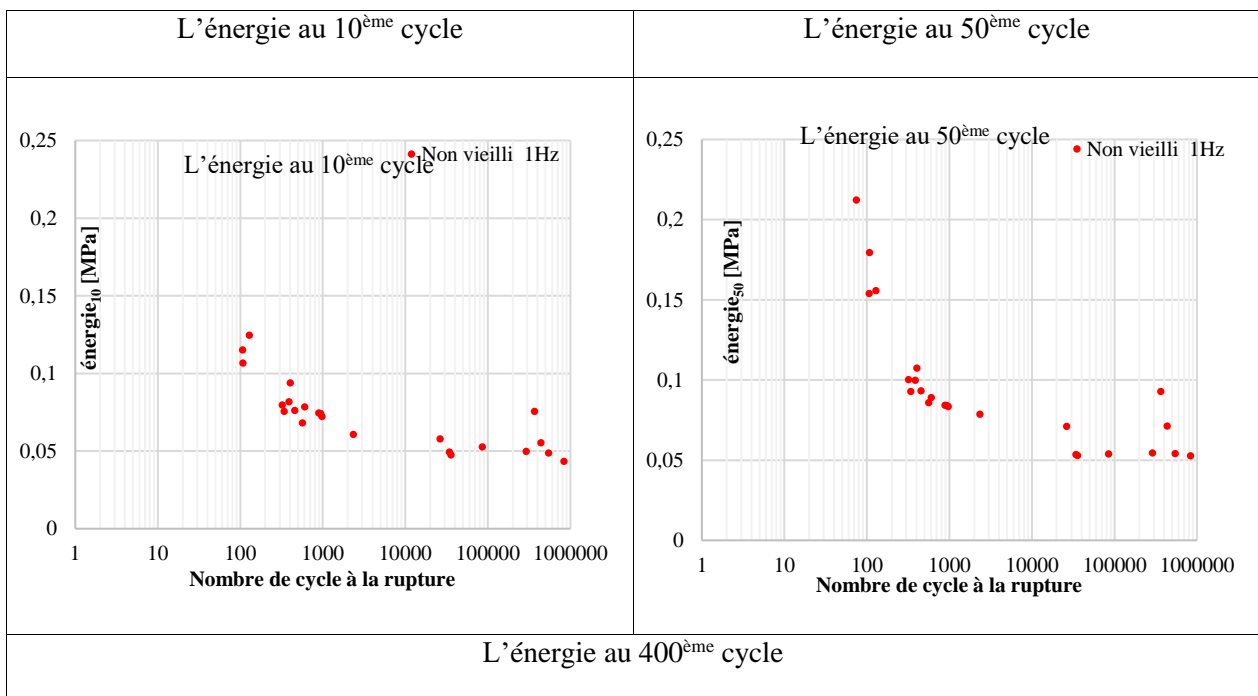


Figure IV.3-3 : Énergie dissipée par cycle en fonction du nombre de cycles (PEBD vierge)

Nous avons ensuite déterminé pour les essais valides (c'est-à-dire dont la durée de vie est supérieure à n cycles, n étant le nombre de cycles de référence) la valeur de l'énergie dissipée pour différentes valeurs du nombre de cycles que nous notons W pour plus de simplicité. La Figure IV.3-4, montre l'évolution obtenue pour 3 valeurs de n : 10, 50 et 400 cycles. Il apparaît que le choix de l'énergie dissipée réduit fortement le caractère dispersif des résultats. La courbe correspondant au plus grand nombre de cycles semble la plus judicieuse.



Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

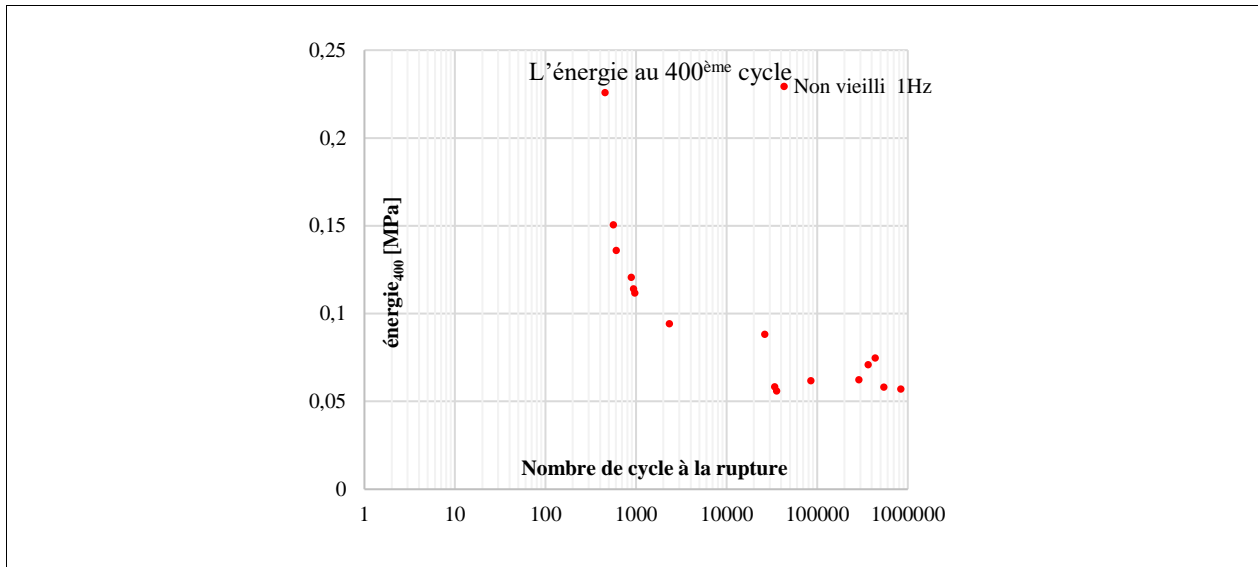


Figure IV.3-4 : courbes de Wöhler avec l'énergie dissipée comme paramètre de chargement (PEBD vierge)

Sur la Figure IV.3-5, nous avons reporté toutes données obtenues en utilisant l'indicateur usuel (c'est-à-dire la contrainte maximale appliquée). On note une dispersion importante des résultats. Comparativement, Nous avons reporté sur la Figure IV.3-6 les données obtenues en utilisant l'énergie dissipée à 400 cycles comme paramètre de chargement. Bien que nous ayons un nuage de points importants, la dispersion se réduit si l'on isole les essais par condition de chargement (fréquence) et état de vieillissement.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

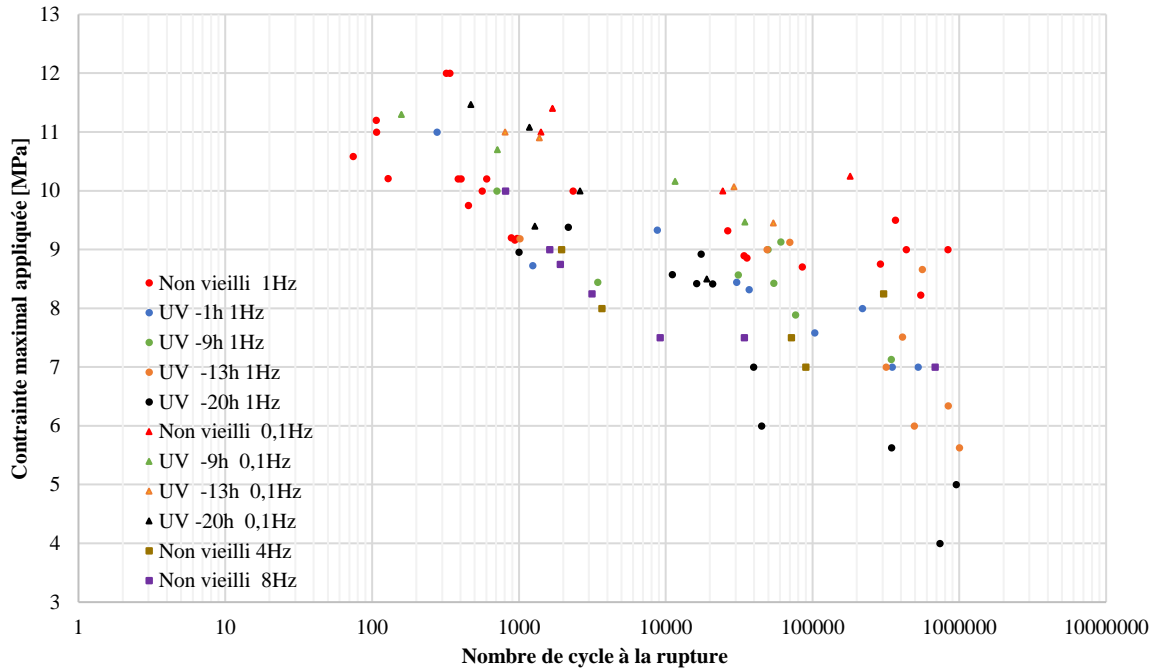


Figure IV.3-5 : courbe de Wöhler (tous les essais)

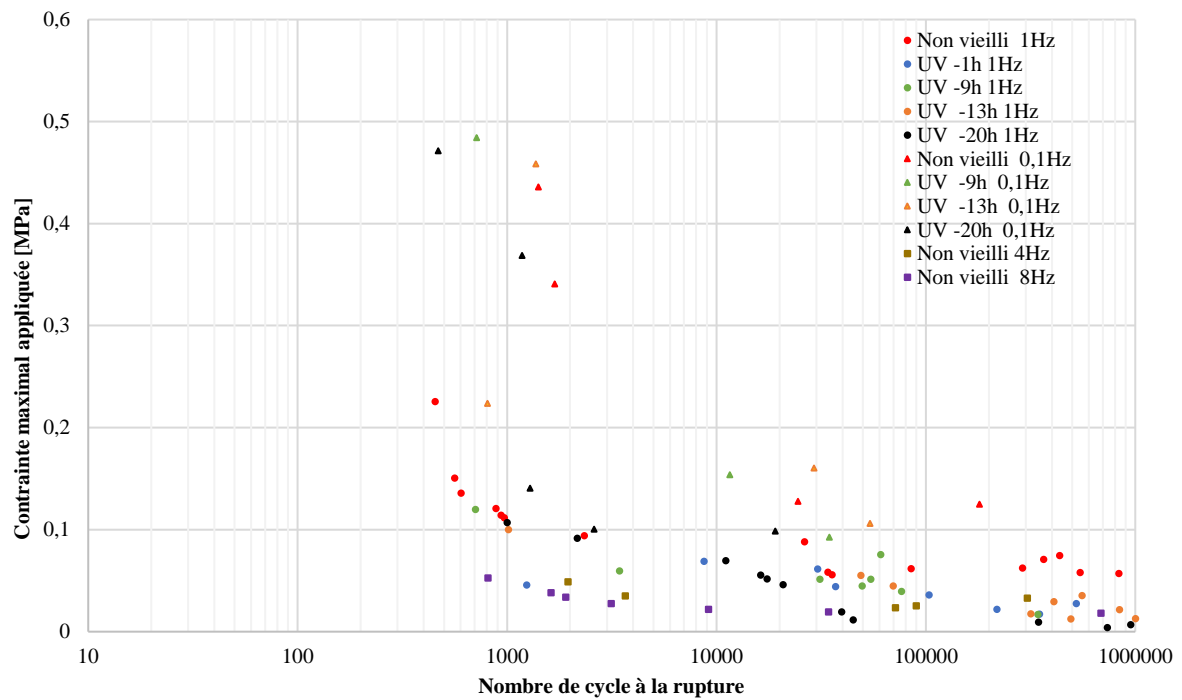


Figure IV.3-6 : Courbe Wöhler W-N à 400 (tous les essais)

IV.4 Facteur de glissement et courbes maitresses de fatigue

IV.4.1 Facteur de glissement en fréquence

La fréquence (ou vitesse de sollicitation) joue un rôle inverse que celui de la température dans le cas des matériaux viscoélastiques. C'est pourquoi, sur la base de l'équivalence temps-température, nous avons développé, de manière similaire, une équivalence temps-fréquence de manière à obtenir une courbe maitresse de la durée de vie. En se basant sur la loi d'Arrhenius, un facteur de glissement permettant l'unification des courbes de durée de vie a été développé. Il s'exprime de la façon suivante :

$$a_{freq} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT} a \frac{f - f_0}{f_0}\right) \quad (71)$$

« a » est un paramètre ajustable et E_a qui représente l'énergie d'activation est également un paramètre ajustable mais qui, sur la base de la littérature, varie entre de 62 à 120kJ/mol (Gao et al., 2003) pour le polyéthylène. La fréquence de référence f_0 est prise égale à 1Hz. R est la constante des gaz, f la fréquence de sollicitation et T la température absolue (dans notre cas la température ambiante)

Le tableau IV.4-1 précise les valeurs optimales que nous avons trouvées.

E_a [kJ K/mol]	R [J/mol]	T [K]	f_0 [Hz]	a
110	8,314	293	1	-0,024

Tableau IV.4-1 : Paramètres du facteur de glissement en fréquences

Selon la Figure IV.4-1, l'évolution du rapport de glissement entre les courbes de Wöhler des différentes fréquences et celle de la référence 1Hz a_{freq} , est de forme exponentielle. Lorsque l'on multiplie les durées de vie obtenues à une fréquence (Figure IV.4-2.a) par le facteur de glissement correspondant, nous obtenons une courbe maitresse telle que représentée par la Figure IV.4-2.b avec un axe des abscisses qui correspond à une durée de vie réduite.

$$t' = t a_{freq} \quad (72)$$

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

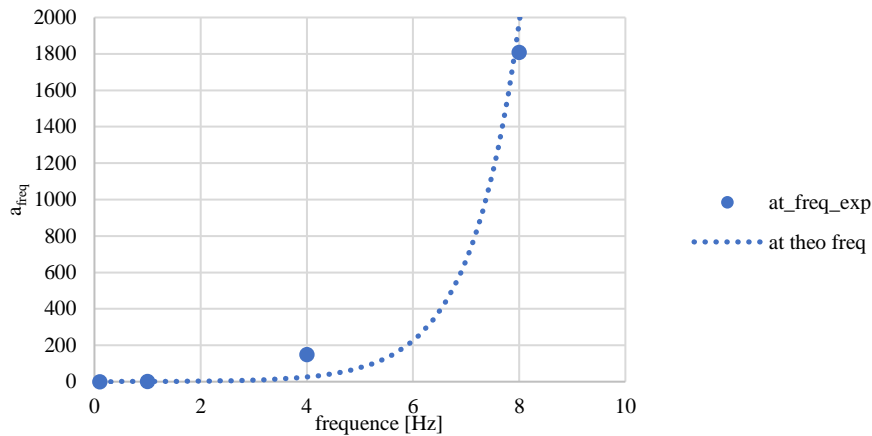


Figure IV.4-1 : rapport de glissement entre les courbes de Wöhler des différentes fréquences a_{freq}

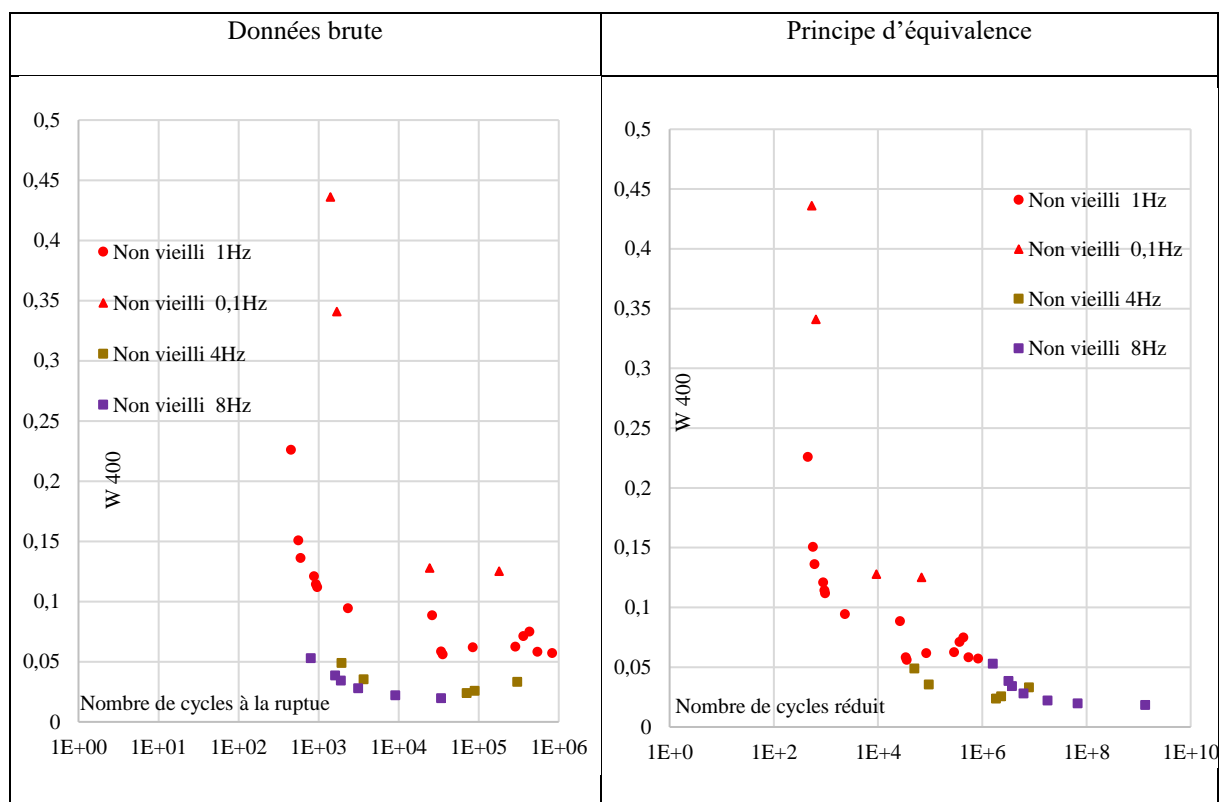


Figure IV.4-2 : a : durée de vie par fréquence ; b : courbe maitresse pour le PEBD non vieilli

IV.4.2 Facteur de glissement du vieillissement UV

Plusieurs études ont essayé d'extraire un principe d'équivalence quand le matériau a subi un vieillissement par irradiation (Guedes, 2010) (Gillen and Clough, 1989) (Burnay and Hitchon, 1985). Le plus adéquat dans notre cas d'étude est basé sur l'équivalence de dose qui est cohérent avec le concept d'une diffusion limitée induisant une dégradation d'oxydation dans une couche mince de l'échantillon

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

(Burnay and Hitchon, 1985). Dans ce cas, le facteur de décalage est exprimé de manière empirique comme suit :

$$a_R = 1 + \left(\frac{R}{R_{ref}} \right)^x \quad (73)$$

Où R est la dose en [J/m²], $R_{ref} = 1 \text{ J/m}^2$ d'exposition et x et b sont des paramètres ajustables à partir des résultats expérimentaux. Cette valeur est choisie pour obtenir la meilleure concordance avec les données expérimentales. Le temps réduit (ou la durée de vie sous vieillissement par irradiation) est exprimé par l'équation suivante :

$$t' = t a_{freq} \quad (74)$$

La Figure IV.4-3 présente l'évolution du facteur de glissement en fonction du temps d'exposition. Les paramètres de l'équation (82) sont reportés dans le Tableau IV.4-2. L'évolution obtenue a une tendance logarithmique. Elle traduit l'effet de l'oxydation, avec une saturation à partir de 13 heures. L'application du principe d'équivalence en multipliant les données de durée de vie en fatigue par le facteur de glissement correspondant permet d'obtenir la courbe maîtresse de la Figure IV.4-4.

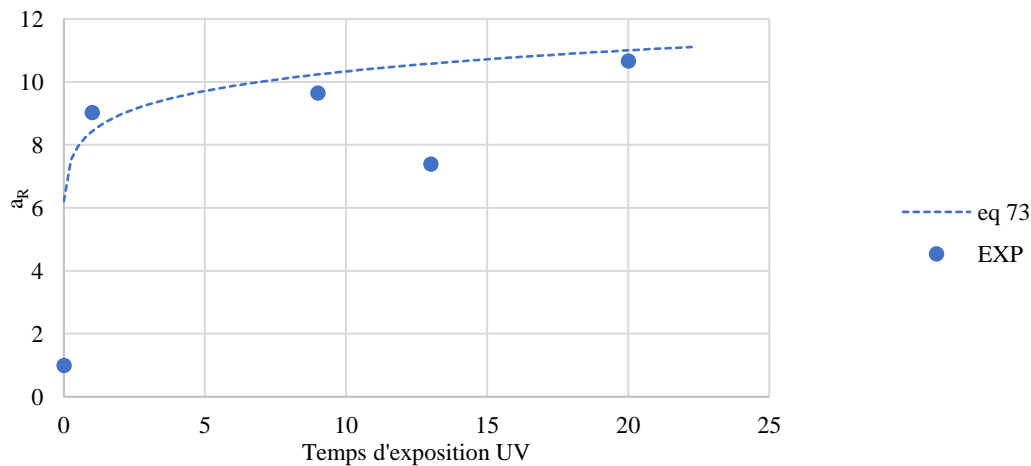


Figure IV.4-3 : a_R et rapport de glissement entre les courbes de Wöhler avec différents temps d'exposition

Les paramètres du principe d'équivalence en dose sont présentés dans le tableau suivant

f_0 [Hz]	x
1	0,15

Tableau IV.4-2 : Paramètres du facteur de glissement en dose

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

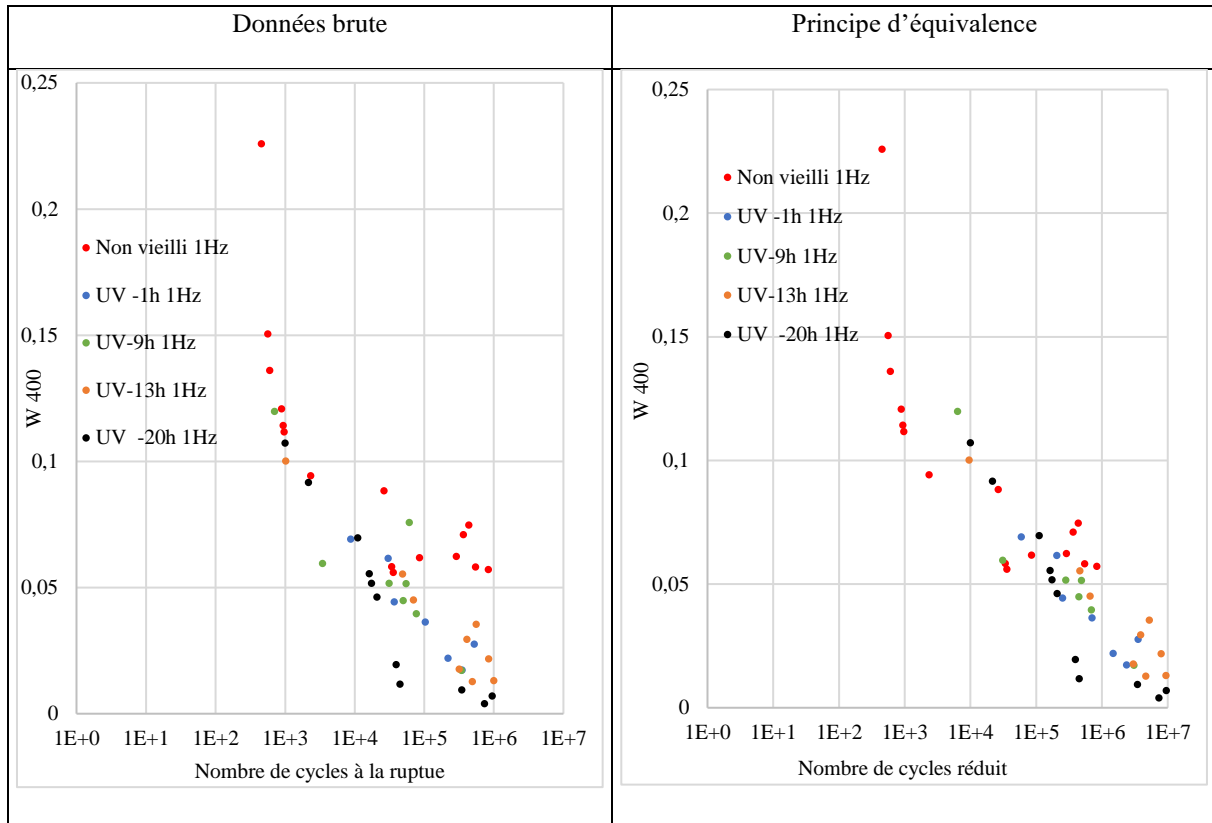


Figure IV.4-4 : a : durée de vie par temps d'exposition ; b : courbe maitresse pour le PEBD exposé aux radiations UV

IV.4.3 Facteur de glissement combinée fréquence-vieillessement

La prise en compte simultanée de la fréquence et du temps d'exposition aux radiations UV revient à combiner les 2 facteurs de glissement avec une hypothèse cependant forte consistant à découpler les 2 phénomènes (Gillen and Celina, 2017). On construit alors un facteur global de glissement $a_{R,freq}$ comme le produit des deux facteurs de glissement précédents :

$$a_{R,freq} = a_R \cdot a_{freq} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT} a \frac{f - f_0}{f_0}\right) \left(1 + b \left(\frac{R}{R_{20h}}\right)^x\right) \quad (75)$$

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

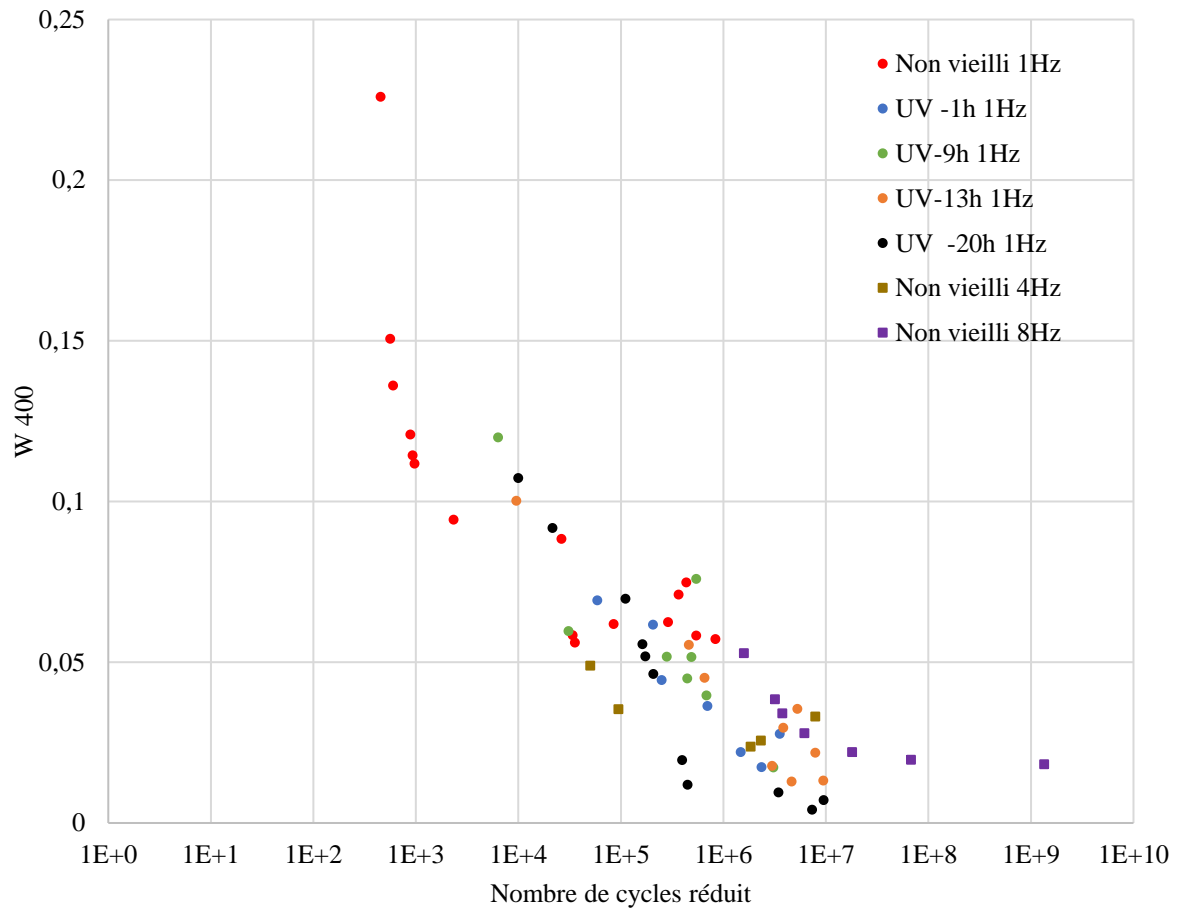


Figure IV.4-5 : courbe maitresse combinant exposition UV et fréquence avec les paramètres initiaux

La combinaison des 2 facteurs de glissement permet d'obtenir une courbe maitresse avec cependant une dispersion importante au voisinage de la limite d'endurance.

IV.5 Endommagement en fatigue

IV.5.1 Observations expérimentales de l'endommagement en fatigue

Dans le chapitre III, les observations réalisées ont montré l'existence de fissures en surface dès lors que la durée d'exposition était importante. Les essais de fatigue ont révélé également que la durée de vie en fatigue était plus faible pour les échantillons vieillis que pour le matériau vierge. Nous avons effectué des analyses sur la surface après rupture pour les faibles niveaux de contraintes appliqués. Les Figure IV.5-1 et Figure IV.5-2 présentent des micrographies de coupes transversales réalisées après rupture en fatigue sur des échantillons ayant subi une durée d'exposition de 20 h et pour 2 niveaux de contraintes : 4 MPa et 6 MPa respectivement. Les figures de droite sont des grossissements réalisés sur la petite zone encadrée. La présence de fissures est confirmée ce qui indique un endommagement important lié aux rayonnements UV.

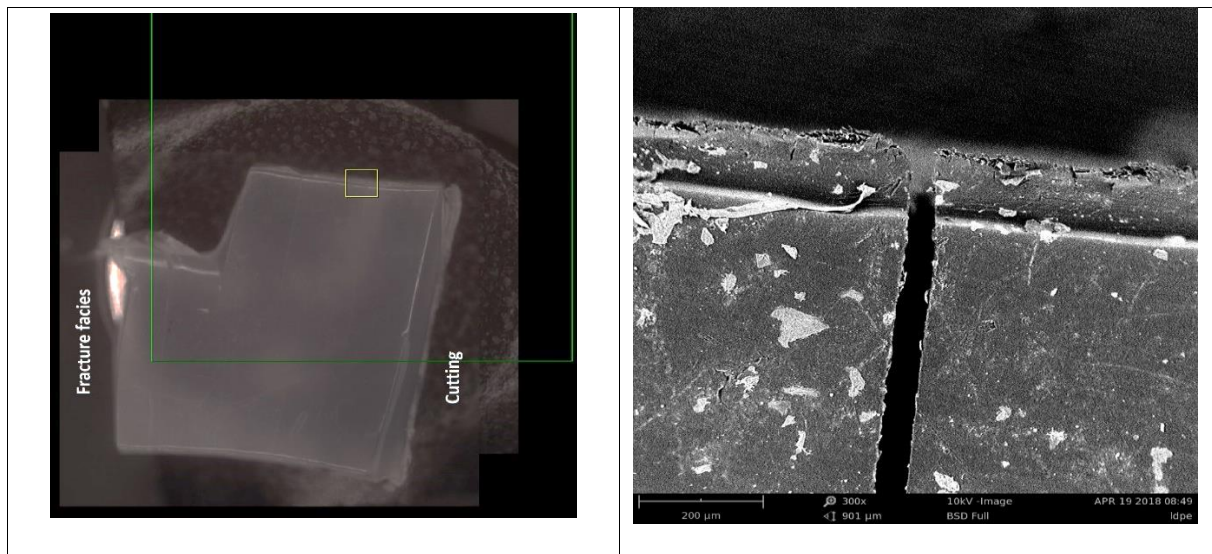


Figure IV.5-1: micrographies transversales après rupture par fatigue à 4 MPa, 1Hz d'un PEBD vieilli (20 heures UV) / (rupture à 733 000 cycles)

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

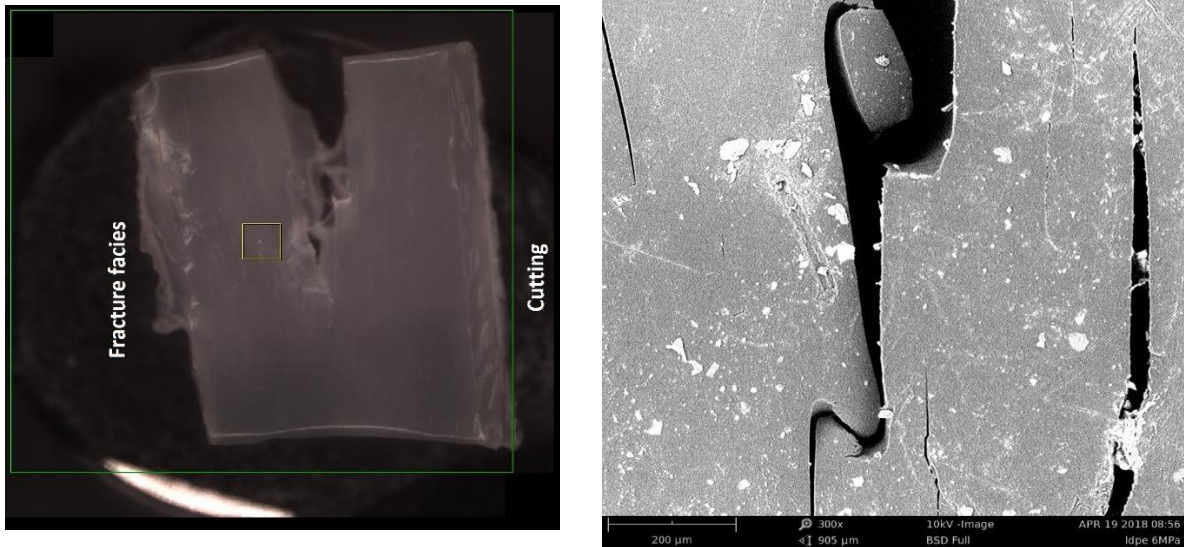


Figure IV.5-2 : micrographies transversales après rupture par fatigue à 6 MPa, 1Hz d'un PEBD vieilli (20 heures UV) / (rupture à 344 000)

La diminution de la durée de vie en fatigue des échantillons vieillis est liée à la réduction de la ductilité de la surface qui se fragilise sous UV et aux microfissures induites qui se propagent. Cette fragilité a été mise en évidence sur les essais de traction monotone où nous avons observé une diminution importante de la déformation à rupture pour les échantillons exposés aux UV en accord avec (Yakimets et al., 2004b). Les fissures superficielles visibles se propagent dans la direction du cœur de l'échantillon et constituent un accélérateur du processus de rupture en fatigue.

Durant les essais de fatigue à contrainte contrôlée, nous observons une déformation résiduelle qui augmente (phénomène de ratcheting) avec le nombre de cycles comme le montre la Figure IV.5-3

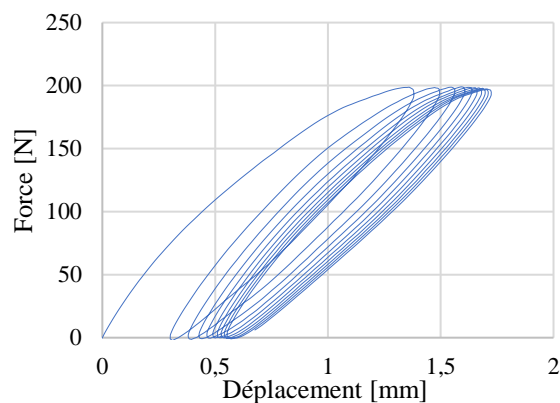


Figure IV.5-3 : Fatigue en contrôle de force

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

Cette déformation résiduelle que l'on appelle aussi fluage cyclique a été mesurée pour tous les essais effectués. Nous avons relevé également la déformation correspondant à la rupture par fatigue.

La Figure IV.5-4 présente cette déformation à la rupture en fonction de la contrainte maximale appliquée pour un certain nombre d'essais. Nous pouvons relever sur cette figure que la déformation de fluage cyclique à rupture est dépendante à la fois du chargement et de l'état de vieillissement.

Cependant cette augmentation est de plus en plus atténuée lorsque la durée d'exposition augmente ce qui témoigne là encore du caractère de fragilité induit par le rayonnement UV.

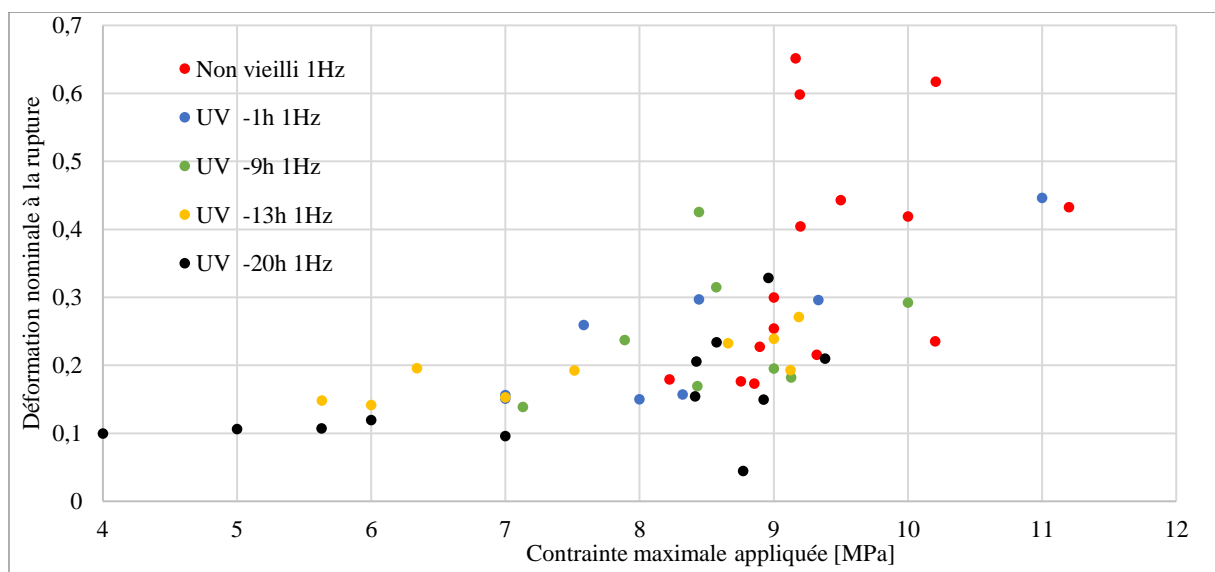


Figure IV.5-4 : Déformation de fluage cyclique la rupture en fonction du niveau de contrainte appliqué pour les essais à 1 Hz

IV.5.2 Evolution de l'endommagement en fatigue

IV.5.2.1 Constatations expérimentales

Au sens (Kachanov, 2013), l'endommagement peut être perçu comme la diminution de la section effective supportant le chargement du fait de l'existence de microfissures. Ceci se traduit macroscopiquement par une baisse de la rigidité de l'éprouvette au cours du cyclage.

Nous avons donc mesuré cette perte de rigidité en cours de cyclage pour tenter de quantifier cet endommagement. Pour ce faire, nous avons mesuré la rigidité moyenne (même si théoriquement il faudrait prendre la valeur initiale au déchargement) car c'est une méthode plus simple à mettre en œuvre d'un point de vue automatique. Cette rigidité moyenne se calcule de la manière suivante :

$$E_{moy} = \frac{\sigma_{max}}{\varepsilon_{el}} \quad (76)$$

Les paramètres sont définis schématiquement sur la Figure IV.5-5.

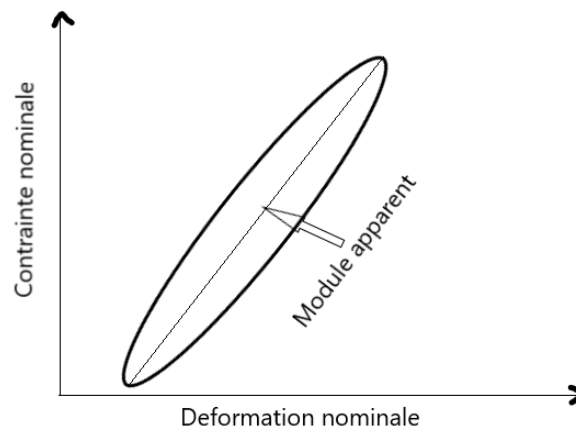


Figure IV.5-5 : Module apparent E_{moy}

Nous définissons le dommage D selon la relation suivante :

$$D = 1 - \frac{E_{moy}}{E_0} \quad (77)$$

E_0 est la valeur de E_{moy} à l'origine (en début d'essai). Le dommage D prend la valeur 0 au démarrage de l'essai et 1 à la rupture totale.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

La Figure IV.5-6 montre l'évolution de cet endommagement en fonction de la fraction de durée de vie

$\frac{n}{N_f}$, N_f étant le nombre de cycles à rupture. Cette fraction varie évidemment de 0 à 1.

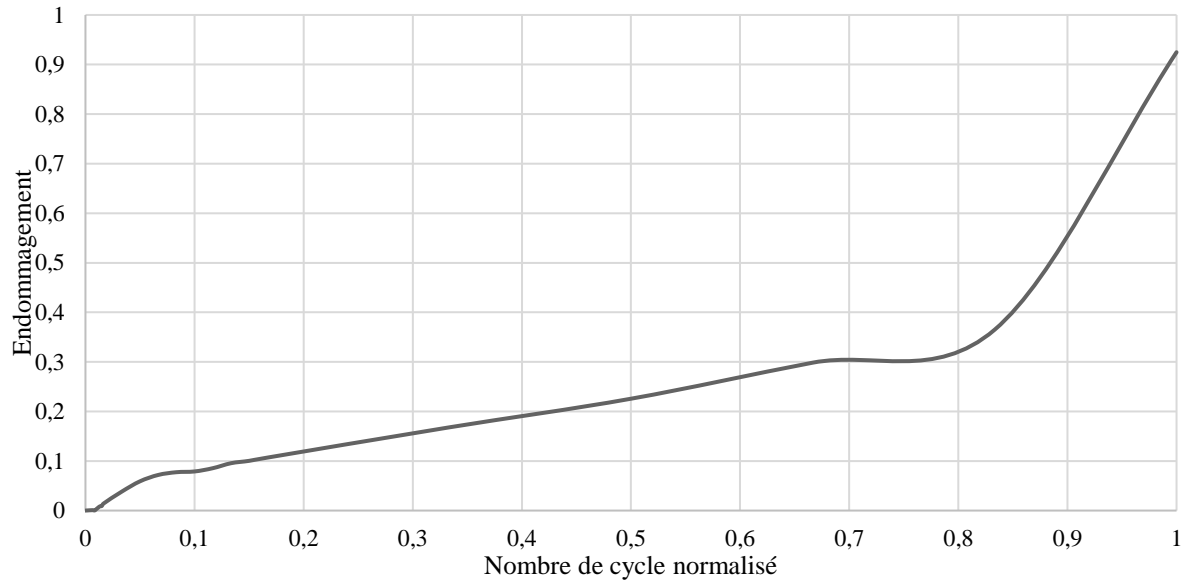


Figure IV.5-6 : endommagement en fonction de la fraction de vie : PEBD non vieilli sous 10 MPa

De manière générale, on peut constater une évolution en 3 temps : dans les premiers cycles, une augmentation rapide de D suivi d'une stabilisation ou d'une augmentation lente, puis, aux abords de la rupture une croissance rapide de l'endommagement.

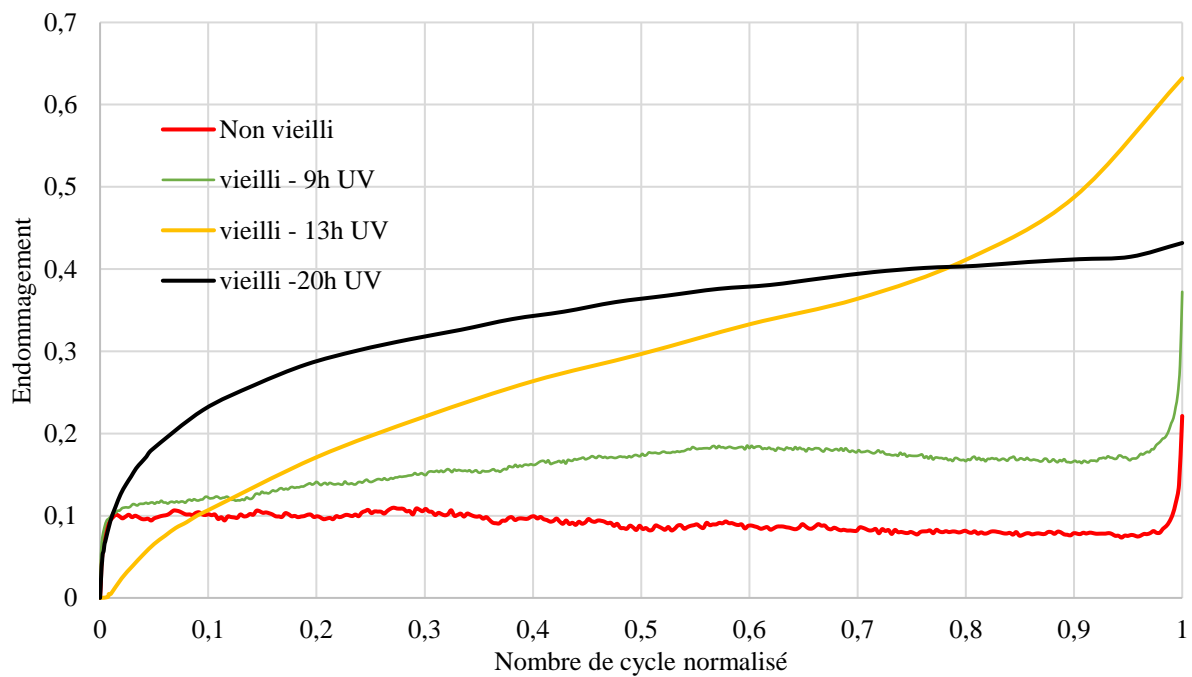


Figure IV.5-7 : endommagement en fonction de la fraction de vie : PEBD non vieilli et vieilli au UV sous une contrainte maximale aux alentours de 9 MPa

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

L'ambiguïté demeure dans l'interprétation qu'il faut avoir de la phase initiale : est ce de l'endommagement ou de l'adoucissement cyclique purement comportemental ? Il semble, bien que nous n'ayons pas eu les moyens de le vérifier, que cela dépende à la fois du niveau de chargement que de l'état de vieillissement (Figure IV.5-7)

IV.5.2.2 Modélisation empirique

Pour tenter de reproduire l'évolution de l'endommagement et en particulier les 3 stades observés expérimentales, nous avons fait appel à la loi développée par (He et al., 2019) et qui nécessite 3 paramètres à identifier. Cette loi s'écrit sous la forme suivante :

$$D = q \left(\frac{n}{N_f} \right)^{m_1} + (1 - q) \left(\frac{n}{N_f} \right)^{m_2} \quad (78)$$

Où q , m_1 et m_2 sont les trois paramètres à identifier.

Les Figure IV.5-8 à Figure IV.5-9 comparent les évolutions obtenues expérimentalement à celles données par l'équation (78). On note évidemment un accord satisfaisant, ce qui indique que la formulation choisie est en capacité de reproduire les évolutions expérimentales constatées. Il faut bien s'entendre sur le caractère empirique d'une telle modélisation, les paramètres du modèle étant identifiés pour chaque essai. Cette approche n'a donc aucun caractère prédictif.

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

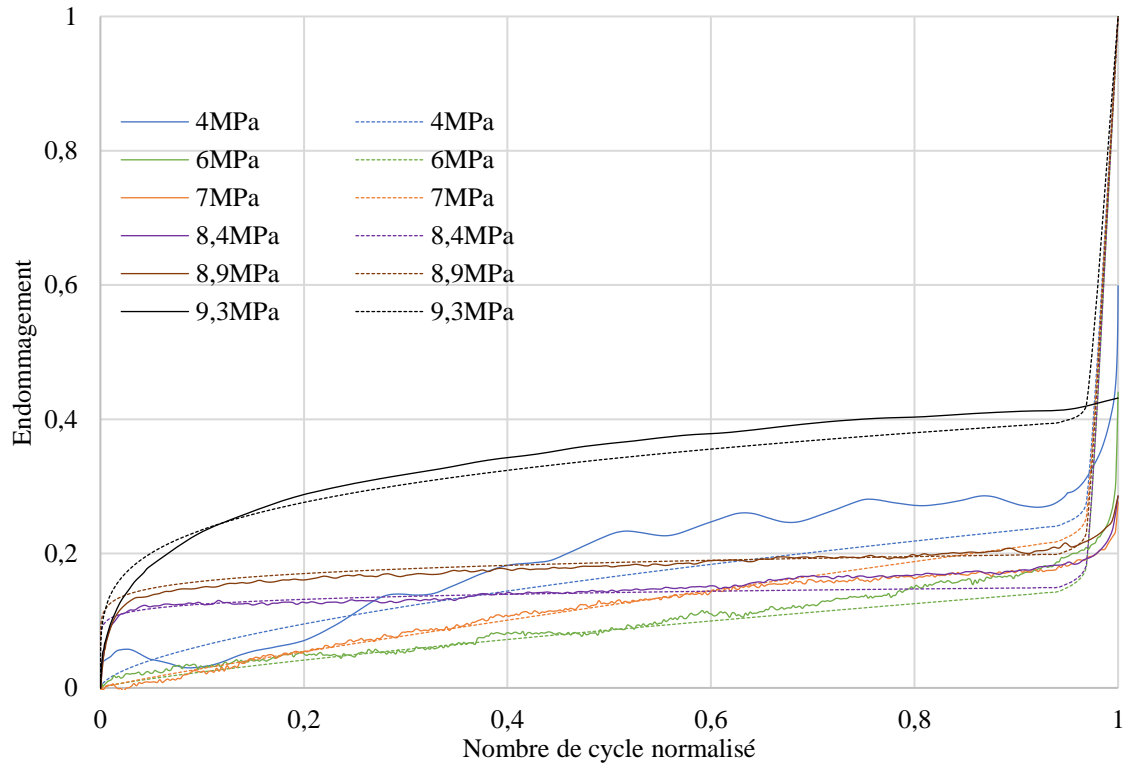


Figure IV.5-8 : endommagement fonction de la fraction de vie : PEBD 20h exposition UV (trait plein : exp ; pointillé : relation (78))

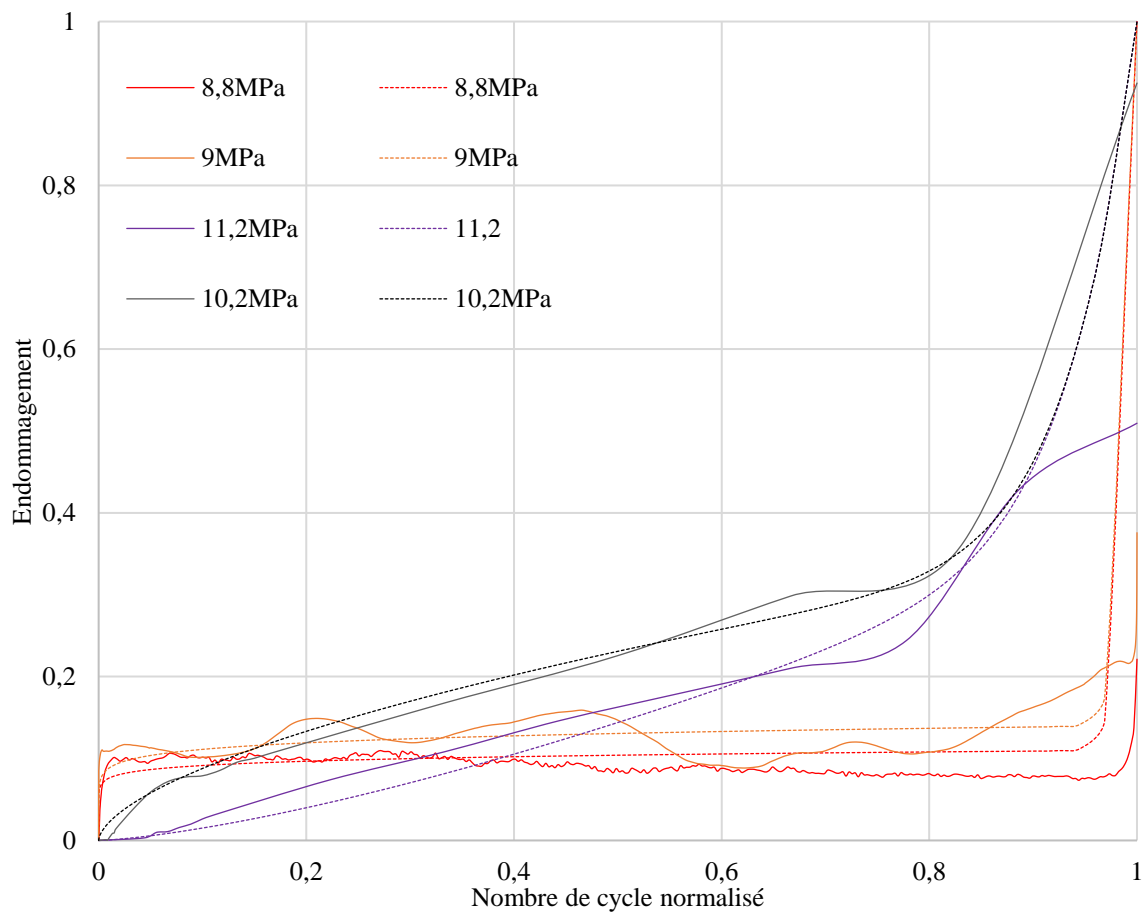


Figure IV.5-9 : endommagement fonction de la fraction de vie : PEBD non vieilli (trait plein : exp ; pointillé : relation (78))

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

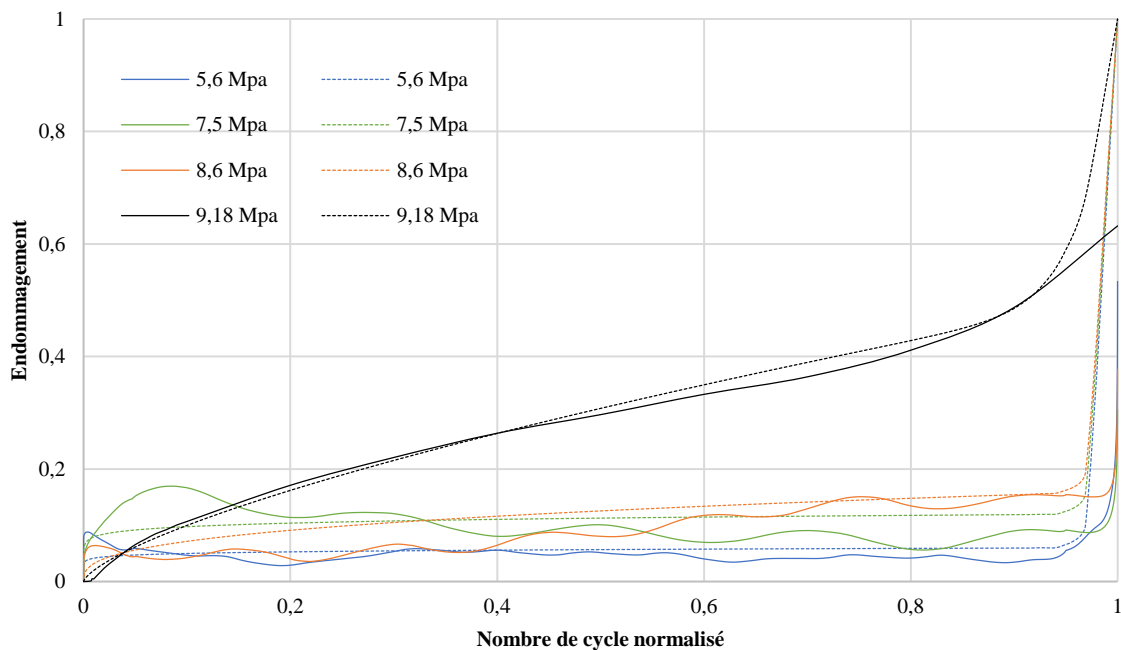


Figure IV.5-10 : endommagement fonction de la fraction de vie : PEBD 13h exposition UV (trait plein : exp ; pointillé : relation (78))

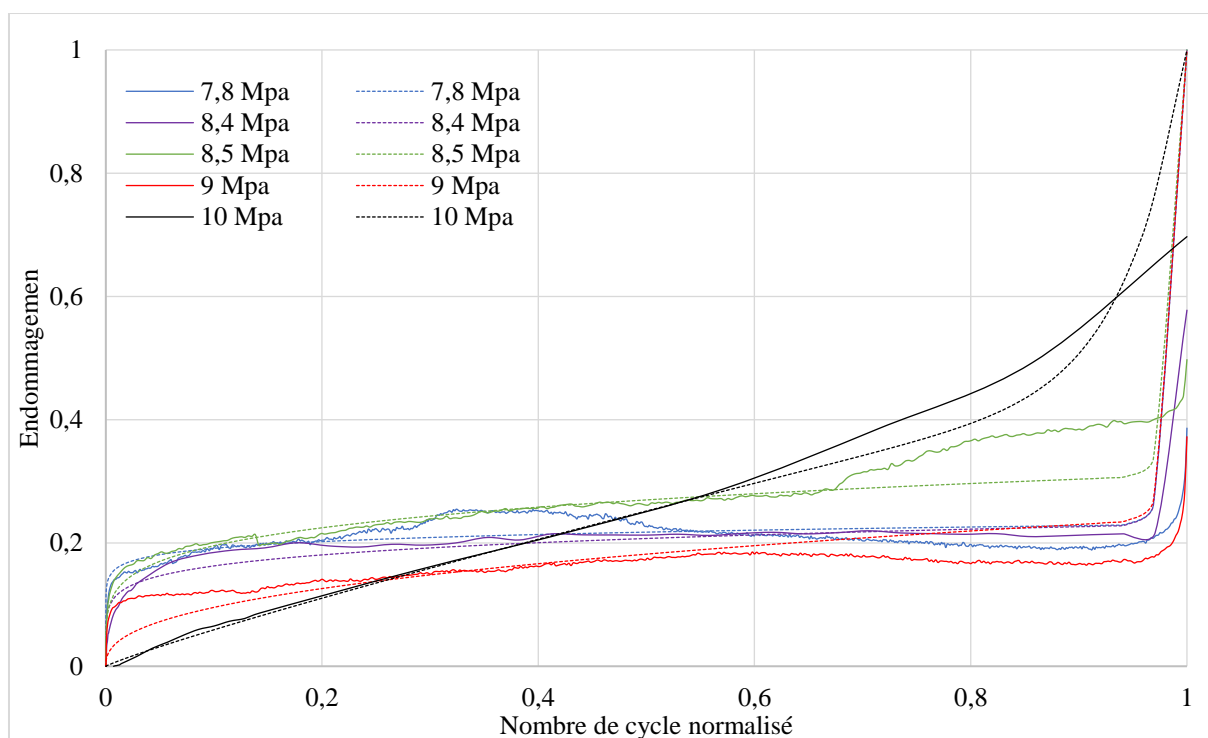


Figure IV.5-11 : endommagement fonction de la fraction de vie : PEBD 9h exposition UV (trait plein : exp ; pointillé : relation (78))

Il est cependant intéressant de visualiser les évolutions respectives des 3 paramètres et d'analyser leurs dépendances vis-à-vis du niveau de contrainte appliqué et de l'état de vieillissement, ceci dans l'objectif de tenter de dégager une tendance généralisable. Les évolutions obtenues sont représentées sur les

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

courbes de la Figure IV.5-12 à Figure IV.5-14. et peuvent être représentées par des fonctions sigmoïdes de la forme :

$$y = y_0 + \frac{a}{1 + \exp(-k * (x - x_c))} \quad (79)$$

Dans cette équation y est le paramètre concerné, et x représente la contrainte appliquée ; y_0 , a, k et x_c sont des paramètres à déterminer.

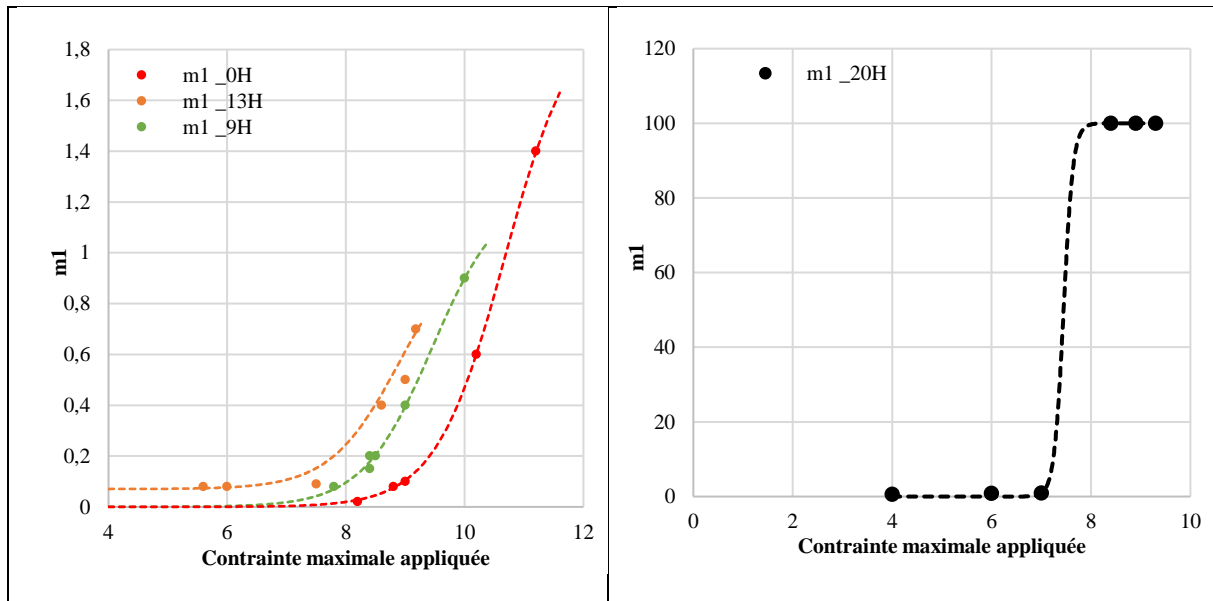


Figure IV.5-12 : évolution du paramètre m_1 en fonction de la contrainte et pour différents états de vieillissement (points : exp ; trait : equation (79))

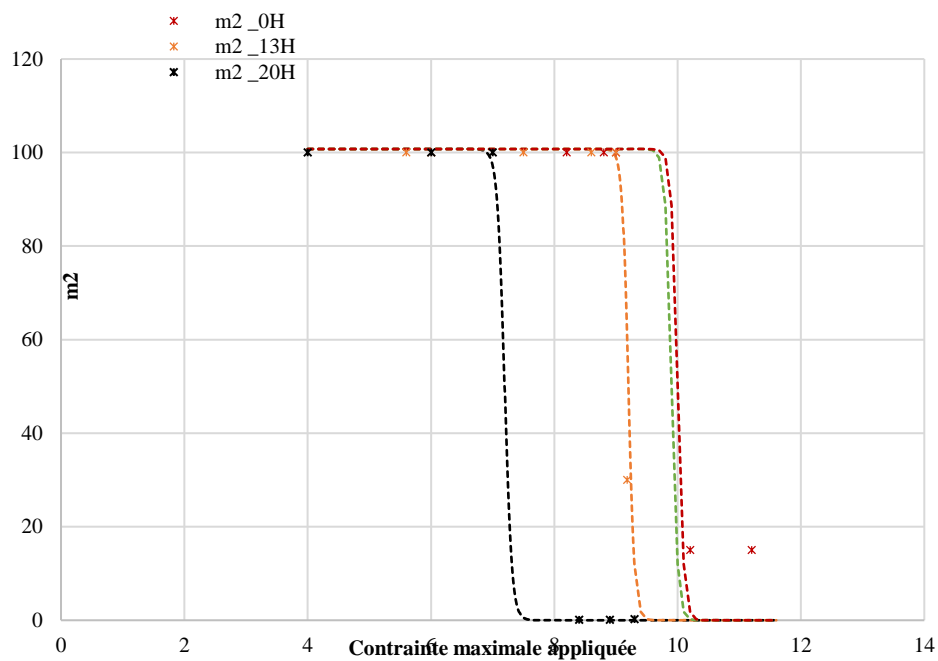


Figure IV.5-13 évolution du paramètre m_2 en fonction de la contrainte et pour différents états de vieillissement (points : exp ; trait : equation (79))

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

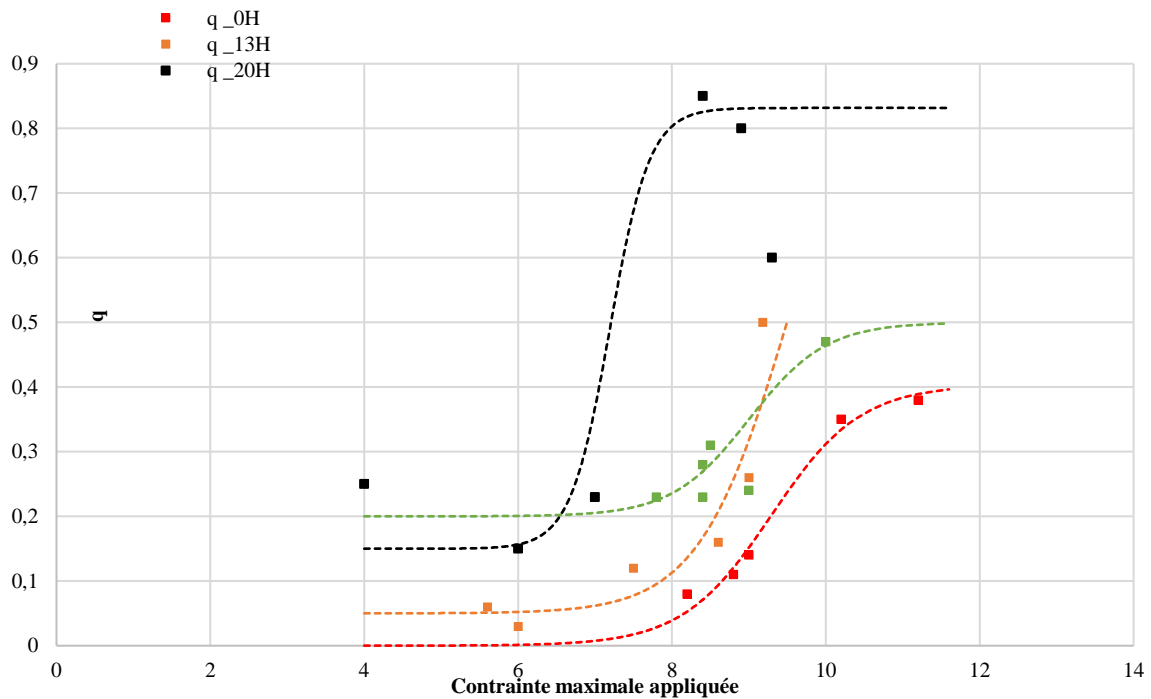


Figure IV.5-14 : évolution du paramètre q en fonction de la contrainte et pour différents états de vieillissement (points : exp ; trait : équation (79))

Il est important de noter que pour chaque paramètre étudié, l'évolution obtenue est similaire. Bien que nous n'ayons pas eu le temps d'approfondir cet aspect, la question qui se pose ici est de savoir 'il est possible d'obtenir pour chaque paramètre une courbe maîtresse basée sur les équivalences dose-temps déjà abordées. Si cela est envisageable, alors il serait possible de transformer ce modèle empirique en modèle prédictif.

IV.6 Conclusions

Nous avons étudié le comportement à la fatigue du polyéthylène basse densité soumis aux rayons UV. Les rayonnements UV modifient la structure moléculaire induisant un mécanisme de scission de chaîne dans une couche mince de la surface irradiée dont l'épaisseur dépend de l'énergie absorbée. Nous avons constaté que le vieillissement UV n'affecte pas la réponse mécanique monotone du matériau en traction mais les propriétés de rupture. En effet, les contraintes et les déformations à la rupture diminuent avec l'augmentation de la dose UV absorbée par le matériau.

Des essais de fatigue ont été effectués en contrôle de charge afin d'éviter les charges de compression induites par le fluage pendant le cycle de fatigue. Nous avons remarqué une importante dispersion des données sur la durée de vie en fatigue. Cette dispersion est probablement liée à la définition même de la durée de vie qui est prise comme le nombre de cycles à la rupture totale. Cette dispersion peut être atténuée en changeant la représentation de la courbe de Wöhler et en prenant, non pas la contrainte appliquée comme paramètre de chargement, mais l'énergie dissipée à 400 cycles.

Dans ces conditions, nous avons pu montrer que l'ensemble des données peut être unifié à l'aide d'une courbe maîtresse qui est obtenue en appliquant un principe d'équivalence basé sur la dose de rayonnement subi par l'échantillon. Nous avons également montré qu'une double équivalence était également envisageable lorsque les données comportaient des essais à différentes fréquences de sollicitation.

La diminution de la durée de vie en fatigue due au vieillissement peut s'expliquer par l'existence de microfissures initiées à la surface, dont la densité dépend clairement du temps d'exposition aux UV. Une autre source de détérioration des propriétés mécaniques pourrait être la modification de la microstructure de la couche mince affectée par les rayons UV. Cela signifie que l'échantillon se comporte globalement comme une structure composite, les propriétés mécaniques présentant un gradient sur l'épaisseur.

le rapport de charge est constant et égal à 0, mais si l'on suppose que le vieillissement UV induit une modification des propriétés mécaniques limitées à une couche mince, l'échantillon doit être considéré comme une structure composite. Par conséquent, même si le rapport R global est égal à 0, les contraintes

Chapitre IV : Effets du vieillissement UV sur la tenue en fatigue du polyéthylène et sur son comportement en traction uniaxiale et en fluage

résiduelles agissantes dans les couches pourraient modifier localement la valeur du rapport de charge. De plus les microfissures jouent le rôle de concentrateur de contraintes et accélèrent le processus de fin de vie en fatigue.

Ces microfissures constituent à l'échelle macroscopique un endommagement que nous avons tenté de quantifier et de modéliser. Bien que cet aspect n'ait pas été approfondi, les premiers résultats obtenus montrent la pertinence d'une telle approche qu'il sera nécessaire de développer dans le futur.

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

Dans le dernier chapitre nous nous attachons à développer un modèle de comportement en capacité de décrire le comportement cyclique du PEBD. Cette modélisation est construite de manière à tenter de rendre compte des aspects viscoélastiques et viscoplastiques, du phénomène de Ratcheting (cliquet ou fluage cyclique) et de l'endommagement. Avec un tel modèle, il est théoriquement possible, à la fois de reproduire de manière satisfaisante les boucles d'hystérésis mesurées jusqu'à la fin de vie et ainsi de prédire la durée de vie du matériau.

V.1 Equations constitutives du modèle

V.1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons de construire un modèle permettant de prédire le comportement en fatigue du PEBD. L'étude expérimentale a montré que le PEBD présentait une réponse viscoélastique linéaire puis non linéaire dans la zone élastique suivie d'une réponse viscoplastique. Le comportement cyclique est caractérisé par la formation de boucles de dissipation d'énergie et par une évolution des déformations maximale et minimale et du module sécant. Dans ce qui suit nous présentons les bases essentielles de la modélisation élasto-viscoplastique. La cinématique sur laquelle nous nous appuyons pour bâtir la modélisation a été présentée dans le paragraphe I.4.1.1. Après avoir défini la cinématique, nous présenterons le modèle constitutif viscoélastique-viscoplastique couplé à l'endommagement. À cette fin, une approche basée sur la mécanique de l'endommagement continu (CDM) et présentée dans le paragraphe I.4.1.2, est utilisée. Deux mécanismes de durcissement sont envisagés : le premier associé à l'alignement des chaînes de polymère dans la direction de chargement et le second tenant compte du durcissement de la phase cristalline induit par les interactions de dislocation et l'inhomogénéité de la déformation plastique par rapport aux cristaux voisins. La première est prise en compte en utilisant le modèle à huit chaînes proposées par Aruda et Boyce (1993) (§ I.4.2.4). Tandis que le second mécanisme est considéré comme un durcissement isotrope exprimé à l'aide de la formulation proposée par Chaboche (1997).

V.1.2 Couplage de de l'endommagement et l'élasticité

L'initiation et la croissance des microfissures dans un matériau parfait est une vision idéale de la nature physique des endommagements. Pour un matériau intact, les propriétés microscopiques et macroscopiques sont supposées égales. Les endommagements peuvent être considérés comme une perturbation de la continuité du matériau dans l'espace ; par conséquent, bien que les propriétés microscopiques du matériau demeurent inchangées, les propriétés macroscopiques vont évoluer. La détérioration géométrique de la microstructure du matériau est quantifiée macroscopiquement par une

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

variable d'endommagement. Les propriétés macroscopiques du matériau sont une fonction des propriétés microscopiques du matériau et de la variable d'endommagement. L'hypothèse de l'équivalence énergétique élastique (Cordebois et Sidoroff, 1982) constitue la base de notre développement. L'énergie élastique pour un volume élémentaire représentatif (VER) sous une contrainte σ , est définie par :

$$W^e(\sigma) = \frac{1}{2} \sigma_{ij} C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl} \quad (80)$$

Avec C_{ijkl}^{-1} est le tenseur d'élasticité du matériau défini, dans le cas isotrope par :

$$C_{ijkl} = \frac{E}{2(1+\nu)} \left[(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \frac{2\nu}{(1-2\nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} \right] \text{ où : } \delta_{ij} \text{ est le symbole de delta-Kronecker, } E \text{ Module}$$

de Young et ν est le coefficient de Poisson.

Selon l'hypothèse d'équivalence énergétique, l'énergie élastique de la configuration endommagée peut être déterminée en remplaçant la contrainte par la contrainte effective de telle sorte que :

$$W^e(\sigma, D \neq 0) = W^e(\tilde{\sigma}, D = 0).$$

$$W^e(\sigma) = \frac{1}{2} \tilde{\sigma}_{ij} C_{ijkl}^{-1} \tilde{\sigma}_{kl} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \tilde{C}_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl} \quad (81)$$

Ce qui impose une condition de symétrie au tenseur effectif de compliance d'élasticité (le tenseur apparent), dont nous définissons ci-dessous l'expression :

$$\tilde{C}_{ijkl}^{-1} = \frac{C_{ijkl}^{-1}}{(1-D)^2} \quad (82)$$

Sur la base de la thermodynamique des processus irréversibles, le taux de libération d'énergie élastique peut être calculé en introduisant la variable Y associée à l'endommagement D et défini par :

$$Y = \frac{\partial W^e(\sigma)}{\partial D} \quad (83)$$

V.1.3 Couplage de l'endommagement et La plasticité

Le développement des équations constitutives de la viscoplasticité couplées à l'endommagement est obtenu en utilisant le tenseur de contrainte effective au lieu du tenseur de contrainte pour le potentiel plastique du matériau non endommagé (Chow et al., 1997). Un potentiel plastique couplé à

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

l'endommagement est utilisé pour exprimer le seuil d'élasticité (surface d'écoulement). f^p , qui incorpore le critère de contrainte plastique équivalent selon les critères de Hill (1948) qui décrit la plasticité anisotrope des métaux, de telle sorte que :

$$f^p = S^{eq} - R(p) = 0 \quad (84)$$

Tel que S^{eq} est la contrainte effective plastique équivalente et $R(p)$ est l'écrouissage isotrope. Nous définissons la contrainte plastique équivalente effective de Hill comme suit :

$$\mathbf{S}_{tot} = \tilde{\mathbf{S}} - \mathbf{b} \quad (85)$$

Avec $\tilde{\mathbf{S}}$ la contrainte effective et \mathbf{b} l'écrouissage cinématique

La contrainte plastique équivalente S^{eq} peut être exprimée par :

$$S^{eq} = \left(\frac{1}{2} \mathbf{S}'_{tot} : \mathbf{S}'_{tot} \right)^{1/2} \quad (86)$$

La contrainte effective $\tilde{\mathbf{S}}$ est exprimée en fonction de \mathbf{S} comme exprimée dans le chapitre I équation (20). La partie déviatorique s'exprime comme $\mathbf{S}'_{tot} = \mathbf{S}_{tot} - S^H \mathbf{I}$ et la partie hydrostatique définie par $S^H = \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{S}_{tot})$. \mathbf{S} est obtenu par intégration de la relation suivante :

$$\dot{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{C}}[\mathbf{D} - \mathbf{D}^p] \quad (87)$$

D'autre part, le tenseur des taux de déformation plastique \mathbf{D}^p , peut être dérivé de la théorie classique de la plasticité.

$$\mathbf{D}^p = \lambda^p \frac{\partial f^p}{\partial \mathbf{S}} = \frac{\lambda^p}{2S^{eq}} \mathbf{S}'_{tot} \quad (88)$$

Où λ_p est le multiplicateur plastique qui sera approximé par le taux de déformation plastique cumulée $\dot{\gamma}^p$. La vitesse de déformation plastique cumulée $\dot{\gamma}^p$ s'exprime à l'aide d'une loi puissance :

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp \left[- \frac{\Delta G (1 - \tau / s)}{k\theta} \right] \quad (89)$$

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

où $\dot{\gamma}_0$ est la valeur initiale de la vitesse de la déformation plastique, et s est la résistance au cisaillement qui est exprimée selon la forme proposée par (Stringfellow et al., 1992):

$$\dot{s} = \dot{\gamma}^p h(s_{ss} - s) \quad (90)$$

Où h est un coefficient d'écroissage, s_{ss} est la valeur de saturation de l'écroissage. Au seuil de plasticité, la résistance au cisaillement est notée s_y . L'évolution de la contrainte d'écroissage prend en compte le durcissement induit par l'alignement des chaînes que l'on peut décrire à l'aide du modèle de réseau à huit-chaînes (Ellen M Arruda and Boyce, 1993) et les interactions à courte, moyenne et longue distance des dislocations et des grains dans la phase cristalline. Par conséquent, la contrainte d'écroissage est ainsi décomposée comme suit :

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_{netw} + \mathbf{b}_{crystal} \quad (91)$$

V.1.3.1 Contribution du réseau \mathbf{b}_{netw}

Le modèle de réseau à huit chaînes a été utilisé pour exprimer cette contribution au durcissement isotrope induit par le réseau et il s'exprime de la manière suivante :

$$\mathbf{b}_{netw} = \frac{1}{J} \frac{C_r \sqrt{N_{rl}}}{3 \bar{\lambda}^p} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\bar{\lambda}^p}{\sqrt{N_{rl}}} \right) \left[\bar{\mathbf{B}}^p + (\bar{\lambda}^p)^2 \mathbf{I} \right] \quad (92)$$

avec, $J = \det F$ est le jacobien de la déformation qui traduit le changement de volume du réseau, C_r le module caoutchoutique qui est lié à la densité moyenne des chaînes, N_{rl} est le nombre de monomères entre les enchevêtrements, $\sqrt{N_{rl}}$ étant associé à la limite d'extensibilité de la chaîne, \mathcal{L}^{-1} est l'inverse de la fonction de Langevin approximée par la fonction de Padé, \mathbf{I} est le tenseur identité. L'étirement de chaque chaîne du réseau s'exprime par $\bar{\lambda}^p = [1/3 \text{tr}(\bar{\mathbf{B}}^p)]^{1/2}$ où $\bar{\mathbf{B}}^p = (J_B)^{-2/3} \mathbf{F}^p (\mathbf{F}^p)^T$ et $(\bar{\mathbf{B}}^p = \bar{\mathbf{F}}^p (\bar{\mathbf{F}}^p)^T)$ est la partie déviatorique du tenseur des dilatations de Cauchy-Green gauche.

V.1.3.2 Contribution de la phase cristalline $\mathbf{b}_{crystal}$

La contribution de la phase cristalline au durcissement isotrope peut être exprimée à l'aide de la formulation proposée par (J.-L. Chaboche, 1997):

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{b}_{crystal} = \sum_{i=1}^2 \mathbf{X}_i \\ \dot{\mathbf{X}}_{i=1,2} = c_{i=1,2} \mathbf{D}^p - d_{i=1,2} \mathbf{X}_i |\mathbf{D}^p| \end{array} \right. \quad (93)$$

\mathbf{X} est un tenseur d'écroissage cinématique de second ordre reflétant le durcissement de la phase cristalline induit par les interactions de dislocations et l'inhomogénéité de la déformation plastique des cristaux voisins. $c_{i=1,2}$ et $d_{i=1,2}$ sont des paramètres ajustés.

\mathbf{D}^p Est le tenseur des taux de déformation plastique que l'on exprime comme suit :

$$\mathbf{D}^p = \dot{\gamma}_i^p \frac{\mathbf{S}'_{tot}}{K_c \sqrt{2} \tau} \quad (94)$$

τ est la contrainte de cisaillement effective, et K_c et un paramètre ajustable :

$$\tau = \sqrt{\left(\frac{1}{2} \tilde{\mathbf{T}}' : \tilde{\mathbf{T}}'\right)} \quad (95)$$

On rappelle que

$$\mathbf{S}_{tot} = \tilde{\mathbf{S}} - \mathbf{b} \quad (96)$$

Et que

$$\mathbf{S}_{tot} = \frac{\sigma}{1 - \mathbf{D}} - \mathbf{b}_{netw} - \mathbf{b}_{crystal} \quad (97)$$

V.1.4 Implémentation de l'endommagement

Afin de modéliser les phénomènes isotropes d'élasticité, la plasticité, les effets thermiques et les endommagements dans le cadre des processus irréversibles de la thermodynamique, un ensemble de variables d'état est utilisé. Parmi elles, les variables observables sont le tenseur de déformation élastique

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

ε^e et la température T , et leurs variables associées sont le tenseur de contrainte σ et l'entropie s . D'autres part, les variables considérées internes telles que la déformation plastique accumulée r , l'endommagement D , l'augmentation de la surface d'écoulement plastique et la force thermodynamique associée à l'endommagement Y .

Pour modéliser l'évolution l'endommagement isotrope, un potentiel d'endommagement Φ^d est exprimé comme suivant (Krairi and Doghri, 2014b):

$$\Phi^d = \frac{S_d}{s_d + 1} \left(\frac{Y}{S_d} \right)^{s_d + 1} \quad (98)$$

Avec S_d et s_d sont deux paramètres. la vitesse d'endommagement \dot{D} peut être évaluée en supposant un potentiel de dommage dissipatif Φ^d , comme suivant :

$$\dot{D}(t) = \left(\frac{Y}{S_d} \right)^{s_d} \dot{\gamma}^p \quad (99)$$

\dot{D} exprime le taux d'accumulation de l'endommagement, ce qui permet de le quantifier à tout niveau de déformation cyclique. En général, une valeur critique d'endommagement D_c , pouvant être inférieure à l'unité, est associée à la défaillance matérielle (Lemaitre, 1985; Lemaitre et al., 2000). Dans le cas des endommagement isotropes et du tenseur d'élasticité, (Xiao et al., 1998) ont explicitement exprimé l'énergie de vitesse de déformation élastique comme suit

$$W^e(S) = \frac{S^{eq}}{2E(1-D)} \left[\frac{2}{3}(1+\nu) + 3(1-2\nu) \left(\frac{S^H}{S^{eq}} \right)^2 \right] \quad (100)$$

Par conséquent, le taux de libération d'énergie de contrainte d'endommagement Y peut être exprimé de la manière suivante :

$$Y = - \frac{\partial W^e(S)}{\partial D} = \frac{W^e}{(1-D)} \quad (101)$$

La forme de l'endommagement donnée par l'équation (94) reste simple et sera certainement insuffisante pour modéliser les formes d'endommagement décrites au chapitre précédent mais son avantage est bien sûr d'être inscrite dans le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles.

Le lecteur peut se référer à l'annexe 1 pour la démonstration du développement de cette équation.

Chapitre V : Modélisation du comportement du PEBD en fatigue

$$\dot{D} = -\dot{\gamma}^p \frac{\partial \Phi^d}{\partial Y} \quad (102)$$

On utilise la formulation de (Krairi and Doghri, 2014b) pour exprimer ce potentiel:

$$\dot{D}(t) = \left(\frac{Y}{S_d} \right)^{s_d} \dot{\gamma}^p \quad (103)$$

Un résumé des équations et de l'architecture des calculs est présenté dans la Figure V.2-1

V.2 Résumé des équations constitutives

En résumé, le modèle proposé peut être décrit par l'ensemble suivant d'équations constitutives :

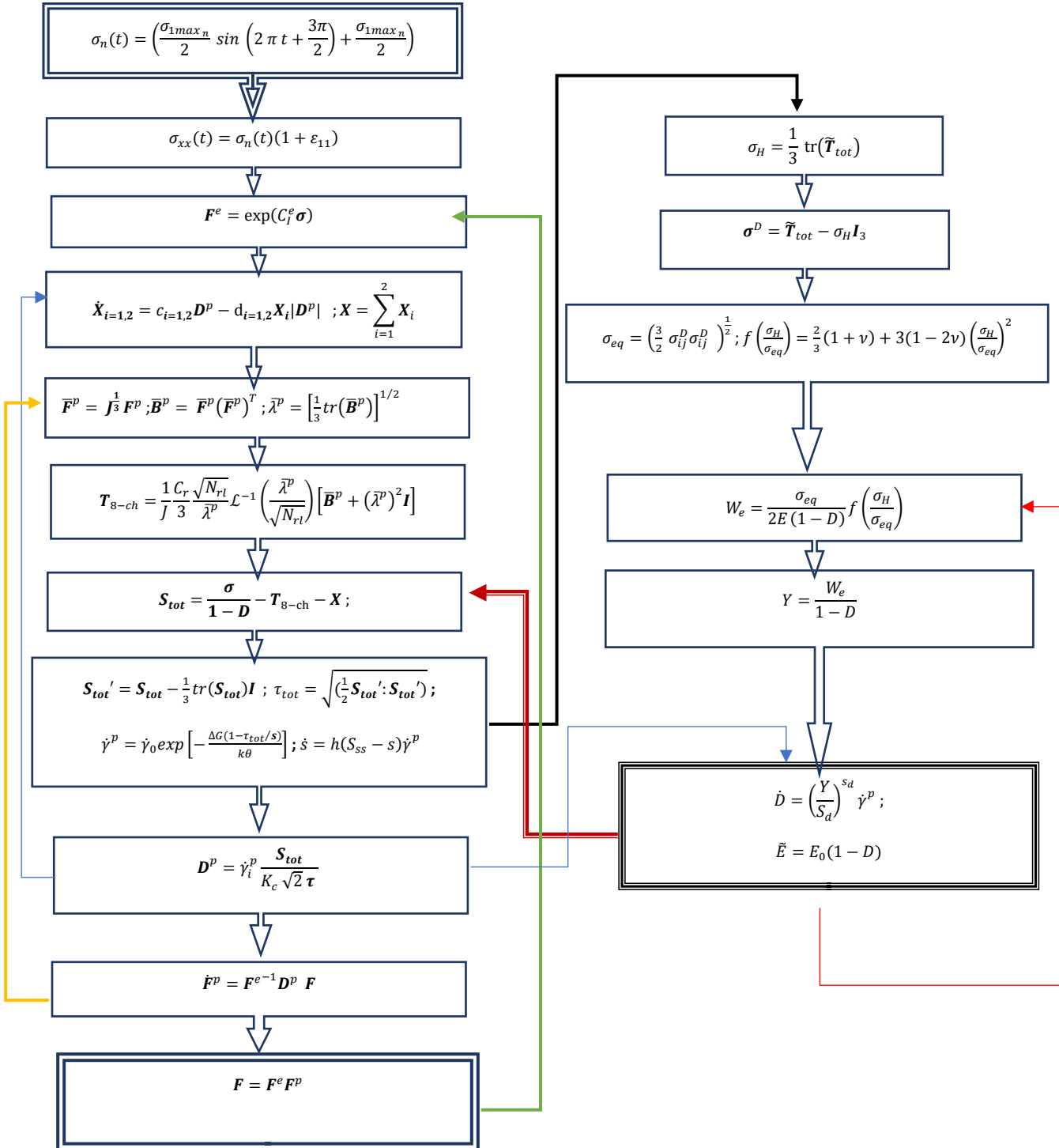


Figure V.2-1 : Résumé des équations et des étapes de calcul.

V.3 Validation du modèle

V.3.1 Choix des essais pour l'identification des paramètres

Cinq essais de fatigue du matériau vierge et balayant la courbe de Wöhler ont été choisis (Figure IV.2-1 chapitre 4) : un essai à 8,5 MPa qui a atteint 1 million de cycles sans rupture, un essai à 8,75 MPa ayant rompu à environ 280 000 cycles et un essai à 9,5 MPa pour lequel la rupture est survenue à environ 180 000 cycles. Pour la fatigue oligo-cyclique, deux essais ont été choisis pour compléter la sélection : 10.2 MPa (600 cycles) et 11.2 MPa (100 cycles). La Figure V.3-1 montre l'évolution de la déformation à contrainte nulle avec le nombre de cycle pour ces cinq essais. Cette figure reflète le changement du comportement en « ratcheting » en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée. A noter que la représentation a été normée : en abscisse, le nombre de cycles normalisé c'est-à-dire le rapport entre nombre de cycles et celui à rupture, et en ordonnée le rapport entre déformation et déformation à rupture.

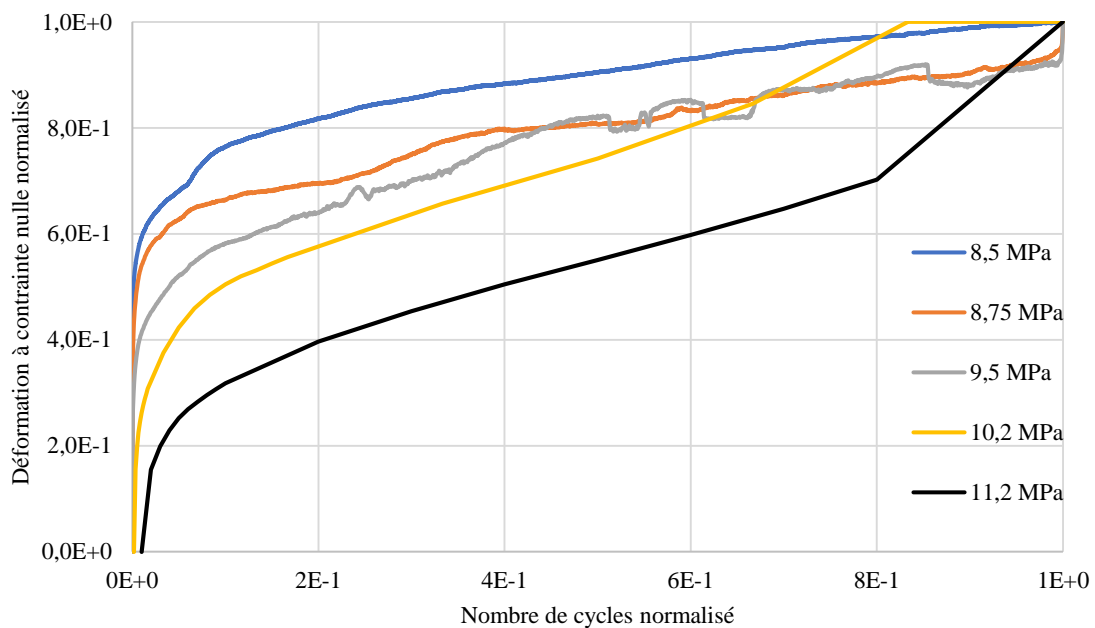


Figure V.3-1 : Courbe normalisée de l'évolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre des cycles (Fluage cyclique)

Ces essais balaient un large spectre allant de la fatigue oligo-cyclique à la fatigue à grand nombre de cycles et les vitesses de déformation évoluent en fonction du temps (voir Figure V.3-2), ce qui représente un challenge important pour modéliser ses cinq essais.

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

Nous serons donc contraints de modifier les paramètres liés à l'écroissage cristallin et à l'endommagement, sans bien sûr toucher aux paramètres liés à l'écroissage réseau plutôt lié au matériau qu'aux conditions de sollicitation.

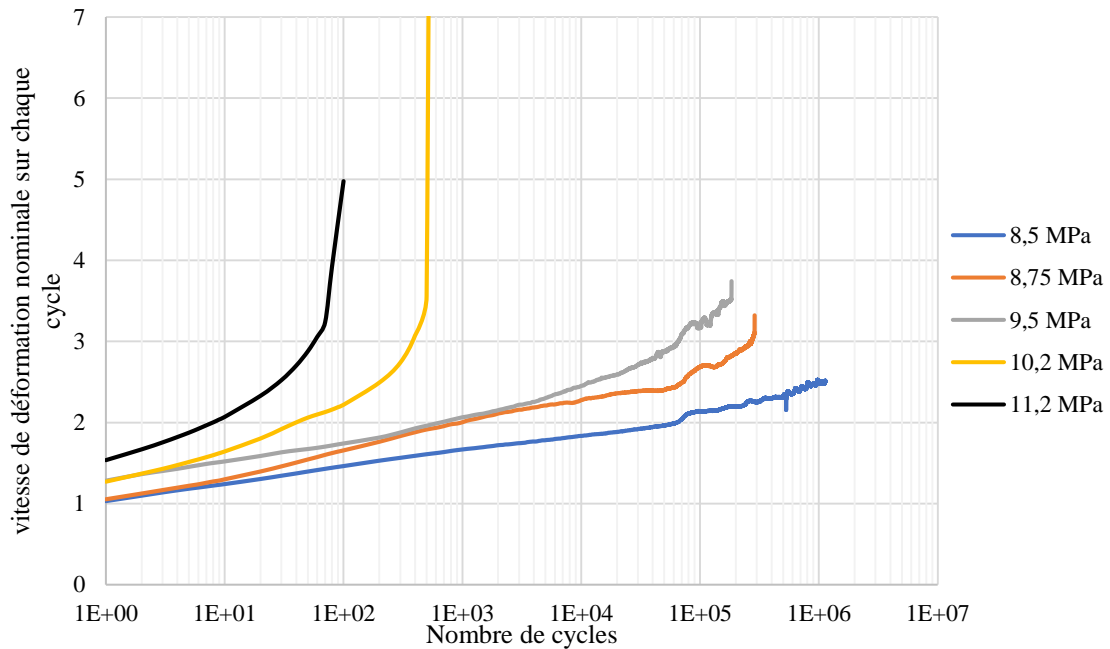


Figure V.3-2 : Vitesse de déformation nominale au cours de la fatigue

V.3.2 Analyse d'endommagement

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, une mesure de l'endommagement macroscopique au cours de l'essai de fatigue peut s'appuyer sur l'évolution du module apparent E_d (Figure V.3-3).

Dans ce cas, l'endommagement mesuré peut se calculer de la manière suivante :

$$D_{mesuré} = 1 - \frac{E_d}{E_0} \quad (104)$$

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

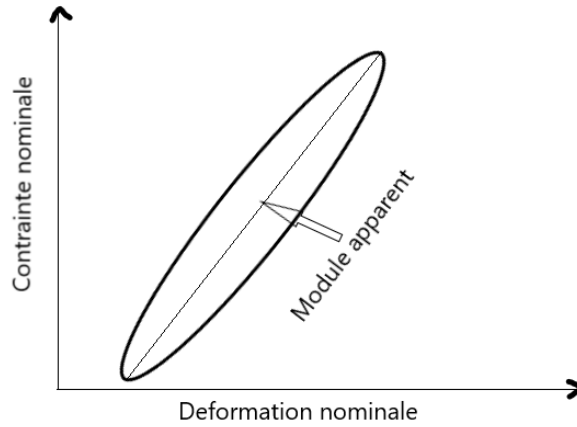


Figure V.3-3 : Module apparent E_d sur un cycle (schématique)

Ainsi calculé, l'évolution de l'endommagement pour les 5 essais sélectionnés est représentée sur la Figure V.3-2 et nous constatons une similitude avec l'évolution obtenue sur la Figure V.3-4. L'endommagement est lié au niveau de sollicitation que l'on peut considérer dans le domaine viscoélastique pour 8.5, 8.75 et 9.5 MPa et dans le domaine viscoplastique pour 10 et 11 MPa. Il ne faut pas exclure pour ces 2 derniers, un auto-échauffement de l'échantillon généré par l'augmentation importante de la vitesse de déformation.

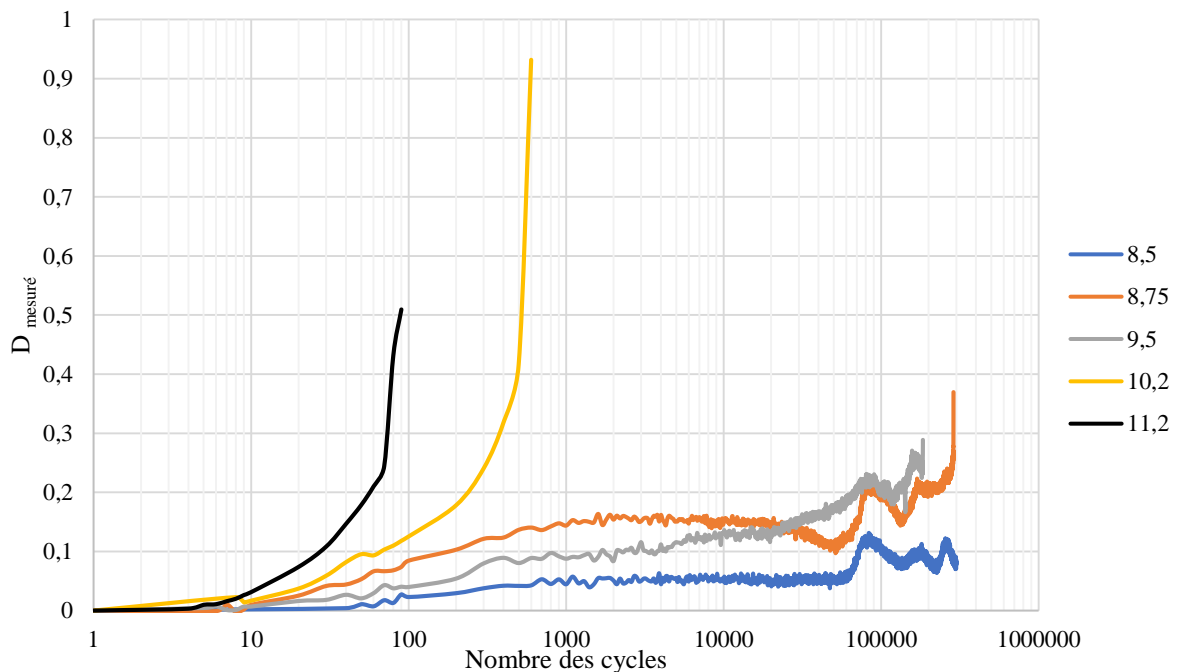


Figure V.3-4 : Evolution de l'endommagement pour les essais de fatigue

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

La Figure V.3-5 montre les échantillons PEBD après rupture suite à des essais de fatigue sous différentes amplitudes. Les images mettent en évidence la transition entre faible nombre de cycles qui se traduit par une déformation de fluage cyclique beaucoup plus importante (11 et 12 MPa).

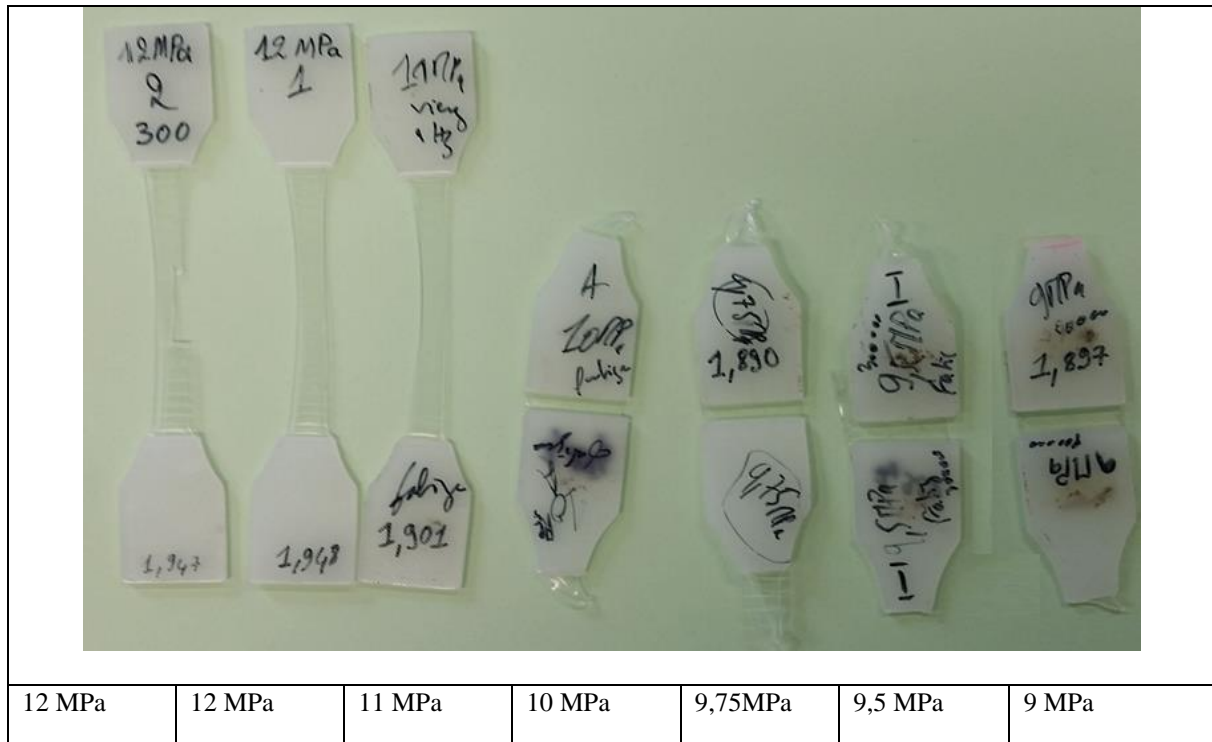


Figure V.3-5 : échantillons du PEBD vierge après rupture par fatigue sous différentes amplitudes de contrainte

V.3.3 Moyens de calcul

Pour réaliser les calculs, nous nous sommes limités à 300 000 cycles pour simuler l'essai à 8,75 MPa. Une 1^{ère} étape était de vérifier la convergence des calculs en fonction de la discrétisation du cycle de chargement, le choix optimal étant de 5 000 points par cycle. Ceci génère un temps de calcul dépassant les 4 jours pour 300 000 cycles, même s'ils ont été menés sur les serveurs de l'université de Lille et de l'université de Texas A&M au Qatar. Il faut signaler que le calcul a été réalisé sans parallélisation.

V.4 Identification des paramètres

V.4.1 Traction uniaxiale

Dans un premier temps, nous avons identifié les paramètres accessibles à partir de l'essai de traction monotone. Ensuite sur la base de ces paramètres, de nouveaux paramètres ont été identifiés pour les essais de fatigue. Le modèle a été implémenté en sollicitation uniaxiale sur Matlab. Les valeurs des paramètres sont répertoriées dans les tableaux V.4.1 et V.4.2.

	Paramètres	Valeur
Ecroissage Huit-chaines b_{netw}	Module de Young, E_0 [MPa]	400
	Taux de cisaillement de référence, $\dot{\gamma}_0$	10^4
	Energie d'activation, Δ_G [J]	$4,11 \cdot 10^{-20}$
	Resistance initiale au cisaillement, S_y [MPa]	3
	Resistance au cisaillement à la saturation, S_{ss} [MPa]	0
	Module d'écroissage, h	0
	Module caoutchoutique, C_r [MPa]	2,5
	Densité d'enchevêtrement, $N_{r,l}$	70

Tableau V.4-1 : Paramètres de l'écroissage huit-chaines

Contribution de la phase cristalline	Traction	
		$10^{-1} s^{-1}; 10^{-2} s^{-1}; 10^{-3} s^{-1}$
$b_{crystal}$	C_1 [MPa]	300
	C_2 [MPa]	0
	D_1 [MPa]	6
	D_2 [MPa]	0
	S_d	0,05
	sd	0.985

Tableau V.4-2 : Paramètres de la contribution de la phase cristalline et de l'endommagement en traction

La Figure V.4-1 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle pour 3 vitesses de déformation. Un accord satisfaisant est mis en évidence que ce soit sur la phase élastique, le seuil ou l'écoulement plastique.

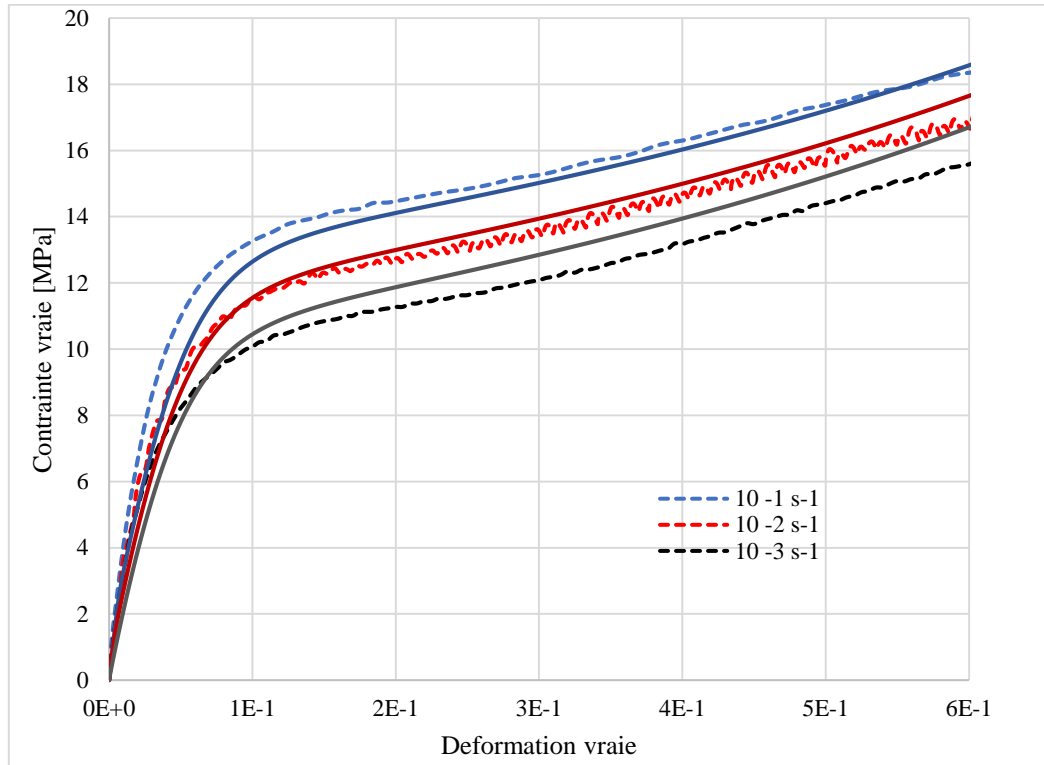


Figure V.4-1 : Simulation d'essais de traction à vitesse de déformation vraie constante $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; 10^{-2} s^{-1} ; 10^{-3} s^{-1}

V4.2 Fatigue à grand nombre de cycles : essai sans rupture (8.5 MPa)

Comme énoncé dans la partie bibliographique, la déformation de rochet peut-être séparé en deux phases consécutives : une phase transitoire dans laquelle le pas de rochet (incrément de déformation par cycle) est assez grand, suivie d'une seconde étape appelée « rochet asymptotique » où le pas de rochet se stabilise à une valeur plus faible que celle de départ (Chen et al., 2019). Il a été nécessaire pour reproduire de manière satisfaisante, les boucles d'hystérésis de modifier les paramètres C2, D1, D2

Et S_d comme l'indique le Tableau V.4-3.

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

Contribution		Fatigue 8,5 MPa	Traction (rappel)
de la phase cristalline $b_{crystal}$	C_1 [MPa]	300	300
	C_2 [MPa]	6	0
	D_1 [MPa]	60	6
	D_2 [MPa]	0,0065	0
	S_a	300	0,05
	sd	0.985	0.985

Tableau V.4-3 : Paramètres de la contribution de la phase cristalline ainsi que ceux de l'endommagement pour la fatigue

Dans la Figure V.4-2, nous pouvons constater que la phase transitoire est de 1000 cycles. Cette partie reste la plus difficile à modéliser. La figure V.4.3 montre l'évolution des boucles obtenues comparées aux résultats expérimentaux. On constate une bonne concordance lorsque nous dépassons la phase transitoire.

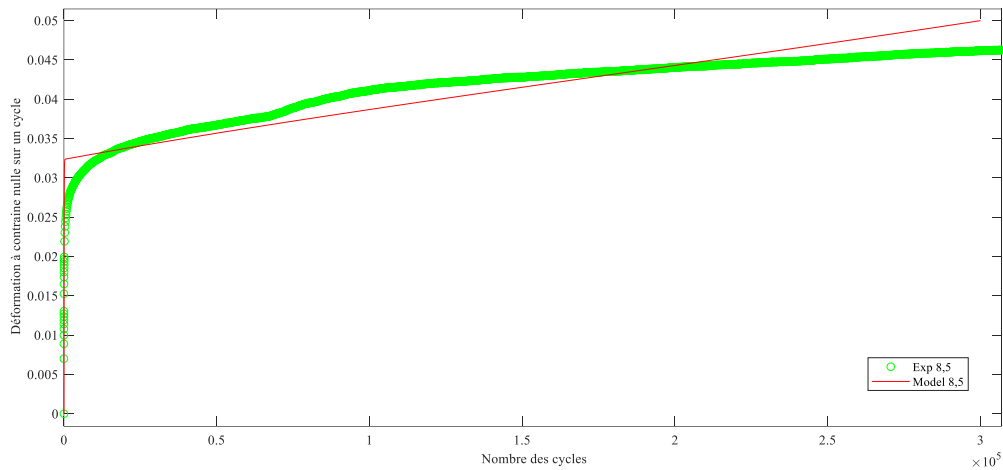


Figure V.4-2 : Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre des cycles (8,5 MPa sans rupture)

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

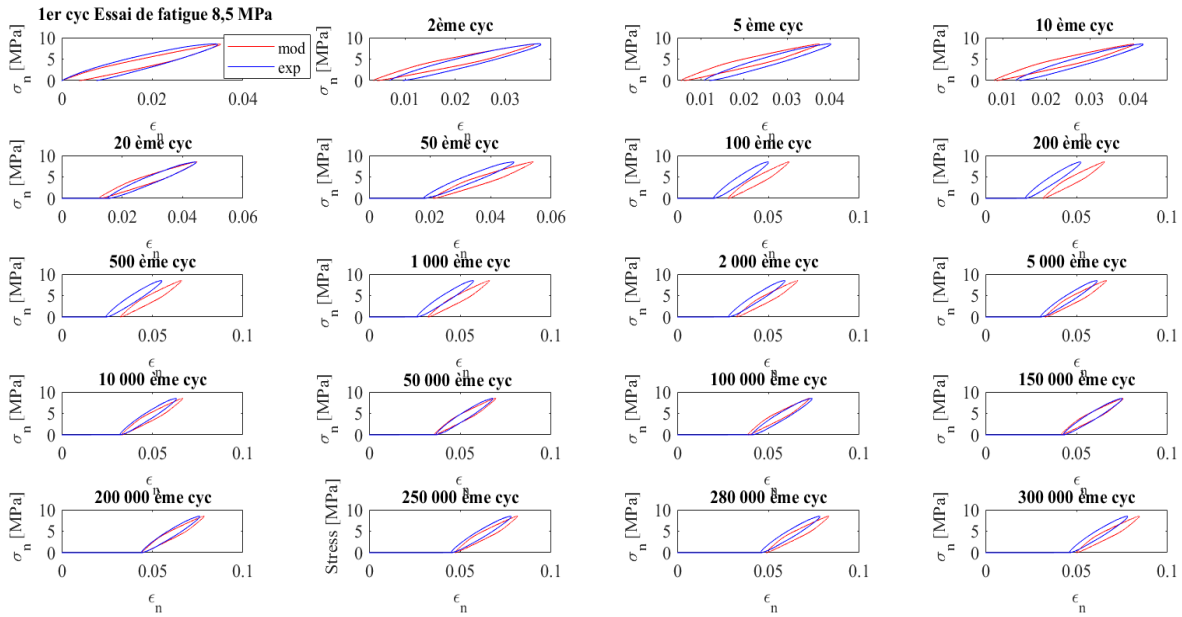


Figure V.4-3 : Comparaison des boucles obtenues : modèle(rouge) et expérimentale(bleu) pour 8,5 MPa

D'après la Figure V.4-3, le model ne suit pas bien l'expérimentale entre 50 et 2000 cycles. Afin d'améliorer ces résultats, nous varions les paramètres C_2 et D_2 en fonction de l'endommagement ce qui nous permet d'avoir un meilleur résultat. Le Tableau V.4-4 présente les étapes de modification de ces paramètres en fonction de l'endommagement.

Endommagement	C1	C2	D1	D2	S_d
0	300	60	6	0,0007	300
$4 \cdot 10^{-6}$	300	250	6	0,0015	
$3 \cdot 10^{-5}$	300	100	6	0,001	
$3 \cdot 10^{-4}$	300	55	6	0,0005	
$1 \cdot 10^{-2}$	300	73	6	0,0005	

Tableau V.4-4: Paramètres de la contribution de la phase cristalline ainsi que ceux de l'endommagement de la fatigue à 8,5 MPa

Grâce à cette modification nous obtenons un meilleur résultat présenté dans la Figure V.4-4

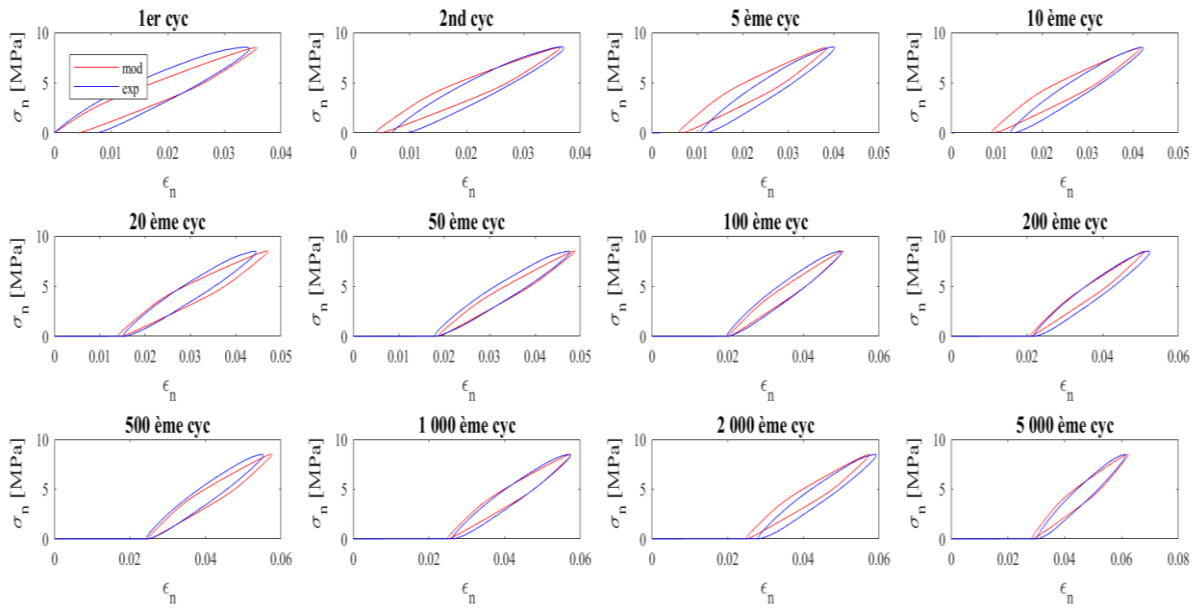


Figure V.4-4 : Résultat après une modification discrète des paramètres $C2$ et $D2$ en fonction de l'endommagement modèle(rouge) et expérimentale(bleu) pour 8,5 MPa

V.4.2 Fatigue Oligo-cyclique : essai à 10 MPa

De même pour le cas de d'essai à 10 MPa rompu à 600, nous présentant les résultats dans les figures Figure V.4-5 Figure V.4-6 Figure V.4-8 les résultats obtenus. En effet, le modèle est en capacité de reproduire les évolutions obtenues pour les essais à faible nombre de cycles avec une rupture avoisinant la rupture expérimentale (Figure V.4-7) .

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

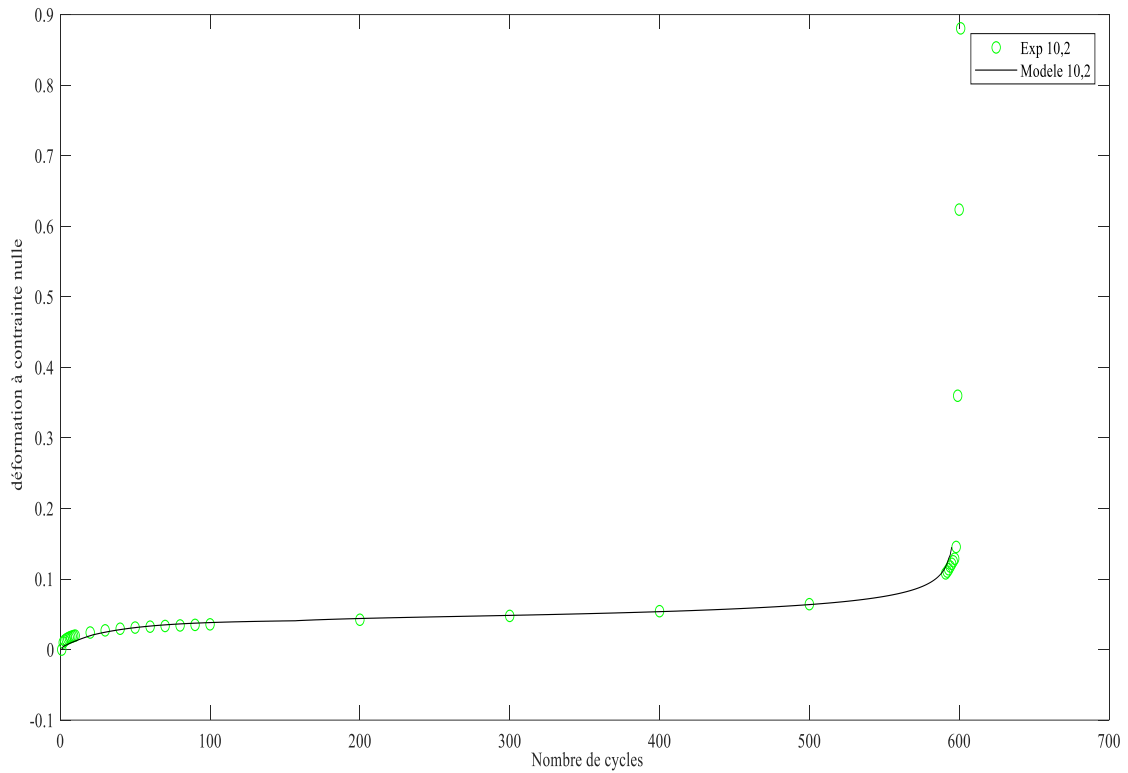


Figure V.4-5 : Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre des cycles pour 10,2 MPa

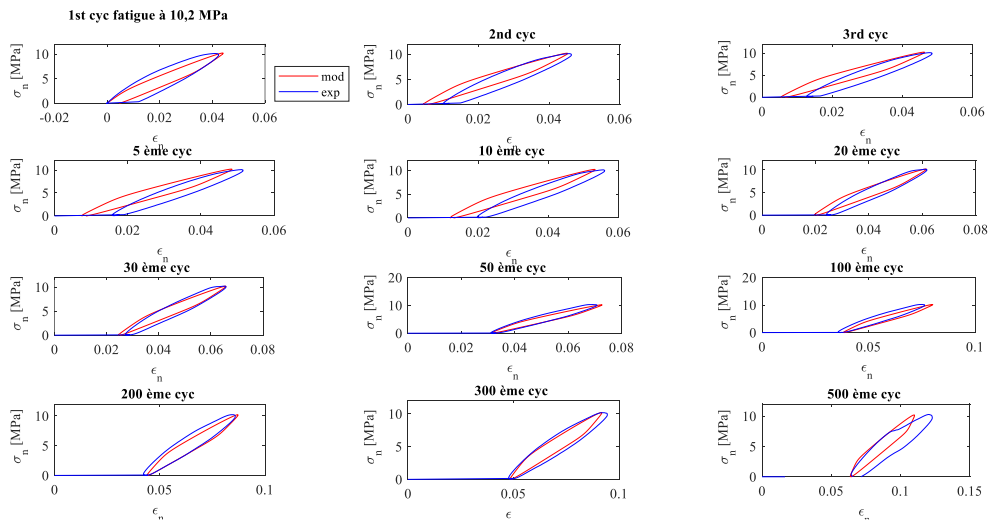


Figure V.4-6 : Comparaison des boucles obtenues : modèle(rouge) et expérimentale(bleu) pour 10 MPa

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

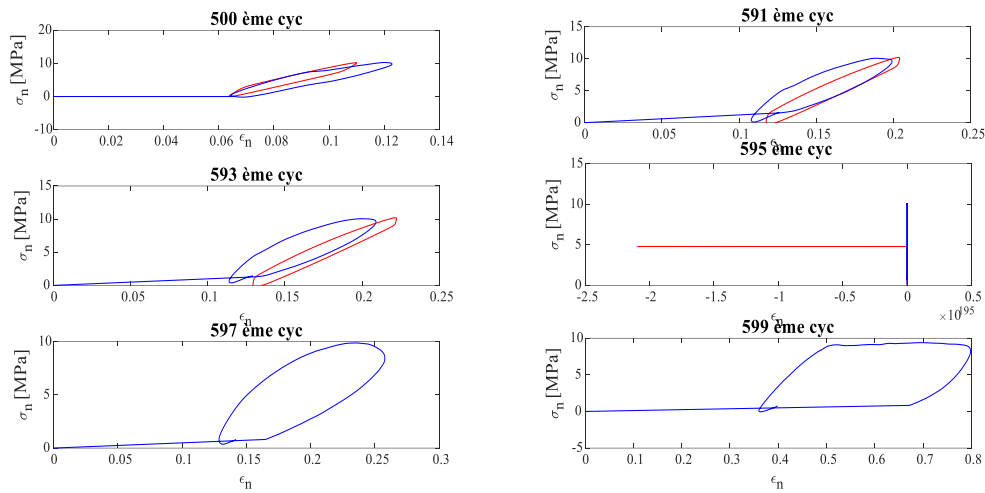


Figure V.4-7 : Comparaison des dernières boucles obtenues : modèle(rouge) et expérimentale(bleu) pour 10 MPa

La Figure V.4-8 montre l'évolution de l'endommagement en fonction du nombre de cycles pour ce chargement. La modélisation sous-estime les valeurs expérimentales, essentiellement parce que le modèle parvient difficilement à traiter la partie transitoire.

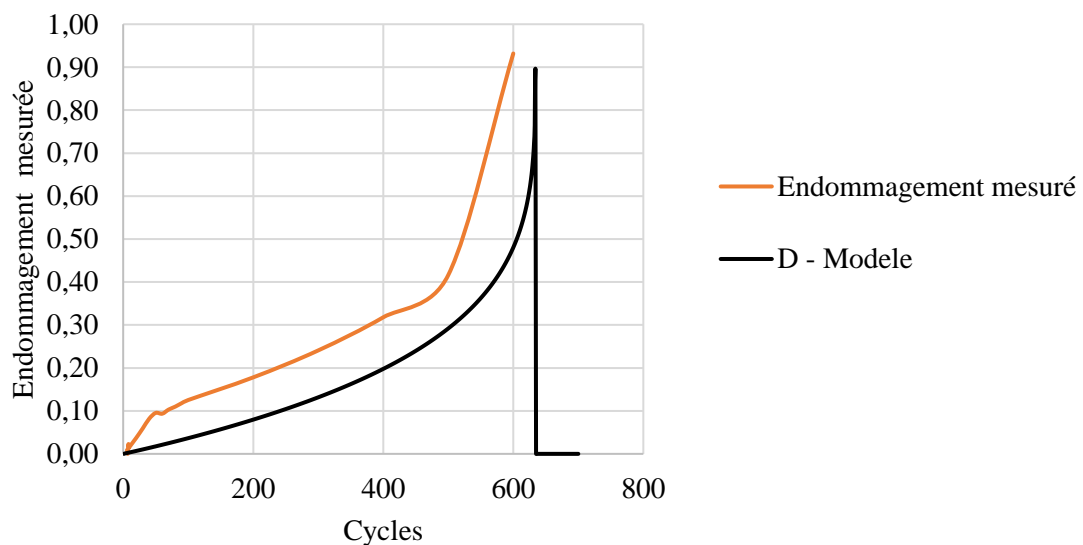


Figure V.4-8 : Comparaison de l'endommagement mesurée et l'endommagement du model 8,75 MPa

Les résultats des autres contraintes (8.75 ,9.5 et 11 MPa) sont présentés dans Annexe 2 : Résultats du modèle

V.5 Analyse des paramètres

Pour reproduire les essais aux différents niveaux de chargement, il a été nécessaire de modifier les paramètres C_2 , D_2 et S_d . Les Figure V.5-1 et Figure V.5-2 montrent les évolutions respectives des deux premiers paramètres en fonction de l'endommagement et la Figure V.5-3 montre l'évolution de S_d en fonction du niveau de contrainte. Ces valeurs ont permis de reproduire les évolutions expérimentales observées (voir résultats pour les autres niveaux de chargement en annexe).

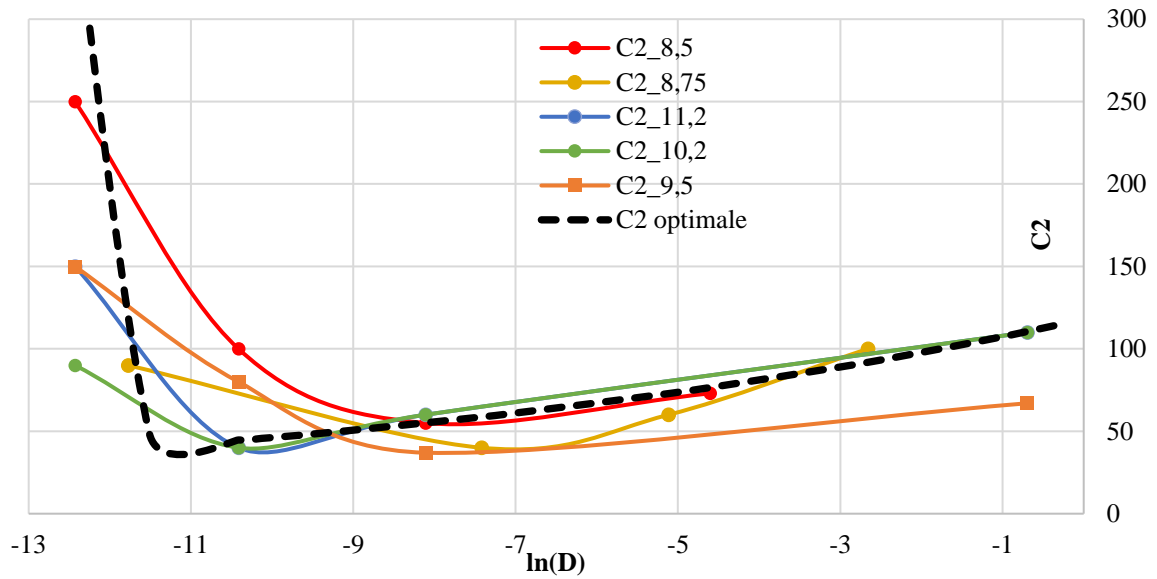


Figure V.5-1 : évolution de C_2 en fonction de l'endommagement

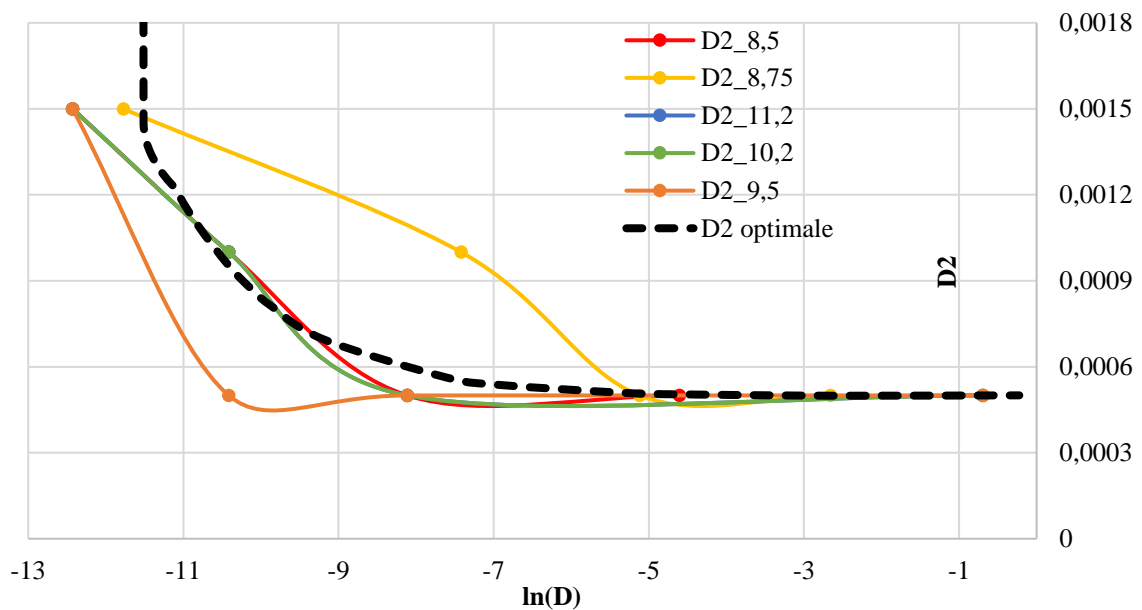


Figure V.5-2 : évolution de D_2 en fonction de l'endommagement

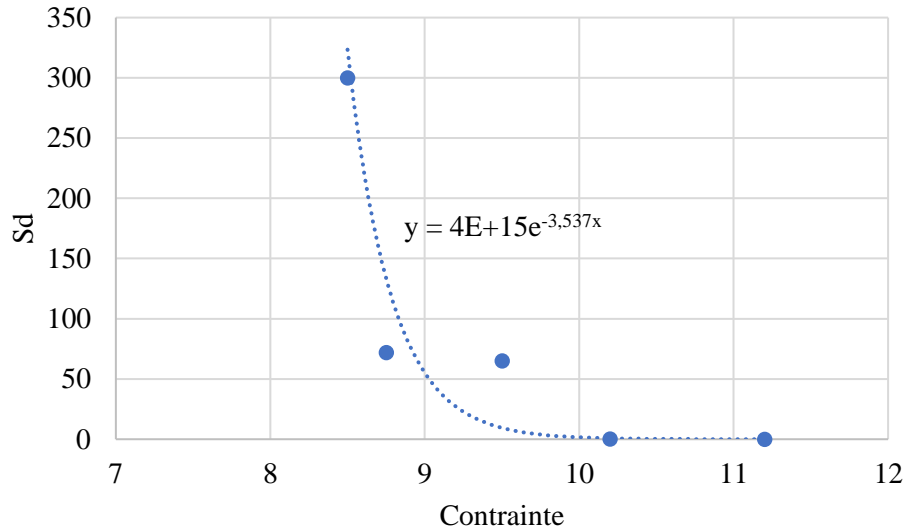


Figure V.5-3 : évolution de Sd en fonction de la contrainte maximale appliquée

Pour les paramètres C_2 et D_2 , il est possible d'approximer leur évolution respective par une fonction de la forme :

$$f(D) = \alpha e^{\beta D} + \gamma e^{\delta D} \quad (105)$$

Les valeurs des paramètres de la relation (105) sont reportés dans le Tableau V.5-1

	α	β	γ	δ
C_2	50	-44810	51	1,525
D_2	$4,597 \cdot 10^{-4}$	-272	$4,703 \cdot 10^{-4}$	$-1,421 \cdot 10^{-14}$

Tableau V.5-1: valeur des paramètres de la relation (117)

Pour le paramètre S_d l'évolution obtenue est de la forme suivante :

$$S_d = 4 \cdot 10^{15} \exp(-3,53 \sigma) \quad (106)$$

La figure V.5.3 montre l'évolution de la déformation de fluage cyclique en fonction du nombre de cycles pour l'essai à 10 MPa (fatigue oligocyclique). Sont reportées également les évolutions fournies par le modèle : en faisant varier de manière discrète les paramètres ou de manière continue selon les équations (105) et (106)

Chapitre V : Modélisation du comportement du polyéthylène en fatigue

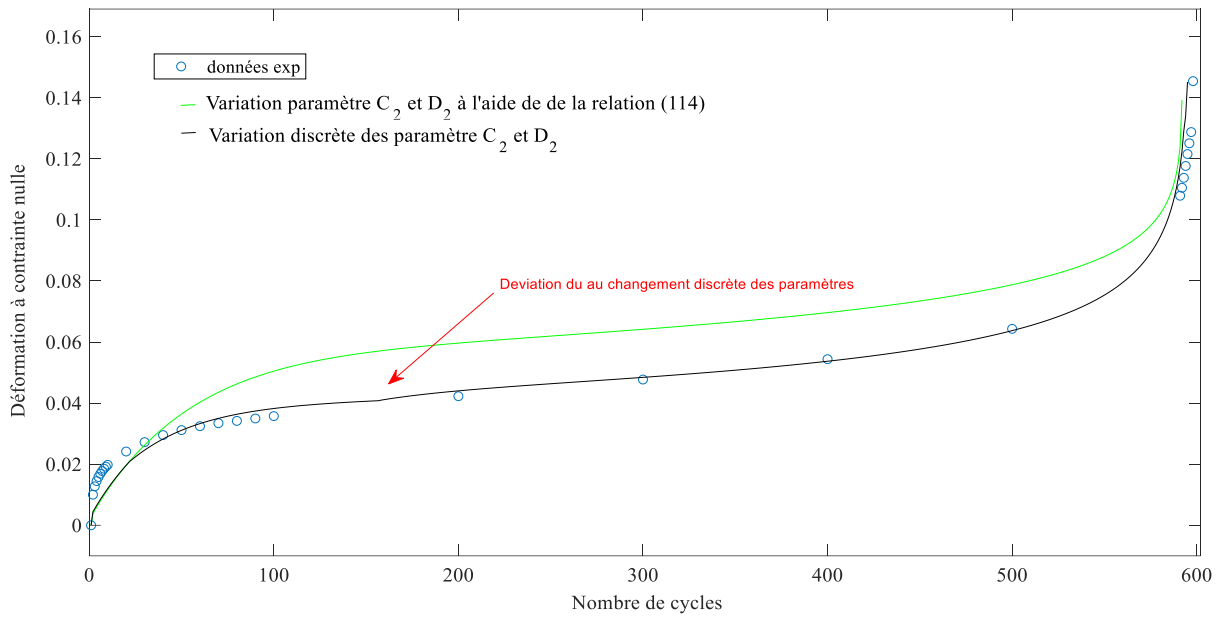


Figure V.5-4 : déformation de fluage cyclique en fonction du nombre de cycles pour l'essai à 10 MPa

Le tableau suivant résume les résultats de la rupture expérimentale et simulée.

	8,5 MP	8,75 MPa	9,5 MPa	10,2 MPa	11,2 MPa
Rupture expérimental	Sans rupture	288 100	184 200	601	102
Rupture du model (Divergence)	Limite des calcul 450 000 cycles sans rupture	310 000	234 200	599	120

Tableau V.5-2 : Comparaison du nombre de cycles à la rupture

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une tentative de modélisation du comportement cyclique endommageable du PEBD dans le cas de sollicitations en fatigue allant de la fatigue oligo-cyclique à la fatigue à grand nombre de cycles.

Pour ce faire, nous avons développé le modèle dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, qui prend en compte à la fois les aspects visco-plastiques et le phénomène de fluage cyclique. Nous avons introduit pour l'écrouissage cinématique 2 composantes : l'une liée au réseau de chaînes, l'autre au caractère cristallin du matériau.

Pour traiter l'endommagement toujours dans le même cadre, nous avons, à titre de 1^{ère} étape, introduit un endommagement sous sa forme la plus simple à savoir sur la base de l'évolution de l'énergie élastique.

Les premiers résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire de modifier les paramètres d'écrouissage pour rendre compte des évolutions constatées sans doute parce que la forme puissance envisagée pour décrire l'endommagement n'est pas suffisamment riche pour reproduire les résultats expérimentaux.

C'est la limite de la modélisation proposée. Il faudrait théoriquement conserver les paramètres d'écrouissage et utiliser une forme plus appropriée pour décrire l'évolution de l'endommagement, comme nous l'avons suggéré dans le chapitre 4.

VI Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'impact des radiations UV sur les propriétés mécaniques monotones et cycliques du PEBD.

Après avoir réalisé une synthèse bibliographique sur les polymères semi-cristallins et les effets du vieillissement UV sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'évolution de la structure physico-chimique du PEBD soumis aux radiations UV.

Nous avons pu observer que les radiations induisant un réseau de microfissures s'initiant en surface ainsi qu'une couche oxydée dont l'épaisseur dépendait du temps d'exposition. Les analyses DSC ont également mis en évidence une augmentation de la cristallinité en fonction du temps d'exposition aux UV. Par ailleurs bien que le mécanisme de scission de chaîne soit théoriquement prépondérant dans les PE soumis aux rayonnements UV, nous avons montré d'après les résultats de la GPC que le processus de réticulation du polymère n'est pas négligeable et prend même le dessus sur les coupures de chaînes à partir de 13 heures d'exposition aux UV. La difficulté réside cependant à estimer avec précision pour quelle durée d'exposition la prédominance des mécanismes (coupures versus réticulation) s'inverse.

Les mesures en micro-indentation ont permis d'estimer le module d'élasticité et la dureté en fonction de l'épaisseur. Ces deux grandeurs présentent des évolutions similaires indiquant en particulier une plus grande dureté en surface qu'à cœur (une plus grande rigidité également). Ces deux grandeurs présentent un gradient dans l'épaisseur qui permettent également d'obtenir une estimation de la couche oxydée évaluée à 100- 150 μ m. Concernant cette épaisseur de couche oxydée, les différents moyens d'analyse ne donnent pas des résultats convergents puisque les valeurs varient de 20 à 250 μ m selon la méthode utilisée.

Nous avons ensuite étudié le comportement à la fatigue du polyéthylène basse densité soumis aux rayons UV. Nous avons tout d'abord constaté que le vieillissement UV n'affecte pas la réponse mécanique monotone du matériau en traction mais les propriétés de rupture

Des essais de fatigue ont été effectués en contrôle de charge et nous avons remarqué une importante dispersion des données sur la durée de vie en fatigue ce qui nous a conduit, pour le paramètre de chargement, à utiliser l'énergie dissipée à 400 cycles à la place de la contrainte.

En appliquant ensuite un principe d'équivalence basé sur la dose de rayonnement subi par l'échantillon, nous avons pu construire une courbe maitresse permettant d'unifier les résultats obtenus. Nous avons montré également qu'une double équivalence pouvait être utilisée si les données comportaient des essais à différentes fréquences de sollicitation.

La diminution de la durée de vie en fatigue due au vieillissement peut s'expliquer par l'existence de microfissures initiées à la surface, dont la densité dépend clairement du temps d'exposition aux UV. Par ailleurs, de par sa couche oxydée, le matériau est assimilable à une structure composite qui peut être le siège de contraintes résiduelles modifiant le chargement localement. En effet, si globalement le rapport de charge est constant et égal à 0, les contraintes résiduelles agissantes dans les couches pourraient modifier localement la valeur du rapport de charge. De plus les microfissures jouent le rôle de concentrateur de contraintes et accélèrent le processus de fin de vie en fatigue.

Ces microfissures constituent à l'échelle macroscopique un endommagement dont il est possible de décrire l'évolution à travers une mesure du module apparent. Par ce biais il est envisageable de construire un outil prédictif d'estimation de la durée de vie en fatigue prenant en compte le vieillissement UV.

Une contribution à la modélisation du comportement cyclique en dommageable du PEBD a ensuite été proposée. L'érouissage cinématique est supposée être la somme d'un durcissement du réseau modélisé par le modèle à 8 chaînes et d'un érouissage spécifiquement lié à la phase cristalline. Ce modèle, développé dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, prend en compte à la fois le nature viscoplastique du matériau et décrit également le phénomène de fluage cyclique. Le couplage à l'endommagement

Nous avons ensuite couplé le modèle à l'endommagement en utilisant une forme puissance pour sa description. Cette forme s'avère peut-être inadéquate au regard des évolutions observées. Cependant les modélisations effectuées montrent des résultats prometteurs.

En termes de perspectives nous pouvons en tracer les trois qui nous paraissent importantes :

Du point de vue des analyses, les moyens importants que nous avons utilisés ont permis de révéler certaines caractéristiques du vieillissement UV. Cependant, de très fortes incertitudes sur la couche oxydée et son comportement mécanique subsistent. Il faudrait pouvoir lever ces incertitudes en décryptant les mécanismes d'abord sur des matériaux modèles pour envisager d'étendre au matériau industriel.

Du point de vue expérimental, il serait nécessaire de mieux instrumenter les essais de fatigue pour :

- Mieux préciser la durée de vie : la définition utilisée de rupture complète contribue à amplifier la dispersion des résultats. Il serait nécessaire d'essayer de détecter l'apparition des premières fissures pour affiner cette définition.
- Avoir une mesure locale de la déformation en utilisant de la mesure sans contact pour affiner la définition des boucles d'hystérésis.
- Mettre en place une mesure du champ de température pour s'assurer être dans des conditions isothermes en cours de cyclage
- Faire évoluer le rapport de charge pour estimer son influence sur la durée de vie.

Du point de vue de la prédiction de la durée de vie, il est possible de travailler sur 2 axes :

- Le premier consiste à affiner la construction d'un critère global basé sur les résultats du chapitre 4 et intégrant l'endommagement comme variable permettant le calcul de la durée de vie. Nous avons bien sûr entamé la démarche, mais elle n'est pas tout à fait aboutie.
- Le 2^{ème} va s'appuyer sur la modélisation du comportement cyclique endommageable telle qu'initiée dans le chapitre 5. Les résultats comme nous l'avons observé, sont prometteurs mais nécessitent cependant d'être réexaminés, en particulier en choisissant une forme d'endommagement en adéquation avec les évolutions observées expérimentalement.

VII Références

- Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E.-S.A., Ali, A.M., Rabie, A.M., 2004. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 163, 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.003>
- Abdelkader, D., Mostefa, B., Abdelkrim, A., Abderrahim, T., Noureddine, B., Mohamed, B., 2015. Fatigue Life Prediction and Damage Modelling of High-density Polyethylene under Constant and Two-block Loading. *Procedia Eng.*, 3rd International Conference on Material and Component Performance under Variable Amplitude Loading, VAL 2015 101, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.02.002>
- Abdul-Hameed, H., Messenger, T., Zaïri, F., Naït-Abdelaziz, M., 2014. Large-strain viscoelastic-viscoplastic constitutive modeling of semi-crystalline polymers and model identification by deterministic/evolutionary approach. *Comput. Mater. Sci.* 90, 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.043>
- Adams, G., Farris, R., 1988. Latent energy of deformation of bisphenol A polycarbonate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 26, 433–445.
- AGASSANT, J.-F., BINÉTRUY, C., KRAWCZAK, P., LACRAMPE, M.-F., VILLOUTREIX, G., 2003. Plastiques et composites - Avant-propos [WWW Document]. Ref TIP100WEB - Plast. Compos. URL <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/42152210-proprietes-generales-des-plastiques/download/am15/plastiques-et-composites.html> (accessed 9.21.18).
- Ames, N.M., Srivastava, V., Chester, S.A., Anand, L., 2009. A thermo-mechanically coupled theory for large deformations of amorphous polymers. Part II: Applications. *Int. J. Plast.* 25, 1495–1539. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.11.005>
- Anand, L., Ames, N.M., Srivastava, V., Chester, S.A., 2009. A thermo-mechanically coupled theory for large deformations of amorphous polymers. Part I: Formulation. *Int. J. Plast.* 25, 1474–1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.11.004>
- Andrady, 1994. Assessment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C* 34, 25–76. <https://doi.org/10.1080/15321799408009632>
- Arruda, Ellen M., Boyce, M.C., 1993a. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* 41, 389–412. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-5096(93)90013-6)
- Arruda, Ellen M., Boyce, M.C., 1993b. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining. *Int. J. Plast.* 9, 697–720. [https://doi.org/10.1016/0749-6419\(93\)90034-N](https://doi.org/10.1016/0749-6419(93)90034-N)
- Arruda, Ellen M., Boyce, M.C., 1993. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* 41, 389–412. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90013-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096(93)90013-6)
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., Jayachandran, R., 1995. Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers. *Mech. Mater.* 19, 193–212.
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., Quintus-Bosz, H., 1993. Effects of initial anisotropy on the finite strain deformation behavior of glassy polymers. *Int. J. Plast.* 9, 783–811. [https://doi.org/10.1016/0749-6419\(93\)90052-R](https://doi.org/10.1016/0749-6419(93)90052-R)
- Ayoub, G., 2010. Comportement en grandes déformations et fatigue des polymères : modélisation constitutive et prédiction de la durée de vie en fatigue. Lille 1.
- Ayoub, G., Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., Gloaguen, J.M., Charrier, P., 2012. Fatigue life prediction of rubber-like materials under multiaxial loading using a continuum damage mechanics approach: Effects of two-blocks loading and R ratio. *Mech. Mater.* 52, 87–102. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2012.03.012>
- Ayoub, G., Zaïri, F., Frédérix, C., Gloaguen, J.M., Naït-Abdelaziz, M., Seguela, R., Lefebvre, J.M., 2011. Effects of crystal content on the mechanical behaviour of polyethylene under finite strains: Experiments and constitutive modelling. *Int. J. Plast.* 27, 492–511. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.07.005>

- Ayoub, G., Zaïri, F., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., 2010. Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: Application to a high density polyethylene. *Int. J. Plast.* 26, 329–347. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2009.07.005>
- Ayoub, G., Zaïri, F., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Kridli, G., 2014. A visco-hyperelastic damage model for cyclic stress-softening, hysteresis and permanent set in rubber using the network alteration theory. *Int. J. Plast.* 54, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.08.001>
- Baghani, M., Naghdabadi, R., Arghavani, J., Sohrabpour, S., 2012. A thermodynamically-consistent 3D constitutive model for shape memory polymers. *Int. J. Plast.* 35, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.01.007>
- Balieu, R., Lauro, F., Bennani, B., Delille, R., Matsumoto, T., Mottola, E., 2013. A fully coupled elastoviscoplastic damage model at finite strains for mineral filled semi-crystalline polymer. *Int. J. Plast.* 51, 241–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.05.002>
- Baquet, E., 2011. Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6 (phdthesis). École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Barrau, S., Demont, P., Maraval, C., Bernes, A., Lacabanne, C., 2005. Glass Transition Temperature Depression at the Percolation Threshold in Carbon Nanotube–Epoxy Resin and Polypyrrole–Epoxy Resin Composites. *Macromol. Rapid Commun.* 26, 390–394. <https://doi.org/10.1002/marc.200400515>
- Bartczak, Z., Galeski, A., 2010. Plasticity of Semicrystalline Polymers. *Macromol. Symp.* 294, 67–90. <https://doi.org/10.1002/masy.201050807>
- Bartolomeo, P., Irigoyen, M., Aragon, E., Frizzi, M.A., Perrin, F.X., 2001. Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation. *Polym. Degrad. Stab.* 72, 63–68. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00203-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00203-2)
- Belbachir, S., Zaïri, F., Ayoub, G., Maschke, U., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Benguediab, M., Lefebvre, J.M., 2010. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *J. Mech. Phys. Solids* 58, 241–255. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003>
- Ben Hassine, M., 2013. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid (thesis). Paris, ENSAM.
- Benson, R.S., Martinez Pardo, M.E., 1998. Fatigue crack propagation behavior of gamma irradiated LDPE films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 141, 202–205. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00067-6)
- Bergstrom, J.S., 2015. *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. William Andrew.
- Berrehili, A., 2010. Comportement cyclique et tenue en fatigue sous chargement multiaxial d'un polyéthylène : expériences et critère d'endurance (thesis). Chasseneuil-du-Poitou, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aéronautique.
- Bhattacharyya, M., 2018. A model reduction approach in space and time for fatigue damage simulation.
- Blaise, A., 2011. Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée (thesis). Nancy 1.
- Bouvard, J.L., Francis, D.K., Tschopp, M.A., Marin, E.B., Bammann, D.J., Horstemeyer, M.F., 2013. An internal state variable material model for predicting the time, thermomechanical, and stress state dependence of amorphous glassy polymers under large deformation. *Int. J. Plast.* 42, 168–193. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.10.005>
- Bouvet, G., Douminge, L., Feaugas, X., Touzain, S., Mallarino, S., 2013. Fluorescence spectroscopy applied to study cyclic creep behaviour and internal stresses of semi-crystalline high-density polyethylene. *J. Appl. Phys.* 113, 024901. <https://doi.org/10.1063/1.4773529>
- Boyce, M.C., Montagut, E., Argon, A., 1992. The effects of thermomechanical coupling on the cold drawing process of glassy polymers. *Polym. Eng. Sci.* 32, 1073–1085.
- Boyce, Mary C., Parks, D.M., Argon, A.S., 1989. Plastic flow in oriented glassy polymers. *Int. J. Plast.* 5, 593–615. [https://doi.org/10.1016/0749-6419\(89\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0749-6419(89)90003-X)
- Boyce, M.C., Parks, D.M., Argon, A.S., 1988a. Large inelastic deformation of glassy polymers. part I: rate dependent constitutive model. *Mech. Mater.* 7, 15–33. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(88\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0167-6636(88)90003-8)

- Boyce, M.C., Parks, D.M., Argon, A.S., 1988b. Large inelastic deformation of glassy polymers. Part II: numerical simulation of hydrostatic extrusion. *Mech. Mater.* 7, 35–47. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0167-6636(88)90004-X)
- Boyce, M.C., Weber, G.G., Parks, D.M., 1989. On the kinematics of finite strain plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 37, 647–665. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(89)90033-1)
- Brown, M.W., Miller, K., 1973. A theory for fatigue failure under multiaxial stress-strain conditions. *Proc. Inst. Mech. Eng.* 187, 745–755.
- Brydson, J., 1999. *Plastics Materials (7th Edition) - 10 Polyethylene* - Knovel.
- Burnay, S.G., Hitchon, J.W., 1985. Prediction of service lifetimes of elastomeric seals during radiation ageing. *J. Nucl. Mater.* 131, 197–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90458-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90458-1)
- Busfield, W.K., Taba, P., 1996. Photo-oxidative degradation of mechanically stressed polyolefins. *Polym. Degrad. Stab.* 51, 185–196. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00188-3](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00188-3)
- Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V., Silvestre, F., 1998. Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives, in: Bellon-Maurel, V., Calmon-Decriaud, A., Chandrasekhar, V., Hadjichristidis, N., Mays, J.W., Pispas, S., Pitsikalis, M., Silvestre, F. (Eds.), *Blockcopolymers - Polyelectrolytes - Biodegradation*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 207–226. https://doi.org/10.1007/3-540-69191-X_3
- Carrasco, F., Pagès, P., Pascual, S., Colom, X., 2001. Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation. *Eur. Polym. J.* 37, 1457–1464. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00251-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00251-2)
- Chaboche, Jean-Louis, 1997. Thermodynamic formulation of constitutive equations and application to the viscoplasticity and viscoelasticity of metals and polymers. *Int. J. Solids Struct.* 34, 2239–2254. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(96\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(96)00162-X)
- Chaboche, J.-L., 1997. Thermodynamic formulation of constitutive equations and application to the viscoplasticity and viscoelasticity of metals and polymers. *Int. J. Solids Struct.* 34, 2239–2252.
- Chaboche, J.L., 1988. Continuum Damage Mechanics: Part I—General Concepts. *J. Appl. Mech.* 55, 59–64. <https://doi.org/10.1115/1.3173661>
- Chaboche, J.L., Lesne, P.M., 1988. A Non-Linear Continuous Fatigue Damage Model. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 11, 1–17. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.1988.tb01216.x>
- Chandran, K.S.R., 2016. Mechanical fatigue of polymers: A new approach to characterize the SN behavior on the basis of macroscopic crack growth mechanism. *Polymer* 91, 222–238. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.058>
- Chen, K., Kang, G., Yu, C., Jiang, H., 2019. Effect of Crystalline Content on Ratcheting of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Polymers: Experimental Investigation and Constitutive Model. *Mech. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.03.007>
- Chen, X., Hui, S., 2005. Ratcheting behavior of PTFE under cyclic compression. *Polym. Test.* 24, 829–833. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.006>
- Chevali, V.S., Dean, D.R., Janowski, G.M., 2010. Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fiber-reinforced thermoplastic composites. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 2628–2640. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.019>
- Chou, H.-W., Huang, J.-S., Lin, S.-T., 2007. Effects of thermal aging on fatigue of carbon black-reinforced EPDM rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 1244–1251. <https://doi.org/10.1002/app.24967>
- Chow, C.L., Yu, L.G., Demeri, M.Y., 1997. A Unified Damage Approach for Predicting Forming Limit Diagrams. *J. Eng. Mater. Technol.* 119, 346. <https://doi.org/10.1115/1.2812269>
- Chudnovsky, A., Zhou, Z., Zhang, H., Sehanobish, K., 2012. Lifetime assessment of engineering thermoplastics. *Int. J. Eng. Sci.* 59, 108–139. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2012.03.016>
- Combette, P., Ernoult, I., 2005. *Physique des polymères. Tome I: Structure, fabrication, emploi*. Editions Hermann.
- Cordebois, J.P., Sidoroff, F., 1982. Damage Induced Elastic Anisotropy, in: *Mechanical Behavior of Anisotropic Solids / Comportment Mécanique Des Solides Anisotropes*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 761–774. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6827-1_44
- Courvoisier, E., Bicaba, Y., Colin, X., 2018. Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone). *Polym. Degrad. Stab.* 151, 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.001>

- Courvoisier, E., Bicaba, Y., Colin, X., 2017a. Analyse de la dégradation thermique du Poly(éther imide). *Matér. Tech.* 105, 402. <https://doi.org/10.1051/mattech/2018006>
- Courvoisier, E., Bicaba, Y., Colin, X., 2017b. Analyse de la dégradation thermique du Poly(éther éther cétone). *Matér. Tech.* 105, 403. <https://doi.org/10.1051/mattech/2018007>
- Crossland, B., 1956. Effect of large hydrostatic pressures on the torsional fatigue strength of an alloy steel. Presented at the Proc. Int. Conf. on Fatigue of Metals, Institution of Mechanical Engineers London, pp. 12–12.
- Cruz, M.D., Schoors, L.V., Benzarti, K., Colin, X., 2015. Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales. *J. Appl. Polym. Sci.* 133. <https://doi.org/10.1002/app.43287>
- Cunliffe, A.V., Davis, A., 1982. Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. *Polym. Degrad. Stab.* 4, 17–37. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(82\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(82)90003-9)
- Dang-Van, K., 1993. Macro-micro approach in high-cycle multiaxial fatigue, in: *Advances in Multiaxial Fatigue*. ASTM International.
- Dillon, J., 1950. Fatigue phenomena in high polymers. *Adv. Colloid Sci.* 3, 219.
- Dörner, G., Lang, R.W., 1998. Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE—MD—II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. *Polym. Degrad. Stab.* 62, 431–440. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00049-4)
- Douminge, L., 2010. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence (phdthesis). Université de La Rochelle.
- Drozdov, A.D., 2010. Cyclic thermo-viscoplasticity of high density polyethylene. *Int. J. Solids Struct.* 47, 1592–1602. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.02.021>
- Drozdov, A.D., Christiansen, J. deC., 2007. Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene: Experiments and modeling. *Comput. Mater. Sci.* 39, 465–480. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.07.014>
- Feltner, C.E., Morrow, J.D., 1961. Microplastic Strain Hysteresis Energy as a Criterion for Fatigue Fracture. *J. Basic Eng.* 83, 15–22. <https://doi.org/10.1115/1.3658884>
- Flory, P.J., Rehner, J., 1943. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *J. Chem. Phys.* 11, 512–520. <https://doi.org/10.1063/1.1723791>
- Furneaux, G.C., Ledbury, K.J., Davis, A., 1981. Photo-oxidation of thick polymer samples—Part I: The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 3, 431–442. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(81\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(81)90015-X)
- Gao, Z., Amasaki, I., Kaneko, T., Nakada, M., 2003. Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 81, 125–130. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00081-8)
- Garcia-Gonzalez, D., Zaera, R., Arias, A., 2017. A hyperelastic-thermoviscoplastic constitutive model for semi-crystalline polymers: Application to PEEK under dynamic loading conditions. *Int. J. Plast.* 88, 27–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.09.011>
- Ghorbel, E., 2008. A viscoplastic constitutive model for polymeric materials. *Int. J. Plast.* 24, 2032–2058. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.01.003>
- Gillen, K.T., Celina, M., 2017. Predicting polymer degradation and mechanical property changes for combined radiation-thermal aging environments. *Rubber Chem. Technol.* 91, 27–63. <https://doi.org/10.5254/rct.18.81679>
- Gillen, K.T., Clough, R.L., 1989. Time-temperature-dose rate superposition: A methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 24, 137–168. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90108-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90108-0)
- Guedes, R.M., 2010. *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*. Elsevier.
- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., 2003a. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym. Degrad. Stab.* 79, 385–397. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)

- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., 2003b. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym. Degrad. Stab.* 79, 385–397. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)
- Guo, Q., Zaïri, F., Guo, X., 2018a. A thermo-viscoelastic-damage constitutive model for cyclically loaded rubbers. Part I: Model formulation and numerical examples. *Int. J. Plast.* 101, 106–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.10.011>
- Guo, Q., Zaïri, F., Guo, X., 2018b. A thermo-viscoelastic-damage constitutive model for cyclically loaded rubbers. Part II: Experimental studies and parameter identification. *Int. J. Plast.* 101, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.10.009>
- Guo, S., Kang, G., Zhang, J., 2013. A cyclic visco-plastic constitutive model for time-dependent ratchetting of particle-reinforced metal matrix composites. *Int. J. Plast.* 40, 101–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.07.006>
- Guo, S., Kang, G., Zhang, J., 2011. Meso-mechanical constitutive model for ratchetting of particle-reinforced metal matrix composites. *Spec. Issue Honor Nobutada Ohno* 27, 1896–1915. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.01.001>
- Guth, E., James, H.M., 1941. Elastic and Thermoelastic Properties of Rubber like Materials. *Ind. Eng. Chem.* 33, 624–629. <https://doi.org/10.1021/ie50377a017>
- Halary, J.-L., Lauprêtre, F., 2006. *De la macromolécule au matériau polymère*. Editions Belin.
- Halary, J.-L., Lauprêtre, F., Monnerie, L., 2008. *Mécanique des matériaux polymères*. Editions Belin.
- Haouala, S., Doghri, I., 2015. Modeling and algorithms for two-scale time homogenization of viscoelastic-viscoplastic solids under large numbers of cycles. *Int. J. Plast.* 70, 98–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.03.005>
- He, M., Li, N., Zhu, C., Chen, Y., Wu, H., 2019. Experimental investigation and damage modeling of salt rock subjected to fatigue loading. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 114, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2018.12.015>
- Henann, D.L., Anand, L., 2009. A large deformation theory for rate-dependent elastic–plastic materials with combined isotropic and kinematic hardening. *Int. J. Plast.* 25, 1833–1878. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.11.008>
- Herrmann, K., 2011. *Hardness testing: principles and applications*. ASM International.
- Hertzberg, R.W., Manson, J.A., 1980. *Fatigue of engineering plastics*. Academic press New York.
- Hiejima, Y., Kida, T., Takeda, K., Igarashi, T., Nitta, K., 2018. Microscopic structural changes during photodegradation of low-density polyethylene detected by Raman spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* 150, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.010>
- Hillmansen, S., Haward, R., 2001. Adiabatic failure in polyethylene. *Polymer* 42, 9301–9312.
- Hillmansen, S., Hobeika, S., Haward, R., Leever, P., 2000. The effect of strain rate, temperature, and molecular mass on the tensile deformation of polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 40, 481–489.
- Holopainen, S., Barriere, T., Cheng, G., Kouhia, R., 2017. Continuum approach for modeling fatigue in amorphous glassy polymers. Applications to the investigation of damage-ratcheting interaction in polycarbonate. *Int. J. Plast.* 91, 109–133. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.12.001>
- Horstemeyer, M.F., Bammann, D.J., 2010. Historical review of internal state variable theory for inelasticity. *Int. J. Plast.*, Special Issue In Honor of David L. McDowell 26, 1310–1334. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.06.005>
- Hsu, Y.-C., Weir, M.P., Truss, R.W., Garvey, C.J., Nicholson, T.M., Halley, P.J., 2012. A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. *Polymer* 53, 2385–2393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.044>
- Ivanova, E., Chudnovsky, A., Wu, S., Sehanobish, K., Bosnyak, C., 1995. The Effect of UV Radiation on Fatigue Behavior of Polymers. - *Ceedings ANTEC* 95 3893–3897.
- Jaravel, J., 2012. *Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz* (thesis). Chasseneuil-du-Poitou, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique.
- Jeon, H.J., Kim, M.N., 2014. Degradation of linear low density polyethylene (LLDPE) exposed to UV-irradiation. *Eur. Polym. J.* 52, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.007>
- Jeon, H.-J., Ryu, S.-K., Pyo, S.-H., Choi, S.-W., Song, H.-H., 2012. In-situ Determination of Structural Changes in Polyethylene upon Creep and Cyclic Fatigue Loading. *Polym. Korea* 36, 88–92.

- Johnsen, J., Clausen, A.H., Grytten, F., Benallal, A., Hopperstad, O.S., 2019. A thermo-elasto-viscoplastic constitutive model for polymers. *J. Mech. Phys. Solids* 124, 681–701. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.11.018>
- Johnsen, J., Grytten, F., Hopperstad, O.S., Clausen, A.H., 2017. Influence of strain rate and temperature on the mechanical behaviour of rubber-modified polypropylene and cross-linked polyethylene. *Mech. Mater.* 114, 40–56.
- Kachanov, L., 2013. Introduction to continuum damage mechanics. Springer Science & Business Media.
- Kamal, M., Rahman, M.M., 2018. Advances in fatigue life modeling: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 940–949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.047>
- Kang, G., Liu, Y., Wang, Y., Chen, Z., Xu, W., 2009. Uniaxial ratchetting of polymer and polymer matrix composites: Time-dependent experimental observations. *Mater. Sci. Eng. A* 523, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.055>
- Katunin, A., 2017. Domination of self-heating effect during fatigue of polymeric composites. *Procedia Struct. Integr.*, 2nd International Conference on Structural Integrity, ICSI 2017, 4-7 September 2017, Funchal, Madeira, Portugal 5, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.07.073>
- Kelly, C. T., White, J.R., 1997. Photo-degradation of polyethylene and polypropylene at slow strain-rate. *Polym. Degrad. Stab.* 56, 367–383. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00205-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00205-4)
- Kelly, C.T., White, J.R., 1997. Photo-degradation of polyethylene and polypropylene at slow strain-rate. *Polym. Degrad. Stab.* 56, 367–383. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00205-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00205-4)
- Khan, A.S., Farrokh, B., 2006. Thermo-mechanical response of nylon 101 under uniaxial and multi-axial loadings: Part I, Experimental results over wide ranges of temperatures and strain rates. *Spec. Issue Honour Dr Kirk Valanis* 22, 1506–1529. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2005.10.001>
- Khan, A.S., Huang, S., 1995. Continuum theory of plasticity. Wiley.
- Khiêm, V.N., Itskov, M., 2017. An averaging based tube model for deformation induced anisotropic stress softening of filled elastomers. *Int. J. Plast.* 90, 96–115. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.12.007>
- Khraishi, N., Al-Robaidi, A., 1991. Effect of weathering on UV-stabilized low density polyethylene films (LDPE) for a multilayer greenhouse cover. *Polym. Degrad. Stab.* 32, 105–114. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90066-Z](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90066-Z)
- Koutny, M., Lemaire, J., Delort, A.-M., 2006. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64, 1243–1252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.060>
- Krairi, A., Doghri, I., 2014a. A thermodynamically-based constitutive model for thermoplastic polymers coupling viscoelasticity, viscoplasticity and ductile damage. *Int. J. Plast.* 60, 163–181. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.04.010>
- Krairi, A., Doghri, I., 2014b. A thermodynamically-based constitutive model for thermoplastic polymers coupling viscoelasticity, viscoplasticity and ductile damage. *Int. J. Plast.* 60, 163–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.04.010>
- Krairi, A., Doghri, I., Schallnat, J., Robert, G., Van Paeppegem, W., 2019. Thermo-mechanical coupling of a viscoelastic-viscoplastic model for thermoplastic polymers: Thermodynamical derivation and experimental assessment. *Int. J. Plast.* 115, 154–177. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.11.016>
- Kruch, S., Chaboche, J.-L., 2011. Multi-scale analysis in elasto-viscoplasticity coupled with damage. *Spec. Issue Honor Nobutada Ohno* 27, 2026–2039. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.03.007>
- K.von Schmeling, H.Henning, 2001. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, *Traité des matériaux* 14. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Kyrikou, I., Briassoulis, D., 2007. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *J. Polym. Environ.* 15, 125–150. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>
- L. Audouin, J. Verdu, 1991. Change in Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene during Radiochemical Aging [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/bk-1991-0475.ch029>
- Lamnii, H., Nait-Abdelaziz, M., Ayoub, G., Gloaguen, J.-M., Maschke, U., Mansoor, B., 2018. Effect of UV Ageing on the fatigue life of bulk polyethylene. *MATEC Web Conf.* 165, 08002. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201816508002>

- Lee, C.-H., Do, V.N.V., Chang, K.-H., 2014. Analysis of uniaxial ratcheting behavior and cyclic mean stress relaxation of a duplex stainless steel. *Int. J. Plast.* 62, 17–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.06.008>
- Lee, E.H., 1969. Elastic-Plastic Deformation at Finite Strains. *J. Appl. Mech.* 36, 1–6.
- Lemaitre, J., 1985. A Continuous Damage Mechanics Model for Ductile Fracture. *J Eng Mater TechnolTrans ASME* 107, 83–89. <https://doi.org/10.1115/1.3225775>
- Lemaitre, J., Desmorat, R., Sauzay, M., 2000. Anisotropic damage law of evolution. *Eur. J. Mech. - ASolids* 19, 187–208. [https://doi.org/10.1016/S0997-7538\(00\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0997-7538(00)00161-3)
- Li, S., Wang, H., Wang, Y., Wang, C., Niu, H., Yang, J., 2013. Uniaxial ratchetting behaviour of cerium oxide filled vulcanized natural rubber. *Polym. Test.* 32, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.007>
- Li, Z., Ye, C., Feng, L., Xia, J., Zhang, L., Zhao, W., Hu, Y., 2019. Crystal morphology and corresponding physical properties of nascent ultra-high molecular weight polyethylene powder with short-branched chains. *Polymer* 181, 121758. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121758>
- Liu, K., 1993. A method based on virtual strain-energy parameters for multiaxial fatigue life prediction, in: *Advances in Multiaxial Fatigue*. ASTM International.
- Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., Kumosa, M., 2018. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polym. Degrad. Stab.* 154, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>
- Makki, M., Ayoub, G., Abdul-Hameed, H., Zaïri, Z., Mansoor, B., Naït-Abdelaziz, M., Ouederni, M., Zaïri, F., 2017. Mullins effect in polyethylene and its dependency on crystal content: A network alteration model. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.04.022>
- Malekmtiei, L., Samadi-Dooki, A., Voyiadjis, G.Z., 2015. Nanoindentation Study of Yielding and Plasticity of Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* 48, 5348–5357. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01064>
- Martin, F., 2007. Apport des lois d'endommagement continues pour la conception des ouvrages souterrains et la hiérarchisation des comportements rocheux (thesis). Cachan, Ecole normale supérieure.
- Maurel-Pantel, A., Baquet, E., Bikard, J., Bouvard, J.L., Billon, N., 2015. A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: Application to a semi-crystalline polyamide 66. *Int. J. Plast.* 67, 102–126. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.004>
- Mejri, M., Toubal, L., Cuillère, J.C., François, V., 2018. Hygrothermal aging effects on mechanical and fatigue behaviors of a short- natural-fiber-reinforced composite. *Int. J. Fatigue* 108, 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.11.004>
- Miller, K., Ibrahim, M., 1981. Damage accumulation during initiation and short crack growth regimes. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 4, 263–277.
- Mirkhalaf, S.M., Andrade Pires, F.M., Simoes, R., 2017. Modelling of the post yield response of amorphous polymers under different stress states. *Int. J. Plast.* 88, 159–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.10.008>
- Nait Abdelaziz, M., Ayoub, G., Colin, X., Benhassine, M., Mouwakeh, M., 2019. New developments in fracture of rubbers: Predictive tools and influence of thermal aging. *Int. J. Solids Struct.* 165, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.02.001>
- Naruse, T., Hattori, T., Yamaguchi, Y., Kanai, T., Sekiya, T., 2012. Thermal degradation of chlorosulfonated polyethylene rubber and ethylene propylene diene terpolymer. *Mater. Des.* 42, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.038>
- Nguyen, S.T.T., 2013. Caractérisation expérimentale et modélisation thermo-mécanique de l'accommodation cyclique du polyéthylène. (thesis). Chasseneuil-du-Poitou, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique.
- Nguyen, S.T.T., Castagnet, S., Grandidier, J.-C., 2013. Nonlinear viscoelastic contribution to the cyclic accommodation of high density polyethylene in tension: Experiments and modeling. *Int. J. Fatigue* 55, 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.06.013>

- Nguyen, T.H., 2013. Vieillessement artificiel et vieillessement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases (thesis). Toulon.
- Nikolov, S., Doghri, I., Pierard, O., Zealouk, L., Goldberg, A., 2002. Multi-scale constitutive modeling of the small deformations of semi-crystalline polymers. *J. Mech. Phys. Solids* 50, 2275–2302. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(02\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(02)00036-4)
- Ovalle Rodas, C., Zaïri, F., Naït-Abdelaziz, M., Charrier, P., 2016. A thermo-visco-hyperelastic model for the heat build-up during low-cycle fatigue of filled rubbers: Formulation, implementation and experimental verification. *Int. J. Plast.* 79, 217–236. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.01.001>
- Plumbridge, W.J., 1972. Review: Fatigue-crack propagation in metallic and polymeric materials. *J. Mater. Sci.* 7, 939–962. <https://doi.org/10.1007/BF00550441>
- Ponçot, M., Addiego, F., Dahoun, A., 2013. True intrinsic mechanical behaviour of semi-crystalline and amorphous polymers: Influences of volume deformation and cavities shape. *Int. J. Plast.* 40, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.07.007>
- Popa, C.M., Fleischhauer, R., Schneider, K., Kaliske, M., 2014. Formulation and implementation of a constitutive model for semicrystalline polymers. *Int. J. Plast.* 61, 128–156. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.05.010>
- Prabhakaran, R., Nair, E.S., Sinha, P.K., 1978. Notch sensitivity of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 3011–3020.
- Pruitt, L.A., 2005. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 26, 905–915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.03.022>
- Qi, Z., Hu, N., Li, G., Zeng, D., Su, X., 2018. Constitutive modeling for the elastic-viscoplastic behavior of high density polyethylene under cyclic loading. *Int. J. Plast.* <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.09.010>
- Qi, Z., Hu, N., Li, G., Zeng, D., Su, X., 2019. A stress-based model for fatigue life prediction of high density polyethylene under complicated loading conditions. *Int. J. Fatigue* 119, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.10.007>
- Raab, M., Kotulak, L., Kolařík, J., Pospíšil, J., 1982. The effect of ultraviolet light on the mechanical properties of polyethylene and polypropylene films. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 2457–2466.
- Rabek, J.F., 1996a. *Photodegradation of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80090-0>
- Rabek, J.F., 1996b. Physical Factors Which Influence Photodegradation, in: *Photodegradation of Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 98–108. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80090-0_5
- Rabek, J.F., 1995. Physical aspects of the photodegradation of polymers, in: *Polymer Photodegradation*. Springer, Dordrecht, pp. 1–23. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1_1
- Rabello, M.S., White, J.R., 1997. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 56, 55–73. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00202-9)
- Raquez, J.-M., Bourgeois, A., Jacobs, H., Degée, P., Alexandre, M., Dubois, P., 2011a. Oxidative degradations of oxodegradable LDPE enhanced with thermoplastic pea starch: Thermo-mechanical properties, morphology, and UV-ageing studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 489–496. <https://doi.org/10.1002/app.34190>
- Raquez, J.-M., Bourgeois, A., Jacobs, H., Degée, P., Alexandre, M., Dubois, P., 2011b. Oxidative degradations of oxodegradable LDPE enhanced with thermoplastic pea starch: Thermo-mechanical properties, morphology, and UV-ageing studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 489–496. <https://doi.org/10.1002/app.34190>
- Regrain, C., Laiarinandrasana, L., Toillon, S., Saï, K., 2009. Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation. *Int. J. Plast.* 25, 1253–1279. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2008.09.010>
- Rinaldi, R.G., 2006. *Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis* (phdthesis). INSA de Lyon.

- Rivaton, A., Mailhot, B., Derderian, G., Bussiere, P., Gardette, J.-L., 2003. Investigation of the photophysical processes and photochemical reactions involved in PVK films irradiated at $\lambda > 300$ nm. *Macromolecules* 36, 5815–5824.
- Roche, N., 2010. Comportement vibro-acoustique de matériaux et structures à base de poudrettes de pneumatiques recyclés (thesis). Ecully, Ecole centrale de Lyon.
- Rösler, J., Bäker, M., Harders, H., 2007. Fatigue, in: Rösler, J., Bäker, M., Harders, H. (Eds.), *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 333–382. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73448-2_10
- Roy, P.K., Surekha, P., Raman, R., Rajagopal, C., 2009. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>
- Rozanski, A., Galeski, A., 2013. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase. *Int. J. Plast.* 41, 14–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.07.008>
- Sauer, J.A., Richardson, G.C., 1980. Fatigue of polymers. *Int. J. Fract.* 16, 499–532. <https://doi.org/10.1007/BF02265215>
- Scaffaro, R., Tzankova Dintcheva, N., La Mantia, F.P., 2008. A new equipment to measure the combined effects of humidity, temperature, mechanical stress and UV exposure on the creep behaviour of polymers. *Polym. Test.* 27, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.08.005>
- Schoolenberg, G.E., 1988. A fracture mechanics approach to the effects of UV-degradation on polypropylene. *J. Mater. Sci.* 23, 1580–1590. <https://doi.org/10.1007/BF01115695>
- Seguela, R., Gaucher-Miri, V., Elkoun, S., 1998. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers: Part I Homogeneous crystal slip and molecular mobility. *J. Mater. Sci.* 33, 1273–1279. <https://doi.org/10.1023/A:1004342113141>
- Şener, S., Sarıdoğan, E., Staub, S., Adelhafidi, A., Babaghayou, I.M., Chabira, S.F., Sebaa, M., 2015. World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship Impact of Solar Radiation Effects on the Physicochemical Properties of Polyethylene (PE) Plastic Film. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 195, 2210–2217. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.302>
- Shojaei, A., Li, G., 2013. Viscoplasticity analysis of semicrystalline polymers: A multiscale approach within micromechanics framework. *Int. J. Plast.* 42, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.09.014>
- Shokrieh, M.M., Danesh, M., Esmkhani, M., 2015. A combined micromechanical-energy method to predict the fatigue life of nanoparticles/chopped strand mat/polymer hybrid nanocomposites. *Compos. Struct.* 133, 886–891. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.003>
- Shyichuk, A.V., White, J.R., Craig, I.H., Syrotynska, I.D., 2005. Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene–propylene copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* 88, 415–419. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.006>
- Sines, G., 1959. Behavior of metals under complex static and alternating stresses. *Met. Fatigue* 1, 145–169.
- Srivastava, V., Chester, S.A., Ames, N.M., Anand, L., 2010. A thermo-mechanically-coupled large-deformation theory for amorphous polymers in a temperature range which spans their glass transition. *Int. J. Plast., Special Issue In Honor of Lallit Anand* 26, 1138–1182. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.01.004>
- Stringfellow, R.G., Parks, D.M., Olson, G.B., 1992. A constitutive model for transformation plasticity accompanying strain-induced martensitic transformations in metastable austenitic steels. *Acta Metall. Mater.* 40, 1703–1716. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90114-T](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90114-T)
- Takemori, M.T., 1984. Polymer Fatigue. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 14, 171–204. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.14.080184.001131>
- Tanaka, K., Kamimura, A., Katayama, T., Kinoshita, S., Sakoda, H., Kuramoto, K., 2008. Influence of Environmental Degradation and Vitamin-E (a-Tocopherol) Addition on the Fatigue Crack Growth Property of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. *Zairyo* 57, 875–881.
- Tao, G., Xia, Z., 2007. Ratcheting behavior of an epoxy polymer and its effect on fatigue life. *Polym. Test.* 26, 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.12.010>

- Tavares, A.C., Gulmine, J.V., Lepienski, C.M., Akcelrud, L., 2003. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 81, 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00108-3)
- Tidjani, A., 2000. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 68, 465–469. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00039-2)
- Tireau, J., 2011. Propriétés a long terme des gaines de polyethylene haute densite utilisees pour les ponts a haubans (phdthesis). Arts et Métiers ParisTech.
- Tomita, Y., 2000. Constitutive modelling of deformation behavior of glassy polymers and applications. *Int. J. Mech. Sci.* 42, 1455–1469. [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(99\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(99)00085-5)
- Tomkins, B., Biggs, W.D., 1969. Low endurance fatigue in metals and polymers. *J. Mater. Sci.* 4, 539–543. <https://doi.org/10.1007/BF00550215>
- Treloar, L.R.G., 1971. Viscoelastic properties of polymers. Ferry. pp. xxi + 671, 1970. London: John Wiley. 285s. *Br. Polym. J.* 3, 50–50. <https://doi.org/10.1002/pi.4980030117>
- Uchida, M., Tada, N., 2011. Sequential evaluation of continuous deformation field of semi-crystalline polymers during tensile deformation accompanied by neck propagation. *Spec. Issue Honor Nobutada Ohno* 27, 2085–2102. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.07.009>
- Ulu, K.N., Huneau, B., Verron, E., Heuillet, P., Béranger, A.-S., 2018. Fatigue of HNBR blends and the effects of thermal ageing. *Procedia Eng.*, 7th International Conference on Fatigue Design, Fatigue Design 2017, 29-30 November 2017, Senlis, France 213, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.017>
- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J.M., Veleza, L., 1999. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polym. Degrad. Stab.* 63, 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00102-5)
- van Dommelen, J.A.W., Parks, D.M., Boyce, M.C., Brekelmans, W.A.M., Baaijens, F.P.T., 2003. Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers. *J. Mech. Phys. Solids* 51, 519–541. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(02\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(02)00063-7)
- Voyiadjis, G.Z., Malekmoie, L., Samadi-Dooki, A., 2018. Indentation size effect in amorphous polymers based on shear transformation mediated plasticity. *Polymer* 137, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.006>
- Voyiadjis, G.Z., Shojaei, A., Li, G., 2012. A generalized coupled viscoplastic–viscodamage–viscohealing theory for glassy polymers. *Int. J. Plast.* 28, 21–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.05.012>
- Wang, C., Brown, M., 1993. A path-independent parameter for fatigue under proportional and non-proportional loading. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 16, 1285–1297.
- Wang, Y., Lan, H., Meng, T., 2019. Lifetime prediction of natural gas polyethylene pipes with internal pressures. *Eng. Fail. Anal.* 95, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.09.022>
- Waqas Tofique, M., Bergström, J., Burman, C., 2016. Very high cycle fatigue crack initiation mechanisms in different engineering alloys. *Procedia Struct. Integr.*, 21st European Conference on Fracture, ECF21, 20-24 June 2016, Catania, Italy 2, 1181–1190. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.151>
- White, J.R., Shyichuk, A.V., 2007. Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 1161–1168. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.011>
- Woo, R.S.C., Zhu, H., Leung, C.K.Y., Kim, J.-K., 2008. Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II residual mechanical properties. *Compos. Sci. Technol.* 68, 2149–2155. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.020>
- Xavier, C., Ludmila, A., Jacques, V., Magali, R.-E., Benjamin, R., Florencio, M., Francis, B., 2009. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. *Polym. Eng. Sci.* 49, 1642–1652. <https://doi.org/10.1002/pen.21387>
- Xiao, Y.-C., Li, S., Gao, Z., 1998. A continuum damage mechanics model for high cycle fatigue. *Int. J. Fatigue* 20, 503–508. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(98)00005-X)
- Yakimets, I., Lai, D., Guigon, M., 2004a. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013>

- Yakimets, I., Lai, D., Guigon, M., 2004b. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013>
- Yakimets, I., Lai, D., Guigon, M., 2004c. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.013>
- Yakimets-Pilot, I., 2004. Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques.
- Yu, C., Kang, G., Chen, K., 2017a. A hygro-thermo-mechanical coupled cyclic constitutive model for polymers with considering glass transition. *Int. J. Plast.* 89, 29–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.11.001>
- Yu, C., Kang, G., Chen, K., Lu, F., 2017b. A thermo-mechanically coupled nonlinear viscoelastic–viscoplastic cyclic constitutive model for polymeric materials. *Mech. Mater.* 105, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.11.004>
- Zeltmann, S.E., Bharath Kumar, B.R., Doddamani, M., Gupta, N., 2016. Prediction of strain rate sensitivity of high density polyethylene using integral transform of dynamic mechanical analysis data. *Polymer* 101, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.053>
- Zhu, Y., Kang, G., Kan, Q., Bruhns, O.T., 2014a. Logarithmic stress rate based constitutive model for cyclic loading in finite plasticity. *Int. J. Plast.* 54, 34–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.08.004>
- Zhu, Y., Kang, G., Kan, Q., Yu, C., 2014b. A finite viscoelastic–plastic model for describing the uniaxial ratchetting of soft biological tissues. *J. Biomech.* 47, 996–1003. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2014.01.004>

Annexes

Annexe 1 : développement des équations d'endommagement

La densité de l'énergie de la déformation élastique peut être calculée par :

$$W_e = \frac{1}{\rho} \int d\omega_e = \frac{1}{\rho} \int \sigma : d\varepsilon^e = \int (C_{ijkl} : \varepsilon^e (1 - D)) : d\varepsilon^e \quad (107)$$

Et l'énergie libre peut-être exprimée comme :

$$\psi_e = \frac{1}{2\rho} (1 - D) C_{ijkl} : \varepsilon^e : \varepsilon^e \quad (108)$$

Avec C_{ijkl} est le tenseur d'élasticité du quatrième ordre. ρ est la densité du matériau. Le second principe de la thermodynamique permet d'écrire l'élasticité couplée à l'endommagement :

$$\sigma = \rho \frac{\partial \psi_e}{\partial \varepsilon^e} = (1 - D) C_{ijkl} : \varepsilon^e \quad (109)$$

Ou encore :

$$W_e = (1 - D) C_{ijkl} : \varepsilon^e : \varepsilon^e \quad (110)$$

Et donc la force thermodynamique associée à l'endommagement Y :

$$Y = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial D} = -\frac{1}{2} C_{ijkl} : \varepsilon^e : \varepsilon^e \quad (111)$$

Si on développe la loi de Hooke $\sigma = \mathbf{C} \varepsilon^e$ nous obtenons :

$$\varepsilon_{ij}^e = \frac{1 + \nu}{E_0} \frac{\sigma_{ij}}{1 - D} - \frac{\nu}{E_0} \frac{\sigma_{kk}}{1 - D} \delta_{ij} \quad (112)$$

Et en décomposant en parties sphérique et déviatorique :

$$\text{et } \begin{cases} \sigma_{ij} = \sigma_{ij}^D + \sigma_H \delta_{ij} \\ \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{eD} + \varepsilon_H^e \delta_{ij} \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} \sigma_H = \frac{1}{3} \sigma_{kk} \\ \varepsilon_{ij}^{eD} = \frac{1}{3} \varepsilon_{kk}^e = \frac{1+\nu}{E} \frac{\sigma_{ij}^D}{1-D} \\ \varepsilon_H^e = \frac{1-2\nu}{E} \frac{\sigma_H}{(1-D)} \end{cases} \quad (113)$$

La contrainte équivalente est exprimée comme :

$$\sigma_{eq} = \left(\frac{3}{2} \sigma_{ij}^D \sigma_{ij}^D \right)^{\frac{1}{2}} \quad (114)$$

On peut trouver une formulation simple de l'énergie élastique à partir de l'équation (110):

$$W_e = \frac{\sigma_{eq}}{2E_0(1-D)} f\left(\frac{\sigma_H}{\sigma_{eq}}\right) \quad (115)$$

Avec f une fonction définie par:

$$f\left(\frac{\sigma_H}{\sigma_{eq}}\right) = \frac{2}{3}(1+\nu) + 3(1-2\nu) \left(\frac{\sigma_H}{\sigma_{eq}}\right)^2 \quad (116)$$

Annexe 2 : Résultats du modèle

Résultat pour 8.75

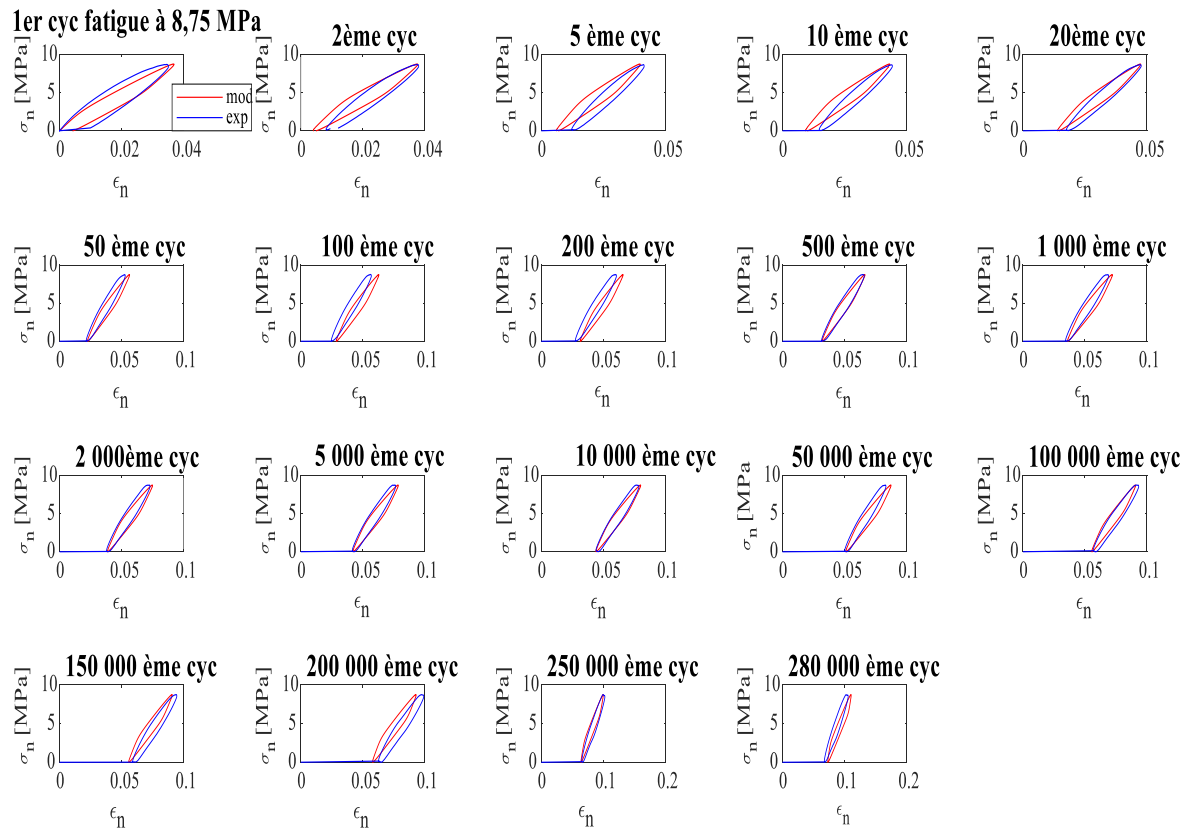


Figure 0-1 : Comparaison des cycles model et expérimentale 8,75 MPa

Résultat pour 9.5

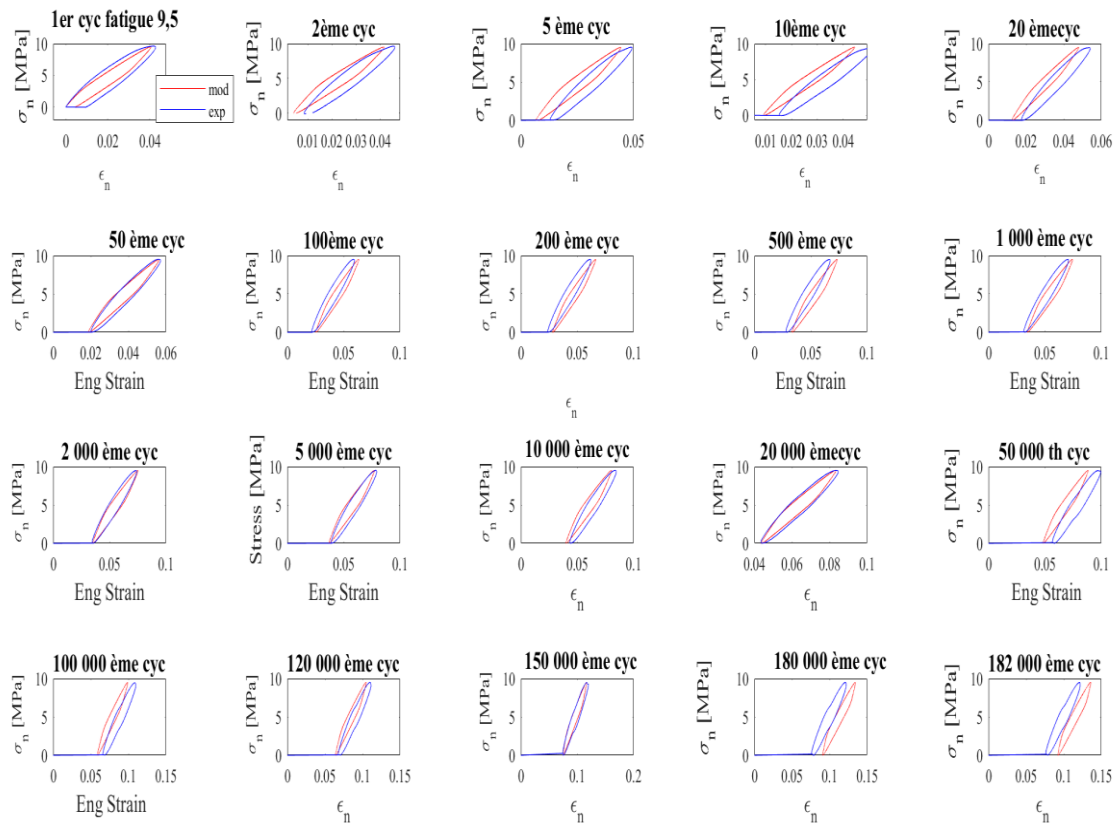


Figure 0-2 : Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre des cycles pour 9,5 MPa.

Résultat pour 11.2

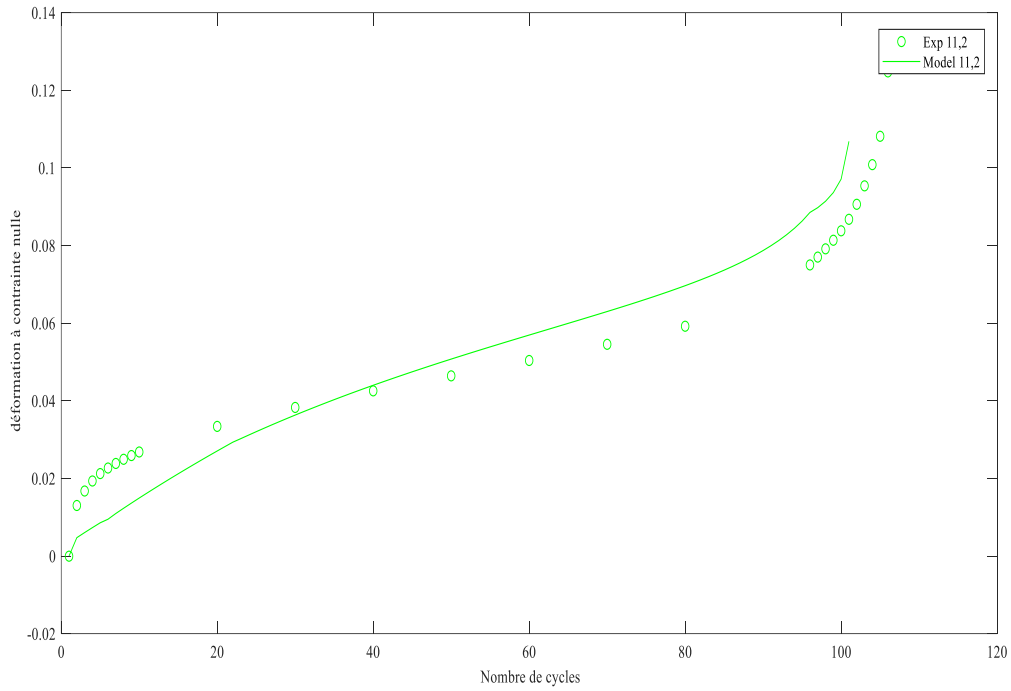


Figure 0-3 : Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre des cycles pour 11,2 MPa

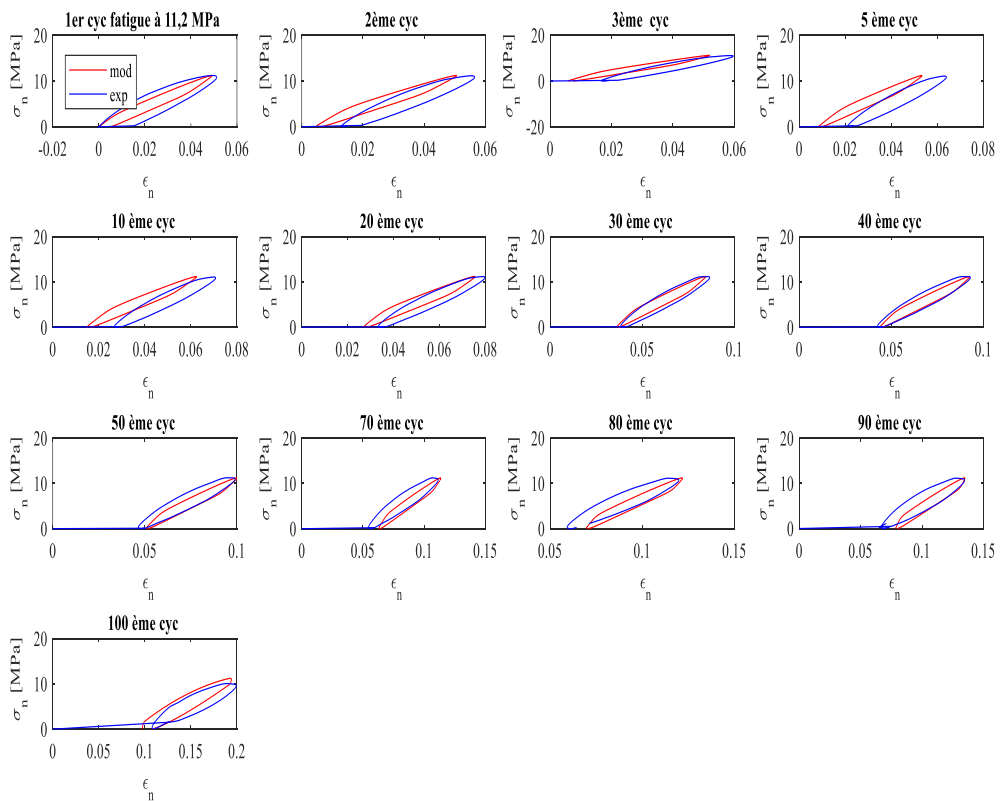


Figure 0-4 : Comparaison des cycles model et expérimentale 11.2 MPa

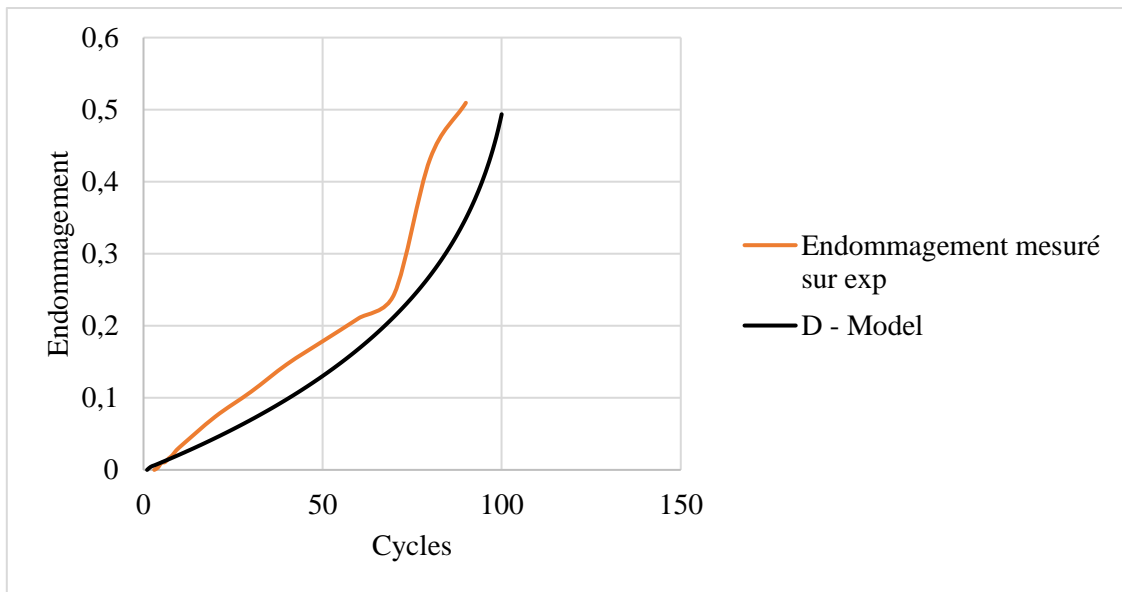


Figure 0-5 : Comparaison de l'endommagement mesurée et l'endommagement du model 11,2 MPa

Résumé :

Les polymères sont utilisés sous différentes conditions climatiques et peuvent être soumis à plusieurs types de vieillissement. En particulier, l'exposition aux ultraviolets (UV) modifie la structure chimique du matériau, et conduit à la dégradation de leurs propriétés mécaniques. Le vieillissement par radiations UV est le résultat d'un processus compétitif de scission de chaînes et de post-réticulation. Bien qu'il y ait une littérature abondante sur les processus physico-chimiques induits par les UV sur les polymères, un nombre limité d'études se sont focalisées sur les conséquences induites sur leurs propriétés mécaniques, ce nombre étant encore plus restreint quant à leur durée de vie en fatigue. Ce travail s'intéresse à l'étude des effets des rayons UV sur les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins et en particulier sur les propriétés en fatigue. Le matériau choisi pour cette étude est le polyéthylène basse densité (PEBD). Les éprouvettes ont été exposées à différents taux d'irradiation UV puis leur durée de vie a été mesurée via des essais de fatigue cyclique. Ces derniers ont été réalisés à amplitude de contrainte maximale constante. Les résultats montrent une diminution importante de la durée de vie avec l'augmentation de la dose absorbée. Par le biais du principe d'équivalence temps-température, un facteur de glissement a été introduit permettant la construction de courbes maîtresses intégrant à la fois les effets de la dose absorbée et celles de la fréquence de sollicitation en fatigue. D'autre part, un modèle élasto-plastique a été développé pour décrire le comportement en fatigue du polyéthylène à l'aide de deux composantes d'écrouissage : l'une cinématique, la deuxième étant la résistance entropique définie à partir du modèle hyperélastique macromoléculaire à huit chaînes. Un couplage avec un modèle d'endommagement élastique a ensuite été effectué dans un cadre thermodynamique tel que proposé par Lemaitre et Chaboche pour la fatigue à grand nombre de cycles dans le but de décrire le processus jusqu'à la rupture. Les résultats obtenus indiquent que le modèle développé permet de reproduire de manière satisfaisante le comportement en fatigue observé expérimentalement jusqu'à la rupture que ce soit pour la fatigue endurance ou la fatigue oligocyclique.

Abstract :

The polymers are used under different climatic conditions and can be subjected to several types of aging. In particular, exposure to ultraviolet (UV) modifies the chemical structure of the material, and leads to the degradation of their mechanical properties. UV radiation aging is the result of a competitive process of chain scission and post-crosslinking. Although there is abundant literature on the physico-chemical processes induced by UV on polymers, a limited number of studies have focused on the consequences induced on their mechanical properties, this number being even more limited when considering their fatigue life. This work focuses on the effects of UV radiation on the mechanical properties of semi-crystalline polymers and in particular on fatigue properties. The material chosen for this study is low density polyethylene (LDPE). The test pieces were exposed to different levels of UV irradiation and their lifetime was measured via cyclic fatigue tests. These tests were achieved at constant maximum stress amplitude. The results show a significant decrease in the lifespan with the increase of the absorbed dose. Through the principle of time-temperature equivalence, a slip factor has been introduced allowing the construction of master curves integrating both the effects of the absorbed dose and those of the fatigue loading frequency. On the other hand, an elastoplastic model has been developed to describe the fatigue behavior of polyethylene using two work hardening components: the first one is the kinematic hardening, the second being the entropic resistance defined from the macromolecular hyperelastic model, the so-called eight chain model. The model was then completed by integrating elastic damage using a thermodynamic framework as proposed by Lemaitre and Chaboche for fatigue in order to describe the process up to failure. The obtained results indicate that the developed model is able to capture in a satisfactory manner the fatigue behavior observed experimentally up to fracture, whether for high cycle fatigue or low cycle fatigue.