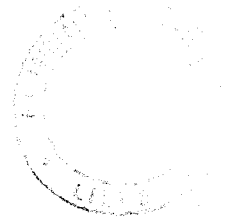


50376  
1994  
185

Reg. n° 20102344

50376  
1994  
185

N° d'ordre: 1358



**THESE**

présentée à

**L'Université des Sciences et Technologies de Lille**

pour l'obtention du grade de

**Docteur de L'Université**

Spécialité: Science des Matériaux

par

**Pascal MASSE**

**Caractérisation mécanique et spectroscopique  
de l'interface  
fibre de polyéthylène haut module/résine polyester**

Soutenance le 6 octobre 1994 devant la commission d'examen

**B. ESCAIG  
G. DESARMOT  
M. NARDIN  
J. P. CAVROT  
I. M. WARD  
J. LAUREYNS**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Examinateur  
Examinateur**



## Remerciements

Avant de vous exposer mon travail, je tiens ici à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, par leur soutien aussi bien sur le plan technique que sur le plan humain, à l'aboutissement de cette thèse.

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) et celui du professeur Ward (IRC in polymer Science, Leeds) dans le cadre d'un contrat européen (BRITE EURAM N°3565).

Je désire remercier en premier lieu Monsieur le Professeur B. Escaig, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Ward qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, ainsi qu'envers Messieurs G. Désarmot (ONERA) et M. Nardin (CNRS, Mulhouse) qui ont accepté la charge d'être rapporteurs.

Monsieur J. P. Cavrot (LSPES) a suivi quotidiennement cette étude. Je tiens ici à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, ses conseils et ses compétences qu'il a su apporter et qui ont permis de concrétiser ce travail. Merci Jean Paul.

Je tiens également à remercier Monsieur C. Depecker (LSPES) pour son implication dans la partie microspectrométrie Raman de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs P. François, J. M. Lefebvre et R. Séguela (LSPES) qui m'ont apporté leurs connaissances en de nombreuses occasions.

Je remercie également Monsieur J. Corset (LASIR) qui m'a donné la possibilité, en collaboration avec J. Laureyns, de réaliser la partie spectrométrie Raman au sein de son laboratoire.

Il faut souligner l'importance des parties expérimentales de cette étude, c'est pourquoi je tiens à remercier Messieurs J. F. Dhénin, B. Hue (LSPES).

**"On fait ce que l'on peut, et c'est toujours bien peu", L. Aragon.**

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
--------------------------	----------

### CHAPITRE 1

#### Présentation des constituants du composite

1) la fibre de polyéthylène.....	17
1-1) Les différentes techniques de fabrication de la fibre de polyéthylène.....	17
1-2) Morphologie de la fibre.....	22
1-3) Caractéristiques de la fibre utilisée.....	25
1-4) Les traitements de surface appliqués à la fibre.....	36
2) La résine polyester insaturé.....	48
2-1) Les différents constituants de la résine.....	49
2-2) Les propriétés de la résine utilisée.....	52
3) Conclusion - Résumé.....	53
Références bibliographiques du chapitre 1.....	54

### CHAPITRE 2

#### Propriétés mécaniques de la fibre PE

1) Analyse de la déformation plastique.....	63
1-1) Approche thermomécanique de la déformation plastique.....	63
1-2) Expression de la contrainte d'écoulement $\sigma_a$ .....	64
1-3) Le volume d'activation opérationnel.....	66
2) Comportement en traction à vitesse constante.....	69
2-1) L'essai de traction à vitesse constante.....	69
2-2) Courbes de traction à vitesse constante.....	73
2-3) Effet de la vitesse de déformation.....	75
2-4) Contrainte d'écoulement des fibres à vitesse de traction constante.....	79
Résumé.....	94

	4
3) Tenue en fluage de la fibre.....	95
3-1) Généralités.....	95
3-2) La procédure expérimentale.....	98
3-3) Résultats/Discussion.....	100
Résumé.....	112
Références bibliographiques du chapitre 2.....	113

### **CHAPITRE 3**

#### **Le test de déchaussement**

1) Etude bibliographique.....	121
1-1) Analyse en terme de contrainte de cisaillement interfaciale.....	121
1-2) Analyse en terme d'énergie de fracture.....	130
2) Procédure expérimentale du test de déchaussement.....	134
2-1) Présentation de l'échantillon.....	134
2-2) Le montage de déchaussement.....	136
3) Résultats et discussion.....	136
3-1) Formes des courbes expérimentales.....	136
3-2) Efficacité des traitements appliqués.....	139
3-3) Discussion.....	153
4) La fibre de verre.....	156
4-1) Présentation des deux fibres.....	156
4-2) Procédure expérimentale.....	157
4-3) Résultats.....	160
5) Comparaison entre les deux types de fibre.....	165
6) Conclusion.....	166
Références bibliographiques du chapitre 3.....	167

## CHAPITRE 4

### Analyse de la déformation locale de la fibre

1) Bibliographie.....	177
1-1) Brefs rappels sur l'effet Raman.....	178
1-2) Choix de la Bande de vibration de la fibre.....	179
2) Préparation et caractérisation de l'échantillon.....	181
2-1) L'échantillon.....	181
2-2) Choix des conditions.....	181
2-3) L'appareillage.....	182
2-4) Décomposition des spectres.....	183
2-5) Courbe d'étalonnage.....	183
3) Mise en évidence de contraintes résiduelles de compression.....	185
3-1) Observations optiques de l'échantillon.....	185
3-2) Evaluation de la contrainte de compression.....	187
4) Effets de l'application d'une contrainte externe.....	189
4-1) Profil de la contrainte le long de la partie enchâssée.....	189
4-2) La contrainte maximale en cisaillement.....	191
4-3) Observations en microscopie optique.....	194
5) Couplage test de déchaussement et spectrométrie Raman.....	195
6) Conclusion.....	197
Références bibliographiques du chapitre 4.....	198
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>209</b>



# **INTRODUCTION**





Depuis quelques années, on observe un développement accru dans le domaine des composites à matrice organique dans le but d'obtenir des propriétés adaptées à des emplois spécifiques. On cherche moins à synthétiser de nouveaux matériaux qu'à améliorer les performances de ceux qui existent déjà.

Lorsque le choix des différents constituants est arrêté, intervient alors un autre facteur dont la connaissance est fondamentale pour l'emploi correct du composite: l'interface.

En effet, la structure et les propriétés de l'interface fibre - matrice contrôlent les propriétés mécaniques et physiques des composites fibreux, et ont été le sujet de beaucoup d'études; le but visé étant d'augmenter le plus possible le niveau de contrainte qui provoque la ruine du matériau, que ce soit en traction, en compression, en cisaillement ou en sollicitation complexe. Une des caractéristiques essentielles de la liaison fibre - matrice est sa résistance en cisaillement: c'est en effet ce cisaillement maximal admissible à l'interface ou interphase qui conditionne le plus la capacité de transfert de charge résine - fibre.

Dans le cadre d'un contrat **BRITE EURAM** (N° 3565) associant le laboratoire et celui du professeur **WARD** à Leeds, il a été proposé d'étudier la possibilité d'élaborer un composite hybride constitué de deux types de fibres (verre et polyéthylène à haut module) jouant le rôle de renforts dans une résine polyester insaturée.

Les fibres de verre et de polyéthylène apportent à la matrice leur rigidité et densité propres, mais créent aussi des interfaces se différenciant par leurs propriétés mécaniques, chimiques et physico-chimiques. La majeure partie de ce travail est consacré à l'interface polyéthylène haut module - résine polyester.

Différents procédés de filage du polyéthylène permettent actuellement de disposer de fibres de module d'Young élevé qui sont utilisées en association avec une résine thermodurcissable dans l'élaboration de composites. Cependant de part son inertie chimique et l'absence de tout groupement polaire, la fibre de polyéthylène présente une mauvaise

adhérence avec les résines, et de part sa structure une médiocre tenue au fluage.

Pour remédier à tous ces inconvénients, différentes techniques de traitement de surface ont été développées. En particulier, l'équipe du Professeur **Ward** a utilisé, dans le cadre du contrat des plasmas d'oxygène et l'irradiation gamma.

Dans cette collaboration, notre rôle a été de caractériser d'un point de vue mécanique les améliorations apportées par ces divers traitements à la qualité de l'adhésion. Parmi les différents tests mécaniques existant sur échantillons monofilamentaires (déchaussement, fragmentation, test de la microgoutte), le test de déchaussement a été retenu compte tenu des propriétés du couple résine/fibre choisi. Cet essai permet, au moins dans sa modélisation la plus simple, d'accéder à la valeur de la contrainte de décohésion en cisaillement interfaciale. La compréhension des mécanismes responsables de l'adhésion a également nécessité l'étude des modifications des propriétés mécaniques et de surface éventuellement apportées à la fibre par les différents traitements.

Ce travail se divise en quatre parties.

La première partie est consacrée à la présentation des constituants (résine polyester et fibre de polyéthylène). Concernant le polyéthylène, une étude bibliographique est présentée rappelant, d'une part, les différents modes d'obtention de fibres haut module ainsi que les structures et propriétés induites et, d'autre part, les effets produits par les traitements plasma et d'irradiation. La fibre utilisée ici est replacée dans ce contexte.

La seconde partie de cette thèse a pour objet les essais mécaniques réalisés sur les différentes fibres de polyéthylène traitées. Le comportement en traction a été étudié à température ambiante sur une large gamme de vitesses de déformation. Il est analysé à l'aide des mesures de volumes d'activation et de coefficients de durcissement plastique. La tenue en fluage est uniquement caractérisée avant et après irradiation, puisque, contrairement aux traitements plasma, l'irradiation modifie les propriétés en volume de la fibre.

Dans une troisième partie, l'efficacité relative des différents traitements est évaluée grâce au test de déchaussement de monofilaments. Les résultats sont analysés dans le contexte des modèles existants en distinguant entre les approches contrainte limite de cisaillement et énergie de rupture. Les courbes force/allongement obtenues reflètent l'originalité du comportement de la fibre de polyéthylène, liée à sa ductilité, par rapport aux fibres fragiles plus couramment rencontrées.

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement de l'interface qui précède le déchaussement, la dernière partie de ce travail présente les résultats obtenus en microscopie optique et microspectrométrie Raman. Cette technique permet d'établir une cartographie précise de la contrainte le long de la partie enchâssée de la fibre. Les profils obtenus sont utilisés pour discuter des analyses faites dans le chapitre précédent. Les observations des échantillons en microscopie optique révèlent, quant à elles, l'existence de nombreux cisaillements liés à la mise en compression de la fibre lors de la cuisson. Il est montré que, pour des conditions identiques de préparation, l'intensité de ces déformations de compression dépend du type de traitement de surface utilisé. Enfin l'importance de ces prédéformations en tant que sites préférentiels d'endommagement de l'interface est discuté.



# **CHAPITRE 1**

## **Présentation des constituants du composite**



## Sommaire

### 1) la fibre de polyéthylène

1-1) Les différentes techniques de fabrication de la fibre de polyéthylène

1-2) Morphologie de la fibre

1-3) Caractéristiques de la fibre utilisée

1-3-1) Propriétés physiques

1-3-2) Etude du diamètre de la fibre

1-3-3) Propriétés dynamiques de la fibre

1-3-3-1) Généralités: les différentes relaxations du polyéthylène

1-3-3-2) Relaxations dans la fibre

1-4) Les traitements de surface appliqués à la fibre

1-4-1) Les différents traitements

1-4-2) Le traitement plasma

1-4-2-1) Définition

1-4-2-2) Modification physico-chimique de la surface des polymères

1-4-2-3) Les effets du traitement sur la fibre de polyéthylène

1-4-3) L'irradiation

1-4-3-1) Effets de l'irradiation gamma sur le polyéthylène

1-4-3-1-1) Généralités

1-4-3-1-2) Irradiation gamma de la fibre de polyéthylène

1-4-4) Présentation des différents traitements de la fibre

1-4-4-1) Conditions du traitement plasma

1-4-4-2) Conditions de l'irradiation gamma

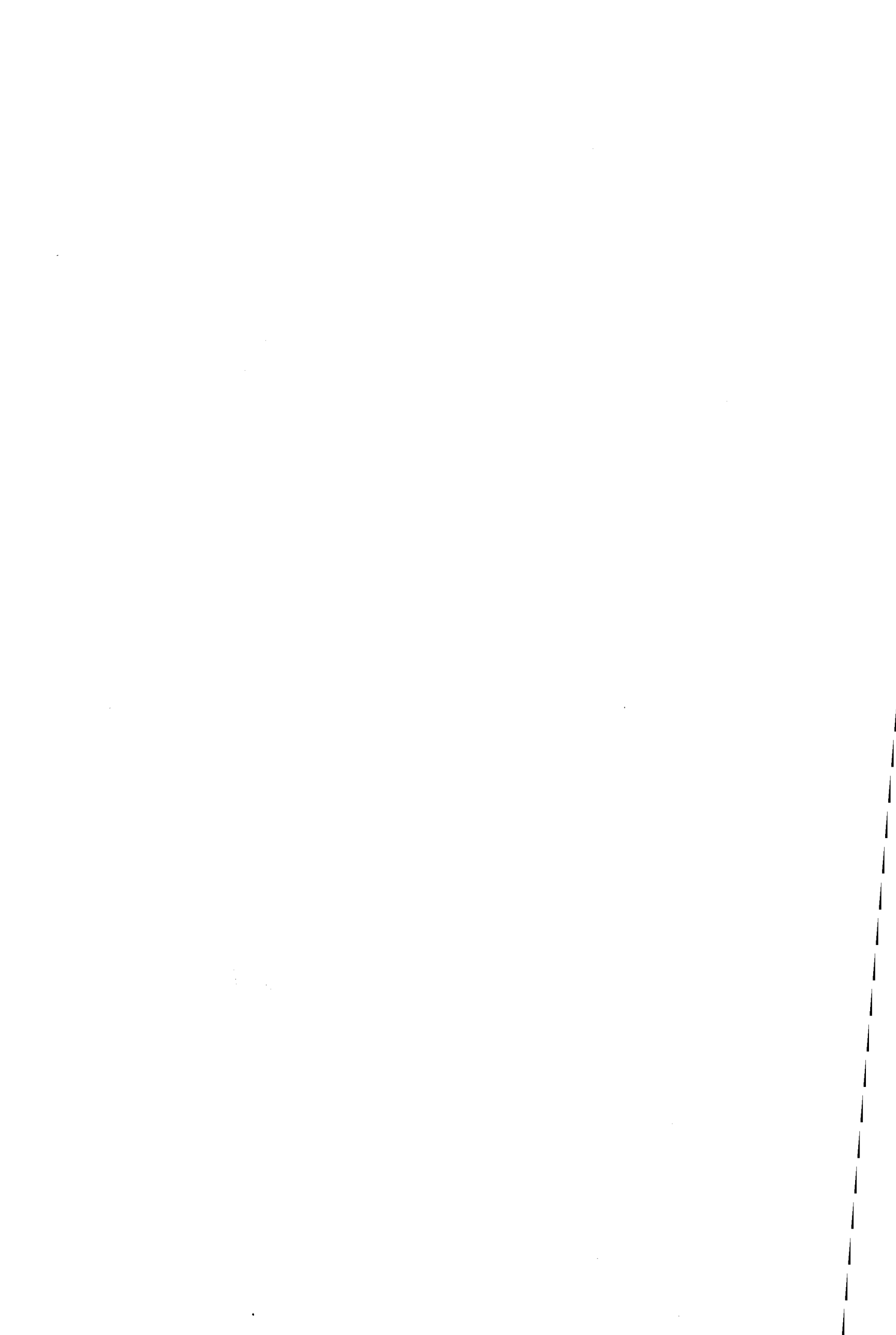
### 2) La résine polyester insaturé

2-1) Les différents constituants de la résine

2-2) Les propriétés de la résine utilisée

### 3) Conclusion-Résumé

### Références bibliographiques du chapitre 1





Ce chapitre n'est pas seulement une simple présentation des différents matériaux utilisés dans cette étude. Il rapporte aussi toutes les informations qui seront nécessaires à la compréhension des différents phénomènes qui seront rencontrés ultérieurement dans les différents tests mécaniques (fluage, essais de traction, déchaussement de monofilament,...).

Nous présentons dans une première partie la fibre de polyéthylène. Il y est évoqué les différentes techniques qui permettent de la fabriquer, les morphologies et les caractéristiques physiques et mécaniques de la fibre qui en résultent. La fibre que nous étudions est située dans ce contexte. Cette première partie se terminera par la présentation des différents traitements de surface appliqués. Dans une deuxième partie, le mode de fabrication et les propriétés physiques de la résine utilisée comme matrice dans le composite sont détaillés.

## 1) la fibre de polyéthylène

### 1-1) Les différentes techniques de fabrication de la fibre de polyéthylène

Depuis plusieurs années, maintenant, des études ont été menées de façon à augmenter considérablement le module d'Young et la contrainte de rupture de fibres et de films polymères en améliorant l'orientation et l'extension des chaînes de thermoplastiques linéaires.

Durant les années 60, des essais ont été tentés afin de produire des fibres à haut module d'Young par déformation soit à l'état solide soit à l'état dilué. **Andrew et Ward (1)** étudient l'influence du poids moléculaire et de la distribution du poids moléculaire sur l'étirage de polyéthylène linéaire à température ambiante. Ils concluent que le taux d'étirage est sensible au poids moléculaire ( $M_w$ ) et qu'il y a une excellente corrélation entre taux d'étirage et module d'Young des fibres.

En 1973, **Capaccio et Ward (2,3)** découvrent que par étirage à chaud d'échantillons jusqu'à un taux ( $\lambda$ ) assez important, un polyéthylène de faible poids moléculaire peut être obtenu avec un module d'Young de 70 GPa

et une contrainte à la rupture avoisinant 1 GPa. Par la suite, ils développent un procédé basé sur le couplage d'un filage à partir de l'état fondu, et d'un étirage à très grande vitesse et à haute température. Ce procédé est capable de produire des quantités importantes de fibres à des vitesses d'étirage satisfaisantes.

En 1976, **Zwijenburg et Pennings (4)** révèlent que des fibres très fines de polyéthylène ( $M_w = 1,5 \times 10^6$ ) hautement orientées peuvent être obtenues à température élevée à partir de solutions diluées ( module d'Young de 100 GPa et contrainte à la rupture de 2,5 GPa). Ils utilisent dans leur technique de cristallisation de fibres un viscosimètre de type Couette dans lequel la température est supérieure à 100 °C. Ils ont mis en évidence que le paramètre influençant le plus les propriétés mécaniques de ces fibres est la température de cristallisation.

En 1978, **Porter et son équipe (5,6,7)** développent des techniques basées sur la déformation à l'état solide par extrusion ( ou par coextrusion) en utilisant un rhéomètre capillaire. Les fibres de polyéthylène ( $M_w = 59000$ ,  $M_n = 20000$ ) obtenues contiennent une proportion importante de chaînes cristallisées et une forte orientation suivant la direction de l'axe de la chaîne. Les propriétés de ces fibres dépendent de la composante hydrostatique de la contrainte et de la température d'extrusion (8).

En 1980, **Smith et Lemstra (9)** produisent des fibres en filant une solution modérément diluée de polyéthylène à haut poids moléculaire ( $M_w = 1,5 \times 10^6$ ,  $M_n = 2 \times 10^5$ ) dans la décaline (2% en poids). Elles sont ensuite refroidies dans un bain d'eau froide puis séchées, et étirées à chaud (à la température de 120°C) pour donner des fibres avec des propriétés comparables à celles obtenues par Pennings pour des solutions très diluées.

Dans les années 80, deux exemples notables d'étirage permettent de se rapprocher sensiblement des propriétés physiques extrêmes; celui de **Kanamoto (10) et de son équipe** qui préparent des feutres de monocristaux de polyéthylène à ultra haut poids moléculaire et les étirent par combinaison d'une coextrusion à l'état solide suivie par un étirage contrôlé. Ils obtiennent des filaments de module d'Young 220 GPa approchant le module théorique du cristal parfait de polyéthylène (240-340 GPa) (10).

Smith et Lemstra (11) préparent des films de polyéthylène à très haut poids moléculaire ( $M_w = 4 \times 10^6$ ) à une température relativement faible (température ambiante) en polymérisant de l'éthylène avec un catalyseur lent: l'alkyl d'aluminium. Cette technique permet d'obtenir des films vierges dans lesquels les macromolécules sont produites sous une conformation non enchevêtrée. Le film vierge est soumis ensuite à un taux d'étirage  $\lambda=56$  qui permet d'atteindre un module d'Young de 116 GPa.

Finalement la production de fibres de polyéthylène à haut module d'Young et à haute résistance à la rupture peut se faire par quatre techniques différentes: à partir d'un mélange fondu qui est filé et ensuite étiré à chaud, à partir d'une solution très diluée pour des polyéthylènes de très grande masse moléculaire, à partir d'un gel qui est filé et ensuite étiré à chaud pour des polyéthylènes ayant aussi une très grande masse moléculaire et enfin par extrusion d'un polyéthylène à l'état solide. Chacune de ces techniques ayant une gamme de masses moléculaires bien définie (figure 1).

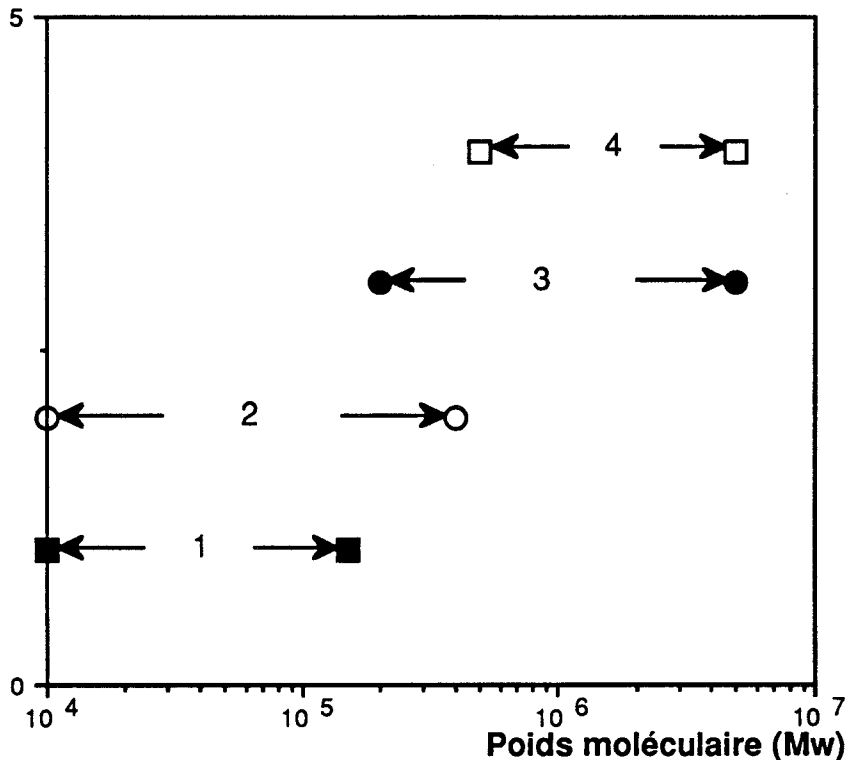


Figure 1: Plage du poids moléculaire utilisable selon la technique de fabrication. (1) extrusion à l'état solide, (2) mélange fondu, (3) gel et (4) solution.

## Remarques

- Il semble que le fait d'atteindre des contraintes à la rupture de 3 GPa ou plus soit dû à la réduction du nombre de défauts (enchevêtrements, boucles, extrémités de chaînes,...) contenus dans le matériau, et surtout dans le cristal, permettant un taux d'étirage plus important (12). Le nombre de défauts peut être diminué en choisissant correctement la technique de fabrication du matériau et les paramètres que cela suppose. Exemple: un polyéthylène de haut poids moléculaire utilisé dans une solution à faible concentration. En réduisant le nombre d'enchevêtrements on augmente la mobilité moléculaire et on diminue du même coup le nombre de points de friction lors de l'étirage. Durant le processus d'étirage, surtout si celui-ci se fait à une température supérieure à 133°C, des mouvements de chaînes ont lieu entraînant des migrations de défauts et peut être leurs disparitions. Cependant il faut qu'un certain nombre d'enchevêtrements soient conservés afin de constituer un réseau.

- **Smith et Lemstra (13)** s'intéressent à la relation contrainte de rupture en traction - module d'Young pour des fibres de polyéthylène de masses moléculaires voisines, mais produites par deux techniques différentes: par filage et étirage d'un mélange fondu et par extrusion à l'état solide. On voit sur la **figure 2** que la contrainte de rupture en traction pour la fibre produite à partir d'un mélange fondu est toujours supérieure à celle produite par extrusion à l'état solide, ceci quelle que soit la valeur du module. Expliquant que ces deux techniques se différencient par des contraintes hydrostatiques différentes, ils montrent que pour obtenir les plus grandes contraintes à la rupture en traction, il faut utiliser des polyéthylènes à haut poids moléculaire (**figure 3**).

La fibre de polyéthylène étudiée est obtenue à partir d'un mélange à l'état fondu. C'est pourquoi nous présentons uniquement par la suite la morphologie qui correspond à ce procédé de fabrication.

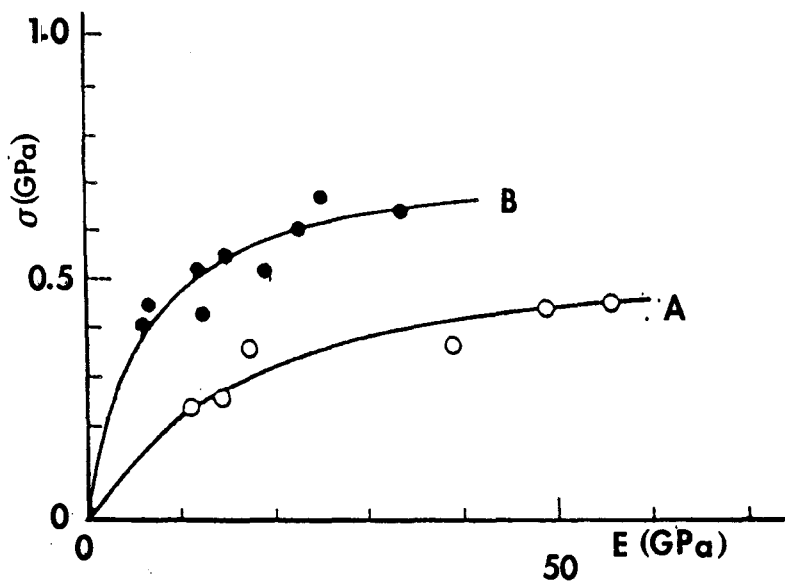


Figure 2: Variation de la contrainte de rupture en traction avec le module d'Young (réf. 13).

(A)  $M_n = 19000$ ,  $M_w = 59000$ , extrusion à l'état solide.

(B)  $M_n = 17000$ ,  $M_w = 54000$ , mélange fondu + étirage.

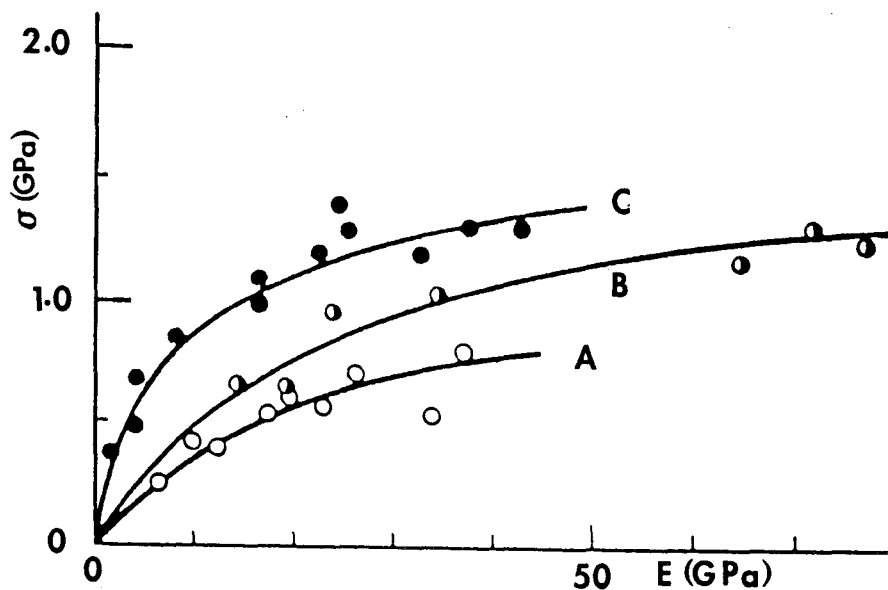


Figure 3: Variation de la contrainte de rupture en traction avec le module d'Young pour diverses fibres obtenues à partir d'un mélange fondu (réf. 13).

(A)  $M_n = 13000$ ,  $M_w = 100000$

(B)  $M_n = 28000$ ,  $M_w = 115000$

(C)  $M_n = 110000$ ,  $M_w = 120000$

## 1-2) Morphologie de la fibre

La fibre de polyéthylène est un matériau biphasique constitué d'une phase cristalline et d'une phase amorphe élastomérique à température ambiante. Afin de comprendre ses propriétés mécaniques (détaillé dans le **chapitre 2**), il est important de connaître la nature des deux phases et leur répartition dans la fibre.

**DEES et SPRUIELL (14)**, montrent que l'orientation et la morphologie de la phase cristalline d'une fibre obtenue à partir du mélange fondu de polyéthylène linéaire, dépendent des conditions de filage ("de tirage"), comme par exemple la vitesse de filage. Quand cette vitesse est très faible ( de 0 à 50 m/min) la cristallisation est sphérolitique (**figure 4-a**), au dessus de 50 m/min , la fibre présente une structure lamellaire, lamelles qui seront ou non enroulées (**figures 4-b et 4-c**) en hélice suivant la vitesse de tirage et leurs positions dans la fibre. Ces lamelles croissent perpendiculairement à l'axe de la fibre. Compte tenu de ses conditions de fabrication la fibre utilisée dans cette étude doit correspondre à ce dernier cas.

L'étirage produit un changement radical de la structure de la fibre, le paramètre déterminant étant le taux d'étirage (" $\lambda$ "). Un sphérolite (constitué d'un ensemble de lamelles) qui subit un étirage se transforme en une texture fibrillaire (macrofibrille), dans laquelle chaque lamelle (**figure 5**) devient une micro fibrille (100 angströms de diamètre). Quelques macromolécules peuvent appartenir à plusieurs macrofibrilles, permettant une cohésion latérale. Cependant le nombre de telles molécules est faible ce qui explique pourquoi les filaments à taux d'étirement élevé présentent une résistance en cisaillement relativement faible (due essentiellement à des forces de van der Waals).

A faible taux d'étirage, la continuité cristalline est négligeable et la structure peut être regardée comme l'alternance de parties amorphes et cristallines. Ces dernières étant hautement orientées (**15**).

A taux plus élevé ( $\lambda \geq 30$ ), la morphologie de la fibre est une fonction unique du taux d'étirage et ne dépend pas des paramètres du matériau comme le poids moléculaire (**16**). La fibre présente alors une structure très

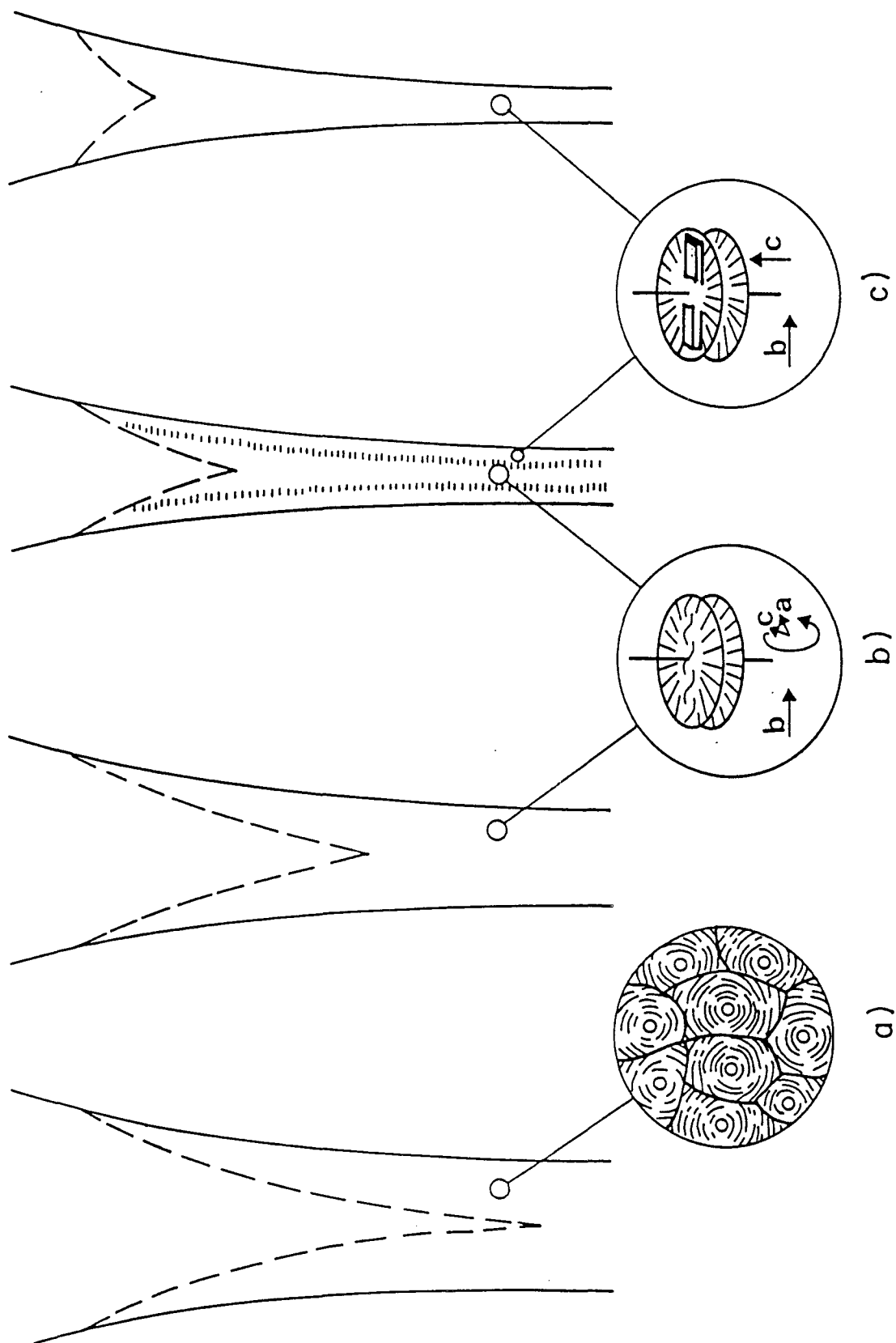


Figure 4: Variations de la structure avec la vitesse de filage.  
 a) 0-50 m/min sphérolitique. Structure lamellaire b) et c).

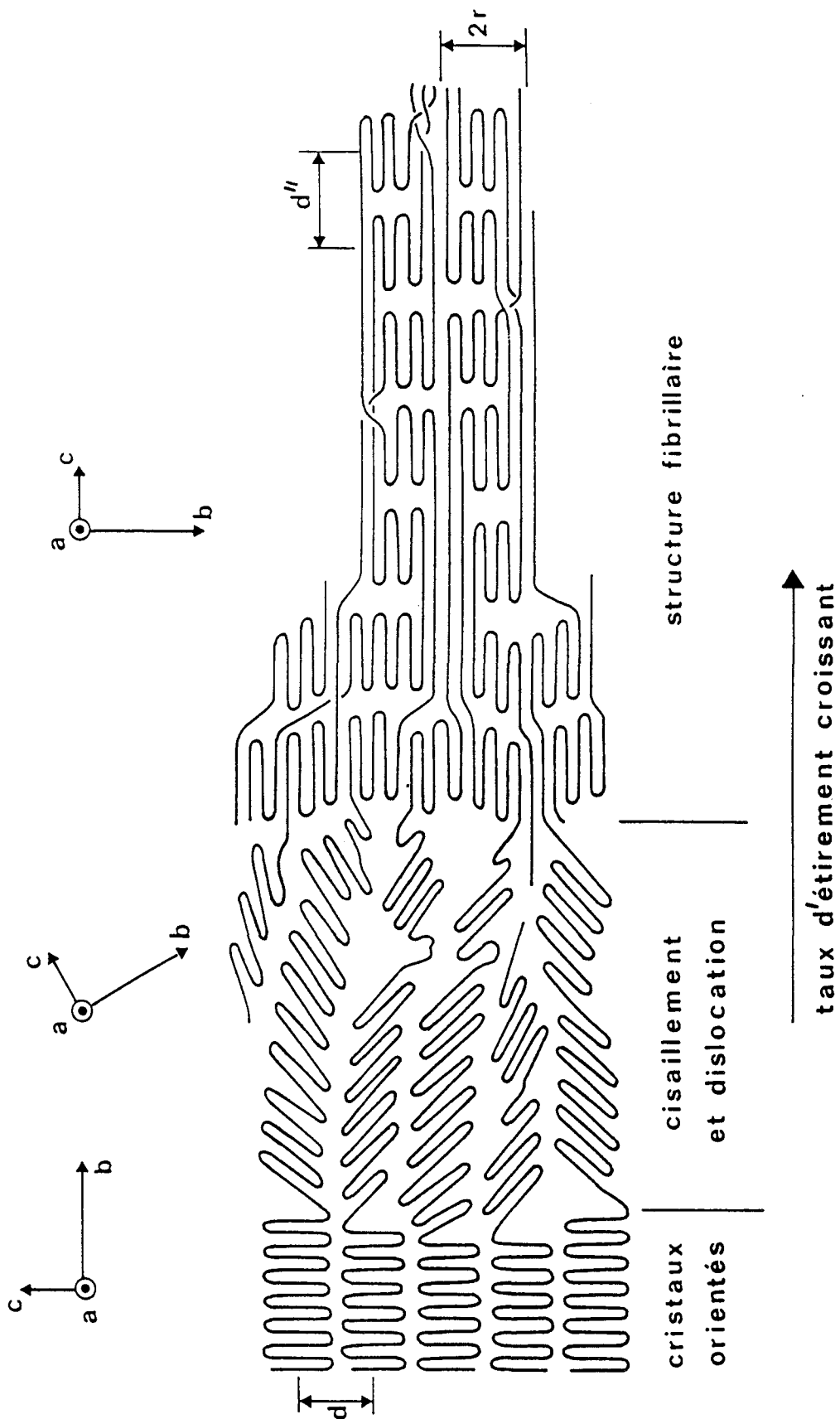


Figure 5: Les différentes étapes de la transformation fibrillaire.



orientée (**figure 6**); la continuité des différents blocs cristallins étant assurée par des ponts cristallins (contenus dans les phases désordonnées) et/ou par des chaînes liantes (**17, 18**). Cela explique l'importante rigidité de cette fibre. La longueur de la période cristalline "L" (**figure 6**) ne dépend pas de l'épaisseur de la lamelle avant l'étirage mais de la température. Compte tenu de son mode de fabrication, on peut supposer que notre fibre présente cette continuité cristalline.

Cette présentation faite, nous pouvons maintenant nous pencher sur les caractéristiques physiques et dynamiques de la fibre de polyéthylène utilisée.

### 1-3) Caractéristiques de la fibre utilisée

#### 1-3-1) Propriétés physiques

La fibre de polyéthylène que nous avons utilisé est commercialisée par la société italienne **S.N.I.A. FIBRE** sous le nom "**TENFOR**". Elle est produite à partir du mélange fondu d'un polyéthylène linéaire ( $M_w = 130000$ ,  $M_n = 12000$ ) qui est filé et ensuite étiré à chaud à un taux d'étirage final de 30. La densité de la fibre (0,964) correspond à un taux de cristallinité en volume de 76%. Une étude en calorimétrie différentielle (DSC) avec une vitesse de chauffe de 20°C/min a permis de fixer la température de fusion à 130°C et l'enthalpie de fusion à 250 J/gram. De plus une étude en dilatométrie a mis en évidence la présence d'une rétraction possible de la fibre à partir de 50°C. Les **tableaux 1 et 2** permettent de situer la fibre Snia par rapport à d'autres fibres de polyéthylène (**tableau 1**) obtenues par filage à partir d'un mélange fondu ou d'un gel, et aux fibres de renfort les plus couramment utilisées (**tableau 2**).

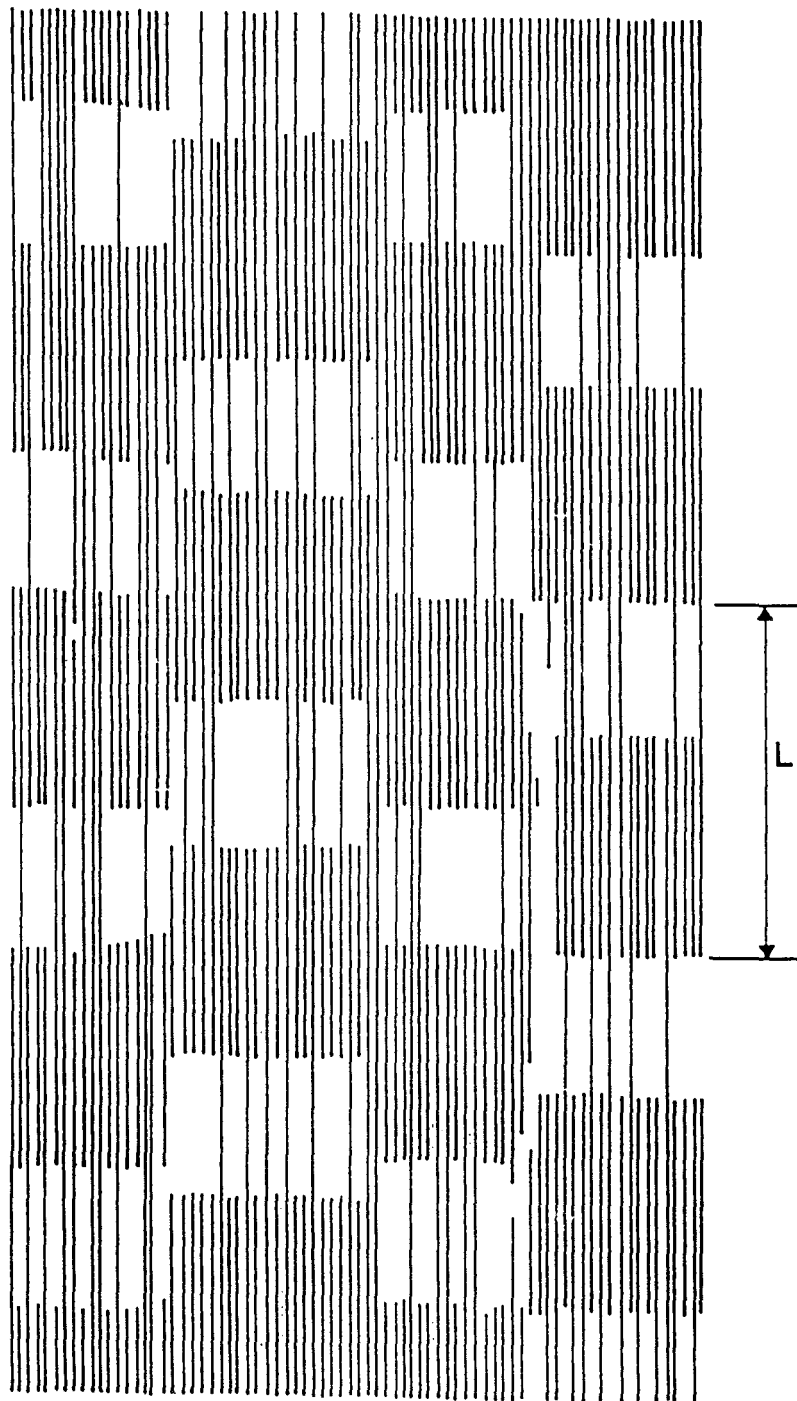


Figure 6: Structure de la fibre fortement étirée ( $\geq 30$ ).



Type Fibre	Mode Fabrication	Taux d'Etirage	Contrainte Rupture (GPa)	Module D'Young (GPa)	Diamètre Filament (µm)	Mw	Mn
Celanese	Fondu	30	1	50	15	61000	18000
Snia	Fondu	30	1,2	60	13	130000	12000
Tekmilon	Fondu	50	1,9	80	38	700000	54000
Dyneema	Gel		2,5	90	12	1300000	210000
Spectra	Gel	40	2,6	120	27	1500000	75000

Tableau 1 (WARD, 19).

Propriété type fibre	Module d'Young (GPa)	Contrainte rupture (GPa)	Densité	Module spécifique (GPa)	Contrainte spécifique (GPa)	Maximum température travail °C
Carbone	250	3,6	1,8	139	2	>1500
Verre	75	3	2,54	30	1,2	250
Kevlar 49	125	3	1,45	85	2,1	200
Snia	60	1,2	0,96	62,5	1,25	130

Tableau 2 (WARD, 3). Valeurs obtenues en traction avec une vitesse de déformation de 0,1 sec<sup>-1</sup> à température ambiante.

Grâce à sa faible densité (tableau 2), la fibre de polyéthylène présente des qualités spécifiques supérieures à celles de la fibre de verre en particulier un module spécifique qui se rapproche de celui de la fibre de Kevlar. Malheureusement, sa température maximale de travail est un handicap à son utilisation dans les composites en tant que renfort. Car lors de la réalisation de composites à base de résine thermodurcissable, on se heurte aux problèmes d'échauffement lié à l'exothermie de la réaction et au choix de la température de post-cuisson.

Par rapport à d'autres fibres de polyéthylène, notre fibre offre des qualités moyennes, cependant de par son coût de production peu élevé par comparaison avec celles obtenues à partir d'un gel, elle présente un côté attractif.

**1-3-2) Etude du diamètre de la fibre.**

Des observations de la fibre en microscopie optique, nous montrent que son diamètre n'est pas constant le long d'un même monofilament et d'un filament à l'autre.

En conséquence, la mesure précise des différents diamètres rencontrés a été effectuée sur les fibres utilisés. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes (**figure 7**) précisant la nature du traitement de surface appliqué. Chaque histogramme comporte entre 180 et 200 valeurs. Chaque valeur étant la moyenne de quatre diamètres mesurés à quatre endroits différents de la fibre sur une longueur de 10 mm. A partir de ces histogrammes, il est possible de déterminer le diamètre moyen de chaque type de fibre (**tableau 3**).

Type de la fibre	Diamètre moyen (µm)	Ecart type (µm)
Non traitée	14,1	1,9
Traitée plasma 2 sec	14,5	1,8
Traitée plasma 10 sec	14,5	1,8
Traitée plasma 10 min	14,9	2,2
Irradiée 61%	13,4	1,6
Irradiée 75%	13,1	1,5

**Tableau 3: Diamètre moyen de chaque type de fibre.**

Par la suite, avant chaque test mécanique, le diamètre de la fibre est mesuré.

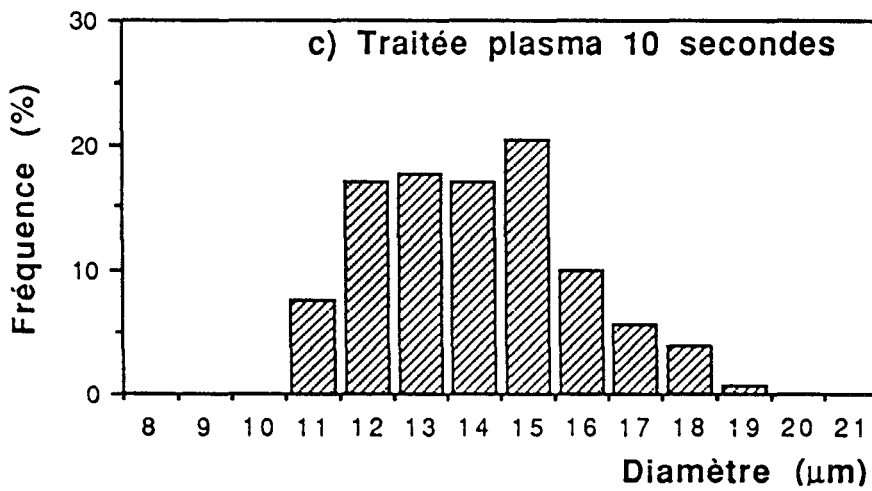
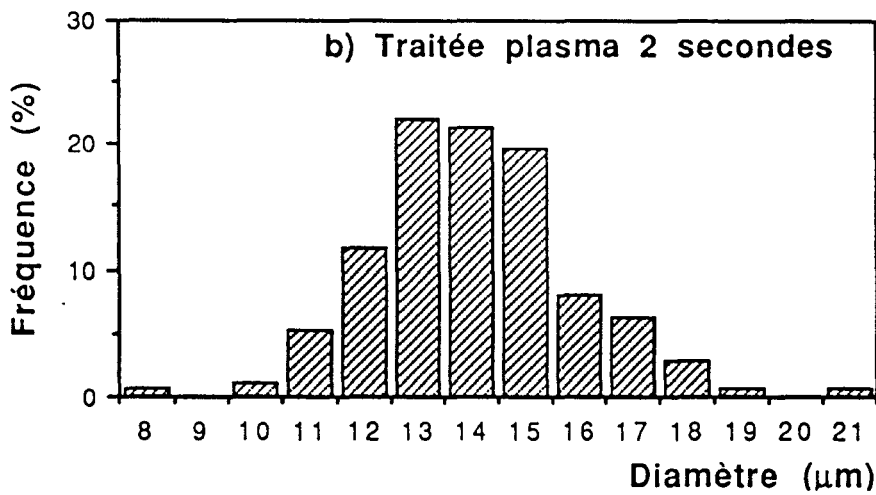
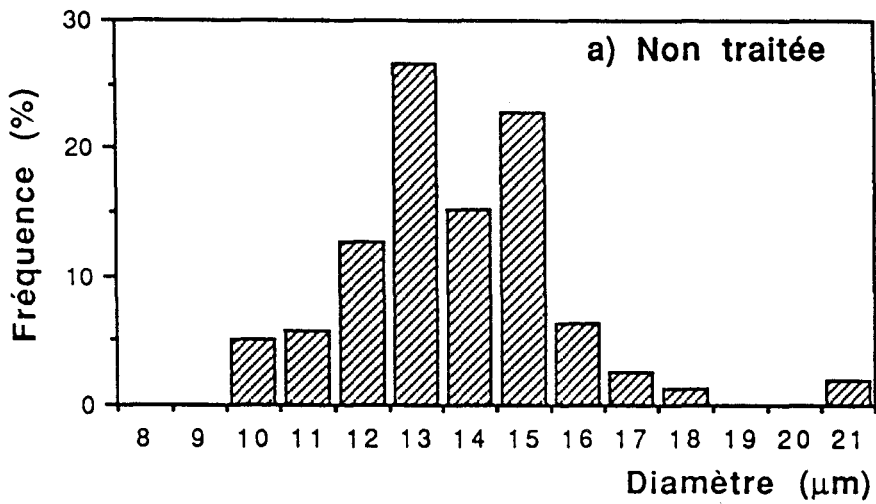
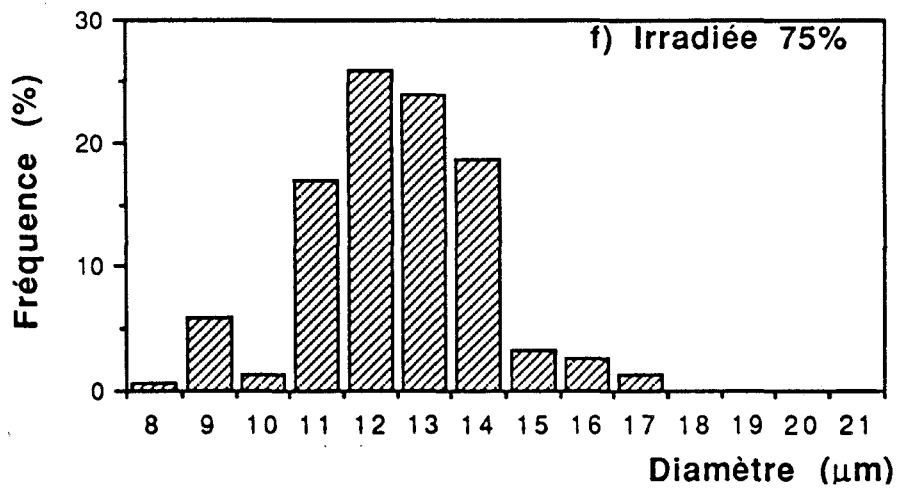
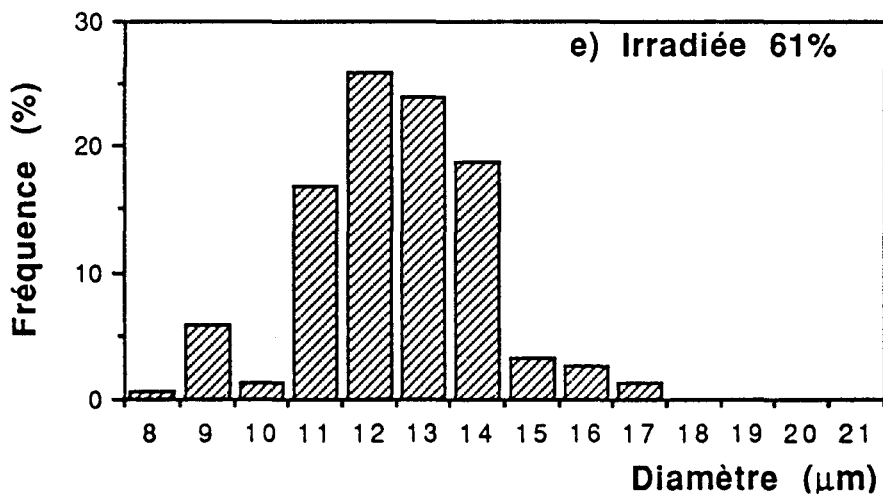
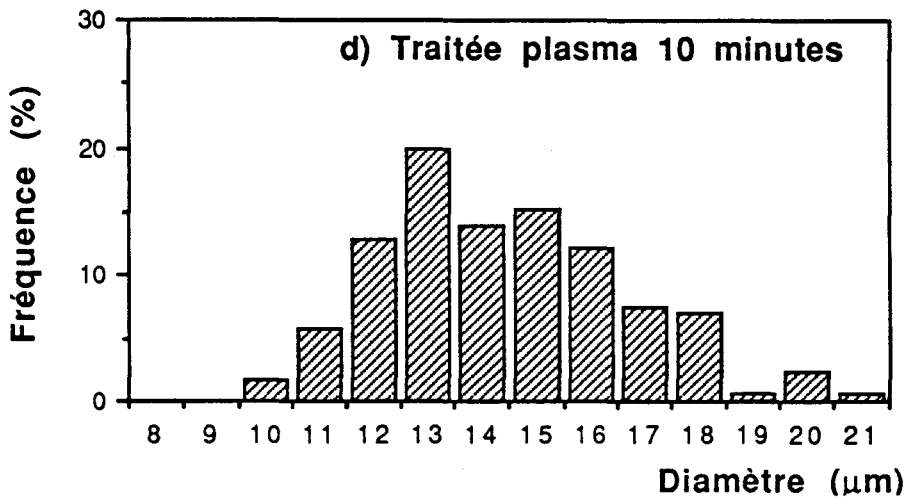


Figure 7: Histogrammes des diamètres selon le type de fibre: a), b), c), d), e), f).



### 1-3-3) Propriétés dynamiques de la fibre

#### 1-3-3-1) Généralités: les différentes relaxations du polyéthylène

Le polyéthylène présente trois relaxations mécaniques principales appelées (**figure 8**), à température croissante,  $\gamma$  (-120 °C; -100 °C),  $\beta$  (-20 °C; 0 °C) et  $\alpha$  (40 °C; 100 °C).

La relaxation mécanique  $\gamma$  est bien définie dans le cas du polyéthylène, basse et haute densité. Le pic de la relaxation diminue en intensité quand le taux de cristallinité augmente ce qui suppose qu'elle se produit dans la phase amorphe. Le pic de la relaxation se déplace vers les hautes températures quand le taux d'étirage augmente.

**Takayanagi (17')** suppose que cette relaxation est associée à la phase non cristalline et aux défauts présents dans la phase cristalline, car il montre que lorsque le cristal est quasiment parfait, l'intensité associée à cette relaxation diminue. Il a associé cette relaxation à un mouvement de torsion local des chaînes.

Selon **Mac Crum (20)**, et **Mandelkern (21)**, la relaxation  $\gamma$  trouve son origine uniquement dans la phase amorphe. Pour le premier, elle est due à une mobilité locale impliquant 5 à 7 CH<sub>2</sub> de la chaîne principale (mouvement de type "manivelle"). Le second pense qu'elle implique un plus grand nombre de groupements CH<sub>2</sub>: elle est associée à la transition vitreuse du polyéthylène.

La relaxation  $\beta$  est bien définie dans le cas du polyéthylène basse densité (très branché), mais elle est quasiment toujours absente dans le haute densité. La hauteur du pic est une fonction décroissante du taux de cristallinité.

Selon **Ward (17)**, la relaxation  $\beta$  est due à une déformation anélastique des régions amorphes interlamellaires contraintes par les blocs cristallins.

**Mandelkern**, suppose que la relaxation  $\beta$  est due à la mobilité des chaînes ramifiées puisqu'elle est bien visible dans le cas d'un polyéthylène

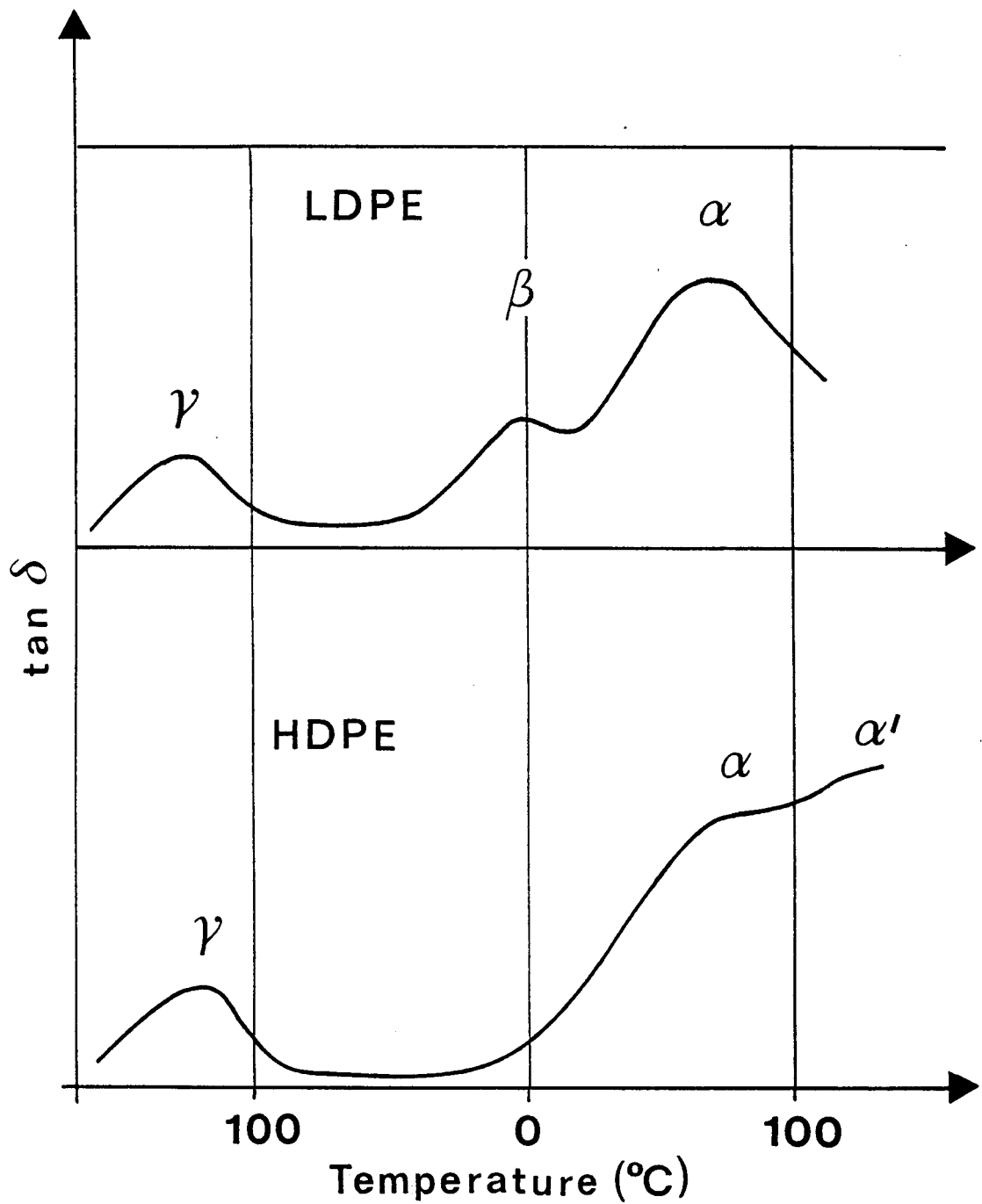


Figure 8: Représentation schématique des différents processus de relaxations dans des polyéthylènes basse (LDPE) et haute (HDPE) densités. (référence 17).





basse densité ramifié. Comme pour la relaxation  $\gamma$ , certains auteurs (21) supposent qu'elle peut être aussi associée à la transition vitreuse du polyéthylène, impliquant la mobilité de longues séquences des chaînes principales.

Il semble donc raisonnable de penser que la relaxation  $\beta$  trouve son origine dans la phase amorphe, et qu'elle est mise facilement en évidence dans les polyéthylènes branchés. Quant à l'hypothèse de **Ward, N. Alberola (21)** montre qu'elle présente des insuffisances.

La relaxation  $\alpha$  est toujours présente quel que soit le polyéthylène étudié, cependant la présence d'une phase cristalline est indispensable (17,20,21). L'amplitude du pic est une fonction croissante du taux de cristallinité. Selon le type de polyéthylène (haute densité par exemple), on peut trouver une deuxième relaxation ( $\alpha'$ ), (figure 8).

**Takayanagi (17')**, confirme l'existence de ces deux relaxations en montrant que le changement de fréquence affecte la température de la relaxation " $\alpha$ " d'une façon asymétrique et révélant ainsi deux pics.

**Alberola (21)**, montre que ces deux relaxations traduisent l'existence de deux types de lamelles cristallines, les relaxations  $\alpha$  et  $\alpha'$  étant respectivement associées aux populations des "petites" et des "grandes" lamelles cristallines. Les relaxations  $\alpha$  ont pour origine la diffusion de défauts thermiquement activés dans l'épaisseur des lamelles cristallines.

Selon **Ward (17)**, la relaxation  $\alpha$  est due à un glissement inter-lamellaire, et la relaxation  $\alpha'$  à un cisaillement intra-lamellaire.

La température de transition vitreuse (température à laquelle apparaît une mobilité à grande distance des chaînes principales) du polyéthylène reste encore indéterminée. Selon les auteurs (18,21), la température de transition vitreuse du polyéthylène se situe vers:

- i) -120 °C, associée à la relaxation  $\gamma$ .
- ii) -80 °C, mais aucune relaxation n'a été détectée.
- iii) -40 °C, associée à la relaxation  $\beta$ .

**Alberola (21)** suppose que le polyéthylène peut présenter deux transitions vitreuses associées respectivement aux relaxations  $\gamma$  et  $\beta$ .

### 1-3-3-2) Relaxations dans la fibre

**Ward (17)** a étudié le comportement mécanique dynamique d'une série de polyéthylènes linéaires étirés à différents taux. Il montre (**figure 9**) que quel que soit le taux d'étirage, même les plus élevés, les régions délimitant les deux relaxations  $\alpha$  et  $\gamma$  sont clairement visibles et note l'absence de la relaxation  $\beta$ . Il suppose (**22**) que l'absence de ce pic est due à la réduction de la mobilité de la phase non cristalline, par la formation, lors de l'étirage, de molécules liantes tendues.

Notre but n'est pas d'effectuer une étude complète de la réponse élastique dynamique de notre fibre, mais de mettre en évidence l'existence de la relaxation  $\alpha$  et de voir l'influence que peut avoir l'irradiation gamma sur celle-ci.

Cette étude est réalisée avec un analyseur mécanique dynamique de marque Rheometrics (RSA II). La sollicitation mécanique est faite en tension permettant d'accéder au module complexe  $E^* = E' + i E''$ .

Où  $E'$  est le module d'Young (énergie restituée).

Et  $E''$  est le module de perte (énergie dissipée).

Connaissant ces deux grandeurs on peut évaluer le facteur de perte mécanique:  $\tan(\delta) = E''/E'$ .

L'échantillon testé est constitué de 5 fibres car les dimensions de l'échantillon doivent bien correspondre à la plage de mesure de l'instrument. Les extrémités sont collées entre deux petites plaques de polyéthylène téréphtalate. La longueur de l'échantillon est de 26 mm. Les mesures sont faites à 1 Hertz.

A température inférieure à l'ambiante, il est impossible de mettre en évidence la relaxation  $\gamma$  pour les deux types de fibre, à cause d'une trop grande dispersion dans les résultats. La transition  $\beta$  n'est pas présente car il s'agit d'un polyéthylène linéaire haute densité.

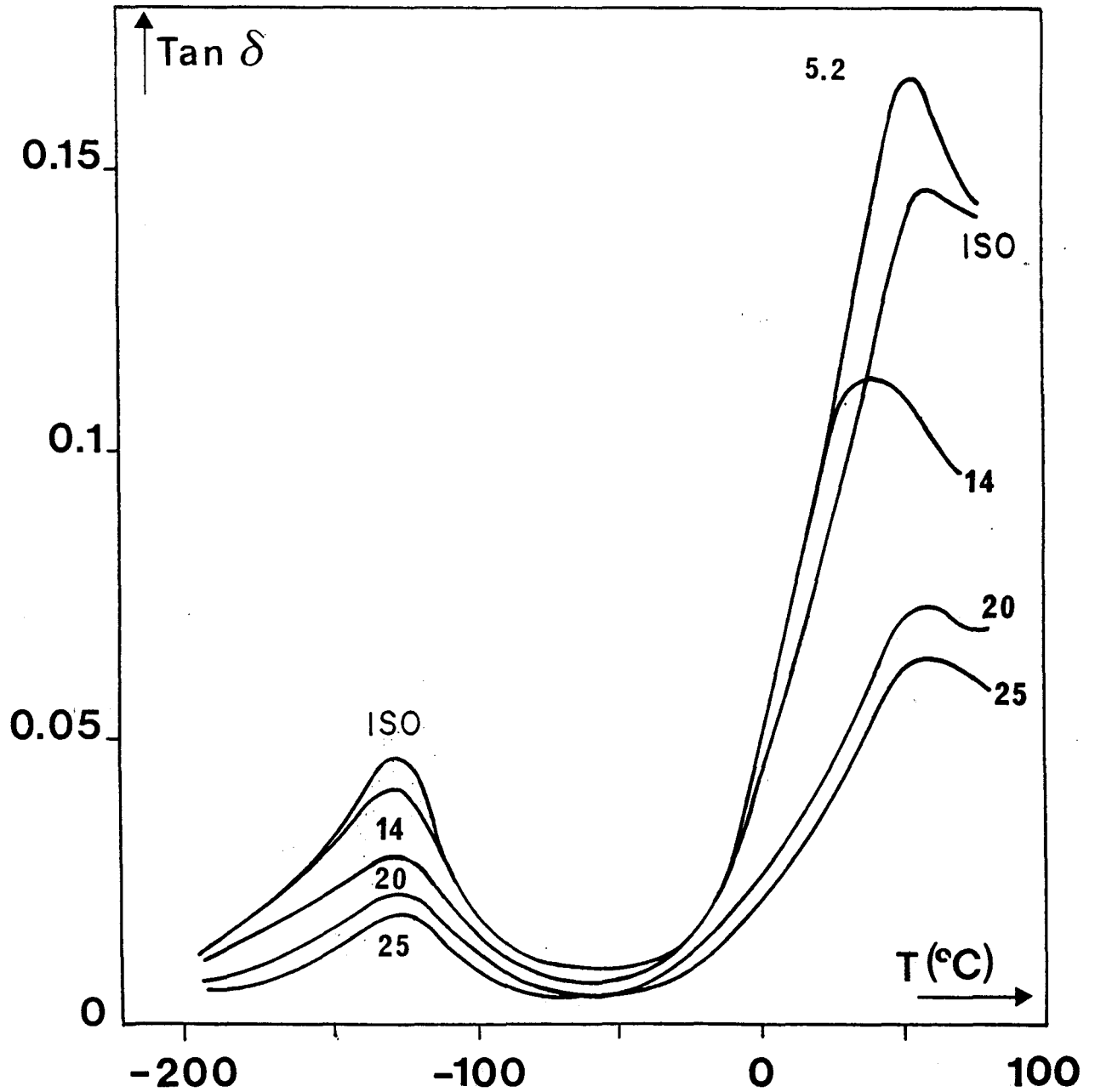


Figure 9: Les différentes relaxations d'un polyéthylène linéaire étiré (références 15 et 17). Influence du taux d'étirage  $\lambda$ .

A température supérieure à l'ambiante, on voit très bien la relaxation  $\alpha$  dans les deux types de fibre: non traitée et irradiée ayant un taux de gel de 75% (figures 10,11). Le maximum de la relaxation se trouve vers 50 °C dans les deux cas. Il est à souligner que l'irradiation n'entraîne pas de transition supplémentaire dans la plage de température étudiée ni de déplacement de la relaxation " $\alpha$ ".

Comme le traitement plasma n'affecte pas les propriétés en volume, on peut admettre que les fibres de polyéthylène traitées par plasma présentent le même spectre que la fibre non traitée.

Dans le cas de la fibre non traitée nous ne dépassons pas 70 °C car l'échantillon se casse systématiquement. Ce problème est sans doute lié à la rétraction de la fibre. Quant à la fibre irradiée, la mesure a pu être poursuivie jusqu'à 100°C et révèle l'existence d'un pic de faible amplitude sans doute lié à la transition  $\alpha'$ .

Les caractéristiques physiques et dynamiques de la fibre connues, il est important à ce moment de présenter les différents traitements de surface utilisés et leurs effets respectifs sur le matériau.

#### **1-4) Les traitements de surface appliqués à la fibre**

##### **1-4-1) Les différents traitements**

Différentes techniques sont utilisées afin de modifier l'état de surface des matériaux et d'optimiser ainsi certaines propriétés (énergie superficielle, réactivité chimique,...): des traitements chimiques (oxydation chromique, primaire d'adhésion,...), des traitements mécaniques (abrasion, sablage,...), le flammage et enfin des traitements par irradiation (décharge Corona, plasmas froids, rayonnements (UV, X,  $\gamma$ )).

Notre fibre étant soumise soit au traitement plasma froid (23) soit à l'irradiation gamma, nous ne détaillons pas les autres techniques. Cependant à titre indicatif nous présentons **tableau 3 (24)** la variation de l'angle de contact sur un polyéthylène haute densité suivant le traitement utilisé.

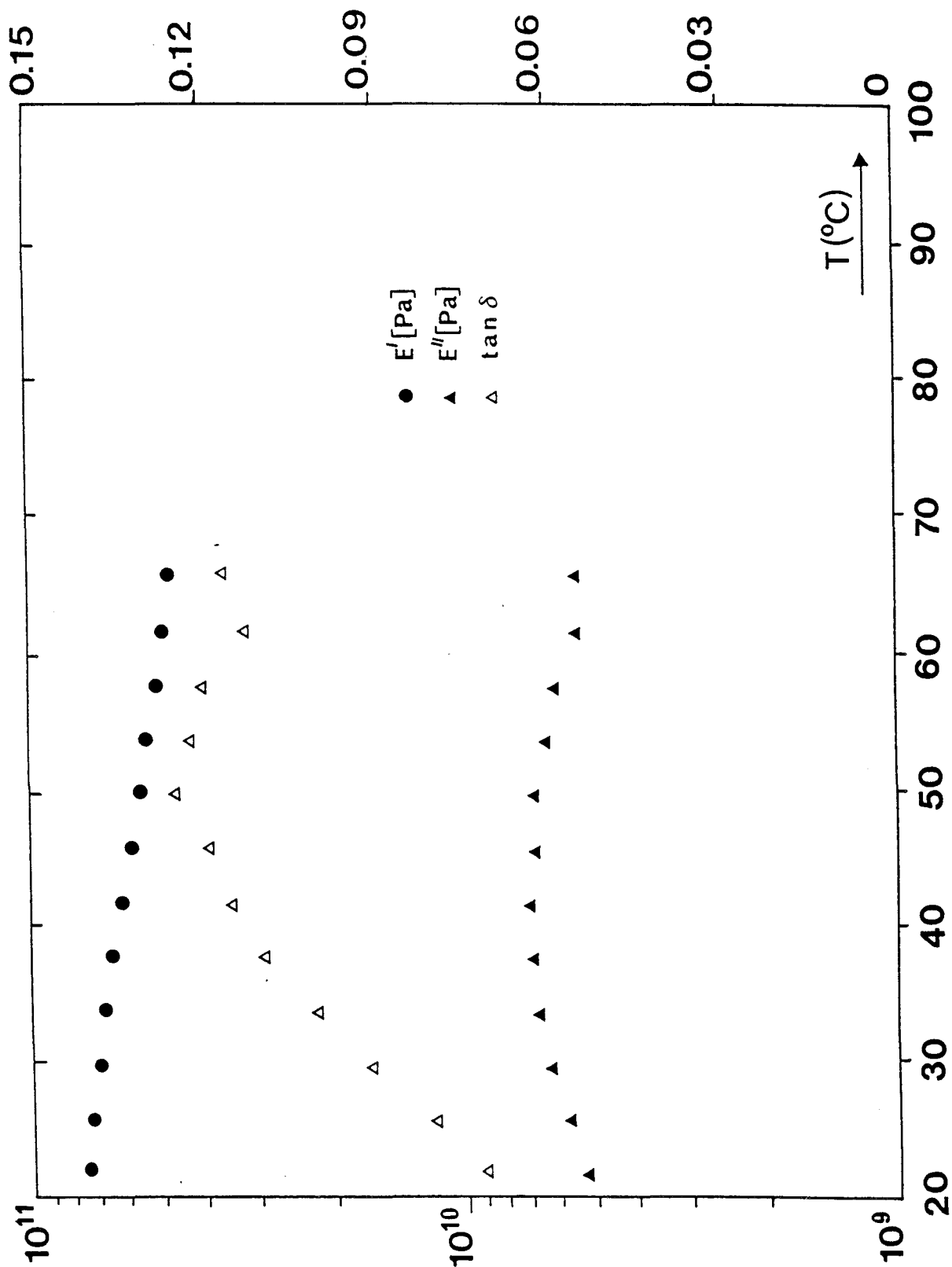


Figure 10: La relaxation  $\alpha$  de la fibre non traitée.

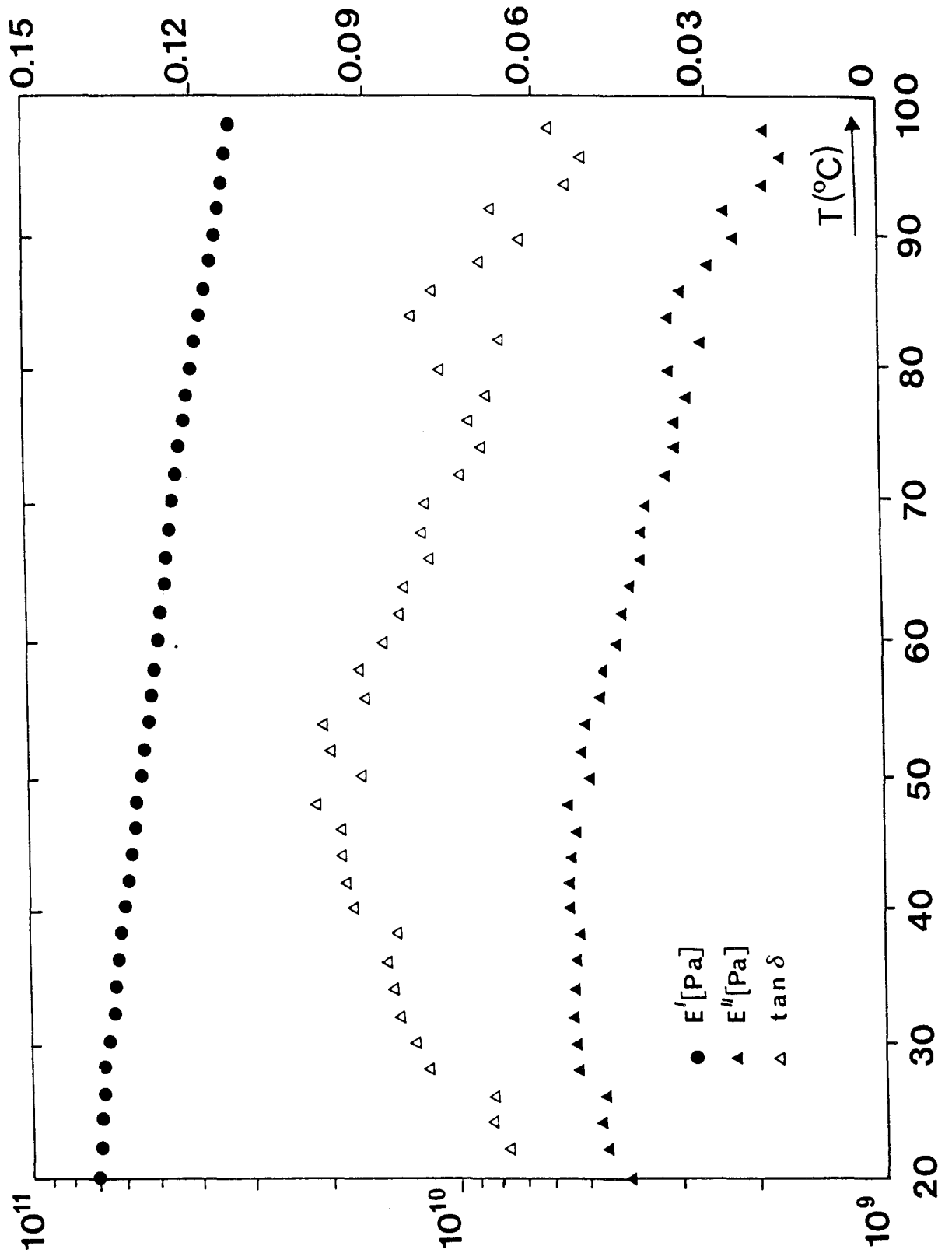


Figure 11: La relaxation  $\alpha$  de la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%.

utilisé avec l'eau.

TRAITEMENT	CHIMIQUE	PLASMA	FLAMME	BLANC
ANGLE	54°	42°	38°	87°

**Tableau 4 (réf. 24): Variation de l'angle de contact suivant le traitement.**

### **1-4-2) Le traitement plasma**

Un des avantages du traitement plasma est qu'il conserve les propriétés mécaniques en volume tout en améliorant les qualités de surface (mouillabilité, compatibilité, résistance,...).

#### **1-4-2-1) Définition**

Le plasma peut être défini comme étant le quatrième état de la matière représenté par tout fluide ionisé. Dans notre cas il s'agit d'un gaz dont le coeur est constitué d'espèces excitées qui retombant à un niveau d'énergie inférieur émettent des rayonnements UV-visible , d'ions, d'électrons et de radicaux libres, et la couche limite gazeuse de fragments volatils de molécules, de radicaux libres et d'espèces transitoires. il est généralement créé par une décharge électrique appliquée au gaz (25). Par la suite on ne s'intéresse qu'à la modification physico-chimique de la surface des polymères résultant de l'action de plasmas de gaz non polymérisables comme l'oxygène, l'azote, l'argon...

#### **1-4-2-2) Modification physico-chimique de la surface des polymères**

Cette modification physico-chimique s'effectue en contrôlant, selon le résultat souhaité, les effets les plus importants du traitement plasma qui sont au nombre de quatre (formation de radicaux, fonctionnalisation, réticulation et dégradation) (23). La prédominance de l'une ou l'autre de ces réactions

dépend à la fois de la nature chimique du plasma et du matériau polymère. Par exemple, un plasma d'oxygène favorise la formation de surfaces oxydées.

- **Dégradation:** Les traitements plasmas s'accompagnent généralement d'une perte de poids de l'échantillon. Les facteurs qui influencent la dégradation sont: la nature chimique du polymère (la cristallinité n'intervient pas sur la vitesse de dégradation), la nature du gaz (l'azote dégrade moins vite que l'hélium) et les conditions d'application du plasma (la durée, le flux, la pression, la puissance injectée dans le plasma) (26). Dans les plasmas d'oxygène c'est l'oxygène atomique qui est rendu responsable de la dégradation; L'amorçage de la dégradation semble être dû à l'arrachement d'un hydrogène du polymère avec formation d'un radical qui réagit avec l'oxygène. C'est à partir de ce radical oxygéné que la chaîne se coupe (23).

- **Réticulation:** Elle est produite par les radiations UV provenant du plasma. Les mécanismes de la réticulation impliquent soit une étape d'ionisation, soit l'arrachement d'un atome, avec formation de radicaux, de doubles liaisons. Il est impossible de savoir si la création de doubles liaisons précède ou accompagne la réticulation mais leur présence semble la favoriser (23,27). Les facteurs influençant la réticulation sont: la nature du polymère (importance du taux de doubles liaisons,...), la nature du gaz (la réticulation est le phénomène dominant dans les plasmas de gaz rares,...) et les conditions du traitement plasma: la durée (la réticulation augmente avec le temps de traitement,...), la puissance et le flux du gaz (23).

- **Fonctionnalisation des surfaces:** Le traitement de la surface des polymères par les plasmas se traduit toujours par une modification de la structure chimique des polymères, soit par création de doubles liaisons ou de noeuds de réticulation, soit par incorporation de nouveaux atomes O,N, F... et donc de nouvelles fonctions. Nous intéressés à l'amélioration de la qualité de l'adhésion nous nous attardons uniquement sur les plasmas capables de fixer l'oxygène. L'incorporation de fonctions oxygénées varie selon: la nature du polymère (le polystyrène incorpore mieux l'oxygène que le polyéthylène haute densité), la nature du gaz (l'incorporation varie avec le gaz utilisé, il est à noter qu'un traitement avec un gaz rare, l'argon ou le néon, est capable de former des liaisons -C-O-,...) et les conditions du traitement plasma: le temps (l'incorporation de l'oxygène dans les polyoléfines est rapide), le flux, la



pression (à puissance constante, l'augmentation de la pression se traduit par une diminution de la formation des fonctions  $-C=O$  dans le polyéthylène traité par un plasma d'oxygène) et la puissance injectée dans le plasma (l'augmentation de la puissance se traduit généralement par une augmentation de l'incorporation de l'oxygène). Il semble que l'incorporation de l'oxygène soit dû à un mécanisme de type radicalaire (23).

- **Incorporation de radicaux:** Les polymères traités par plasma contiennent des radicaux. La réaction d'un radical peut générer des espèces réactives telles que des radicaux libres à la surface du polymère qui réagissent avec l'oxygène qui diffuse dans le matériau lors de la remise à l'air. Ces espèces peuvent être exploitées dans des processus de postréaction tels que le greffage, en plongeant l'échantillon activé dans une solution de monomère activé (23).

#### 1-4-2-3) Les effets du traitement sur la fibre de polyéthylène

Notre fibre de polyéthylène étant soumise uniquement à un traitement plasma sous oxygène, nous ne détaillons que ses effets. Cependant à titre de comparaison avec d'autres gaz, nous rappelons le travail de **Ward et al** (28) qui évaluent l'efficacité de quatre gaz sur l'adhésion d'une fibre de polyéthylène dans une résine époxyde: l'oxygène, deux gaz inertes (hélium, argon) et le fréon 14 ( $CF_4$ ). Ils concluent en classant les gaz suivant la qualité de l'adhésion obtenue:  $O_2 > Ar > He > CF_4$ .

Trois mécanismes, résultant d'une exposition à un traitement plasma sous oxygène, sont identifiés comme étant des facteurs participant à l'amélioration de l'adhésion entre une fibre de polyéthylène et une résine thermodurcissable.

Le premier effet de la réaction plasma-polyéthylène est l'attaque directe et rapide (quelques secondes) de l'oxygène atomique permettant l'oxydation de la surface de la fibre. Les groupes contenant de l'oxygène produits sur la surface de la fibre sont capables de participer à des interactions de type hydrogène avec la résine. Il y a augmentation de l'énergie de surface du polyéthylène donc un meilleur mouillage. **Ward** (27,29) montre que pour

des temps très courts les propriétés "volumiques" de la fibre sont inchangées par l'oxydation puisque seule une très faible épaisseur est oxydée (<10 nm).

De par ses effets, le traitement plasma sous oxygène permet d'améliorer considérablement la mouillabilité: **Gao et al (30)** évaluent l'énergie de surface, et montrent qu'elle peut passer de 34 mJ/m<sup>2</sup> à 60 mJ/m<sup>2</sup> si l'on choisit judicieusement les différents paramètres du traitement (puissance, durée, pression).

Le deuxième effet est la réticulation de la surface de la fibre provoquée par la radiation UV provenant du plasma. La radiation pénètre à l'intérieur de la fibre, provoquant d'une part une réticulation superficielle là où son intensité est importante (typiquement l'épaisseur réticulée est de 50 nm), mais aussi quelques coupures de chaînes (**27,29**).

Le taux de réticulation dépend de la durée du traitement, de l'intensité de la radiation et de la diffusion des atomes d'oxygène. En effet la radiation produit des radicaux libres dont la concentration diminue exponentiellement avec la profondeur de pénétration selon la loi de **Beer**, diminution qui est plus rapide que celle de l'oxygène et qui explique pourquoi la réticulation ne peut se faire que là où l'intensité de la radiation est forte.

L'oxygène produit aussi une diminution du poids moléculaire par coupures de chaînes et donc une réduction de la résistance mécanique de la surface de la fibre (**19**).

Le troisième mécanisme est l'augmentation de la rugosité. Des temps longs de traitement plasma sous oxygène produisent à la surface de la fibre des micro-irrégularités dans lesquelles la résine peut pénétrer. Pour des temps de traitements longs certains auteurs mentionnent l'apparition d'une structure cellulaire en surface (**19,27,28,29,30,31,32**). Observée en microscopie électronique à balayage cette structure se compose de trous dont le diamètre et la profondeur varient de 0,5 à 12 µm selon le type de fibre, les paramètres du traitement (puissance, durée, pression) et le taux d'étirage (**30, 31**).

L'intérêt des plasmas par rapport aux rayonnements (RX, X,  $\gamma$ ) et aux faisceaux d'électrons, tient au fait que, par rapport à ces derniers, l'effet est limité à l'extrême surface et que l'intensité apportée à la surface est généralement plus importante (23).

### 1-4-3) L'irradiation

L'exposition des polymères carbonés à des radiations de haute énergie ( gamma, RX, faisceau d'électrons,...) cause la formation de divers radicaux libres dont les deux principaux effets sont la réticulation et la dégradation (coupure de chaînes, etc.). Notre fibre étant soumise uniquement à l'irradiation gamma, nous ne détaillerons que celle-ci.

#### 1-4-3-1) Effets de l'irradiation gamma sur le polyéthylène

##### 1-4-3-1-1) Généralités

Candiera et al. (33) montrent que les espèces activées par l'irradiation gamma sous vide sont : alkyle (1)  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ , allyle (2)  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  et polyenyl (3)  $-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ , dont les concentrations dépendent de la combinaison des facteurs suivants: dose, température d'irradiation, durée de l'irradiation, poids moléculaire et morphologie du polyéthylène. Ces radicaux sont supposés être les principaux précurseurs des effets cités précédemment.

La dégradation du polyéthylène exposé à des rayons gamma (34) résulte à la fois des effets directs de la radiation (coupure de la liaison C-C causée directement par la radiation) et plus lentement par l'oxygène monoatomique qui coupe des chaînes lorsque l'irradiation est faite à l'air.

Il est maintenant généralement reconnu que les noeuds de réticulation sont préférentiellement formés dans les régions amorphes et les surfaces de repliement du cristal dans le cas de monocristaux, et donc virtuellement absents du réseau cristallin intérieur (35, 36). La raison essentielle de cette absence, est que les atomes de carbone dans le réseau cristallin sont trop éloignés pour permettre une liaison covalente entre des chaînes adjacentes.

La plus petite distance entre deux chaînes carbonées est de 4 angströms dans le cristal tandis que la distance C-C dans une liaison covalente est de 1,54 angströms, une distance intermoléculaire qui ne peut être obtenue que si le cristal est fondu.

**Candiera et al. (33)** suggèrent que les radicaux dans les régions cristallines doivent migrer vers les surfaces de repliement du cristal avant que la réaction ne se produise et que la migration a lieu par un mécanisme de saut intermoléculaire de proton.

Puisque les noeuds de réticulation se forment dans l'amorphe, il en découle que dans les polyéthylènes de faible cristallinité, la radiation est beaucoup plus efficace pour la formation d'un réseau que dans les polyéthylènes de grande cristallinité. Les noeuds de réticulation les plus efficaces pour obtenir des taux de gel importants sont ceux qui lient les blocs cristallins; d'ailleurs l'efficacité de la formation du réseau est reliée au degré de contacts interlamellaires (35, 36).

Quant aux coupures de chaînes, on a montré de multiples fois que leurs effets sont peu significatifs dans un polyéthylène isotrope mais importants dans le cas d'un polyéthylène étiré.

#### **1-4-3-1-2) Irradiation gamma de la fibre de polyéthylène**

La fibre de polyéthylène, à cause de sa structure orientée, présente après l'irradiation des différences avec un polyéthylène isotrope (33,35, 36,37,38).

Premièrement, à dose identique, la fibre présente un taux de gel plus important qui s'explique par le fait que comme il y a peu de chaînes traversant la longueur d'une fibre étirée, peu de noeuds de réticulation sont utiles afin de produire un réseau permanent (35). Ceci conforte par la même occasion le fait que les noeuds de réticulation sont préférentiellement confinés dans les régions amorphes.

Deuxièmement, **Ward et al (36)** ont montré que l'irradiation d'une fibre entraîne un plus grand nombre de coupures de chaînes, nombre qui a

tendance à se rapprocher de celui des noeuds formés quand on augmente la dose. Cette augmentation du nombre de coupures amène une diminution de la contrainte de rupture de la fibre car elle implique une augmentation du nombre d'extrémités de chaînes offrant une faible résistance à la propagation d'une fissure. Cette moindre résistance est aussi liée au fait que les coupures se produisent préférentiellement dans les chaînes tendues liant les blocs cristallins entre eux (33,35,36).

Donc plus le taux d'étirage est important, plus il y a de chaînes liantes tendues et plus les chances qu'une réaction induite par une irradiation se termine par une coupure plutôt qu'un noeud de réticulation seront fortes.

Afin de limiter l'effet "coupure de chaînes" de nombreuses études sont menées. La plupart consiste à regarder l'évolution du taux de réticulation et de la contrainte de rupture en modifiant la nature du gaz utilisé durant l'irradiation et le recuit qui suit (19,35,37).

Par exemple, si l'on compare l'irradiation gamma sous vide à celle sous acétylène à dose identique, on remarque un taux de gel plus important dans le cas de l'acétylène, et à taux de gel identique, on note des vitesses de fluage plus faibles (35).

De la même façon, si on compare l'irradiation gamma sous acétylène et celle sous azote, on remarque un taux de gel plus important dans le cas de l'acétylène, mais à dose d'irradiation identique l'acétylène et l'azote amènent la même contrainte à la rupture (37).

**Ward et son équipe (35,38,39)** ont montré que l'action principale de l'acétylène est de créer des noeuds interchaînes constitués de doubles liaisons qui se forment uniquement dans les régions amorphes de la fibre, car il est inconcevable qu'une molécule du volume de l'acétylène puisse diffuser à l'intérieur des lamelles cristallines. **Jones (40)**, a confirmé cette hypothèse en mettant en évidence que l'acétylène n'est ni chimiquement ni physiquement adsorbé par la fibre mais diffuse librement, selon la loi de **Fick**, à travers uniquement les régions amorphes.

Les noeuds de réticulation formés par l'acétylène sont principalement des diènes et des polyènes et viennent s'ajouter à ceux formés par

l'irradiation (38,39). Donc en introduisant ces deux types de noeuds de réticulation et en contrôlant correctement la durée et la température de l'irradiation et du recuit qui suit, il est possible de réduire la dose d'irradiation nécessaire pour obtenir une fraction de gel souhaitée.

La conséquence de cette réduction de dose est la diminution du nombre de coupures donc une moindre chute de la contrainte de rupture de la fibre. Cela suppose que l'acétylène n'intervient pas dans le processus de coupures de chaînes.

Des études (38) révèlent que l'irradiation gamma sous acétylène d'une fibre de polyéthylène étirée conduit à une réticulation mais aussi à un gain de poids.

Des observations en microscopie électronique à balayage révèlent la présence de nodules sur la surface de la fibre, dont le diamètre varie de 400 à 800 nanomètres. Ces nodules de couleur jaune blanche sont des composés chimiques, mélange de cuprène et de benzène, résultat direct de l'irradiation sous acétylène. Ils sont éliminés par lavage à l'eau distillée.

#### **1-4-4) Présentation des différents traitements de la fibre**

Les différents traitements (plasma et irradiation gamma) de notre fibre de polyéthylène ont été réalisés par le professeur **Ward** et son équipe dans le cadre du **contrat Brite** associant les deux laboratoires.

##### **1-4-4-1) Conditions du traitement plasma**

La surface de la fibre est traitée par un plasma d'oxygène monoatomique réactif dans un cylindre en verre de 30 cm de longueur et de 15 cm de diamètre, permettant de recevoir 2 mèches (longueur = 29 cm) de trois grammes chacune. L'appareil de traitement utilisé est un Nanotech Plasma prep 300.

Le traitement plasma se fait dans les conditions suivantes:

- Pression: 0,4 Torr
- Fréquence: 13,5 MHz
- Puissance du champ radio fréquence: 120 W

Trois durées de traitement sont utilisées dans cette étude (2 sec, 10 sec, 10 min). 2 secondes afin de voir l'effet immédiat du traitement (formation de radicaux libres). 10 secondes, car il a été montré que les effets de l'oxydation sous plasma d'oxygène saturent à cette durée (29). Et enfin 10 minutes, durée à laquelle la réticulation et la dégradation ne sont plus négligeables.

#### 1-4-4-2) Conditions de l'irradiation gamma

La fibre est irradiée en utilisant une source de cobalt 60. Avant l'irradiation, le cylindre de traitement est rempli d'acétylène à la pression ambiante et irradié avec une dose définie. Ensuite les échantillons sont recuits sous acétylène à 115 °C afin de faire disparaître les derniers radicaux libres, puis refroidis.

Le traitement par irradiation gamma se fait dans les conditions suivantes:

- |                                    |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| - Taux d'irradiation               | 0,2 mrad par heure      |
| - Pression d'acétylène             | approximativement 1 bar |
| - Température durant l'irradiation | ambiante                |
| - Durée de l'irradiation           | 23 heures et 33 minutes |
| - Température du recuit            | 115 °C                  |
| - Durée du recuit                  | 8 heures                |

Les fractions de gel obtenues dépendent du nombre de doses appliquées (tableau 5). Il faut remarquer que l'augmentation de la fraction de gel n'est pas une fonction linéaire du nombre de doses.

Nombre de doses	Fraction de gel (%)
1,5	61
3	68
5,2	75

**Tableau 5: Variation du taux de gel avec le nombre de doses appliquées. 1 dose = 1 Mrad.**

Deux fractions de gel 0.61 et 0.75 sont choisies. En effet, **Ward** a montré dans le cadre du contrat qu'une fraction de gel minimum de 0.60 est exigée pour que l'irradiation affecte la contrainte de rupture en cisaillement interlaminaire ("ILSS") de composites unidirectionnels fibre HMPE/résine époxyde.

Les effets des différents traitements appliqués à la fibre de polyéthylène étant connus, nous allons présenter maintenant la résine utilisée.

## **2) La résine polyester insaturé**

Les polyesters sont des polymères de condensation résultant de l'action d'un ou plusieurs diacides sur un ou plusieurs dialcools. Ils sont nommés saturés ou insaturés suivant respectivement l'absence ou la présence de doubles liaisons dans leurs squelettes.

De la classe des thermodurcissables, les polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols, l'un au moins des constituants contenant une double liaison éthylénique susceptible de réagir ultérieurement sur un composé vinylique, acrylique ou allyque. Le composant utilisé comme solvant du polyester formé permet l'ajustement de la viscosité de la résine ainsi fabriquée (il s'agit le plus souvent du styrène) et en copolymérisant avec le polyester agit comme un agent de réticulation permettant alors la formation d'un réseau tridimensionnel. C'est ce type de résine que nous utilisons comme matrice pour le test de déchaussement.



### 2-1) Les différents constituants de la résine

La résine polyester insaturé utilisée nous est fournie par la société CRAY VALLEY ( Drocourt, France) sous l'appellation M7110I. Le prépolymère est constitué de deux acides, l'anhydride maléique (MA) et l'acide isophtalique (IPA), et de deux glycols, le propylène glycol (PG) et le diéthylène glycol (DEG) (figure 12).

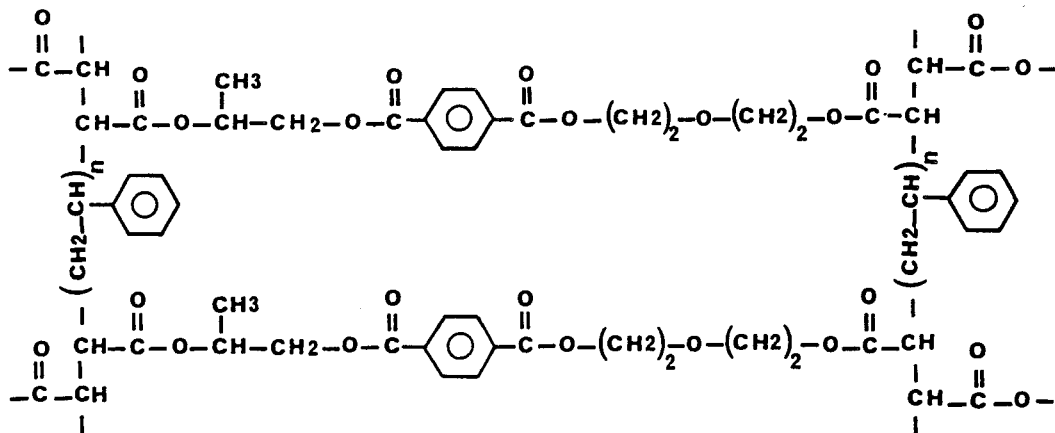
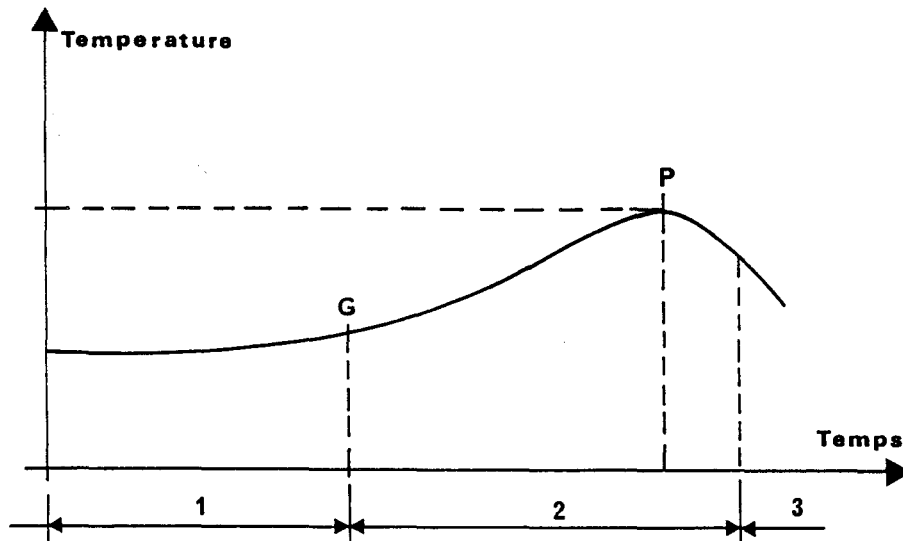


Figure 12: Le réseau polyester.

Dans le cas des polyesters insaturés, la réticulation s'effectue par copolymérisation par voie radicalaire. Les radicaux libres sont initialement amenés par l'ajout dans la résine d'un amorceur, composé instable qui se décompose par élévation de la température. Il s'agit souvent de peroxydes organiques.

Le problème de cette réaction est qu'elle s'accompagne d'une élévation de la température lors de la formation du réseau. Le pic d'exothermie pouvant atteindre 250 °C (point noté "P" sur la figure 13), ce qui est largement supérieur à la température de fusion de la fibre de polyéthylène (130 °C).



**Figure 13: Courbe de réactivité type d'une résine polyester insaturée. G: point de gel. P: pic d'exothermie. 1: temps de gel. 2: temps de réactivité. 1 + 2: temps de polymérisation.**

Pour éviter une exothermie trop importante, nous décidons d'effectuer la polymérisation à l'ambiante en ajoutant au peroxyde un accélérateur qui le décompose (octoate de cobalt), et de contrôler la composition du système catalytique accélérateur - amorceur afin de réduire le pic d'exothermie.

L'amorceur utilisé est un peroxyde de méthyl éthyl cétone dilué à 50 % dans le dioctylphtalate et l'accélérateur est un octoate de cobalt dilué à 6 % dans le dioctylphtalate.

L'étude du couple octoate - peroxyde est faite en tenant compte de la valeur du pic d'exothermie mais aussi du faible volume de résine utilisé dans la réalisation des échantillons de déchaussement.

La recherche de la formulation est obtenue en enregistrant la température d'une coupelle d'aluminium contenant 10 cm<sup>3</sup> de résine (**figure 14**). En variant la composition du système catalytique, on obtient différentes courbes de température en fonction du temps.

Partant du fait que 1,5 % en poids de peroxyde permet une réaction quasi complète (41), il est possible de trouver le pourcentage en poids de

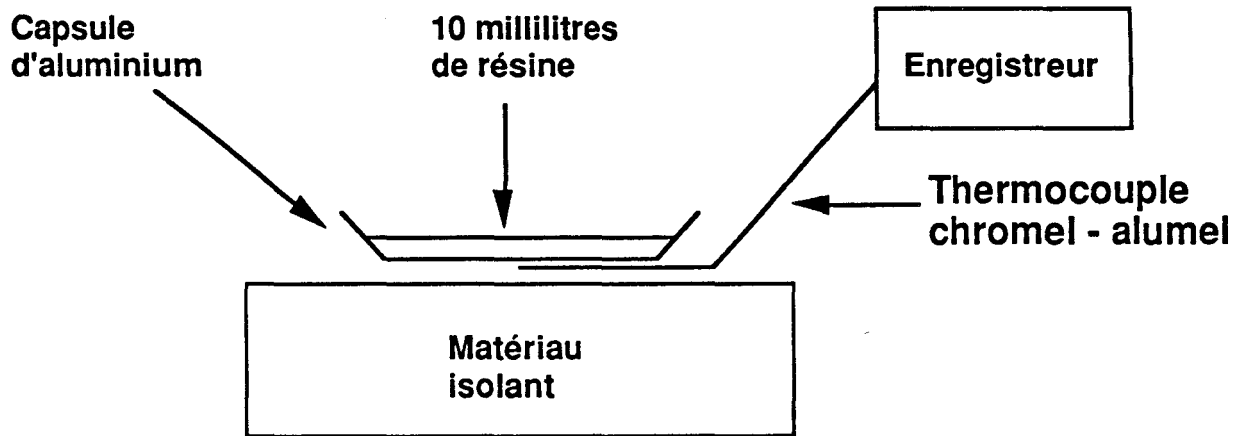


Figure 14: Technique de mesure de la température d'exothermie de la résine.

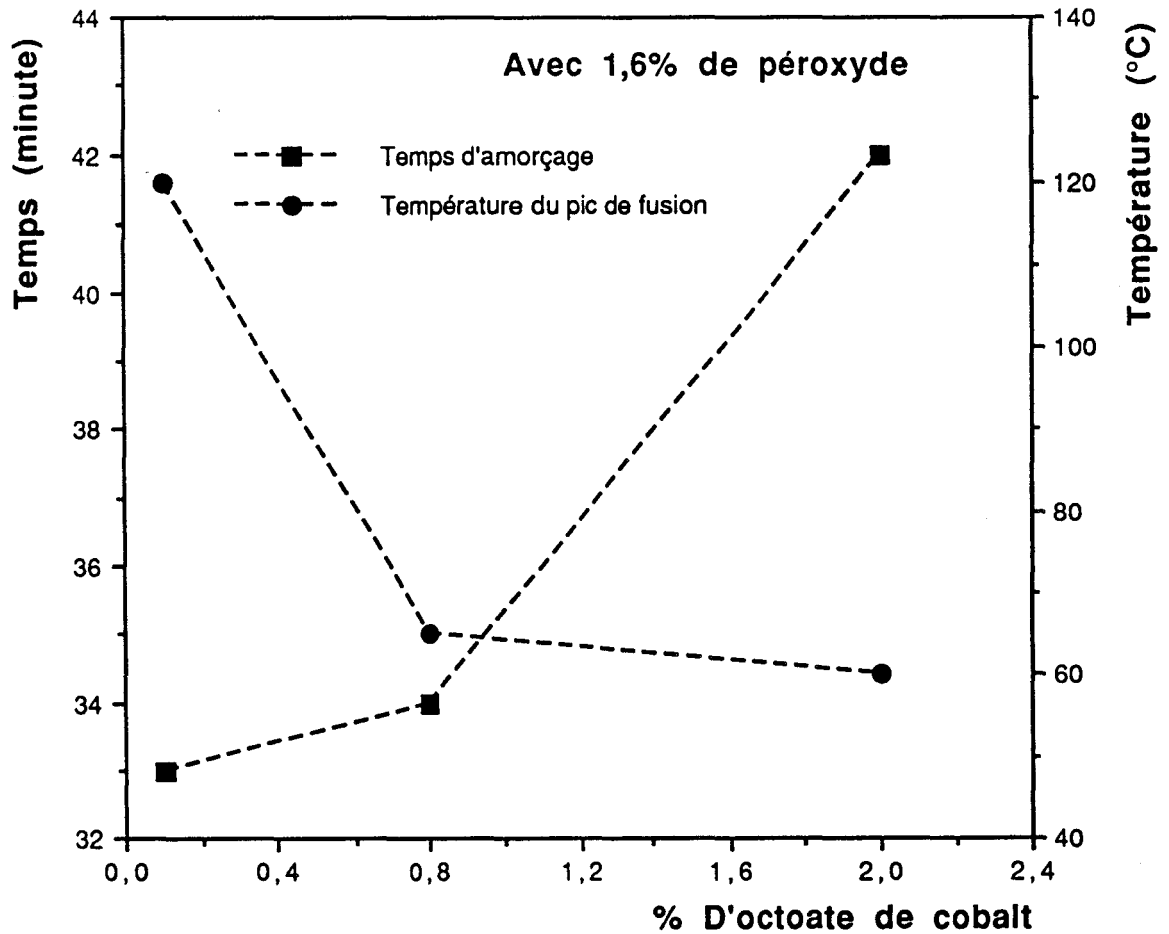


Figure 15: Variations de la température du pic d'exothermie et du temps d'amorçage avec la quantité d'octoate de cobalt.

l'octoate (figure 15). Finalement nous choisissons la composition suivante: 1,6 % de peroxyde et 0,8 % d'octoate (en poids).

Connaissant la composition du système catalytique, la durée de la cuisson, la durée et la température de la postcuisson sont déterminées par analyse enthalpique différentielle. Finalement, nous optons pour une cuisson de 1 heure à l'ambiante et une postcuisson de 16 heures à 70 °C.

## **2-2) Les propriétés de la résine utilisée**

### **- Mécaniques**

#### **- traction:**

- Contrainte de rupture 85 MPa<sup>1</sup>
- Module d'élasticité 3500 MPa<sup>1</sup>
- Allongement à la rupture 3 %<sup>1</sup>
- Coefficient de Poisson 0,37-0,39<sup>1</sup>
- Module de cisaillement 1,23 GPa<sup>1</sup>

- Choc charpy (NFT 51035) 15,5 Kj/ m<sup>2</sup> <sup>2</sup>

### **- Physiques**

- Densité à 20 °C 1,2 <sup>2</sup>
- Retrait volumique 8,5 % <sup>2</sup>

1: Ces propriétés ont été évaluées au laboratoire.

2: Mesures fournies par le fabricant (Cray Valley).

### 3) Conclusion- Résumé

Cette présentation des différents constituants terminée, et avant de s'intéresser au comportement mécanique de la fibre (**chapitre 2**) et au test de déchaussement de monofilaments (**chapitre 3**), nous allons résumer les points importants abordés dans ce premier chapitre.

- Le diamètre de la fibre est irrégulier. Il faut donc le mesurer avant chaque essai mécanique.
- L'irradiation n'entraîne pas de transition mécanique dynamique supplémentaire. Sur la gamme de température explorée, la transition  $\alpha$  ne semble pas affectée par l'irradiation.
- Les effets de l'irradiation gamma sur la fibre sont , d'une part la réticulation dans les zones amorphes et d'autre part des coupures de chaînes. L'intérêt d'irradier sous acétylène est d'augmenter, pour un temps donné, le rapport nombre de noeuds formés/chaînes coupées. La réticulation crée un réseau qui permet d'améliorer la tenue en fluage de la fibre.
- Les effets du traitement plasma dépendent de sa durée, et sont principalement l'oxydation, la réticulation superficielle et l'augmentation de la rugosité de surface de la fibre. Ces facteurs ont un rôle primordial dans l'amélioration de la qualité de l'adhésion lorsque la fibre sert de renfort. Il est vraisemblable que la fibre ainsi traitée conserve ses propriétés en volume.
- La température du pic d'exothermie accompagnant la cuisson de la résine doit rester largement inférieure à la température de fusion de la fibre. On parvient à cela en optimisant le système catalytique et le mode opératoire de cuisson.

**Références bibliographiques du chapitre 1**

- 1 **ANDREWS, J. M. - WARD, I. M.**, J. Mater. Sci., 5 (1970) 411.
- 2 **CAPACCIO, G. - WARD, I. M.**, Nat. Phys. Sci., 243 (1973) 143.
- 3 **WARD, I. M. - LADIZESKI, N. H.**, in "Composites interfaces", Edited by ISHIDA, H. And KOENIG, J. L. (Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1986) 37.
- 4 **ZWIJNENBERG, A. - PENNING, A. J.**, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn., 14 (1976) 339. "Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. IV The mechanical properties of fibrillar polyethylene crystals".
- 5 **WEEKS, N. E. - PORTER, R.S.**, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn., 12 (1974) 635. "Mechanical Properties of Ultra-oriented Polyethylene".
- 6 **CAPIATI, N. J. - PORTER, R.S.**, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn., 15 (1977) 1427. "Dimensional Changes in Ultradrawn Polyethylene".
- 7 **CAPIATI, N. J. - KOJIMA, S. - PERKINS, W. G. - PORTER, R.S.**, J. Mater. Sci., 12 (1977) 334. "Preparation of an ultra-oriented polyethylene morphology".
- 8 **ZACHARIADES, A. E. - MEAD, W. T. - PORTER, R.S.**, Chem. Rev. 80 (1980) 351. "Recent Developments in Ultraorientation of Polyethylene by Solid State Extrusion".
- 9 **SMITH, P. - LEMSTRA, P. J.**, J. Mater. Sci., 15 (1980) 505. "Ultra-high- strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing".
- 10 **KANAMOTO, T. - TSURUTA, A. - TANAKA, K. - TAKEDA, M. - PORTER, R. S.**, Polym. J., 15 (1983) 327. "On ultra-high modulus by drawing single crystal mats of high molecular weight polyethylene".

- 11 **SMITH, P. - CHANZY, H. D. - ROTZINGER, B.**, Polym. Commun., **26** (1985) 258. "Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: an alternative route to high strength fibres".
- 12 **SMOOK, J. - FLINTERMAN, M. - PENNING, A. J.**, Polym. Bull., **2** (1980) 775. "Influence of Spinning/Hot Drawing Conditions on The Tensile Strength of Porous High Molecular Weight Polyethylene".
- 13 **SMITH, P. - LEMSTRA, P. J. - PIJPERS, J. P. L.**, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn., **20** (1982) 2229. "Tensile Strength of Highly Oriented Polyethylene. II. Effect of Molecular Weight Distribution".
- 14 **DEES, J. R. - SPRUIELL, J. E.**, J. Appl. Polym. Sci., **18** (1974) 1053. "Structure development during melt spinning of linear polyethylene fibers".
- 15 **GIBSON, A. G. - JAWAD, S. A. - DAVIES, G. R. - WARD, I. M.**, Polym **23** (1982) 349. "Shear and tensile relaxation behaviour in oriented linear polyethylene".
- 16 **LADIZESKY, N. H. - CHAOTING, Y. - WARD, I. M.**, J. Macromol. Sci. - Phys., (**1 et 2**) (1986) 185. "The drawing behavior of linear polyethylene: Effect of electron irradiation on drawing and subsequent mechanical behavior of drawn products".
- 17 **WARD, I. M.**, in "Mechanical Properties of solid Polymers". Second Edition. Edited by JOHN WILEY AND SONS (1985).
- 17' **TAKAYANAGI, M.**, In Proceedings of the Fourth International Congress of Rheology, Part 1, Interscience Publishers, New York, (1965), 161.
- 18 **WUNDERLICH, B.**, in "Macromolecular Physics"; Volume 1: "Crystal Structure, Morphology, Defects". Edited by ACADEMIC PRESS (1973).
- 19 **WOODS, D. W. - WARD, I. M.**, Surf. Inter. An., **20** (1993) 385. "Study of the oxygen treatment of high modulus polyethylene fibres".

- 20 MC CRUM, N. G. - READ, B. E. - WILLIAMS, G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids". Edited by JOHN WILEY AND SONS (1967).**
- 21 ALBEROLA, N., Thèse Docteur d'Etat ES-SCIENCES, Lyon, 1989. "Spectrométrie mécanique et mobilité moléculaire dans le polyéthylène Application: Nouvelle approche microstructurale".**
- 22 WARD, I. M., Adv. Polym., 70 (1985) 1. "The preparation, Structure and Properties of Ultra-High Modulus Flexible Polymers".**
- 23 CLOUET, F. - EPAILLARD, F.- SEGUI, Y., "Plasmas froids et polymères" dans Interactions plasmas froids - Matériaux, Editions de physique (1988).**
- 24 BROSSE, J. C., Conférence, colloque "Revêtement Fonctionnel", Lille, Octobre 1993.**
- 25 AREFI, F. A. - MONTAZER-RAHMATI, P. - AMOUROUX. J., Pure Appl. Chem., 64 (1992) 715." Plasma polymerisation and surface treatment of polymers".**
- 26 CHAOTING, Y - GAO, S - MU, Q., J. Mater. Sci., 28 (1993) 4883. "Effect of low-temperature on the adhesion of ultra-high -molecular-weight-polyethylene fibres".**
- 27 TISSINGTON, B. - POLLARD, G. - WARD I. M., J. Mater. Sci., 26 (1991) 82. "A study of the influence of fibre/resin adhesion on the mechanical behaviour of ultra-high modulus polyethylene fibre composites.**
- 28 LADIZESKY, N. H. - WARD, I. M., J. Mater. Sci., 24 (1989) 3763. "The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibres following plasma and chemical treatment".**



- 29** TISSINGTON, B. - POLLARD, G. - WARD I. M., *Comp. Sci. Tech.*, **44** (1992) 185. "A study of the effects of oxygen plasma treatment on the adhesion behaviour of polyethylene fibres".
- 30** GAO, S. - ZENG, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47** (1993) 2093. "Surface modification of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers by plasma treatment. 2- Mechanism of surface modification".
- 31** GAO, S. - ZENG, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47** (1993) 2065. "Surface modification of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers by plasma treatment. 1- Improving surface adhesion."
- 32** LADIZESKY, N. H. - WARD, I. M., *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 533. "A study of the adhesion of drawn polyethylene fibre/polymeric resin systems".
- 33** ALBERT, C. A. - BUSFIELD, W. K. - POMERY, P. J., *Polym. Internat.*, **27** (1992) 285. "The Influence of the Draw Ratio of Melt-Spun Polyethylene Fibres on  $\gamma$ -Irradiation Induced Effect as Observed By ESR".
- 34** CARLSSON, D. J - CHMELA, S. - LACOSTE, J., In "Radiation Effects on Polymers". Edited by CLOUGH, R. L. - SHALABY, S. W., New-York, 1991.
- 35** KLEIN, P. G. - WOODS, D. W. - WARD, I. M., *J. Polym. Sci.*, **25** (1987) 1359. "The Effect of Electron Irradiation on the Structure and Mechanical Properties of Highly Drawn Polyethylene Fibers".
- 36** DE BOER, J. - PENNING, A. J., *Polym. Bull.*, **5** (1981) 317. "Crosslinking of Ultra-high Strength Polyethylene Fibers by means of  $\gamma$  Irradiation".
- 37** WOODS, D. W. - WARD, I. M., *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, **18** (1992) 255. "Controlled cross-linking of high modulus polyethylene fibre".
- 38** JONES, R. A. - SALMON, G. A. - WARD, I. M., *J. Polym. Sci.*, **31** (1993) 807. "Radiation-Induced Crosslinking of Polyethylene in the

Presence of Acetylene: AGel Fraction, UV-Visible, and ESR Spectroscopy Study".

- 39 JONES, R. A. - SALMON, G. A. - WARD, I. M., J. Polym. Sci., 32 (1994). "An Infrared Spectroscopic Study of Changes in Unsaturation Resulting From Irradiation of Isotropic and Uniaxially Oriented Polyethylene Films in the Presence of Acetylene".**
- 40 JONES, R. A. - ORCHARD, G. A. - WARD, I. M., J. Appl. Polym. Sci., 45 (1992) 819. "A Study of the Transport Properties of acetylene through a Highly Oriented Polyethylene Fiber".**
- 41 CUADRADO, T. R. - BORRAJO, L. - WILLIAMS, R. J. J., J. Appl. Polym. Sci., 28 (1983) 485. "On the curing kinetics of unsaturated polyesters with styrene".**

## **CHAPITRE 2**

### **PROPRIETES MECANIKUES DE LA FIBRE PE**



## SOMMAIRE

### 1) Analyse de la déformation plastique

1-1) Approche thermomécanique de la déformation plastique

1-2) Expression de la contrainte d'écoulement  $\sigma$

1-3) Le volume d'activation opérationnel

### 2) Comportement en traction à vitesse constante

2-1) L'essai de traction à vitesse constante

2-1-1) Dispositif de traction

2-1-2) Vitesse de déformation

2-1-3) Rigidité du montage

2-2) Courbes de traction à vitesse constante

2-3) Effet de la vitesse de déformation

2-4) Contrainte d'écoulement des fibres à vitesse de traction constante

2-4-1) Définition de la limite élastique

2-4-1-1) Le facteur de consolidation plastique

2-4-1-2) Détermination expérimentale de la limite élastique

2-4-2) Résultats expérimentaux

2-4-2-1) Le facteur  $K'$

2-4-2-2) Le volume expérimental " $V_{exp}$ "

2-4-2-3) Le facteur " $K$ " et le volume opérationnel  $V_o$

### Résumé

### 3) Tenue en fluage de la fibre

3-1) Généralités

3-2) La procédure expérimentale

### 3-3) Résultats/Discussion

3-3-1) Choix des conditions de fluage

3-3-2) Résultats

3-3-3) Modélisation des courbes de fluage

## **Résumé**

## **Références bibliographiques du chapitre 2**

Ayant rappelé les propriétés physiques, morphologiques et dynamiques de la fibre de polyéthylène étudiée, il est intéressant, avant de quantifier les effets des différents traitements sur la qualité de l'adhésion (cf. **chapitre 3**), d'évaluer les changements de propriétés mécaniques amenés par ces traitements. Après avoir rappelé l'analyse que nous faisons de la déformation plastique, nous limitons cette étude, d'une part au comportement en traction à vitesse constante (module d'Young, ductilité, contrainte à la rupture) et d'autre part à la tenue au fluage.

### 1) Analyse de la déformation plastique

L'application d'une sollicitation mécanique sur un polymère induit au départ une déformation élastique du matériau, déformation qui est dite réversible car elle revient à zéro après décharge. Lorsque la contrainte continue d'augmenter le matériau ne peut plus l'accommoder par une déformation élastique homogène mais par cisaillement plastique.

Plusieurs formalismes permettent d'expliquer la déformation plastique. Pour cette étude nous avons choisi d'analyser la déformation plastique des fibres de polyéthylène suivant les concepts de la métallurgie physique. Ces concepts reposent sur l'hypothèse de germination et de propagation de défauts dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires. Ils reposent sur une analyse thermodynamique et cinétique de la déformation et permettent de faire la part des influences respectives de la microstructure (flexibilité et dynamique locale des chaînes) et de la mésostructure (enchevêtrement, points de réticulation,...) sur les comportements observés. Cette conception de défauts mobiles rejoint la notion de dislocations développée pour les solides cristallins et a déjà été transposée au cas des polymères amorphes et semi-cristallins (3,4).

#### 1-1) Approche thermomécanique de la déformation plastique

Lorsqu'un polymère est soumis à une contrainte  $\sigma_a$  croissante, l'accommodation de la déformation ne pouvant plus se faire de manière homogène (**figure 1**), il y a formation de défauts mobiles qui vont se développer jusqu'à atteindre un volume critique "**Vc**" (**phase de**

germination). Ces défauts devenant de plus en plus nombreux vont induire un champ de contraintes internes,  $\sigma_i$ , qui va s'opposer à la création de nouveaux défauts. A partir d'un certain moment il sera énergétiquement plus favorable de propager ces défauts (**phase de propagation**) que d'en créer d'autres. Lorsque la propagation devient le mécanisme prépondérant, le matériau entre dans une **phase d'écoulement plastique (1,2)** caractérisée par le niveau de contrainte  $\sigma_y$ .

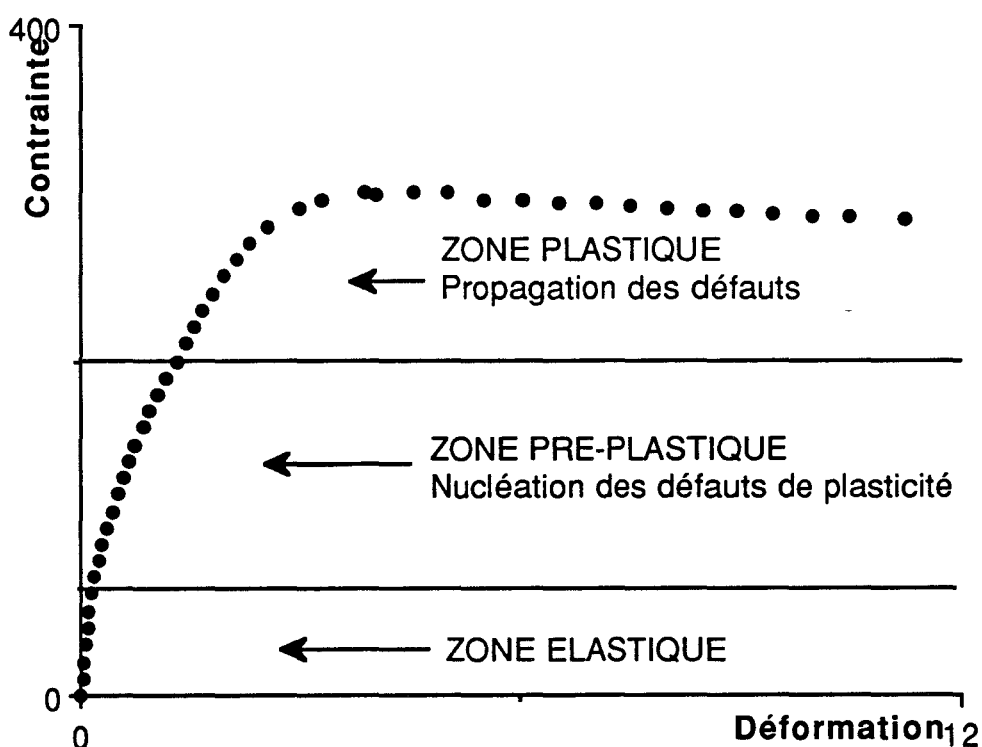


Figure 1: Les différentes étapes de la déformation à vitesse constante.

### 1-2) Expression de la contrainte d'écoulement $\sigma_a$

Précédemment, il a été dit que la germination de défauts crée un champ de contraintes internes  $\sigma_i$  qui est lié à la déformation plastique: soit qu'il soit lié à la contrainte de rappel due à l'interface de mauvais accolement moléculaire laissé dans le sillage de la ligne de dislocation qui se déplace, soit qu'il soit lié aux interactions élastiques à longue distance entre

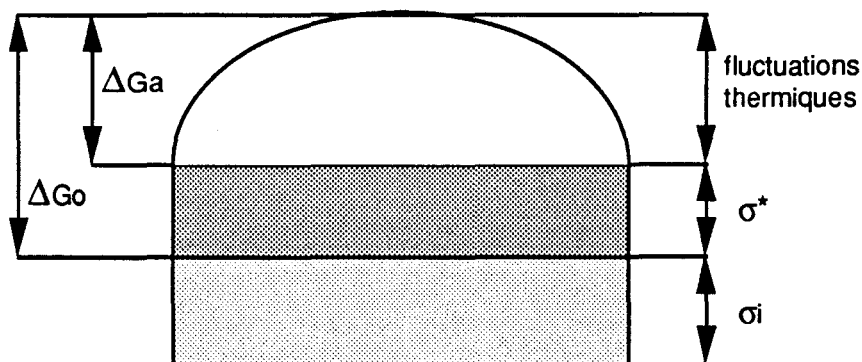


dislocations.  $\sigma_i$  varie avec la température comme le module de cisaillement, donc très faiblement en dehors des zones de transitions caractéristiques de l'activation de mobilités moléculaires. Cependant, les propriétés mécaniques des polymères sont dans une large mesure dépendantes de la température. Il est donc justifié d'écrire la contrainte appliquée pendant l'écoulement comme étant la somme :

$$\sigma_a = \sigma_i (T, \epsilon_p) + \sigma^* (T, \dot{\epsilon}_p) \quad (1)$$

$\sigma^*$  est appelée la contrainte effective et représente la partie thermiquement activée de  $\sigma_a$ . C'est la contrainte effectivement disponible pour franchir les obstacles locaux. Alors que la contrainte interne est un terme global, la contrainte effective a une origine très localisée et est directement liée à la taille d'un défaut de plasticité.

Le franchissement par un défaut d'un obstacle localisé peut être évalué énergétiquement. Les différentes composantes de la barrière énergétique symbolisant l'obstacle peuvent être schématisées de la façon suivante:



$\Delta G_0$  représente la hauteur de la barrière locale d'énergie qui s'oppose à la propagation des défauts de plasticité.

$\Delta G_a$  représente l'énergie fournie à un germe de plasticité par les fluctuations thermiques.

La contrainte appliquée doit donc au minimum être supérieure au champ de contraintes internes, et pour propager les défauts il faut un apport

énergétique supplémentaire. La contrainte effective fournit une partie de cette énergie et le reste est apportée par les fluctuations thermiques.

Le volume balayé par le défaut entre sa position d'équilibre de départ et sa position critique au moment du franchissement est le volume d'activation:

$$V_a = - \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{Structure}} \quad (2)$$

" $V_a$ " est le volume où les motifs moléculaires, soumis à des fluctuations thermiques cohérentes, permettent au départ de franchir l'obstacle.

$\Delta G_0$  peut s'écrire comme étant la somme de deux termes:

$$\Delta G_0 = \Delta G_a + (\sigma_a - \sigma_i) V_a \quad (3)$$

Où  $(\sigma_a - \sigma_i) V_a$  représente l'énergie d'origine mécanique fournie par la contrainte effective  $\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$ .

### 1-3) Le volume d'activation opérationnel

Le volume d'activation " $V_a$ " peut être déduit d'un essai de relaxation de la contrainte. En effet, on peut également définir à partir duquel on détermine le volume d'activation opérationnel " $V_0$ ", qui représente la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte. " $V_0$ " est défini de la façon suivante:

$$V_0 = kT \left( \frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}} \quad (4)$$

La vitesse de déformation plastique thermiquement activée obéit à la loi:

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp \left( \frac{-\Delta G_a}{kT} \right) \quad (5)$$

Un développement limité de la relation (5) par rapport à la contrainte permet de décrire l'évolution observée aux premiers instants de la relaxation (figure 2) (4) :

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_0} \log\left(\frac{t}{c} + 1\right) \quad (6)$$

- "c" est une constante de temps égale à:  $c = \frac{kT}{MV_0\dot{\epsilon}_p}$  (7)

- "M" représente le module élastique de l'ensemble "échantillon + machine".

La relation (6) ne tient pas compte de la variation de la sous-structure de défauts pendant la relaxation. Cette variation est prise en compte par l'introduction d'un terme de durcissement  $\frac{V_0K}{M}$  où "K" est le facteur de consolidation plastique dans la relation (6), qui devient alors:

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_{exp}} \log\left(\frac{t}{c'} + 1\right) \quad (8)$$

Où  $V_{exp} = V_0 \times \left(1 + \frac{K}{M}\right)$  est appelé volume expérimental.

Si le terme de durcissement "K" est nul ou très petit devant "M" le volume expérimental  $V_{exp}$  est égal au volume opérationnel  $V_0$ .

A partir de la définition du volume d'activation opérationnel, il est possible de remonter à  $V_a$ :

$$V_0 = kT \left( \frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}} = V_a + kT \left( \frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}}$$

Si on suppose que le terme  $\dot{\epsilon}_0$  est indépendant de  $\sigma$ , alors  $V_0 = V_a$ .

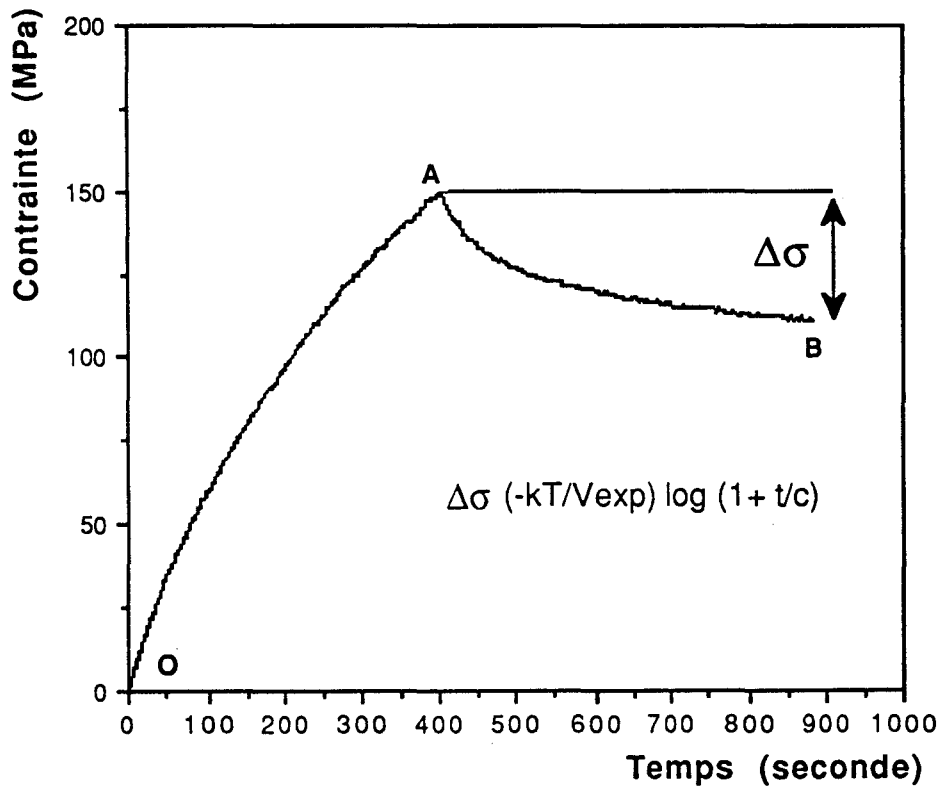


Figure 2: Courbe expérimentale de l'essai de relaxation simple. La partie OA de l'essai est fait à vitesse de déformation constante. La partie AB est observée à traverse bloquée, c'est-à-dire à vitesse de déformation (totale) constante.



## 2) Comportement en traction à vitesse constante

### 2-1) L'essai de traction à vitesse constante

#### 2-1-1) Dispositif de traction

A cause de la nature souple et du faible diamètre de la fibre de polyéthylène, nous avons été obligés de mettre au point un montage particulier et d'adapter une machine de déformation Instron à la déformation d'un monofilament.

L'échantillon est constitué d'un monofilament enchâssé à chaque extrémité dans une capsule en aluminium. On utilise pour cela des capsules utilisées en analyse thermique, et percées en leur centre par laser (le diamètre du trou est de 125  $\mu\text{m}$ ).

Dans chaque capsule la fibre est enroulée plusieurs fois autour d'un petit barreau métallique qui est ensuite recouvert de résine afin de rigidifier l'ensemble (**figure 3**). Cette technique évite de pincer la fibre de part et d'autre de la longueur utile, et donc empêche les effets de bord. La longueur de fibre comprise entre les deux capsules représente la longueur utile lors du test de traction.

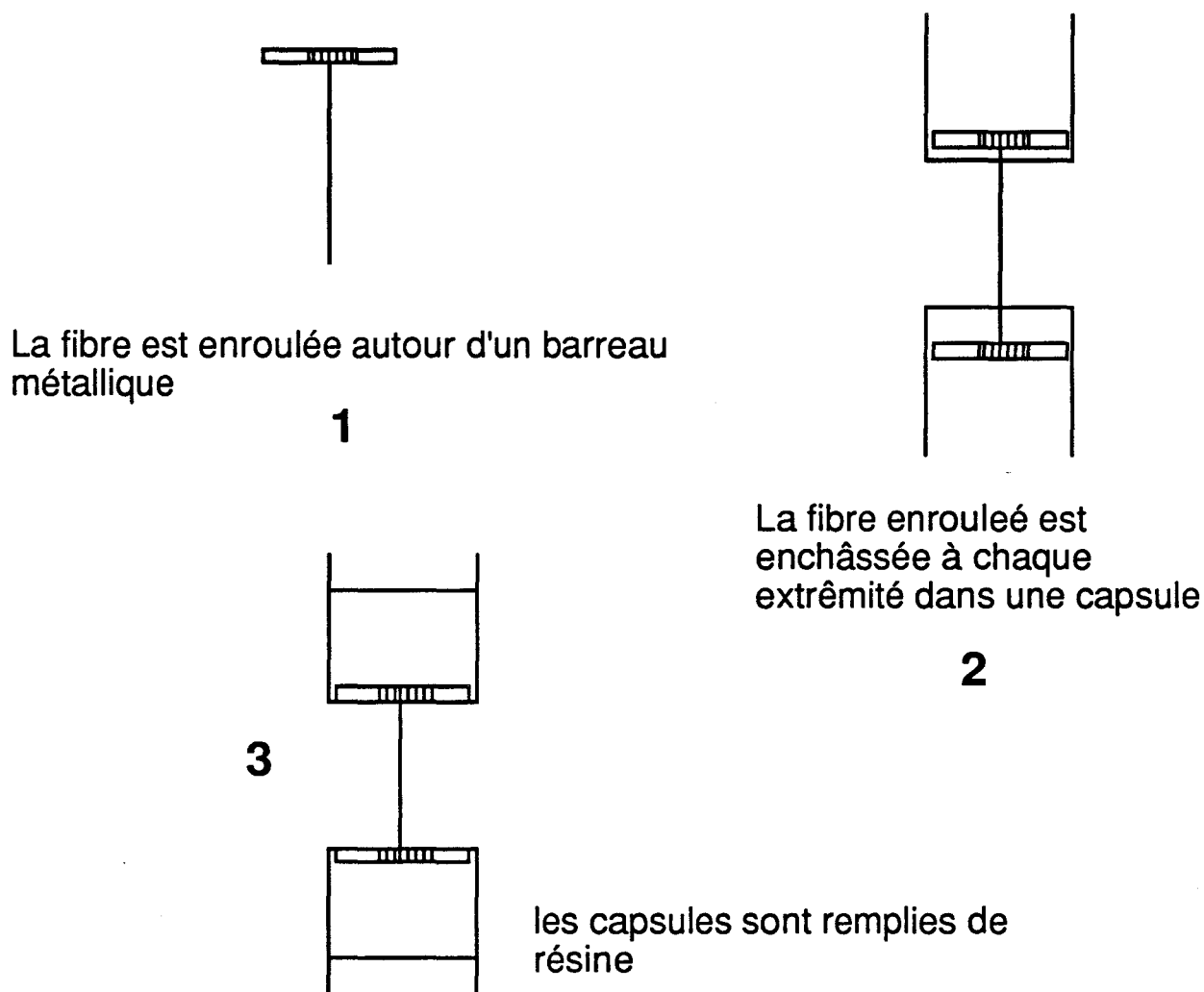


Figure 3: Montage de traction.

Le dispositif de traction est présenté sur la machine (figure 4). Il est constitué d'une balance électronique, de précision 0,01 gramme, qui sert de capteur de force. La force exercée sur le filament est reliée au poids perdu de la balance (préalablement une petite tare est posée sur le plateau de la balance). La balance est couplée à un convertisseur digital-analogique (METTLER GA37) qui envoie les données à un enregistreur papier et à un micro ordinateur de traitement.

L'échantillon est maintenu fixe pendant l'essai par deux étriers (ou mors) qui évitent tout contact avec la fibre (figure 5). Une tête goniométrique constituée de deux rotations et trois translations permet d'assurer une bonne verticalité, vérifiée par l'intermédiaire du réticule de la lunette.

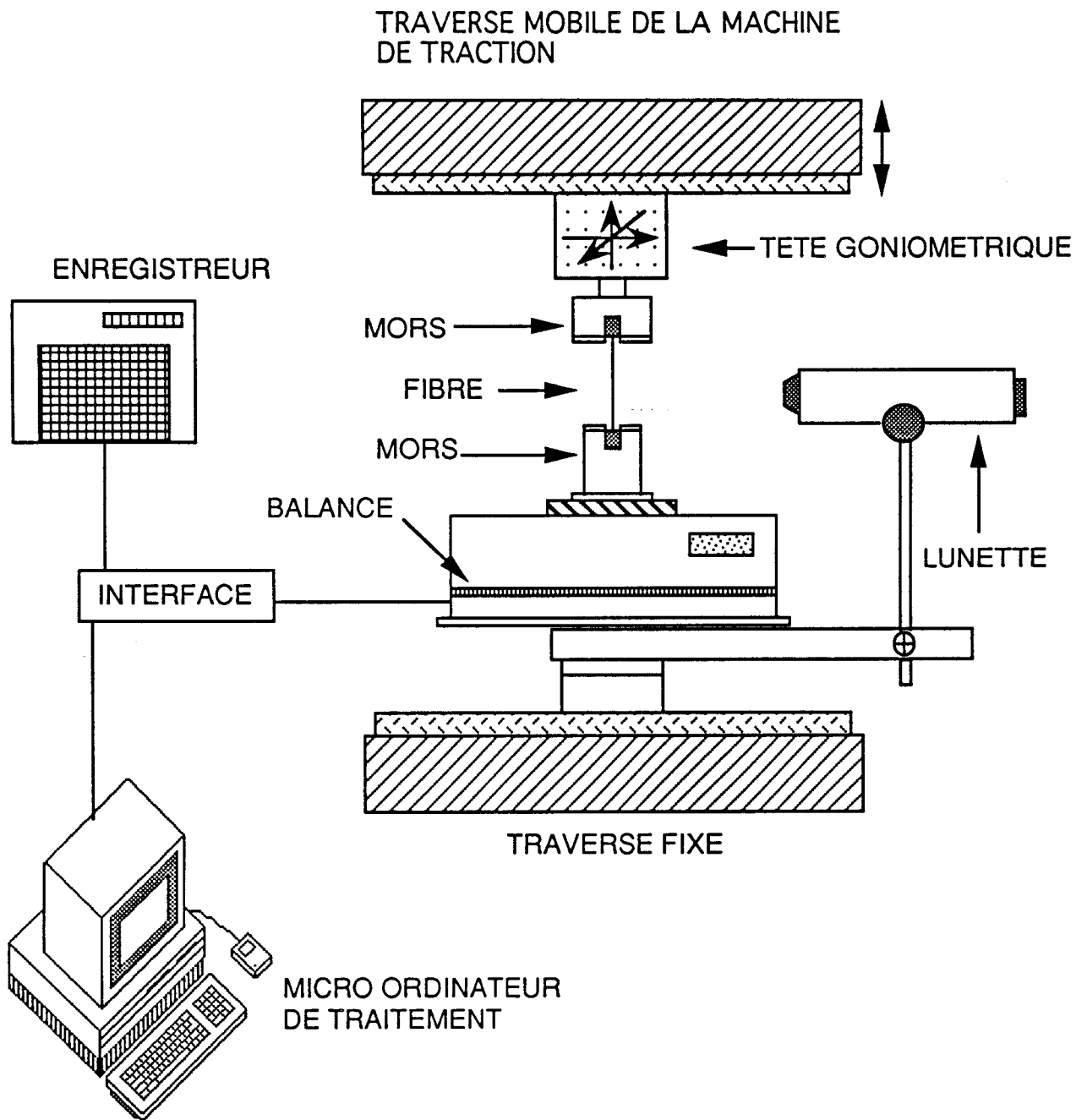


Figure 4: Représentation schématique du dispositif de traction monté sur la machine de déformation.



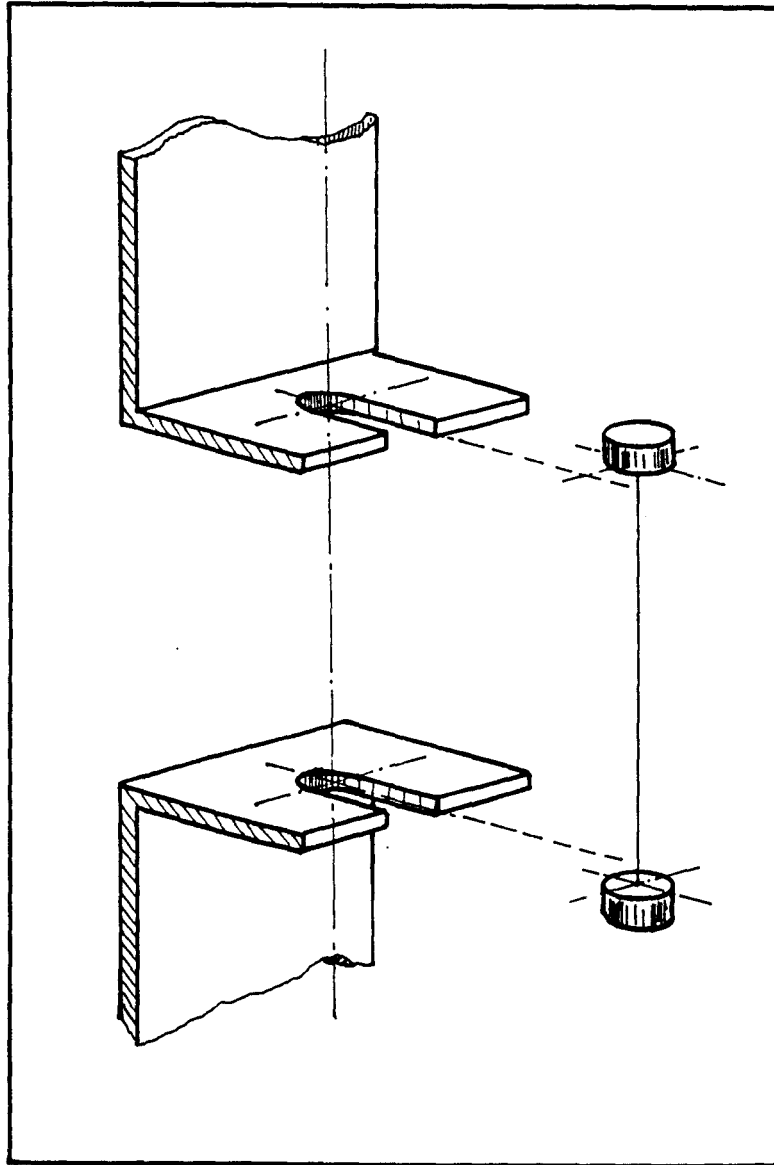


Figure 5: Etriers de traction.



### 2-1-2) Vitesse de déformation

Les essais de traction sont réalisés avec une vitesse de traverse de 50  $\mu\text{m}/\text{min}$  ce qui correspond à une vitesse de déformation de l'ordre de 1 à 2 x  $10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

### 2-1-3) Rigidité du montage

Les essais de traction de monofilaments devant permettre d'évaluer les propriétés élastiques de chaque fibre suivant le traitement qui lui a été appliquée, nous avons évalué la rigidité du montage utilisé en fixant entre les étriers un tige de cuivre de diamètre 2 millimètres (**figure 6**). Il faut signaler que les niveaux de charges rencontrés lors des différents tests mécaniques sur fibre ne dépassent pas généralement 10 grammes ce qui amène une faible correction de la déformation. Connaissant la rigidité nous corrigeons la déformation.

### 2-2) Courbes de traction à vitesse constante

La courbe de traction de chaque type de fibre est présentée **figure 7**. La fibre non traitée présente à cette vitesse de déformation ( $1-2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ) un comportement ductile qui se traduit par un écoulement plastique important.

Les fibres ayant subi un traitement plasma présentent quelle que soit sa durée (10 sec ou 10 min), un comportement en traction similaire à celui de la fibre non traitée. Cela confirme le fait que le traitement plasma est seulement un traitement de surface.

Les deux fibres de polyéthylène irradiées ayant respectivement des taux de gel de 61% et 75% présentent un comportement plus fragile. Cela s'explique par le fait que les fibrilles ne peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres, car il y a la présence de noeuds de réticulation.

A partir des différents essais réalisés sur chaque lot de fibres traitées, il est possible de déterminer une valeur moyenne du module d'Young (E) et de

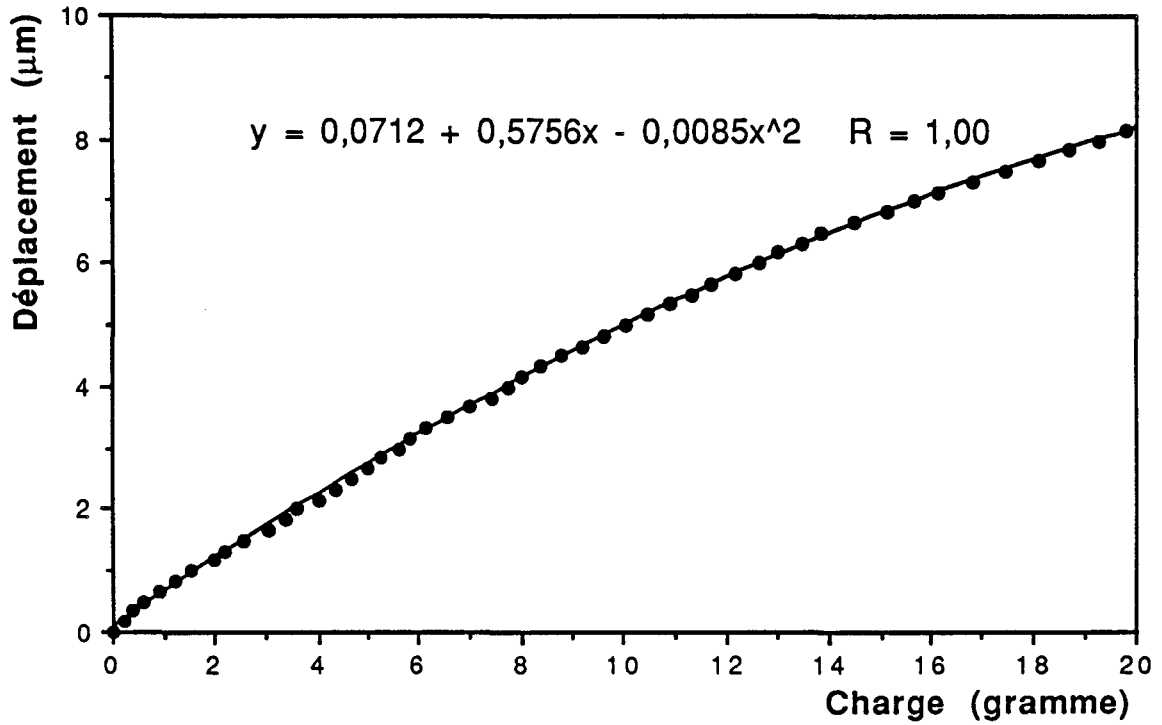


Figure 6: Caractérisation de la rigidité du montage. La fibre est remplacée par une tige de cuivre.

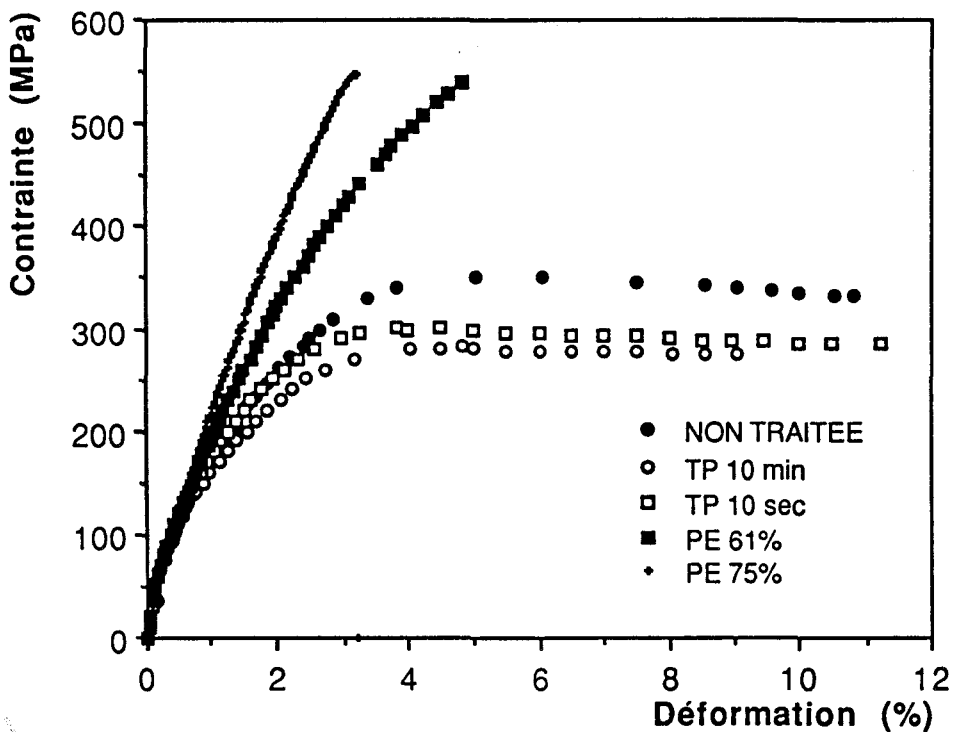


Figure 7: Courbe de traction pour les différentes fibres traitées.

la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) (tableau 1). Les moyennes sont calculées sur la base de cinq essais par type de fibre.

TRAITEMENT FIBRE	E (GPa)	Ecart type	$\sigma_r$ (MPa)	Ecart type
NON TRAITEE	51	3	310	15
PLASMA 10 sec	49	3	280	9
PLASMA 10 min	45	5	280	17
IRRADIEE 61%	49	2	530	10
IRRADIEE 75%	49	2	555	15

**Tableau 1: Variations du module d'Young et de la contrainte à la rupture selon le traitement appliqué à la fibre de polyéthylène.**

On remarque que le module d'Young n'est pas sensible aux différents traitements employés, ce qui signifie que ni le taux de cristallinité ni la structure de la fibre n'ont changé, excepté peut être pour la fibre traitée plasma 10 min qui présente une valeur plus faible et un écart type assez important. Cependant un traitement plasma d'une durée longue amène une dégradation notable de la surface de la fibre et entraîne sans doute une surestimation de la section.

L'effet de la réticulation apparaît nettement lorsqu'on s'intéresse à la contrainte de rupture de la fibre (tableau 1). Les deux types de fibres traitées par irradiation présentent des contraintes à la rupture nettement plus grandes (> 500 MPa) que celles affichées par la fibre non traitée (310 MPa) et les différentes traitées plasma (280 MPa).

Nous ne faisons pas cette étude pour la fibre traitée plasma 2 secondes car on a supposé que ses propriétés mécaniques et élastiques sont très proches de celles présentées par la fibre non traitée.

### 2-3) Effet de la vitesse de déformation

Nous avons vu qu'une fibre irradiée présente un comportement plus fragile qu'une fibre non traitée. Il est donc intéressant de se demander

comment varie le comportement mécanique de ces deux fibres avec la vitesse de déformation.

Cette comparaison est faite entre la fibre non traitée et la fibre irradiée présentant un taux de gel de 75% à température ambiante.

L'effet de la vitesse de déformation sur la forme de la courbe contrainte-déformation pour les fibres non traitée et irradiée présentant un taux de gel de 75% est présenté **figures 8 et 9**.

L'effet de la vitesse de déformation est évident pour la fibre non traitée, qui passe d'un comportement ductile à fragile par augmentation de vitesse. Cet effet est beaucoup moins marqué pour la fibre irradiée car elle présente toujours quelle que soit la vitesse de déformation un mode de rupture plus fragile. On peut simplement noter une élévation de la contrainte à la rupture avec la vitesse.

A titre comparatif, l'influence de la vitesse de déformation sur la contrainte et l'extension à la rupture, est présentée pour les deux types de fibre **figures 10 et 11**. Chaque point de ces courbes fait référence à un essai de traction.

L'influence de la vitesse de déformation sur l'extension à la rupture est importante pour la fibre non traitée puisque l'on passe de 11-20% (à  $10^{-5}$  sec $^{-1}$ ) à 4-6% (à  $9 \times 10^{-3}$  sec $^{-1}$ ). La dispersion à faible vitesse de déformation s'explique par le fait que la rupture se produit quand la fibre se trouve dans la phase d'écoulement plastique; la durée de cette phase est dépendante de l'histoire de la fibre et des défauts externes et internes (cavitation, diamètre variable le long de la fibre,...). En augmentant la vitesse de déformation on atténue cette dispersion.

L'influence de la vitesse de déformation sur la contrainte à la rupture est très forte quel que soit le type de fibre. A faible vitesse les contraintes à la rupture sont beaucoup plus grandes pour la fibre irradiée.

**Ward (6)** montre que l'effet de la vitesse de déformation sur la contrainte et l'extension à la rupture d'une fibre de polyéthylène non traitée peut être atténué si on travaille à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

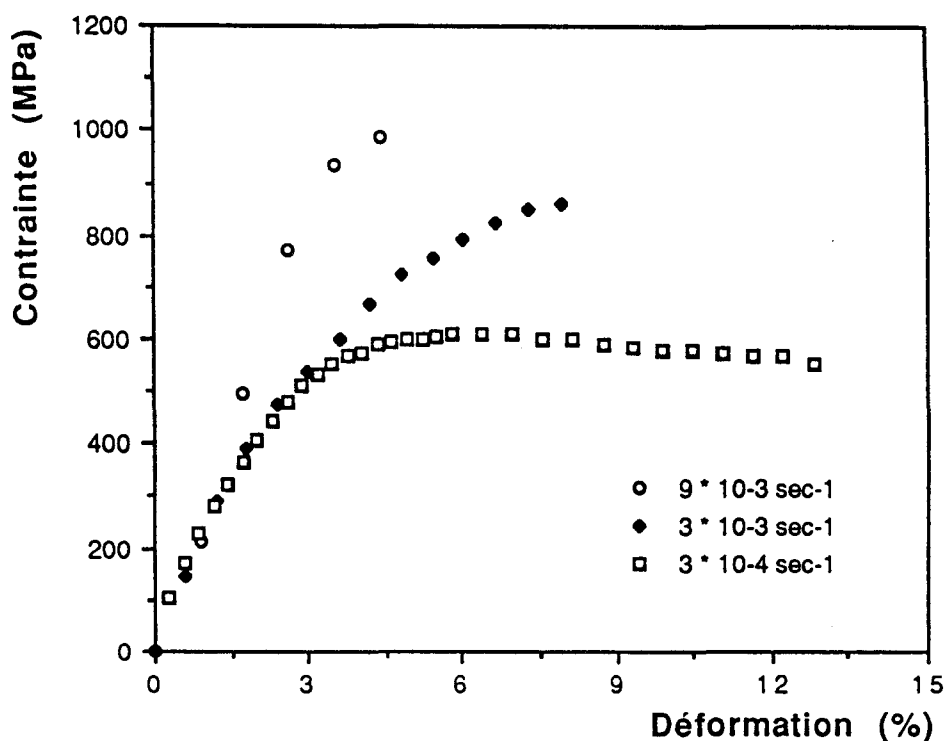


Figure 8: Effet de la vitesse de déformation sur la forme de la courbe contrainte-déformation pour la fibre de polyéthylène non traitée

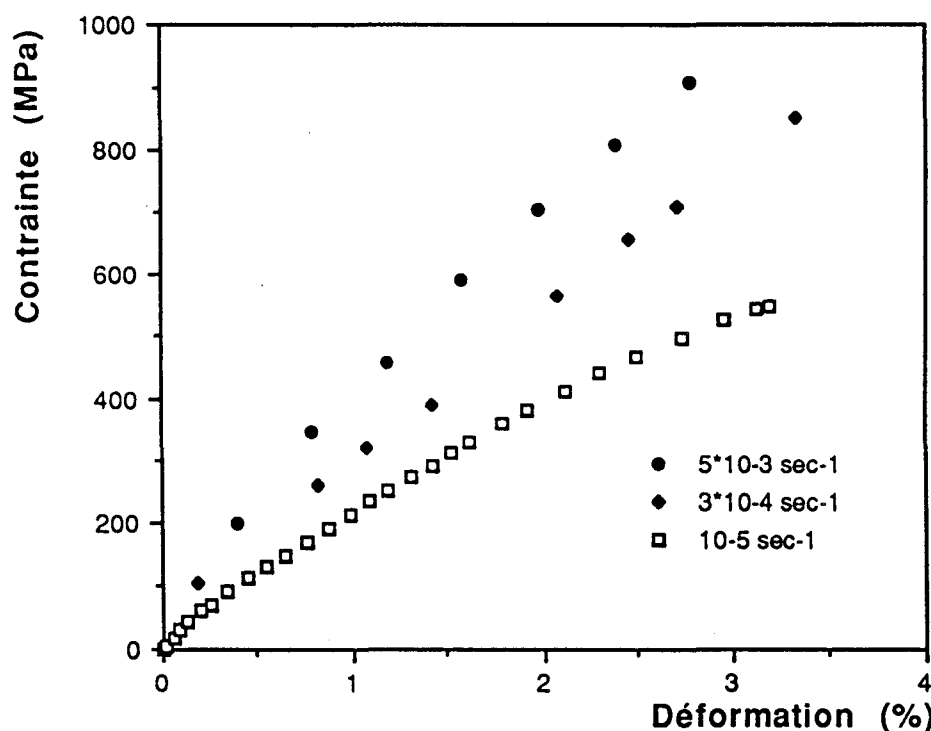


Figure 9: Effet de la vitesse de déformation sur la forme de la courbe contrainte-déformation pour la fibre de polyéthylène irradiée présentant un taux de gel de 75% .

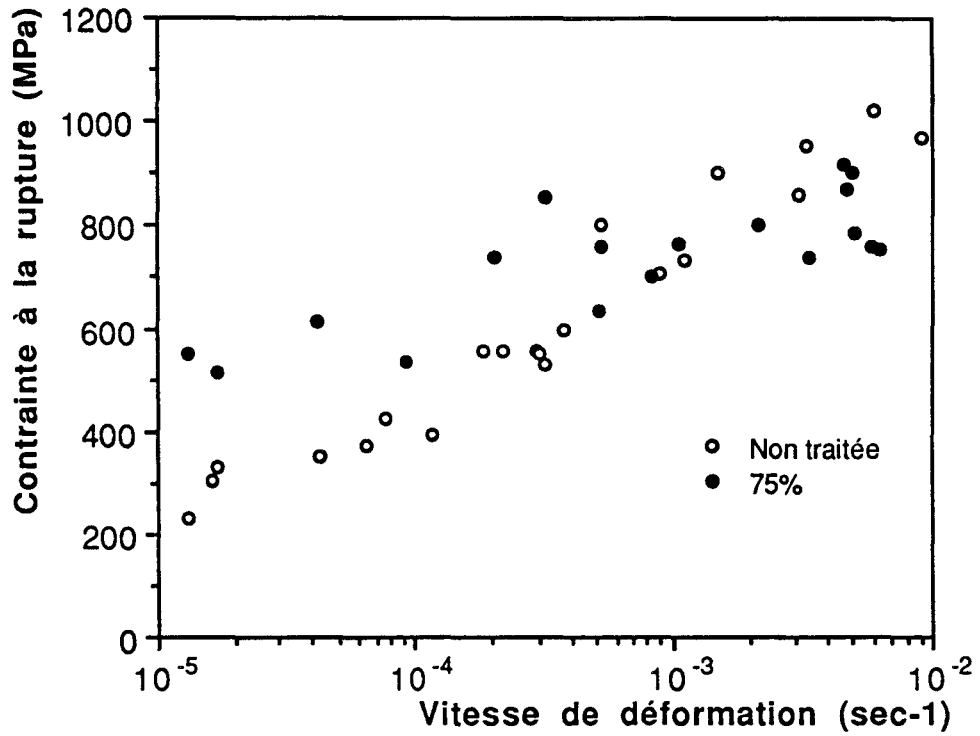


Figure 10: Influence de la vitesse de déformation sur la contrainte à la rupture.

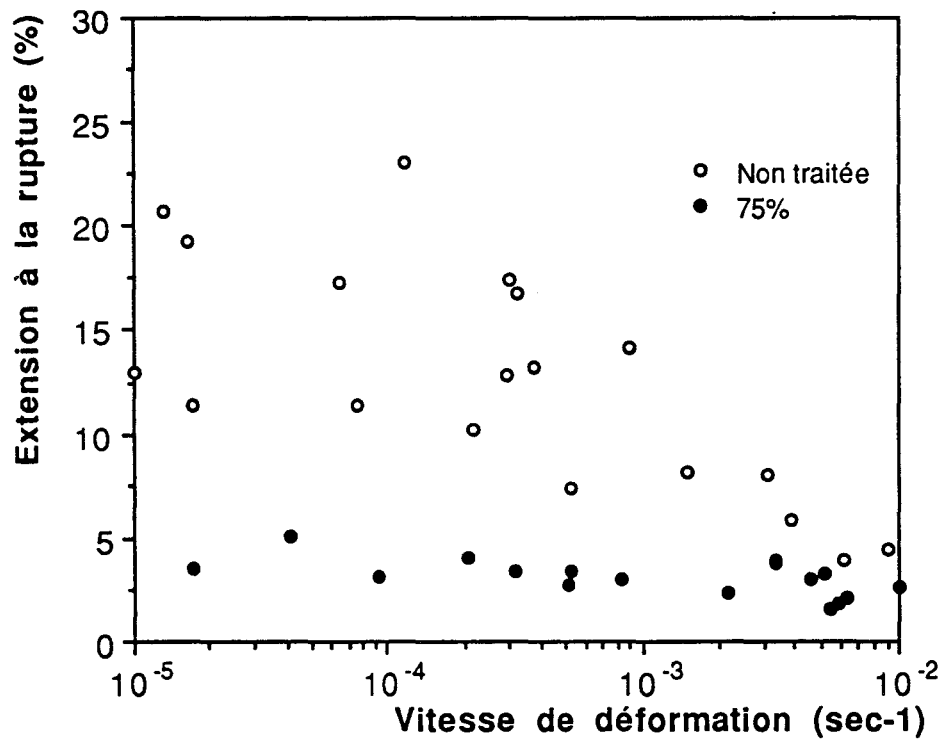


Figure 11: Effet de la vitesse de déformation sur l'extension à la rupture.

## Remarque

Nos essais de déchaussement de monofilaments ont été réalisés dans une gamme de vitesses de déformation ( $4 \text{ à } 8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ) où les contraintes à la rupture des deux types se chevauchent.

### 2-4) Contrainte d'écoulement des fibres à vitesse de traction constante

La détermination de la limite élastique doit être précise afin d'évaluer son éventuelle variation après les différents traitements. Il est indispensable pour cela de revenir sur sa définition physique.

#### 2-4-1) Définition de la limite élastique

La limite élastique peut être définie comme étant le seuil d'écoulement c'est-à-dire représente la contrainte à partir de laquelle on passe d'un stade de germination prédominante à un stade de propagation des défauts.

Il est raisonnable, dans un premier temps, de caractériser la zone pré-plastique (**figure 1**) afin de positionner, dans un second temps, la limite élastique sur la courbe contrainte-déformation.

La zone pré-plastique d'un essai de déformation à vitesse imposée se situe après la zone d'élasticité Hookéenne et jusqu'à des contraintes de l'ordre de 0,8 fois la limite élastique. L'analyse du stade de germination des défauts permet d'obtenir des renseignements sur la structure du matériau.

Les concepts de la métallurgie physique appliqués au cas des polymères permettent une analyse fine de la phase de germination des défauts de plasticité par le biais d'un paramètre "K" appelé facteur de consolidation plastique.

### 2-4-1-1) Le facteur de consolidation plastique

Les défauts créés dans le stade pré-plastique de la déformation sont à l'origine du champ de contrainte interne " $\sigma_i$ ". Cette valeur s'amplifie au fur et à mesure que de nouveaux défauts naissent et rend plus difficile la germination des défauts ultérieurs. On comprend intuitivement que la variation de cette contrainte dépend étroitement de la structure du matériau étudié.

En fait plus que la contrainte interne, le paramètre intéressant, est la variation de cette contrainte avec la déformation plastique. Soit:

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \left( \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$$

Ce paramètre est directement lié au nombre de défauts créés pendant la déformation. En effet si "e" est la déformation plastique associée à la présence d'un défaut et "N" le nombre de défauts, on a:

$$d\varepsilon_p = e \, dN$$

Et donc 
$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \frac{1}{e} \left( \frac{d\sigma_a}{dN} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$$

Le paramètre "K" est donc inversement proportionnel au nombre de défauts de plasticité créés par unité de contrainte.

On en déduit que plus le matériau se déforme plastiquement, plus K est faible. Ainsi K tend vers zéro lorsque le seuil de plasticité  $\sigma_y$  est atteint, tandis que K est infini pour un comportement purement élastique ( $d\varepsilon_p = dN = 0$ ).

Des études menées dans le laboratoire ont montré que l'obtention de ce facteur ("K") est délicate, car elle nécessite deux essais mécaniques: un essai de relaxation simple de la contrainte et un essai de relaxations répétées. Ces deux essais sont réalisés sur deux échantillons distincts mais au même taux de déformation plastique de manière à se trouver dans le même état de structure de défauts (1). Cette méthode est lourde à mettre en pratique: imprécision sur l'état microstructural des deux échantillons, difficulté d'assurer



avec précision l'égalité de leur déformation lorsqu'on effectue l'essai de relaxation.

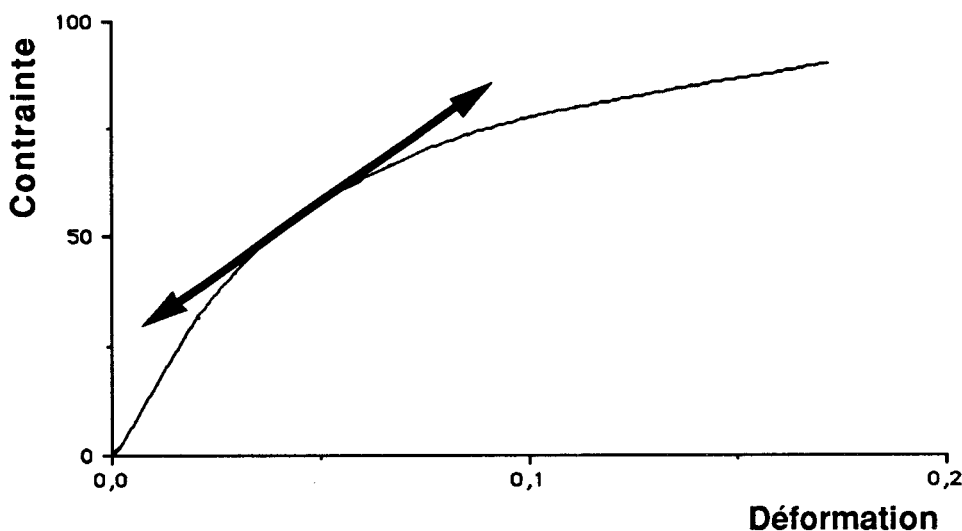
De plus, dans le cas des matériaux fragiles, il se peut qu'au cours de l'essai de relaxations répétées s'initient des micro-fissures, lesquelles faussent la détermination du facteur "K".

**Lefebvre et Escaig (3)** ont mis au point une nouvelle méthode pour caractériser le stade pré-plastique et l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement. Cette méthode ne requiert que la connaissance de la courbe contrainte-déformation et c'est celle que nous avons utilisée.

Cette méthode directe est basée sur la variation de la contrainte appliquée avec la déformation plastique. Elle est caractérisée par un nouveau paramètre, appelé "K".

$$K' \text{ est défini par: } K' = \left( \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p} \right)_a$$

K' représente donc la variation de la pente le long de la courbe contrainte - déformation plastique (**figure 12**).



**Figure 12: Définition de K'**

D'après sa définition, on voit que  $K'$  est égale à  $K$  si la vitesse de déformation plastique est constante, c'est-à-dire lorsque la contrainte effective  $\sigma^*$  est constante.

Si la condition ci-dessus n'est pas vérifiée, il est possible d'exprimer  $K$  en fonction de  $K'$  (4). La relation liant ces deux paramètres est:

$$K = \frac{K' - \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \frac{1}{\dot{\epsilon}_p} \left( \frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right)}{1 + \frac{kT}{M V_{\text{exp}}} \frac{1}{\dot{\epsilon}_p} \left( \frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right)}$$

#### 2-4-1-2) Détermination expérimentale de la limite élastique

Escaig et al. (5) observent que le volume d'activation opérationnel  $V_o$  devient constant lorsque la sous-structure des défauts ne varie plus sensiblement (régime permanent). La limite élastique est donc la contrainte qui correspond à la déformation à partir de laquelle le volume se stabilise.

Le volume opérationnel est déterminé en utilisant la relation suivante:

$$V_o = \frac{V_{\text{exp}}}{1 + \frac{K}{M}}$$

La détermination du volume expérimental, du facteur  $K'$  et du facteur  $K$  permettent de tracer la courbe de la variation du volume d'activation opérationnel en fonction de la contrainte et donc de déterminer la limite élastique. La fibre irradiée présentant un fort taux de consolidation plastique, nous avons choisi comme critère le moment où le volume devient constant.

La limite élastique ainsi déterminée, le volume opérationnel associé nous donne la valeur du volume d'activation " $V_a$ ", et donc la taille de la zone impliquée dans le cisaillement élémentaire.

## 2-4-2) Résultats expérimentaux

Comme pour l'effet de la vitesse de déformation sur la contrainte et l'extension à la rupture, nous nous intéressons uniquement à la comparaison entre la fibre de polyéthylène non traitée et celle irradiée avec une fraction de gel de 75%. L'intérêt étant là encore de mettre en évidence l'effet de la réticulation amenée par l'irradiation gamma.

### 2-4-2-1) Le facteur $K'$

Le facteur  $K'$  est calculé à partir des essais de traction à température ambiante et à une vitesse de déformation totale de  $2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  pour les deux types de fibres. La méthode de dépouillement, mise au point par **P. François**, est expliquée en **annexe 1**. Les **figures 13 et 14** présentent les parties des courbes contrainte-déformation qui ont été utilisées.

La variation de  $K'$  avec la déformation plastique  $\epsilon_p$  sur un domaine s'étendant de  $5 \times 10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-3}$  pour les deux types de fibre est présentée **figure 15**. Nous voyons que, pour toute la gamme de déformation étudiée, la valeur de  $K'$  de la fibre irradiée est soit égale soit supérieure à celle de la fibre non traitée.

Précédemment il a été signalé que plus le matériau est apte à se déformer plastiquement, plus  $K'$  est faible. C'est ce que nous voyons ici puisque c'est la fibre non traitée qui présente le  $K'$  le plus faible pour toute valeur de la déformation plastique supérieure à  $10^{-3}$ . Le facteur  $K'$  est donc un excellent moyen pour mettre en évidence l'effet de la réticulation.

Nous observons que le facteur  $K'$  de chaque fibre tend à se stabiliser à des déformations plastiques différentes, 0,002 pour la fibre irradiée et 0,004 pour la fibre non traitée. Ce qui signifie qu'au delà de ces valeurs, la propagation des germes de cisaillement n'est plus négligeable vis à vis de la germination (le comportement du matériau se rapproche de plus en plus du stade d'écoulement).

Afin d'obtenir la variation de  $K$  avec la déformation plastique, il nous faut connaître maintenant le volume expérimental.

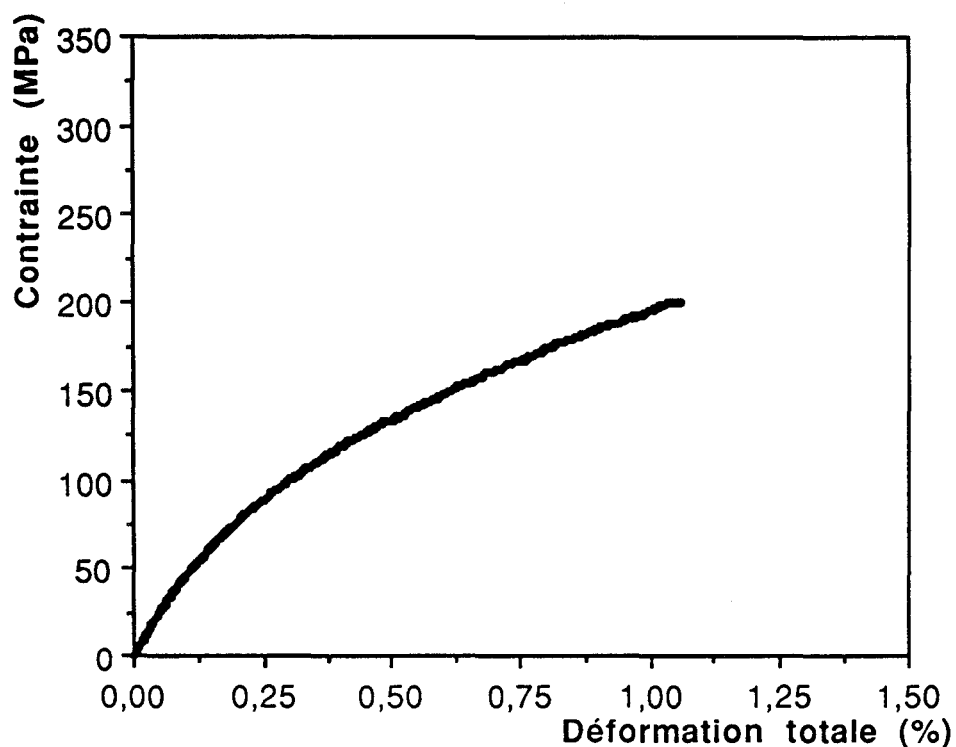


Figure 13: Courbe contrainte-déformation pour la fibre non traitée.

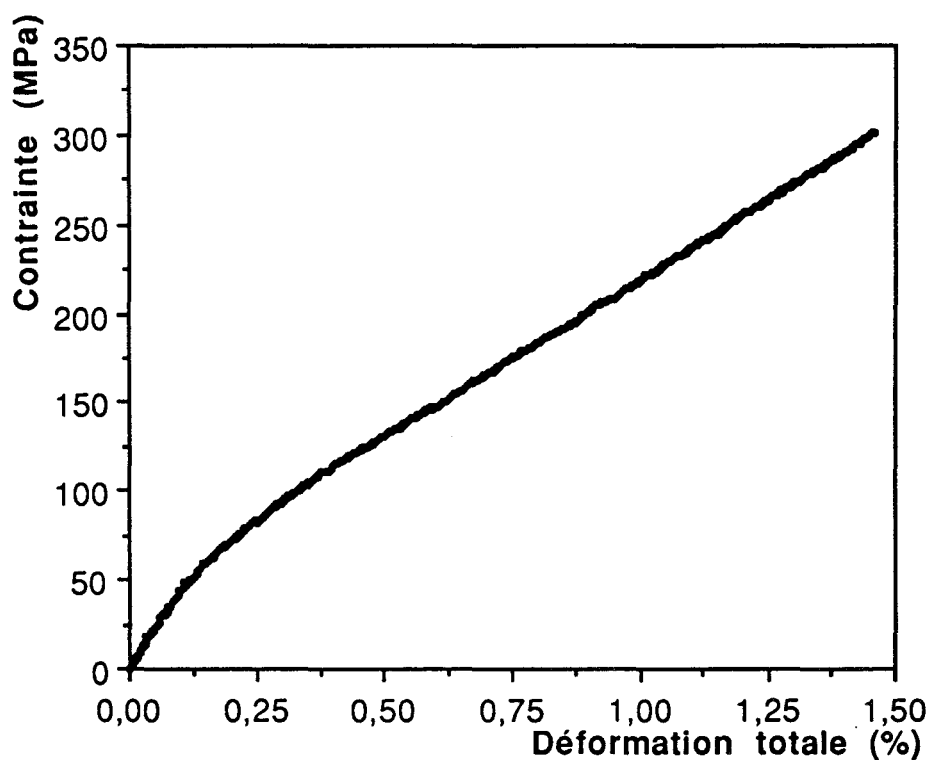


Figure 14: Courbe contrainte-déformation pour la fibre irradiée ayant une fraction de gel de 75%.

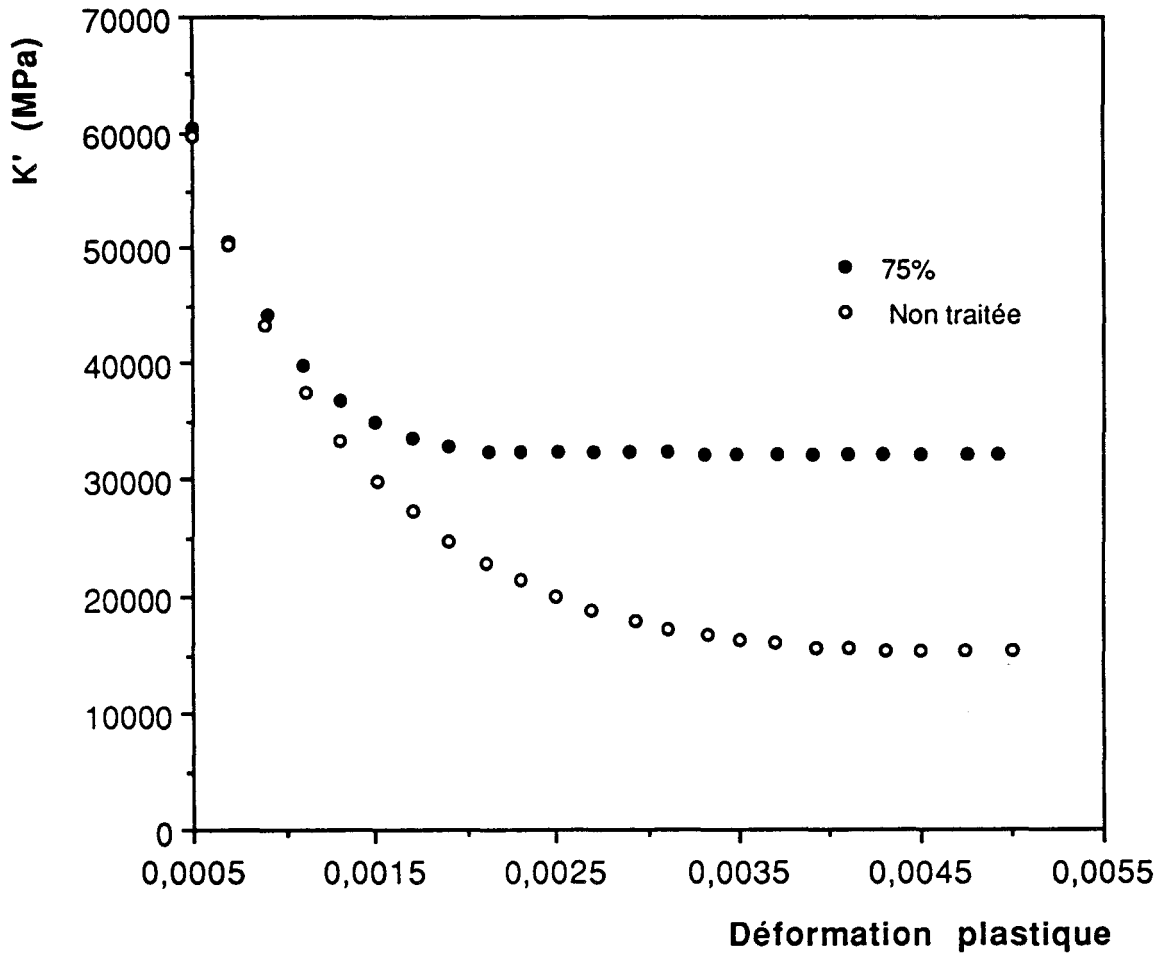


Figure 15: Variation du facteur K' avec la déformation plastique. Fibre non traitée et fibre irradiée (taux de gel 75%).

### 2-4-2-2) Le volume expérimental "Vexp"

Le volume expérimental est obtenu à partir de l'essai de relaxation de la contrainte appliquée (cf. 1-3). La vitesse de déformation totale utilisée jusqu'au départ de la relaxation est  $2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

La valeur du volume d'activation expérimental "Vexp" est obtenue par un dépouillement informatisé du test de relaxation, mis au point par Ph. François. Pour un temps de dépouillement choisi par l'expérimentateur, le programme calcule la valeur optimale du paramètre "c" (équation 7) telle que  $\Delta\sigma$  varie linéairement avec  $\log(t + c)$ . Vexp est ensuite déduit de la pente de la droite obtenue. Le volume expérimental "Vexp" variant très peu avec le temps de dépouillement (figure 16), nous fixons ce temps à 90 secondes.

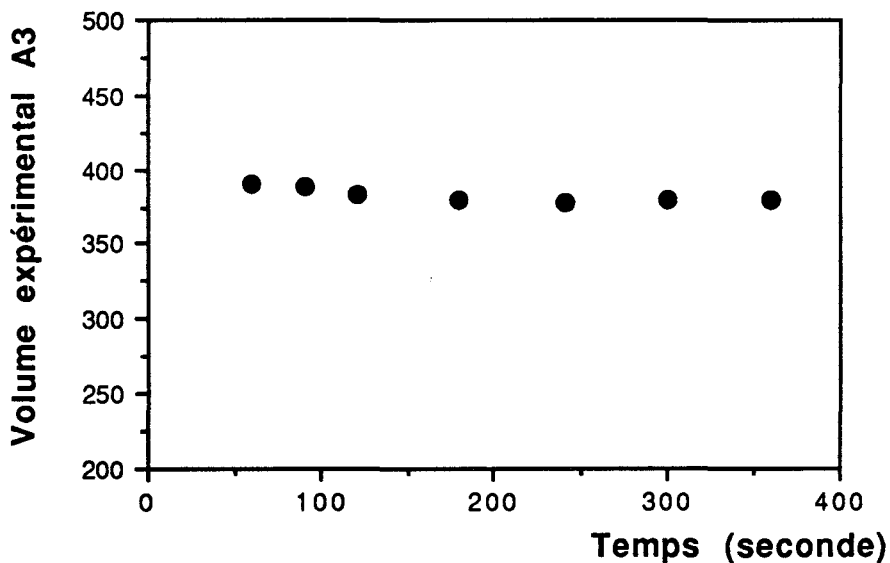


Figure 16: Variation du volume expérimental avec le temps de dépouillement.

La variation du volume expérimental avec la contrainte est présentée pour chacune des fibres sur les figures 17 et 18. Chaque point de la courbe est un volume moyen obtenu à partir de trois essais de relaxation effectués sur trois échantillons différents à ce niveau de contrainte. Les mesures présentent une faible dispersion comme on peut le voir figure 17.

Jusqu'à un niveau de contrainte de 130 MPa, il est impossible de séparer distinctement les deux courbes. A partir de cette valeur une différence

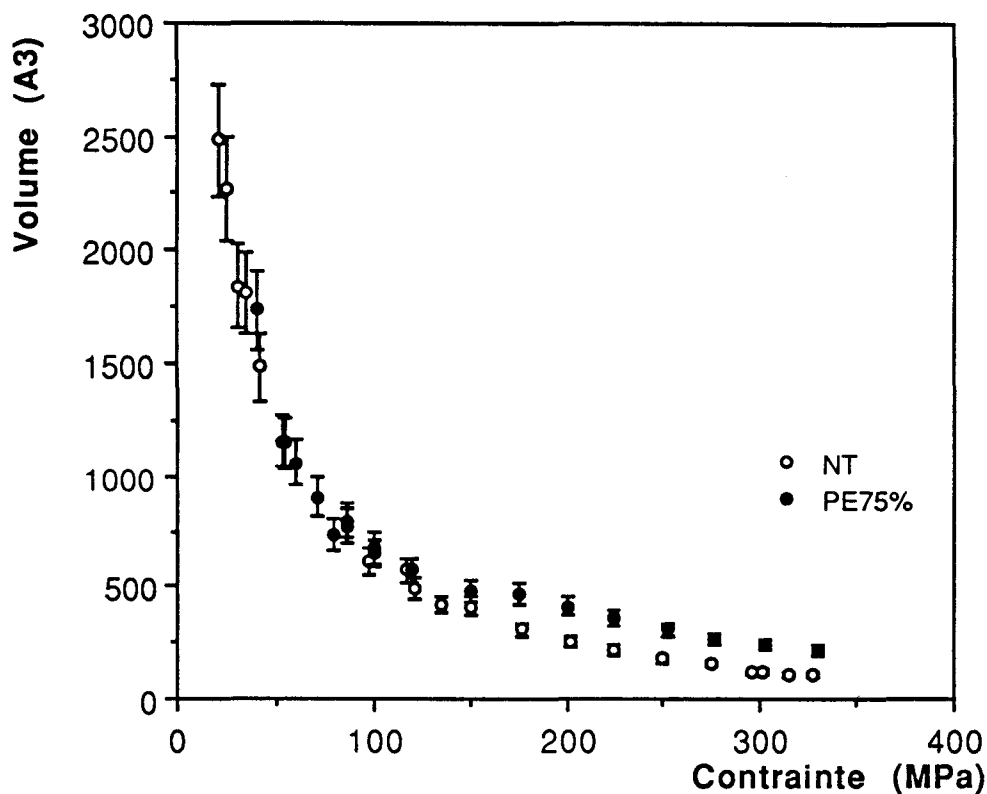


Figure 17: Variation du volume expérimental avec la contrainte. Fibre non traitée et fibre irradiée 75%.

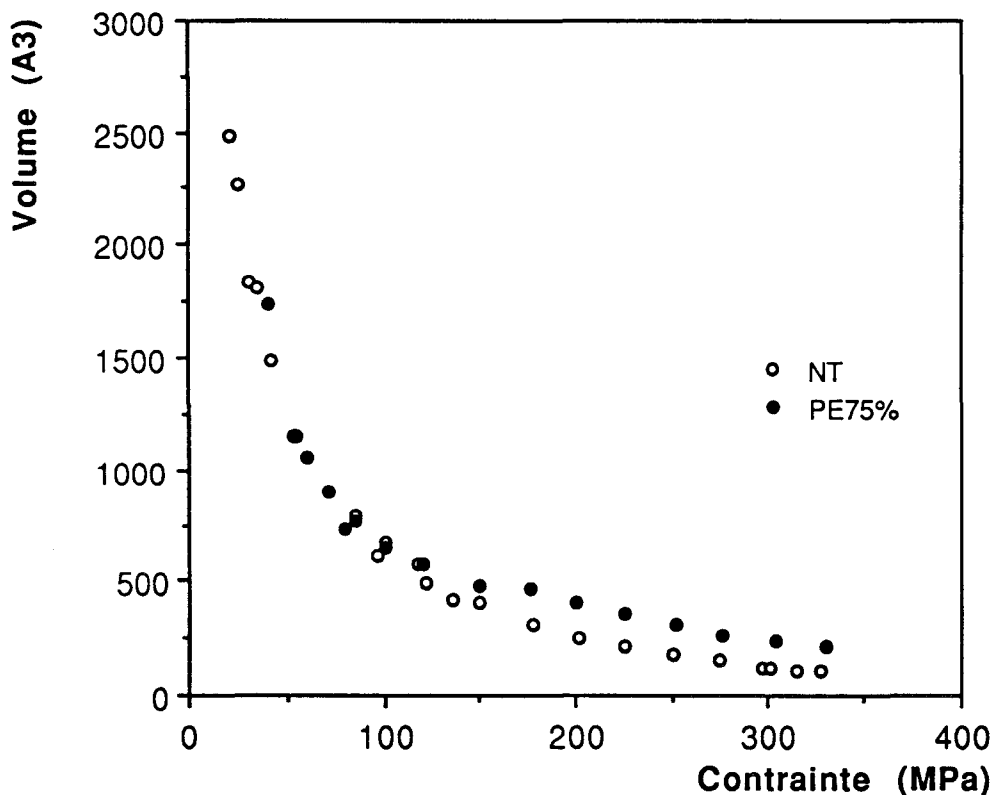


Figure 18: Variation du volume expérimental avec la contrainte. Fibre non traitée et fibre irradiée 75%.

apparaît clairement, due à l'effet de la réticulation. Nous reviendrons sur cet effet après avoir présenté l'évolution du volume opérationnel.

Nous pouvons maintenant déterminer "K", puis atteindre le volume opérationnel.

### 2-4-2-3) Le facteur "K" et le volume opérationnel Vo

Les variations du facteur "K" avec la déformation plastique pour chaque type de fibre sont présentées **figure 19**. Il faut noter que, comme pour le facteur K', le facteur K de la fibre irradiée est égal à celui de la fibre non traitée aux faibles déformations plastiques puis il lui devient nettement supérieur. L'effet de la réticulation est nettement visible lorsqu'on regarde les valeurs de plateaux obtenues pour chaque type, 15 GPa pour la fibre non traitée à 32 GPa pour l'irradiée.

Si l'on superpose pour chaque type de fibres les variations de K' et K (**figure 20**) on remarque que les valeurs de ces deux grandeurs sont pratiquement identiques. Etant donné que:

$$K' = \left( \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p} \right)_{\dot{\varepsilon}} = \frac{d}{d\varepsilon_p} (\sigma_i(T, \varepsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p))_{\dot{\varepsilon}_T}$$

$$K' = K + \frac{d\sigma^*}{d\varepsilon_p}$$

On en déduit que la contrainte effective varie peu avec la déformation plastique.

Les variations de K avec la déformation plastique étant déterminées, il est possible de déduire le volume opérationnel "Vo" connaissant le volume expérimental. Une comparaison entre les deux volumes pour chaque type de fibres est présentée (**figures 21 et 22**).

Il semble, qu'apparaissent à la vue de ces courbes, deux processus différents pour chaque type de fibres.



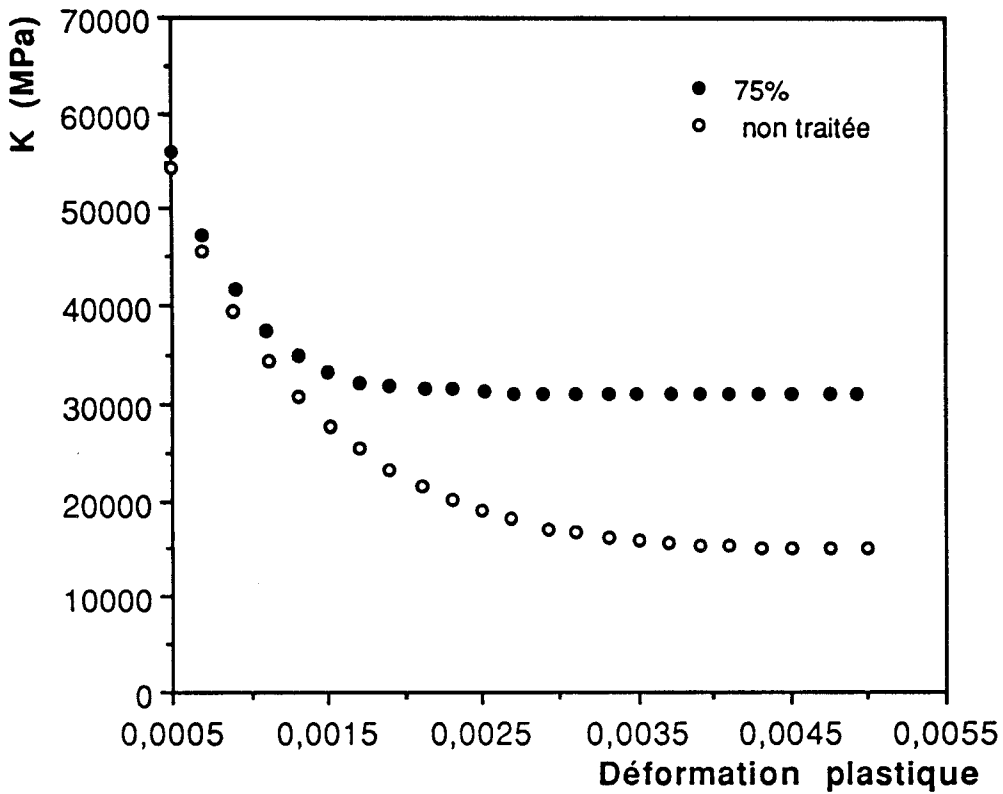


Figure 19: Variation du facteur K avec la déformation plastique de la fibre. Fibre non traitée et fibre irradiée 75%.

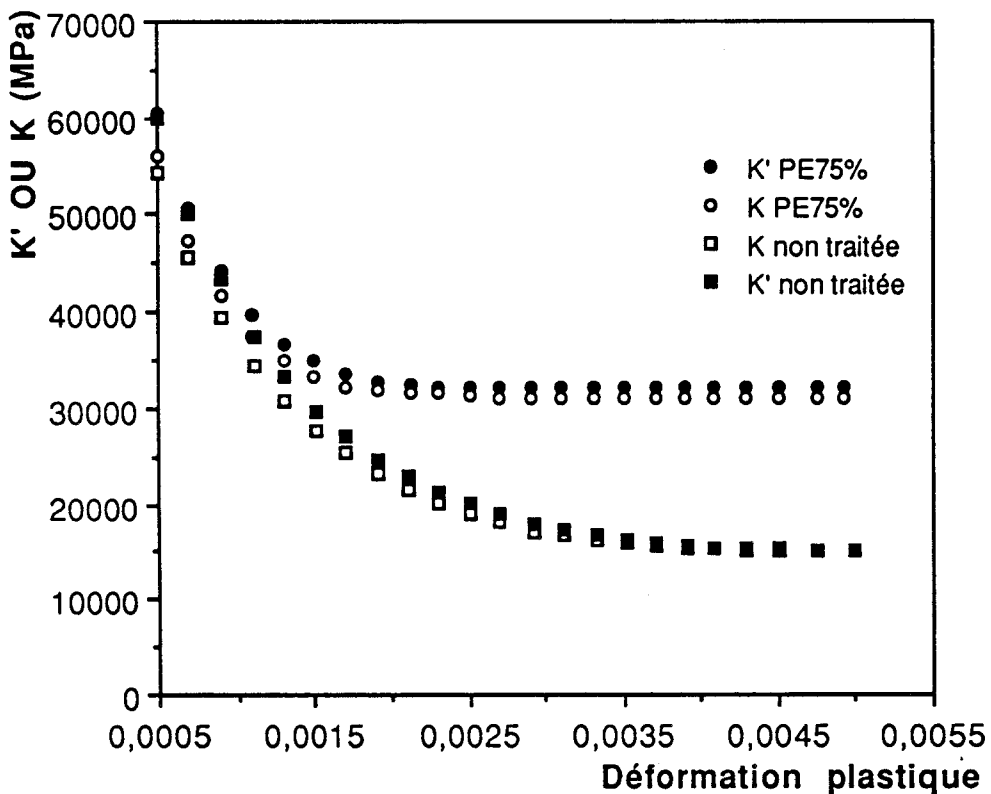


Figure 20: Comparaison de K' et K pour une fibre non traitée et une fibre irradiée 75%.

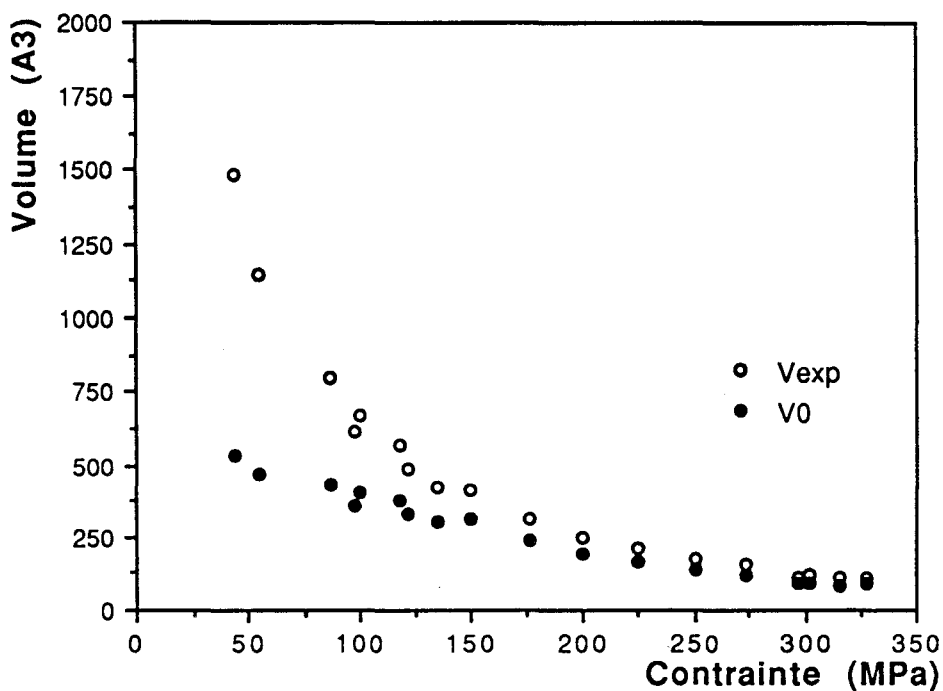


Figure 21: Variation des volumes expérimental et opérationnel avec la conainte. Fibre non traitée.

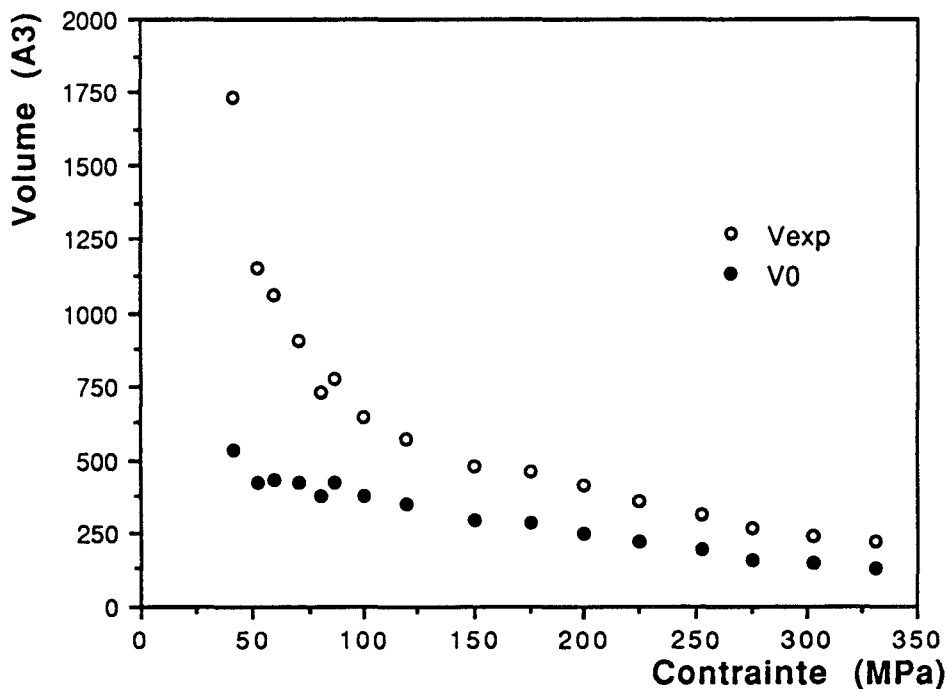


Figure 22: Variation des volumes expérimental et opérationnel avec la conainte. Fibre irradiée 75%.



Un premier processus associé aux faibles contraintes qui se termine par un plateau s'étalant de 60 MPa jusqu'à 120 MPa. Si l'on regarde les courbes contrainte-déformation pour les deux types de fibres (**figures 13 et 14**), on s'aperçoit qu'elles présentent un changement de pente important centré sur 60 MPa pouvant être interprété comme un passage entre deux états. Comme la limite élastique est déterminée au moment où le volume opérationnel devient constant, il est raisonnable d'associer le phénomène observé au passage de cette limite.

Et un deuxième processus qui commence à 120 MPa et se termine par un plateau qui débute à 300 MPa où les volumes expérimental et opérationnel de la fibre non traitée sont pratiquement confondus ( $= 85 \text{ \AA}^3$ ), correspondant à l'apparition d'un plateau sur la courbe de traction (**figure 9**). Ceci n'apparaît pas pour la fibre irradiée car sa courbe de traction montre aux contraintes élevées un durcissement continu. **Pennings (7)** a trouvé des volumes d'activation du même ordre de grandeur ( $= 66 \text{ \AA}^3$ ) pour des fibres de polyéthylène haut module au moment de l'écoulement plastique.

Il y a donc deux limites d'écoulement plastique, une (microscopique) se situant à 60 MPa et une autre (macroscopique) autour de 300 MPa. Les mécanismes associés à ces deux modes pourraient être clarifiés par étude en RX aux petits angles de fibres déformées jusqu'à la fin du premier ou du deuxième mode.

**Ward (8)**, à partir d'essais de fluage sur des fibres fabriquées par la même technique que celle utilisée ici, a mis aussi en évidence l'existence de deux processus thermiquement activés, qui peuvent être décrits par deux solides de Maxwell agissant en parallèle. Il a comparé deux fibres, une non traitée et une traitée par irradiation gamma sous atmosphère d'acétylène.

En relation avec la structure hautement orientée, il attribue un premier processus **(1)** à la phase amorphe, dominant aux faibles contraintes et se caractérisant par un volume d'activation " $V_1$ " assez important ( $300\text{-}330 \text{ \AA}^3$ ), et un deuxième processus **(2)**, dominant aux contraintes plus élevées et associé au cristal avec un volume d'activation " $V_2$ " beaucoup plus petit ( $30 \text{ \AA}^3$ ).

Ward suppose que le processus 2 trouve son origine dans un cisaillement intermoléculaire via la propagation d'un défaut de type Reneker à travers le réseau cristallin. La valeur de " $V_2$ " peut donc être reliée à l'alignement et à la perfection de la structure lamellaire. " $V_2$ " diminuant avec le taux d'étirement " $\lambda$ " et augmentant avec la distorsion cristalline. " $V_2$ " est sensible à la température au contraire de " $V_1$ " (tableau 2). Les valeurs expérimentales de " $V_1$ " et " $V_2$ " sont obtenues en lissant la courbe expérimentale  $\ln \dot{\epsilon}_p = f(\sigma)$  par une loi d'Eyring (double processus d'activation) où les volumes et les enthalpies d'activation sont les paramètres ajustables. Les vitesses de déformation plastique utilisées dans ce lissage correspondent aux conditions du fluage secondaire (vitesse constante avec la déformation).

Température °C	$V_1 \text{ \AA}^3$	$V_2 \text{ \AA}^3$
24	327	30,7
49	290	37,1

**Tableau 2: Valeurs des volumes pour les deux processus thermiquement activés pour la fibre de polyéthylène non traitée (selon Ward et al. (8)).**

Cette augmentation de " $V_2$ " avec la température est compatible avec la concentration de contraintes liée aux zones de défauts car l'élévation de la température facilite le cisaillement interlamellaire. De plus l'irradiation entraîne une modification du réseau cristallin par des coupures de chaînes puisque le volume " $V_2$ " mesuré pour les fibres irradiées augmente (60-80  $\text{\AA}^3$ ).

Les valeurs des volumes d'activation où apparaissent un plateau pour nos deux fibres sont résumées dans le tableau 3.

TYPE DE FIBRE	$V_1 \text{ \AA}^3$	$V_2 \text{ \AA}^3$
Non traitée	370	85
Irradiée	430	140

**Tableau 3: Variation des différents volumes selon le traitement de la fibre.**

Ces valeurs sont compatibles avec l'étude citée précédemment: la fibre irradiée présente un volume " $V_2$ " supérieur à celui de la fibre non traitée. Le volume " $V_1$ " de la fibre irradiée peut donc être vu comme étant une information sur la réticulation du "réseau" amorphe et " $V_2$ " comme étant une information sur les coupures de chaînes dans le cristal. La limite élastique microscopique est donc liée à la phase amorphe et la macroscopique au cristal.

Le volume occupé par un groupement  $\text{CH}_2$  dans un cristal parfait est approximativement de  $25 \text{ \AA}^3$ , il est donc possible d'estimer combien de groupements sont impliqués dans ces processus. La fibre non traitée présente aux limites élastiques microscopique et macroscopique des volumes d'activation équivalents respectivement à 15 et 3 groupements  $\text{CH}_2$ . Quant à la fibre irradiée ces volumes d'activation représentent 17 et 6 groupements  $\text{CH}_2$ .

## Résumé

Nous avons montré que:

- les traitements plasma et irradiation gamma n'influencent pas les propriétés élastiques de la fibre.
- La fibre non traitée et celles traitées par plasma présentent, quelle que soit la durée du traitement le même comportement en traction.
- La vitesse de déformation influence la forme de la courbe de traction. Au fur et à mesure que la vitesse de déformation augmente la fibre non traitée passe du comportement ductile à celui de fragile. Les fibres irradiées présentent une moindre sensibilité à la vitesse.
- Les limites élastiques microscopique et macroscopique de la fibre de polyéthylène se situent à 60 et 300 MPa. la limite macroscopique de la fibre irradiée n'apparaît pas aussi clairement que pour la fibre non traitée à cause de l'apparition d'un durcissement important sur la courbe de traction.
- deux processus associés respectivement au cristal et à l'amorphe de la fibre permettent d'expliquer le comportement de la fibre de polyéthylène en traction et de mettre en évidence les effets de l'irradiation gamma (réticulation, coupures de chaînes,...).

### 3) Tenue en fluage de la fibre

En vue des applications possibles de la fibre de polyéthylène (Cordes, composites,...), une attention particulière est apportée à son comportement en fluage. Il est reconnu que la réticulation amenée par l'irradiation apporte une amélioration notable de la tenue en fluage en limitant l'écoulement permanent. Il semble donc intéressant de regarder comment notre fibre se comporte en fluage selon le traitement de surface utilisé et les conditions de l'essai (température, charge appliquée,...).

Précédemment, nous avons montré que la fibre non traitée et celles traitées plasma présentent, quelle que soit la durée du traitement, le même comportement de traction à vitesse constante. Il semble donc suffisant de comparer les fibres non traitée et irradiée ayant un taux de gel de 75%.

Après quelques généralités sur le test de fluage et les différentes lois possibles, nous détaillons la procédure expérimentale. La présentation et l'interprétation des différents résultats sont ensuite présentées.

#### 3-1) Généralités

On appelle fluage la déformation plastique qui résulte de l'application d'une contrainte constante, mais en pratique la plupart des expériences de fluage sont réalisées à charge constante. Les vitesses de déformation engendrées varient de  $\dot{\epsilon} = 1$  à  $\dot{\epsilon} = 10^{-10}$  sec<sup>-1</sup>.

Il est intéressant de faire cet essai à température élevée, car tous les matériaux perdent la propriété de résister à un effort quand la température s'élève parce qu'ils fluent. Ce qui met en évidence que l'essai de fluage est un processus thermiquement activé dont la durée est un facteur important.

Le fluage est surtout étudié pour les matériaux métalliques et céramiques, c'est pourquoi nous ne détaillerons pas les différents types de fluage (9). Nous présentons seulement la forme des courbes observées, leurs dénominations et leurs conséquences sur le matériau.

A une température fixée, et selon la contrainte appliquée, on obtient une des courbes de la **figure 23**. On obtient le même comportement si l'on fixe la contrainte et que l'on fait varier la température.

- La courbe "**a**" se produit pour des contraintes suffisamment faibles, voisines ou même un peu inférieures à la limite élastique à vitesse de déformation comparable, et à des températures assez basses, c'est-à-dire inférieures à la température  $T_r$  où la structure atomique ou moléculaire du matériau est susceptible d'une certaine "restauration", ou retour à l'équilibre ( $T_r \leq 0,4$  ou  $0,5 T_f$  en général). On l'appelle fluage  $\alpha$  ou fluage logarithmique car la déformation et le temps sont reliés par une fonction logarithmique.

- La courbe "**b**" correspond à des contraintes et des températures intermédiaires ( $T \geq T_r$ ). Après une déformation initiale  $\epsilon_0$  qui suit immédiatement la mise en charge (**stade I**), on distingue généralement trois stades:

- Le **stade II** appelé fluage primaire ou transitoire où la vitesse de fluage diminue fortement. Comme la contrainte et la température sont constantes, ce changement est dû aux modifications de la sous - structure. **Mott (10)** montre que ce fluage obéit à la loi d'Andrade  $\epsilon - \epsilon_0 = A \times t^m$ , avec  $m = 1/3$ : en fait  $m$  est peut être compris entre 0,3 et 0,6.

- Le **stade III**, appelé fluage secondaire, ou stationnaire, ou aussi fluage - restauration. Il résulte de l'équilibre entre le durcissement dû à la déformation et la restauration structurale favorisée par la contrainte et la température. C'est un régime permanent caractérisé par une **vitesse de fluage constante**.

- Le **stade IV**, appelé fluage tertiaire, ou accéléré. Il se caractérise par l'accélération de la vitesse de fluage jusqu'à la rupture.

- La courbe "**c**" représente l'évolution de la courbe précédente à contrainte et température suffisamment élevées. Le stade III est réduit et peut même disparaître.



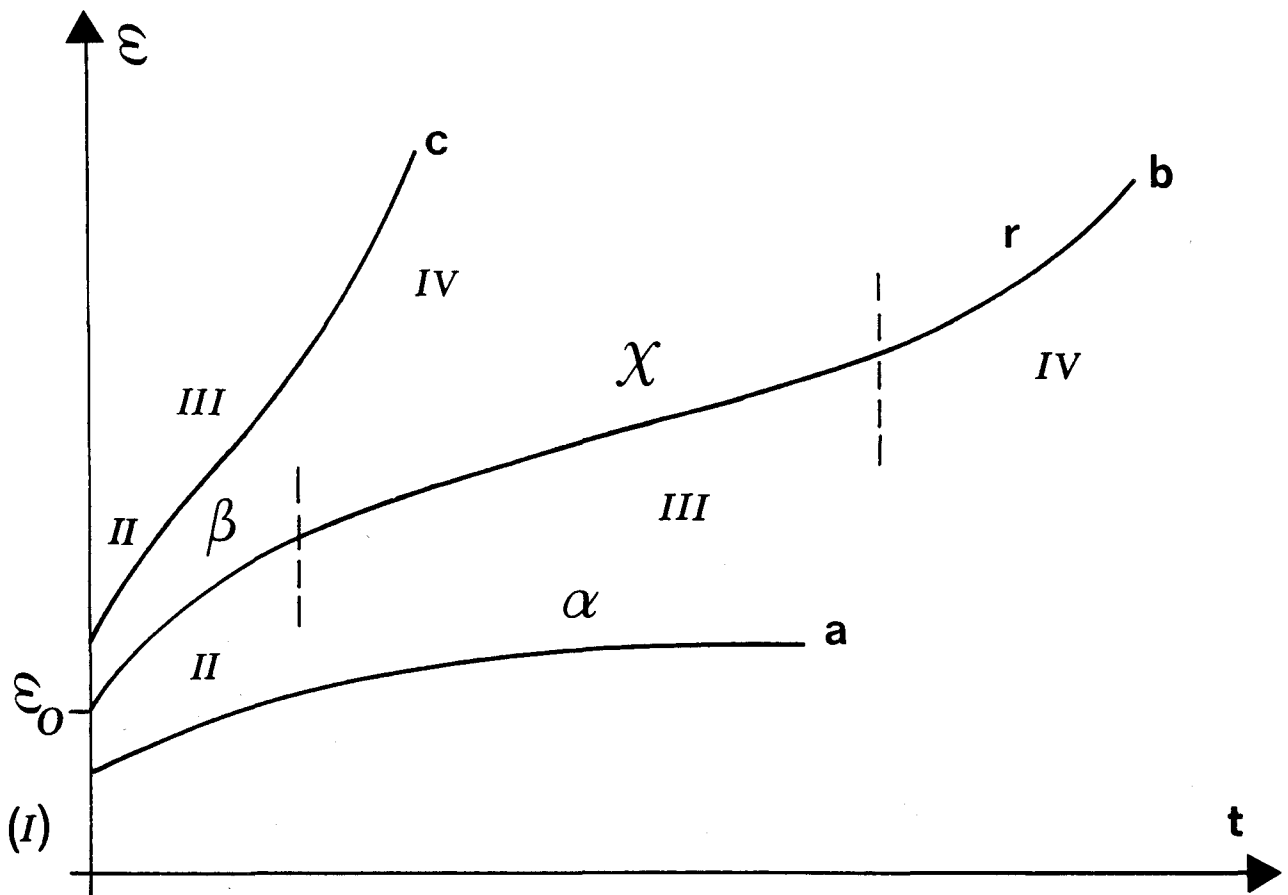


Figure 23: Les différentes lois de fluage (référence 9).

### 3-2) La procédure expérimentale

L'échantillon est une mèche constituée de cinq monofilaments dont la longueur utile est de 25 mm. A chaque extrémité les filaments sont enroulés autour d'un petit barreau métallique et ensuite collés à la colle cyanoacrylate (figure 24).

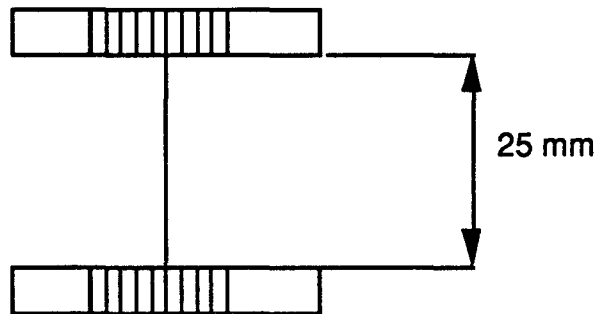


Figure 24: Présentation de l'échantillon de fluage.

Le montage de fluage est constitué d'une colonne métallique sur laquelle est fixée un four cylindrique. Ce four est percé en son centre de façon à pouvoir positionner correctement l'échantillon. En dessous du four un déplacement micrométrique est installé, qui peut coulisser le long de la colonne. Un petit montage permet de fixer dessus un capteur de déplacement dont le corps est positionné dans l'axe du trou du four (figure 25).

Nous choisissons un échantillon constitué de cinq monofilaments car uniquement avec le poids du noyau du capteur de déplacement (1,2 g) un seul filament fluerait déjà considérablement. Pour l'attache de la partie supérieure nous utilisons une tige filetée et entaillée qui permet de fixer le barreau sans pincer les fibres lorsqu'on serre l'écrou.

Pour la partie inférieure nous utilisons une petite fourche dont les deux dents sont courbées de façon à être posée sur le barreau inférieur de l'échantillon. Le manche de la fourche est fileté afin d'y fixer le noyau du capteur, l'autre extrémité du noyau recevant la contrainte.

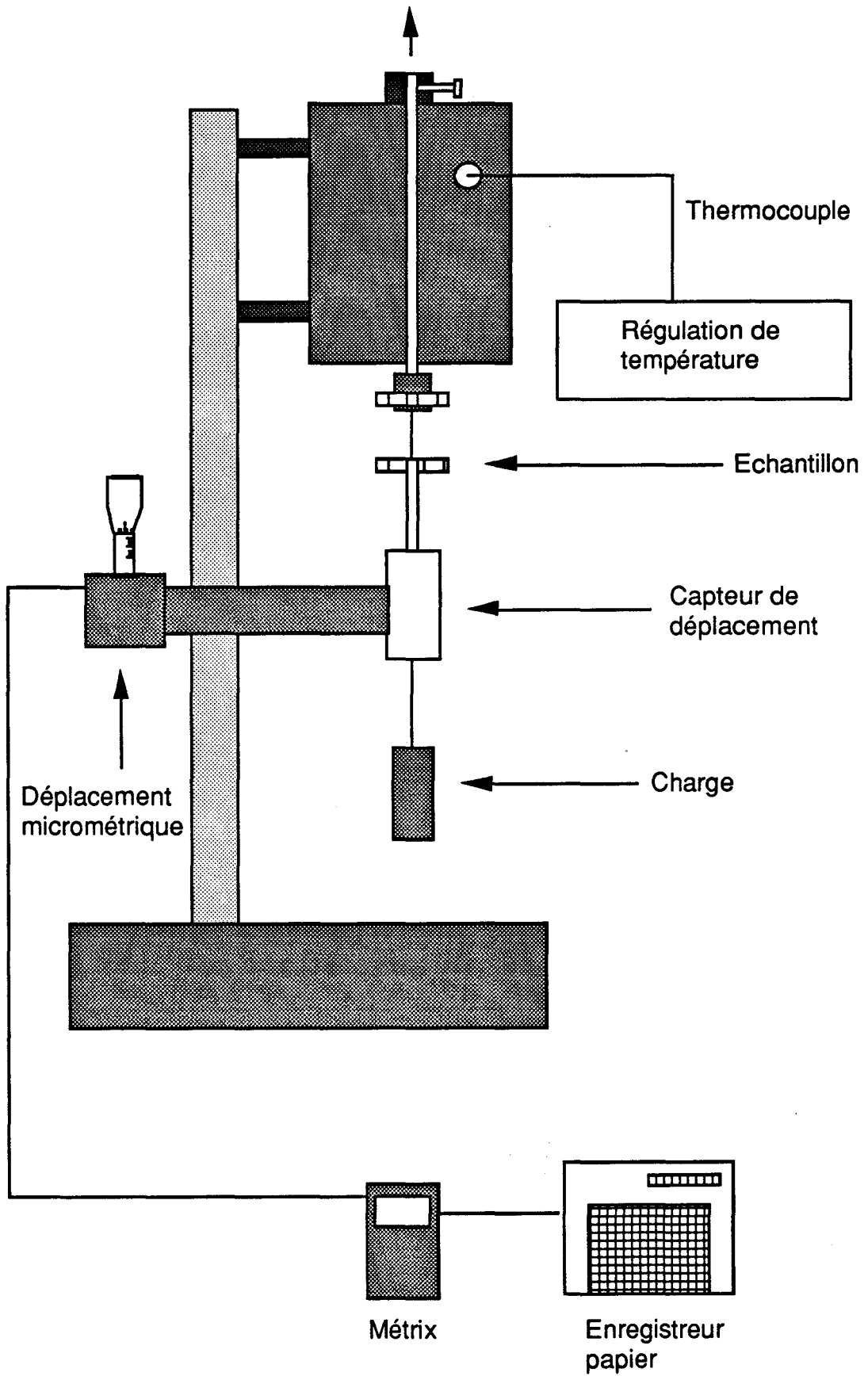


Figure 25: Le bâti de fluage

Tout étant parfaitement centré, le déplacement micrométrique nous permet d'ajuster le zéro du capteur. Le capteur de déplacement est relié à un conditionneur de marque "Schaevitz", raccordé à un enregistreur papier.

De façon à éviter les effets de dilatation de la tige, celle-ci a été réalisée en invar (alliage fer - nickel), dont le coefficient de dilatation à 100 °C est de  $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  et la densité de 8,1.

### 3-3) Résultats/Discussion

#### 3-3-1) Choix des conditions de fluage

Nous comparons uniquement la tenue en fluage à 25 °C de la fibre non traitée avec celle de la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75% en variant la contrainte appliquée. Les déformations engendrées par les différentes charges (F) appliquées étant faibles, nous supposons que la contrainte reste constante ( $\sigma = \frac{F}{\Pi r^2}$ ).

#### 3-3-2) Résultats

A la température ambiante, nous avons appliqué différents niveaux de contraintes aux deux fibres (non traitée et irradiée). Les courbes de fluage sont présentées **figures 26, 27 et 28**. La déformation est exprimée en fonction du logarithme décimal du temps en secondes.

A faible contrainte (70 MPa), la fibre de polyéthylène non traitée présente un faible fluage probablement recouvrable si l'on décharge. A contraintes plus élevées la déformation a nettement une composante plastique. Afin de mettre en évidence cette vitesse de déformation permanente, il est intéressant de représenter la courbe dite de "**Sherby - Dorn**" (**S - D**) qui décrit la variation de la vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon}$ ) avec la déformation ( $\epsilon$ ) (**figure 29**).

A 70 MPa, la vitesse de déformation chute continuellement tandis que pour 130 MPa et 200 MPa, la vitesse de déformation chute initialement jusqu'à un certain niveau de déformation à partir duquel elle se stabilise.

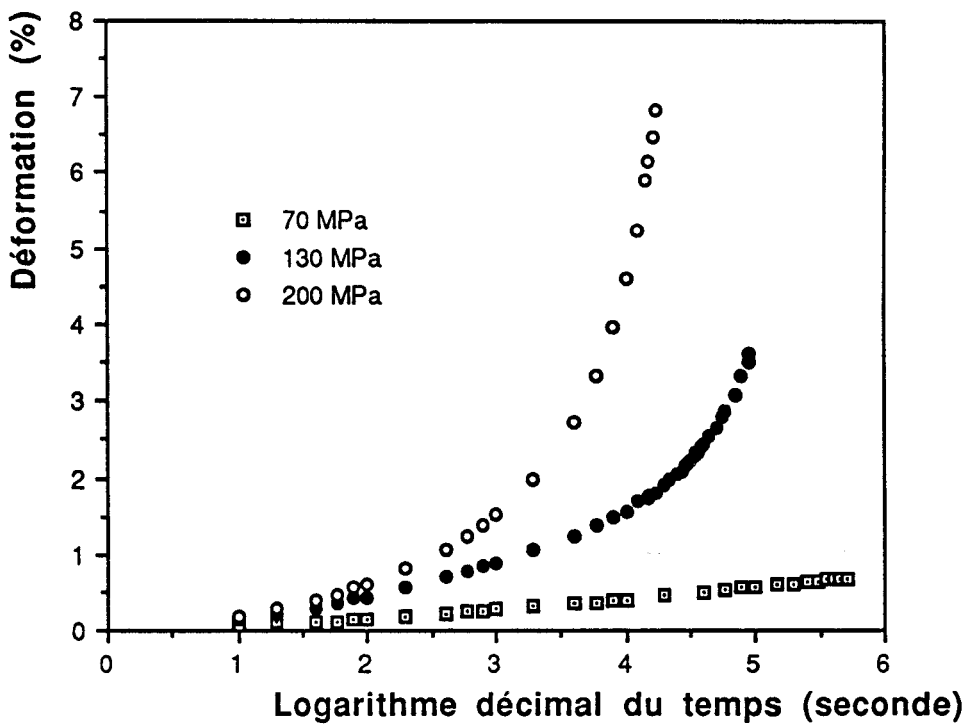


Figure 26: Courbes de fluage à 25°C de la fibre non traitée.

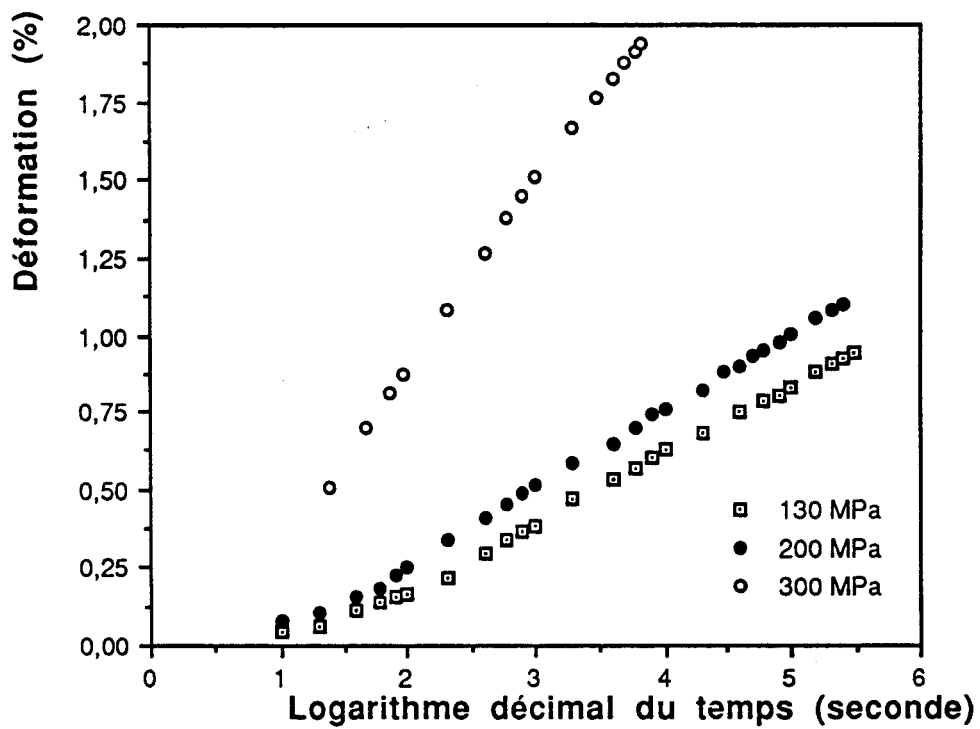
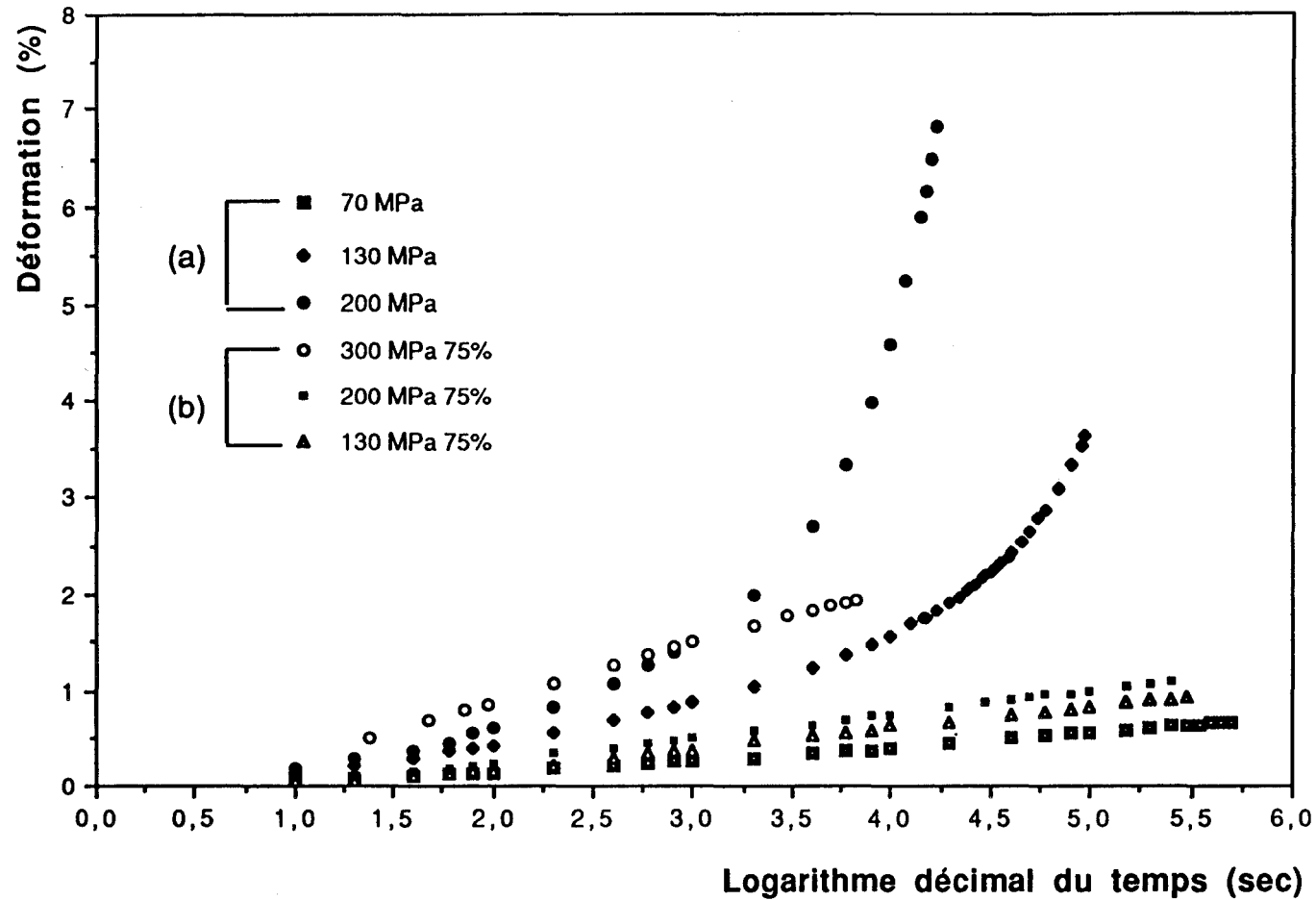


Figure 27: Courbes de fluage à 25°C de la fibre irradiée 75%.



**Figure 28: Comparaison des courbes de fluage pour les deux fibres à 25 °C. (a): fibre non traitée. (b): fibre irradiée (taux de gel 75%).**

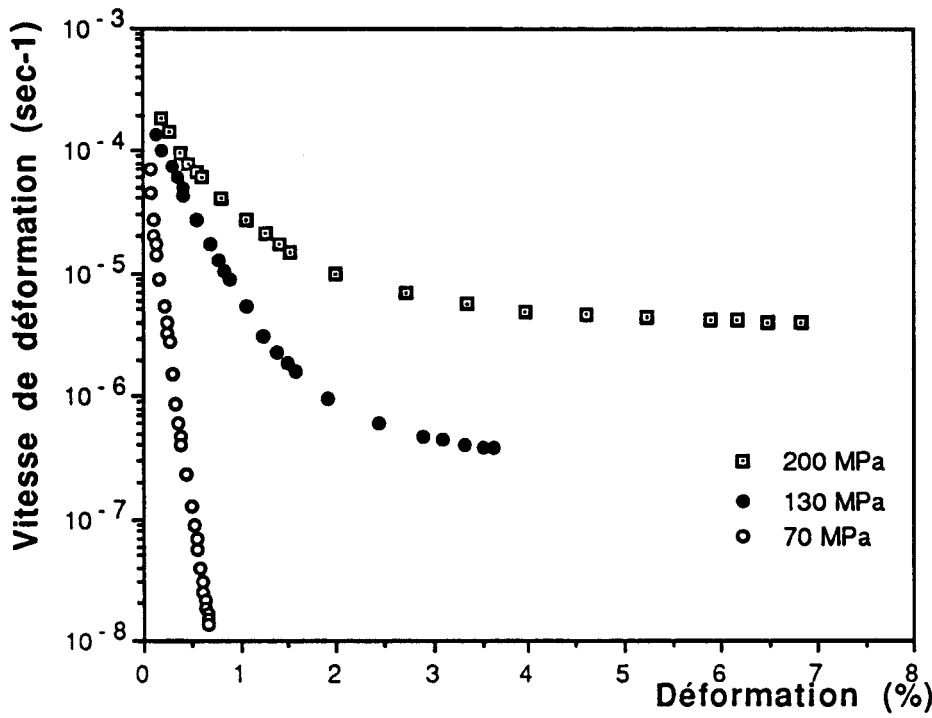


Figure 29: Courbes Sherby - Dorn pour la fibre non traitée.

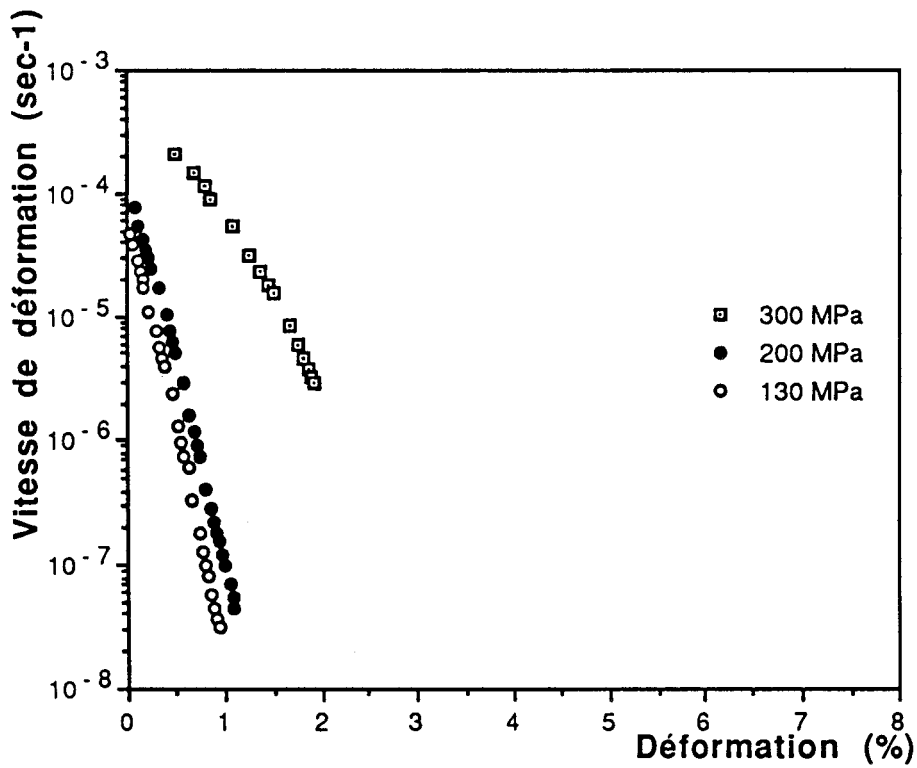


Figure 30: Courbes Sherby - Dorn pour la fibre irradiée (taux de gel de 75%).

L'importance de ce plateau est fonction de la valeur de la contrainte appliquée. Cette vitesse de fluage constante indique un équilibre entre consolidation et restauration, il s'agit donc d'un fluage secondaire (cf. 1). A cet instant, l'énergie de fluage est de l'ordre de celle qui guérit la structure (revenu).

A 130 et 200 MPa, la première partie de ces courbes est caractéristique d'un fluage primaire: après une déformation instantanée  $\epsilon_0$ , la vitesse de déformation chute jusqu'au moment où le revenu se met en place. Puis dès que l'équilibre consolidation-restauration s'installe, le fluage secondaire apparaît.

Au contraire de la fibre non traitée, la fibre irradiée présente, quel que soit le niveau de contrainte appliqué, le même comportement: la vitesse de déformation chute continuellement avec la déformation entraînant l'absence d'un plateau (**figure 30**). L'efficacité de la réticulation induite par l'irradiation se retrouve dans les faibles valeurs des déformations enregistrées.

Comme la fibre irradiée présente le même comportement quel que soit le niveau de contrainte appliqué (130, 200 et 300 MPa) à 25 °C, nous l'avons étudiée à température plus élevée.

La température de 50 °C a été choisie, car dans le **chapitre 1**, l'étude dynamique révèle l'existence vers 40-50 °C d'une relaxation dite " $\alpha$ " qui est associée à des mouvements moléculaires dans le cristal (cisaillement).

Les résultats des essais de fluage à 50 °C pour la fibre irradiée à 200 et 300 MPa sont présentés **figure 31**. La fibre présente, quelle que soit la contrainte appliquée, un comportement de même nature qu'à 25 °C.

La courbe **S-D** à 50 °C est présentée **figure 32**. La vitesse de déformation des essais à 50 °C ne cesse de chuter quelle que soit la contrainte. On en déduit qu'il s'agit d'un fluage " $\alpha$ " ou fluage logarithmique.



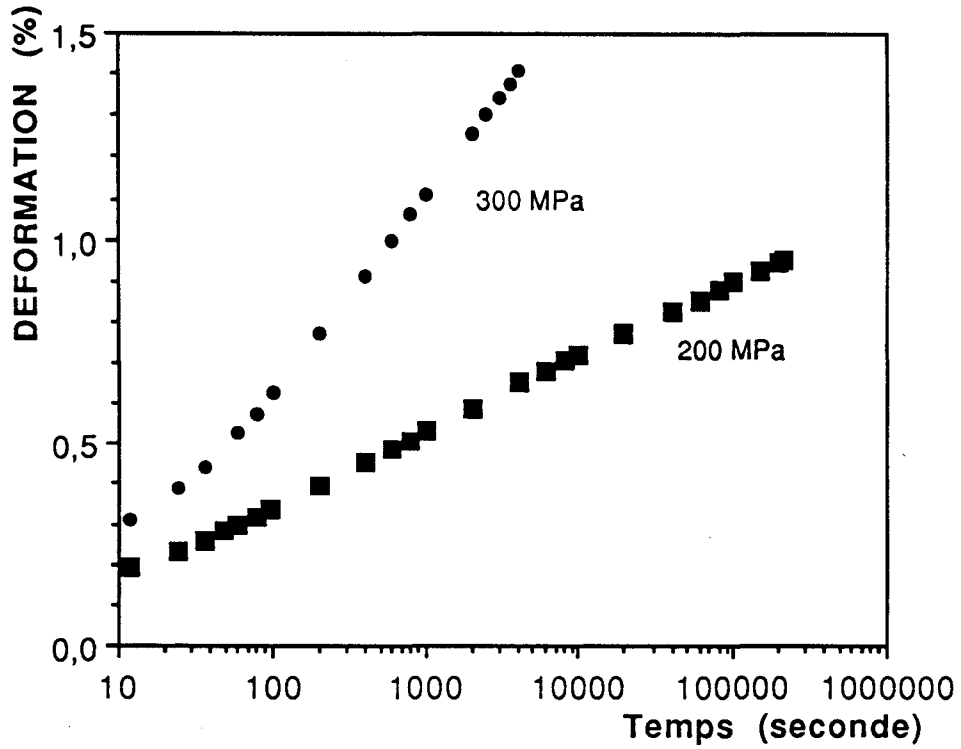


Figure 31: Courbes de fluage à 50°C pour la fibre irradiée (taux de gel 75%).

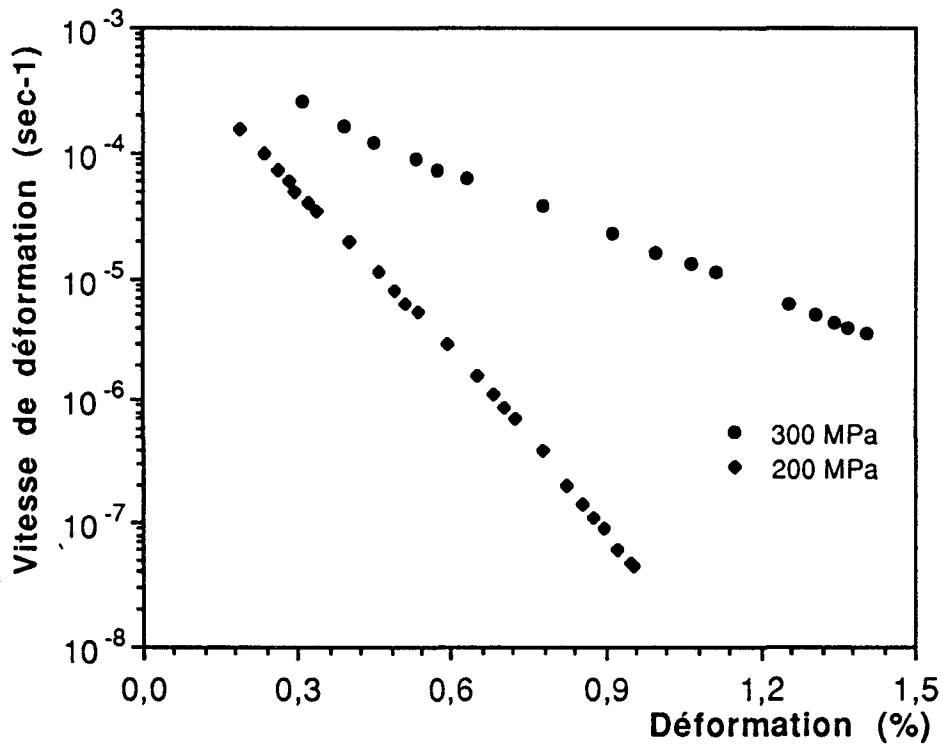


Figure 32: Courbes Sherby - Dorn à 50°C pour la fibre irradiée (taux de gel 75%).

### 3-3-3) Modélisation des courbes de fluage

**Escaig (3)** a modélisé le fluage de type  $\alpha$  ou logarithmique, caractéristique des polymères qui conservent une consolidation au delà de la limite élastique (facteur  $K \neq 0$ ), ce qui est typiquement le cas des polymères orientés (Comme la fibre de polyéthylène). Partant du fait que le fluage est un processus thermiquement activé, et faisant un développement limité de la vitesse de déformation par rapport à la déformation plastique, il obtient:

$$\ln \dot{\epsilon}_p = \ln \dot{\epsilon}_p(0) + \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (\sigma_a - \sigma_i)} \right)_T \left( \frac{\partial (\sigma_a - \sigma_i)}{\partial \epsilon_p} \right)_{\sigma_a, T} (\epsilon_p(t) - \epsilon_p(0)) \quad (1)$$

ou

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_p(0) \exp \left( - \frac{KV_0 \Delta \epsilon}{kT} \right); \Delta \epsilon = \epsilon_p(t) - \epsilon_p(0) \quad (2)$$

$$\epsilon_p = \epsilon_p(t=0) + a \ln \left( 1 + \frac{t}{c} \right) \quad (3)$$

$$\text{avec } a = \frac{kT}{KV_0} \text{ et } c = \frac{kT}{KV_0 \dot{\epsilon}_p(0)}$$

Cette loi décrit le progressif ralentissement de la déformation plastique induit de la consolidation. Sans restauration active, les contraintes internes augmentent tout comme la déformation plastique.

Nous analysons chaque courbe de fluage obtenue. Les résultats sont présentés **figures 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 et 40** ("a" est donné en %).

La fibre irradiée, quel que soit le niveau de contrainte et la température employés, présente un fluage de type logarithmique. La fibre non traitée à 70 MPa présente elle aussi un fluage logarithmique, mais dès que la contrainte s'élève (130 ou 200 MPa) le fluage devient primaire puis secondaire après le passage d'une zone transitoire.

Les valeurs des paramètres "a" et "c" de l'équation (3) ont été déterminées à partir de leur définition dans le modèle du fluage logarithmique et comparées avec les valeurs obtenues par ajustement des courbes (**tableau 4**). Les résultats présentés ne concernent que les essais à 25 °C.

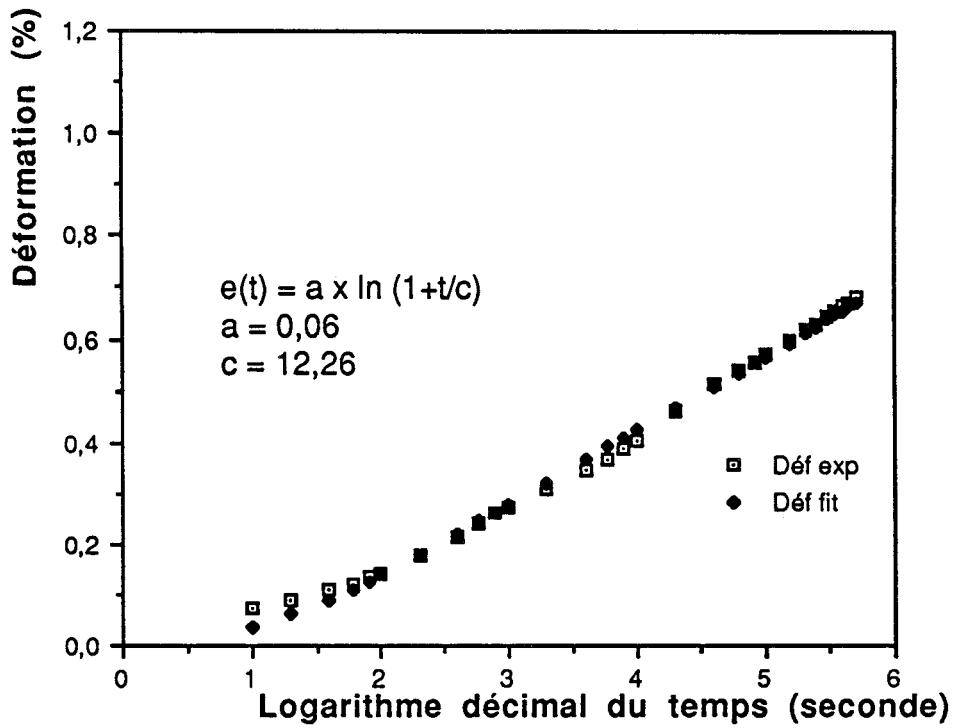


Figure 33: Courbe de fluage à 25 °C et 70 MPa de la fibre non traitée.

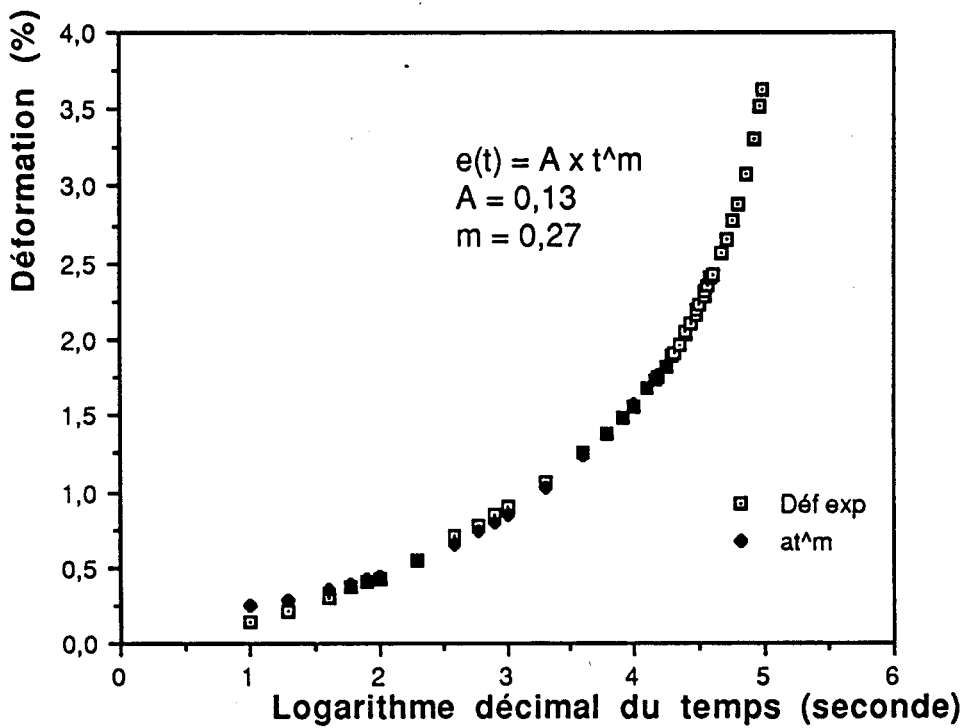


Figure 34: Courbe de fluage à 25 °C et 130 MPa de la fibre non traitée.

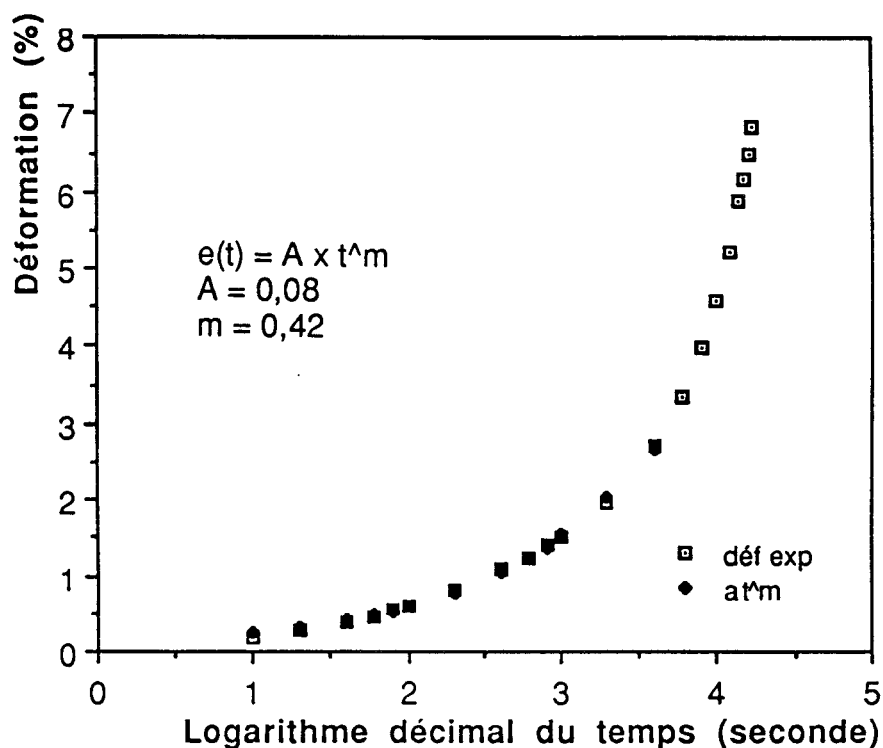


Figure 35: Courbe de fluage à 25 °C et 200 MPa de la fibre non traitée.

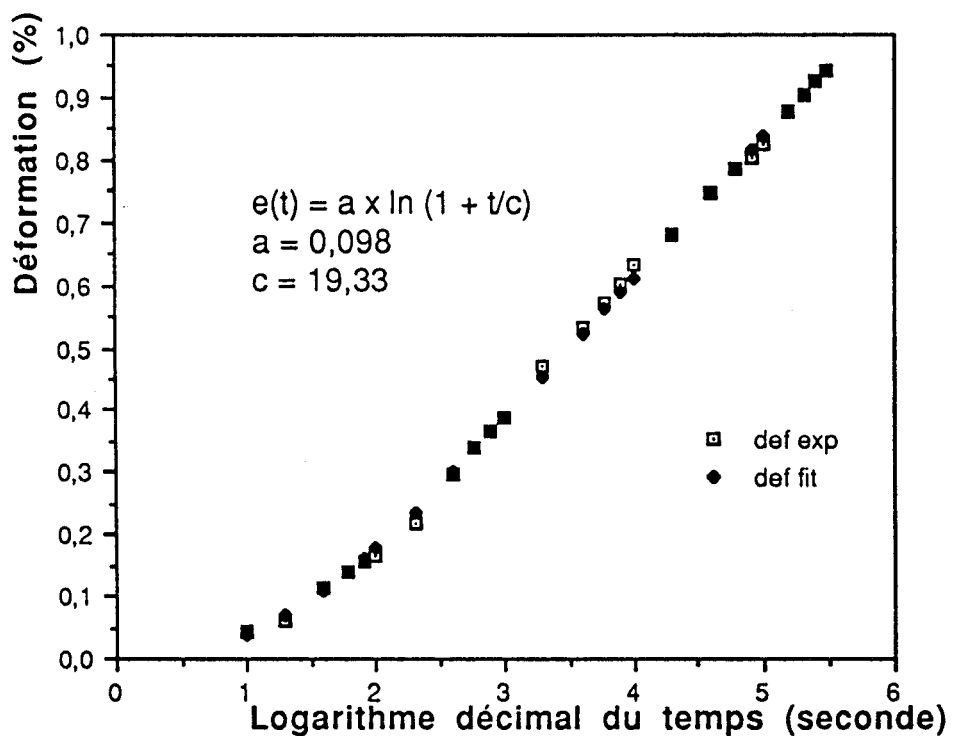


Figure 36: Courbe de fluage à 25 °C et 130 MPa de la fibre irradiée (taux de gel 75%).



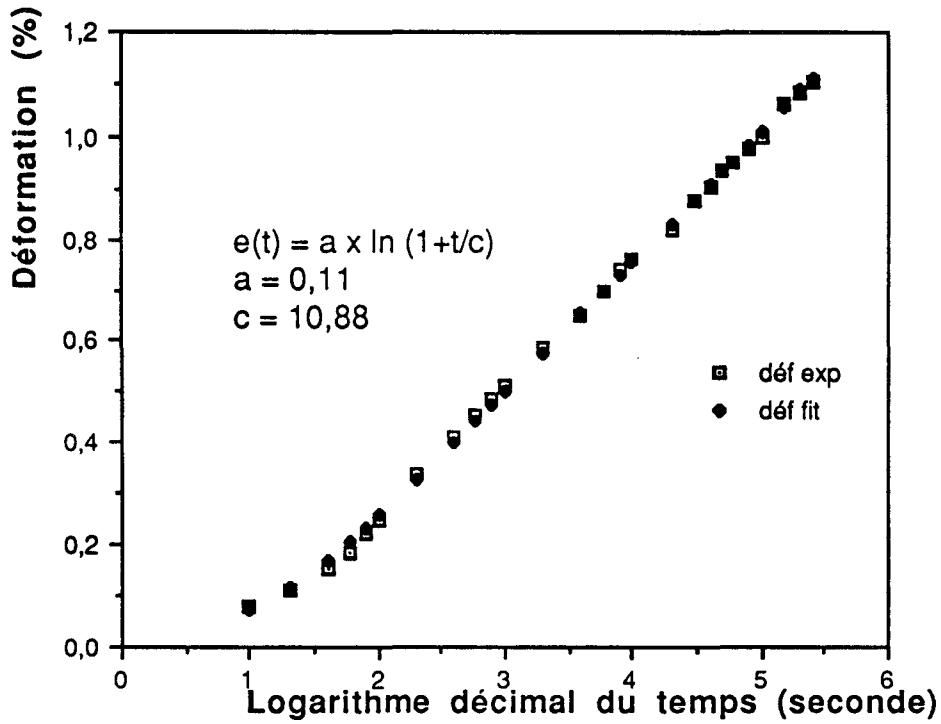


Figure 37: Courbe de fluage à 25 °C et 130 MPa de la fibre irradiée (taux de gel 75%).

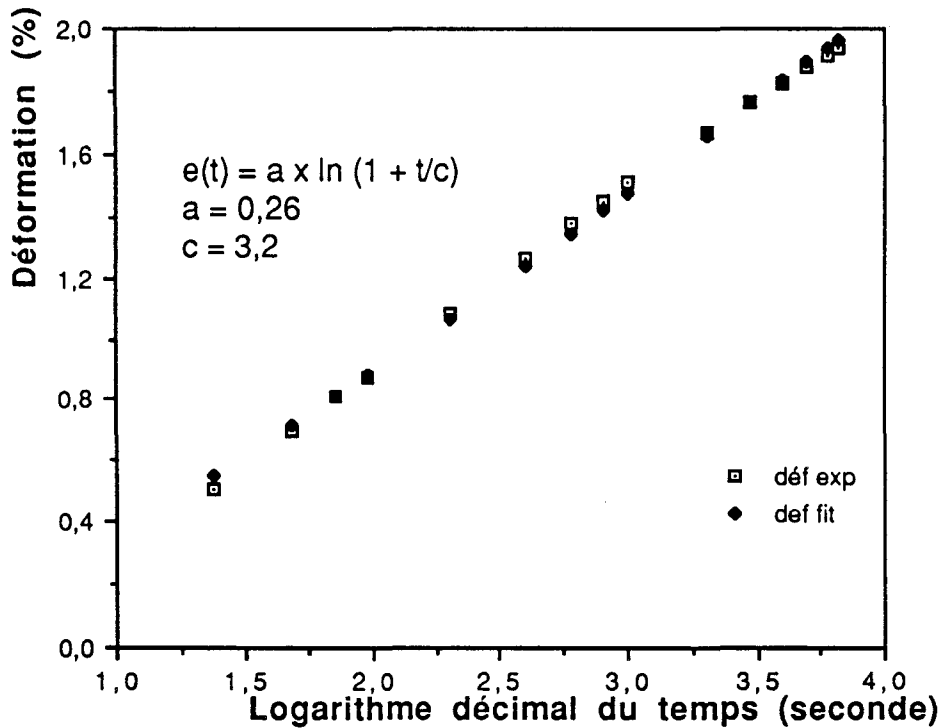


Figure 38: Courbe de fluage à 25 °C et 300 MPa de la fibre irradiée (taux de gel 75%).



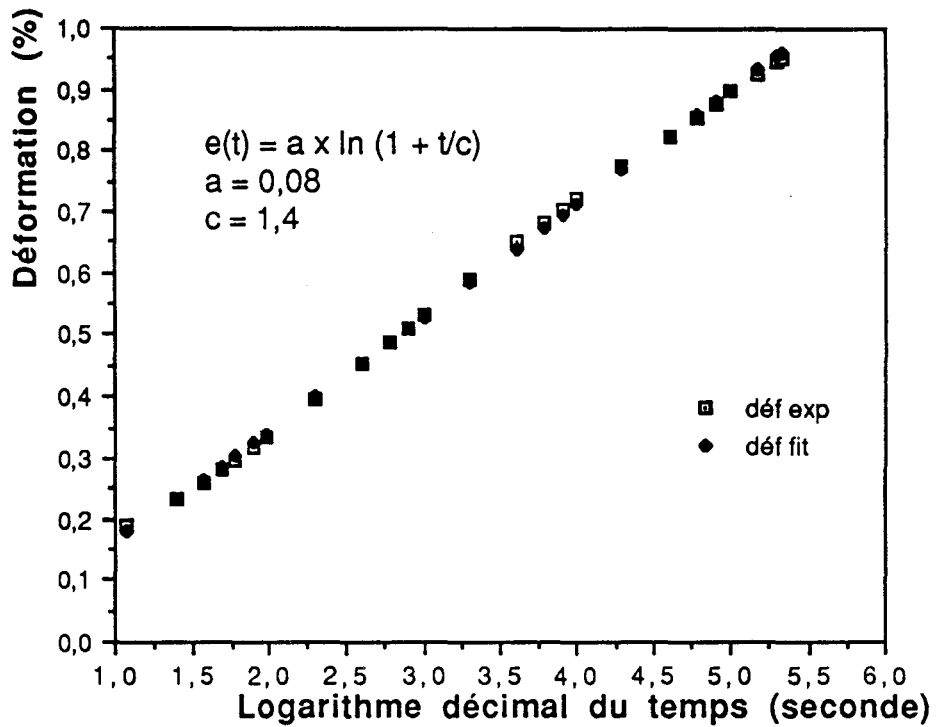


Figure 39: Courbe de fluage à 50 °C et 200 MPa de la fibre irradiée (taux de gel 75%).

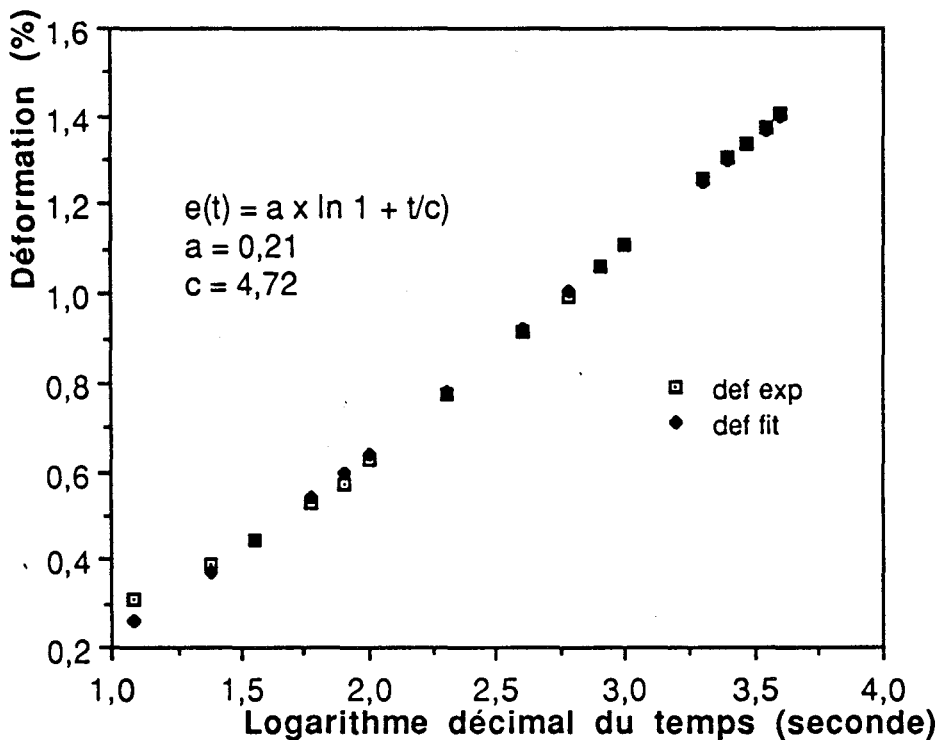


Figure 40: Courbe de fluage à 50 °C et 300 MPa de la fibre irradiée (taux de gel 75%).

TYPE DE FIBRE	Contrainte (MPa)	"a" Fit *10 <sup>-4</sup>	"a" Cal *10 <sup>-4</sup>	"c" Fit (sec)	a/c Fit * 10 <sup>-5</sup>
Non traitée	70	6,3	1,5	12,3	5,1
Irradiée	130	9,8	4	19,3	5,1
Irradiée	200	11,1	4,9	10,9	10
Irradiée	300	25,7	8,4	3,2	81

**Tableau 4: Variation des paramètres "a" et "c" selon le type de fibre et la contrainte appliquée.**

Avec

- "a" Fit: valeur expérimentale de "a" obtenue par ajustement de la courbe.
- "a" Cal: "a" calculé à partir de l'équation (3) en utilisant les valeurs de K et V<sub>0</sub> obtenues précédemment (cf. 2).
- $\frac{a}{c} = \dot{\epsilon}_p(0)$  est la vitesse de la déformation plastique à t = 0, calculés à partir des valeurs expérimentales de "a" et "c".

Les valeurs des paramètres "a" et "c", déterminées par les deux méthodes (ajustement et calcul) sont du même ordre de grandeur quelle que soit la contrainte appliquée. Cette remarque confirme la fiabilité des valeurs de "K" et "V<sub>0</sub>" déduites des essais mécaniques (traction, relaxation) et utilisées dans le calcul de "a" Cal.

Enfin le fluage primaire,  $\epsilon - \epsilon_0 = A t^m$  observé ici sur la fibre non traitée correspond à m = 0,27 (130 MPa) et m = 0,42 (200 MPa), valeurs proches du coefficient 1/3 prévu par **Mott**.

### Résumé

- L'effet de la réticulation induite par l'irradiation gamma sur la tenue au fluage est de supprimer les fluages primaires ou secondaires et de maintenir un fluage logarithmique quel que soit le niveau de contrainte utilisé (130, 200 et 300 MPa) et quelle que soit la température (25 ou 50 °C).

- La fibre non traitée présente une tenue en fluage à température ambiante nettement plus faible. A 70 MPa, elle suit un fluage logarithmique; avec l'augmentation de la contrainte ( $\sigma \geq 130$  MPa) elle présente un fluage primaire suivi d'un fluage secondaire, caractéristique d'un écoulement permanent.



---

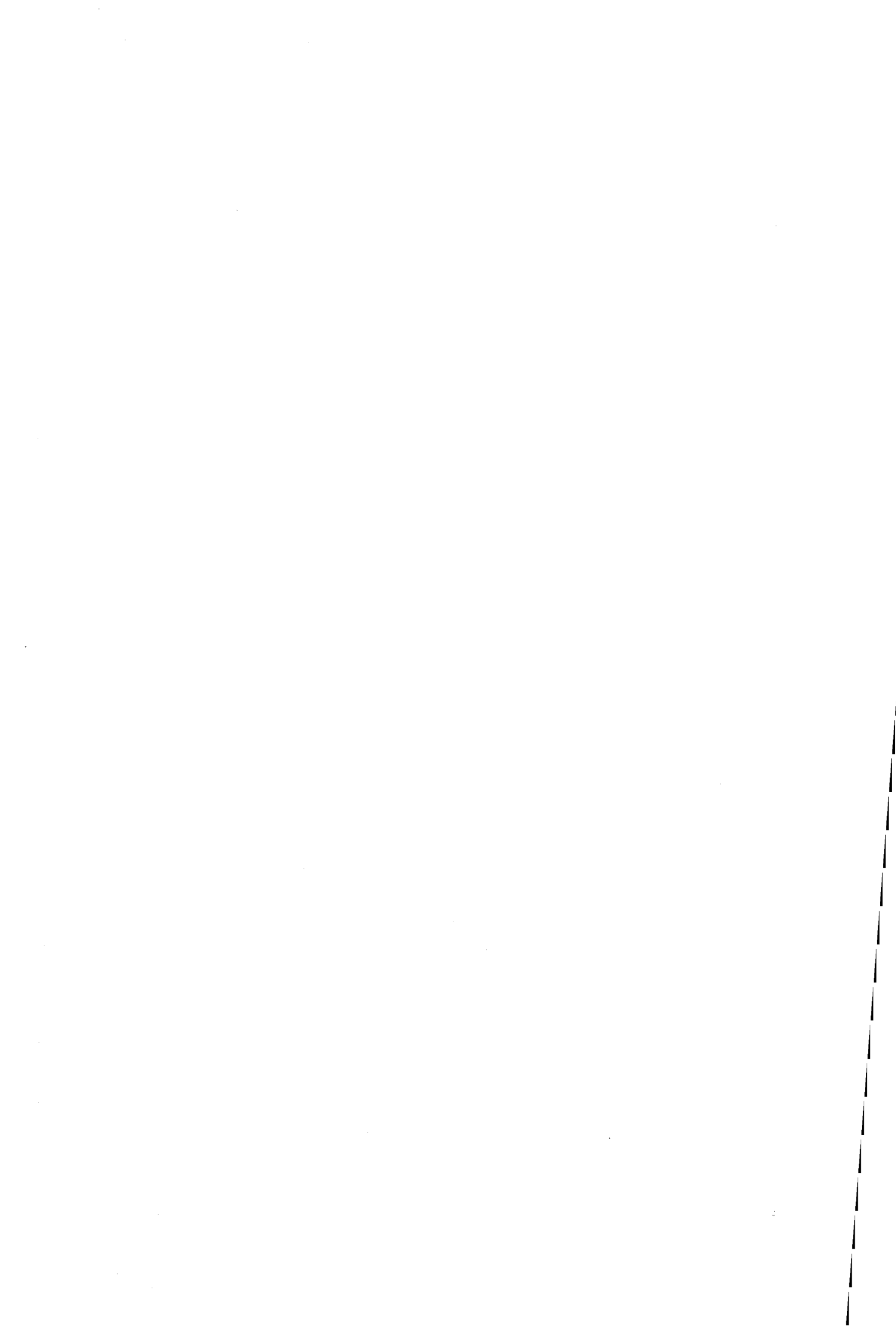
**Références bibliographiques du chapitre 2**

- 1- **PORZUCEK, K.**, Thèse troisième cycle. UST Lille, 1988. "Approche métallurgique de la déformation non élastique de mélanges à base polypropylène renforcés élastomère".
- 2- **MELOT, D.**, Thèse troisième cycle. UST Lille, 1989. " Mobilités moléculaires et plasticité dans les réseaux polyesters insaturés".
- 3- **ESCAIG, B.** In "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline materials", Edited by B. ESCAIG AND C. G'SELL, Les Editions de Physique, Les Ulis, ( 1982), p 187.
- 4- **LEFEBVRE, J. M. - ESCAIG, B.**, Polym., **34** (1993) 518. "The role of molecular mobility in the yielding of solid polymers".
- 5- **CRAMPON, J. - FARVACQUE, J. L. - DOUKHAN, J. C. - ESCAIG, B.**, Phys. Stat. Sol., **24** (1974) 167.
- 6- **CANSFIELD, D. L. M. - WARD, I. M. - WOODS, D. W. - BUCKLEY, A. - PIERCE, J. M. - WESLEY, J. L.**, Polym. Com., **24** (1983) 130. "Tensile strength of ultra high modulus linear polyethylene filaments".
- 7- **VAN DER WEFF, H. - PENNINGS, A. J.**, Colloid Polym. Sci., **269** (1991) 743. "Tensile deformation of high strength and high modulus polyethylene fibers";
- 8- **KLEIN, P. G. - WOODS, D. W. - WARD, I. M.**, J. Polym. Sci., **25** (1987) 1359. "The Effect of Electron Irradiation on the Structure and Mechanical Properties of Highly Drawn Polyethylene Fibers".
- 9- **Eléments de métallurgie physique**, par ADDA, Y- DUPOUY, J. M. - PHILIBERT, J. - QUERE, Y. Edité par INSTN CEA: collection enseignement, 1991. Tome 5: déformation plastique. p. 1559.
- 10- **MOTT, N. G.**, Phil. Mag.,**44** (1953) 742.



## **CHAPITRE 3**

### **LE TEST DE DECHAUSSEMENT**



## **1) Etude bibliographique**

1-1) Analyse en terme de contrainte de cisaillement

1-2) Analyse en terme d'énergie de fracture

## **2) Procédure expérimentale du test de déchaussement**

2-1) Présentation de l'échantillonnage

2-2) Le montage de déchaussement

## **3) Résultats et discussion**

3-1) Formes des courbes expérimentales

3-2) Efficacité des traitements appliqués

3-2-1) Evaluation de la contrainte de décohésion en cisaillement de l'interface

3-2-2) Analyse statistique des données

3-2-3) Analyse suivant un critère de fracture

3-3) Discussion

3-3-1) Observation de l'état de surface des fibres

3-3-1-1) Microscopie optique

3-3-1-2) Microscopie électronique à balayage

3-3-2) Analyse des résultats

## **Conclusion**

## **4) La fibre de verre**

4-1) Présentation des deux fibres

4-2) Procédure expérimentale

4-3) Résultats

4-3-1) Forme de la courbe expérimentale

4-3-2) Discussion des résultats

### **Conclusion**

**5) Comparaison entre les deux types de fibre**

**6) Conclusion**

**Références bibliographiques du chapitre 3**

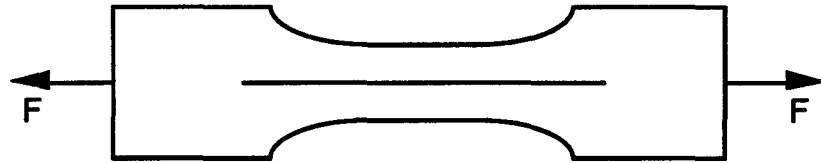
Il est bien connu que l'interface fibre - matrice joue un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des composites non seulement suivant l'axe des fibres mais aussi dans des directions obliques. Une bonne adhésion est nécessaire si l'on veut que le transfert de charge soit efficace, ce qui revient à considérer l'interface comme le troisième constituant du composite (1). La tenue à l'impact dépend également de la capacité d'absorption à l'interface d'énergie associée aux mécanismes de décohésion et de déchaussement de la fibre hors de la matrice.

L'interface ou l'interphase est un milieu très complexe dont les propriétés chimiques, physiques, et mécaniques sont très difficiles à quantifier. Il est cependant possible d'évaluer mécaniquement la tenue de l'interface en utilisant différents modèles intégrant les propriétés et la structure des différents composants. Différents tests mécaniques ont été mis au point de façon à vérifier expérimentalement les modèles proposés. Ils peuvent être regroupés en deux familles: les tests sur composites unidirectionnels (mesure de la contrainte de rupture interlaminaire en cisaillement (ILSS), test de losipescu, test de traction transverse, test de traction hors axe) et les tests sur composites monofilamentaires (1).

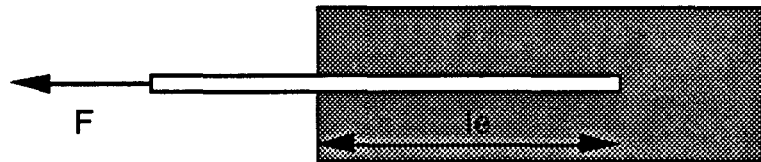
Les tests micro-mécaniques sur composites monofilamentaires sont de trois types: (i) la fragmentation, (ii) le test d'indentation, (iii) les tests d'arrachement d'un monofilament qui sont: le test de déchaussement ("pull-out") et le test de la microgoutte (2,3,4) (figure 1).

Le test de fragmentation appelé aussi test de **Di Benedetto et Nicolais (5)** consiste à étirer une éprouvette en forme d'haltère constituée d'une fibre unique enrobée d'une gaine de polymère. Cette haltère est soumise à un allongement suffisamment faible pour que la résine reste intacte, mais au-dessus de la déformation à la rupture de la fibre ( $\epsilon_f$ ), il faut donc que  $\epsilon_f \ll \epsilon_m$  (déformation à la rupture de la matrice) (6).

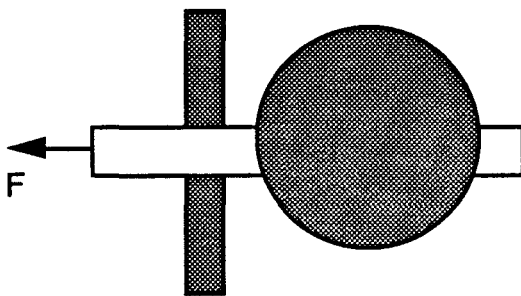
Le test d'indentation consiste à appliquer une force de compression sur la fibre et demande une analyse par éléments finis. Un de ses avantages est qu'il peut être appliqué directement sur le composite unidirectionnel final.



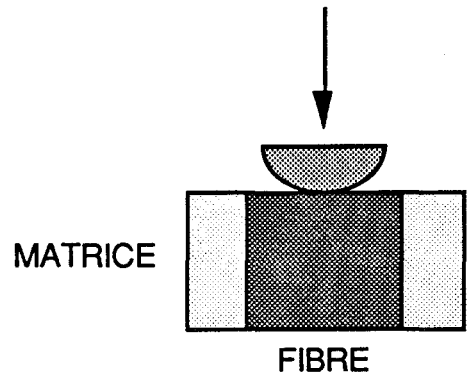
TEST DE LA FRAGMENTATION



TEST DE DECHAUSSEMENT



TEST DE LA MICROGOUTTE



TEST D'INDENTION

Figure 1: Présentation des différents test micro-mécaniques





Cette méthode permet d'évaluer l'effet des fibres adjacentes (1,7).

Les tests de déchaussement et de microgoutte consistent en l'extraction d'une fibre partiellement enchâssée dans un bloc de résine ou d'une fibre sur laquelle on a déposée une goutte de résine (7,8,9,10,11).

Tous ces tests peuvent rendre compte de l'efficacité d'un traitement de surface de la fibre (plasma, irradiation gamma, ...), des effets de différents ensimages, des qualités d'adhérence d'une nouvelle résine,... (10,12).

Un grand nombre de chercheurs (4,7,13) a essayé de comparer les résultats obtenus par différents tests sans pouvoir trouver de corrélation entre eux. Cela s'explique par le fait qu'on ne mesure pas la même chose et les champs de contrainte ne sont pas les mêmes dans chaque cas.

De par le caractère très ductile de la fibre de polyéthylène, choisir le test de fragmentation ne nous semble pas judicieux. Le test de la microgoutte permet d'obtenir de très faibles longueurs d'enchâssement, qui se révèlent inutiles ici puisque l'adhésion est médiocre (longueur critique d'enchâssement grande). C'est pourquoi notre choix s'est porté tout naturellement sur le test de déchaussement.

Avant d'exposer et de discuter les différents résultats obtenus par ce test, une étude de la bibliographie le concernant va être présentée.

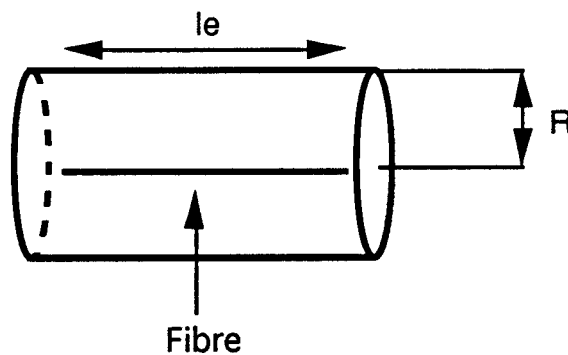
### **1) Etude bibliographique**

L'analyse du test de déchaussement peut se faire suivant deux approches différentes. L'une, qui est basée sur la notion de transfert de contrainte amenant un cisaillement interfacial. L'autre qui repose sur un critère d'énergie de fracture interfaciale suivant le modèle de Griffith concernant la propagation d'une fissure.

### 1-1) Analyse en terme de contrainte de cisaillement

En 1952, **Cox (14,15)** cherchant à expliquer comment les charges peuvent être transmises d'une fibre à l'autre dans un composite, présente un modèle dans lequel une fibre de longueur " $l_e$ " est enchâssée complètement dans une matrice cylindrique de rayon " $R$ " (**figure 2**). Il se place dans le cas où la fibre et la matrice sont dans le même état élastique et suppose :

- Une parfaite liaison entre la fibre et la matrice.
- Des coefficients de Poisson égaux.
- Un cisaillement  $\tau$  à l'interface proportionnel à la différence entre le déplacement " $u$ " d'un point de l'interface et le déplacement " $v$ " de ce même point en l'absence de fibre:  $\tau \sim (u - v)$ .



**Figure 2: Représentation schématique du modèle de Cox.**

La contrainte de traction longitudinale  $\sigma(x)$  le long de la fibre s'écrit alors:

$$\sigma(x) = E_f e \left( 1 - \frac{\cosh \beta \left( \frac{l_e}{2} - x \right)}{\cosh \beta \frac{l_e}{2}} \right)$$

où:

- $E_f$  est le module d'Young de la fibre
- $E_m$  est le module d'Young de la matrice
- $e$  est la déformation de l'échantillon correspondant à la contrainte appliquée

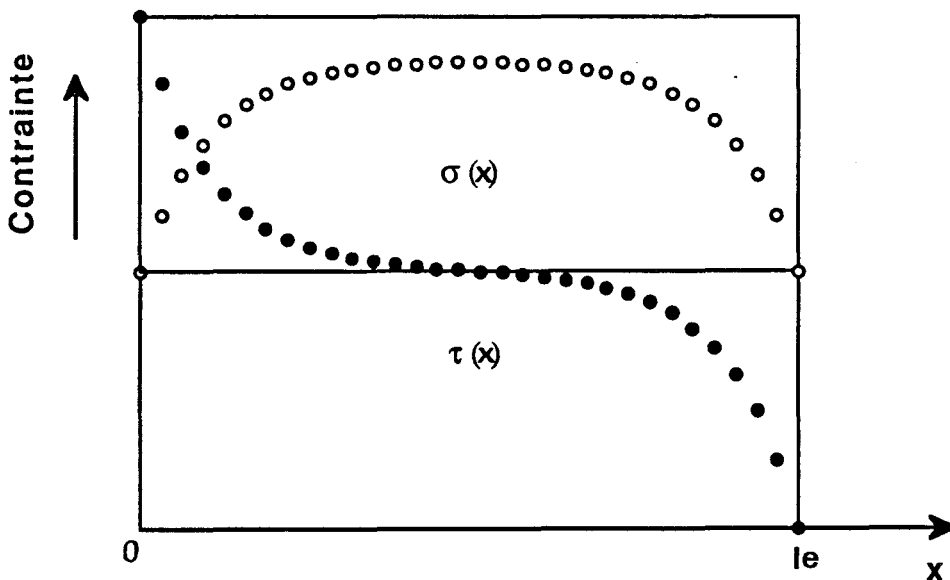
$$-\beta = \frac{2 G_m}{r_f^2 E_f \ln \left( \frac{R}{r_f} \right)}$$

- $r_f$  est le rayon de la fibre
- $G_m$  est le module de cisaillement de la matrice
- $R$  est le rayon de la matrice.

La contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice,  $\tau(x)$ , s'en déduit comme:

$$\tau(x) = E_f e \left( \frac{G_m}{E_f 2 \ln \left( \frac{R}{r_f} \right)} \right)^{1/2} \frac{\sinh \beta \left( \frac{l_e}{2} - x \right)}{\cosh \beta \frac{l_e}{2}}$$

Les profils correspondants sont présentés **figure 3**. A l'inverse de  $\tau$ ,  $\sigma$  est nulle aux extrémités et atteint une valeur plateau au centre de la fibre.



**Figure 3:** Variations théoriques des contraintes de traction et de cisaillement le long de la fibre (14).

Ce modèle appelé "the shear - lag analysis" est à l'origine de toutes les théories qui ont été développées par la suite pour expliquer les

résultats des différents tests (déchaussement de filament, fragmentation et micro-goutte).

En 1969, **Greszczuk (16)**, a développé un modèle dans lequel, le milieu est semi-infini et l'interface de largeur effective " $b_i$ " représente la couche de résine déposée sur la fibre (**figure 4**). Dans son modèle il pose la condition que l'extrémité enchâssée ne supporte pas de charge car elle est entièrement transférée à la matrice à ce point. Ceci revient à dire que la contrainte de cisaillement le long de la fibre n'est pas uniforme, et donc que **Greszczuk** ne se place pas dans le cas d'une matrice plastique (ou d'une interface plastique) mais plutôt élastique (ou d'une interface fragile). Les distributions des contraintes de traction et de cisaillement le long de la partie enchâssée de la fibre dépendent donc des propriétés élastiques des constituants et de " $l_e$ ".

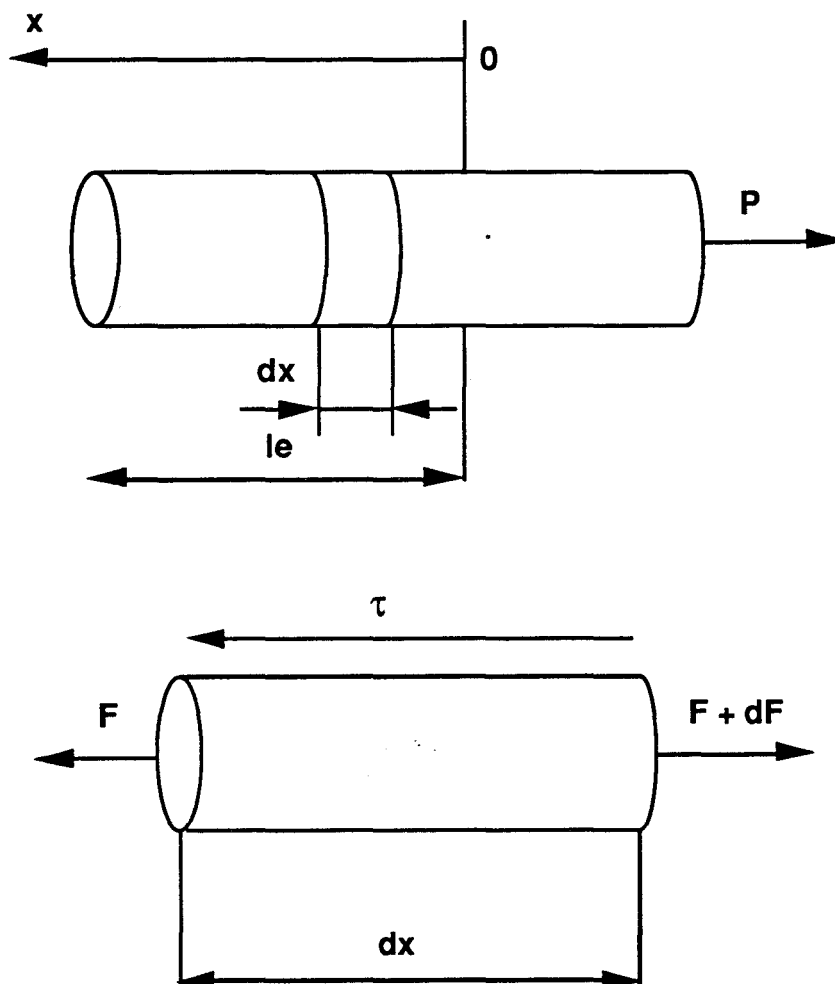


Figure 4: Géométrie du modèle de Greszczuk (16).

Avec:

- $l$  est la longueur enchâssée
- $P$  est la force de traction appliquée à la partie libre
- L'origine "0" du déplacement suivant la fibre enchâssée est prise à l'extrémité émergente

Partant de l'analyse de **Cox, Greszczuk** détermine la répartition de la force le long de la partie enchâssée:

$$F(x) = C1 \operatorname{sh}(\alpha x) + C2 \operatorname{ch}(\alpha x) \quad (1)$$

où  $C1$  et  $C2$  sont des constantes déterminées par les conditions aux limites suivantes:

- i)  $F(0) = -P$
- ii)  $F(l) = 0$

Et  $\alpha$  une constante définie par:

$$\alpha = \left( \frac{2 G_i}{b_i r_f E_f} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$G_i$  est le module de cisaillement de l'interface.  
 $r_f$  est le rayon de la fibre

On obtient finalement:

$$F(x) = P ( \operatorname{coth}(\alpha l) \operatorname{sh}(\alpha x) - \operatorname{ch}(\alpha x) ) \quad (3)$$

De cette expression, il déduit  $\tau(x)$  en utilisant la relation reliant  $\tau$  à  $F$ .

$$\tau = \left( \frac{dF}{dx} \right) \frac{1}{2\pi r_f} \quad (4), \text{ relation obtenue à partir de l'équilibre des}$$

forces s'exerçant sur un élément de fibre de longueur infinitésimale " $dx$ ".

$$\tau(x) = \frac{P\alpha}{2\pi r_f} ( \operatorname{coth}(\alpha l) \operatorname{ch}(\alpha x) - \operatorname{sh}(\alpha x) ) \quad (5)$$

La valeur maximale de  $\tau(x)$  est obtenue pour  $x = 0$ :

$$\tau(0) = \tau_{\max} = \frac{P\alpha}{2\Pi r_f} \coth(\alpha l e) \quad (6)$$

Si  $\tau_d$  est la contrainte de cisaillement entraînant la décohésion, tant que  $\tau_{\max}$  n'est pas égale à  $\tau_d$ , la décohésion n'a pas lieu. Elle se produit quand la force appliquée  $P$  atteint la valeur  $F_d$  (Force de décohésion).  $\tau_d$  est donc une donnée intrinsèque de l'interface, indépendante de  $le$ .

Quand la valeur de la force de décohésion est connue, il est possible de calculer une contrainte moyenne de cisaillement,  $\tau_a$ , définie par:

$$\tau_a = \frac{F_d}{2\Pi r_f l e} \quad (7)$$

Utilisant (7) et la définition de  $\tau_d$ , on trouve:

$$\tau_a = \tau_d \frac{\text{th}(\alpha l e)}{\alpha l e} \quad (8)$$

Ou

$$\frac{F_d}{2r_f} = \Pi \tau_d \frac{\text{th}(\alpha l e)}{\alpha} \quad (8')$$

En 1972, **Lawrence (17)** reprend cette modélisation, en supposant, à la différence de **Greszczuk** que la décohésion est progressive et induit un terme supplémentaire de friction. **Takaku et Arridge (17')** étudient des systèmes où la décohésion est immédiate et l'extraction gênée par la friction.

**Aksel et Hui (18)** comparent la distribution de contrainte obtenue à l'aide d'un calcul par éléments finis avec l'analyse de **Cox** pour une interface partiellement décollée. Ils montrent que la "shear-lag analysis" prédit correctement la contrainte axiale sur la fibre ainsi que la contrainte de cisaillement interfaciale à condition que les coefficients de friction soient petits et la longueur décollée beaucoup plus grande que le diamètre de la fibre.

**Chua et Piggott (19,20,21)**, se référant aux travaux de **Greszczuk** et **Lawrence** et se plaçant dans les mêmes conditions, c'est-à-dire

supposant que le transfert de contrainte à l'interface a lieu sans glissement (adhésion parfaite) et sans plasticité, montrent que le processus de déchaussement est contrôlé par au moins cinq paramètres qui sont:

- La pression interfaciale "p" due à la rétraction de la résine et à la différence des coefficients de dilatation thermique des composants.
- Le coefficient de friction "μ"
- L'énergie de fracture de l'interface "Γ<sub>i</sub>"
- La longueur enchâssée "le"
- La longueur libre "L".

**Piggott** retrouve les mêmes équations que précédemment mais avec une légère différence. Il définit lui aussi un paramètre α semblable à celui de **Greszczuk (16)** dans lequel il a remplacé "G<sub>i</sub>" par "G<sub>m</sub>" (module de cisaillement de la matrice, il suppose donc que G<sub>i</sub> = G<sub>m</sub>) et "b<sub>i</sub>" par le terme  $r_f \ln \left( \frac{R}{r_f} \right)$ .

$$\alpha = \left( \frac{2 G_i}{b_i r_f E_f} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 G_m}{r_f^2 E_f \ln \left( \frac{R}{r_f} \right)} \right)^{1/2} \quad (9)$$

**Piggott (20)** s'intéresse particulièrement à la forme de la courbe  $F_d = f(le)$  (**figure 5**) pour des systèmes constitués de fibres rigides (verre, carbone,...) et de résines thermodurcissables (polyester, époxydes). A partir de cette courbe il définit une longueur critique d'enchâssement "le<sub>c</sub>" qui correspond à la longueur à partir de laquelle apparaissent les premières ruptures dans la partie libre. La pente de la région ( $le < le_c$ ) où la force de décohésion croît linéairement avec la longueur enchâssée peut être utilisée pour déterminer la résistance en cisaillement de l'interface  $\tau_i$ .

**Piggott (21)** évalue la pression interfaciale et le module de friction en appliquant différentes pressions hydrostatiques à l'échantillon. Il étudie aussi l'effet de l'eau sur la qualité de l'interface (**22**).

**Piggott (7)** rappelle que l'interface peut se rompre de deux manières: fragile ou plastique (par exemple, tige de tungstène dans une matrice en cuivre). Ce dernier cas implique de la consolidation faisant de lui un processus stable et continu contrastant avec le mode fragile, qui lui, est soudain et catastrophique. Le mode plastique se caractérise par la variation

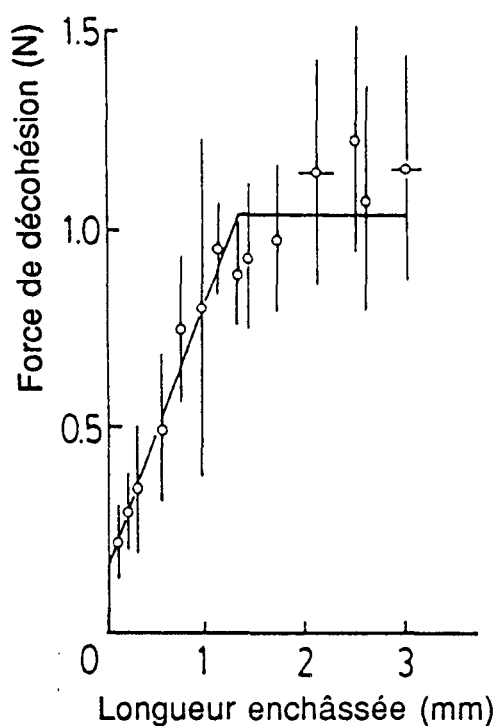


Figure 5: Variation de la force de décohésion avec la longueur enchâssée. Fibre de verre dans une résine polyester. Analyse suivant un critère de contrainte (référence 20).

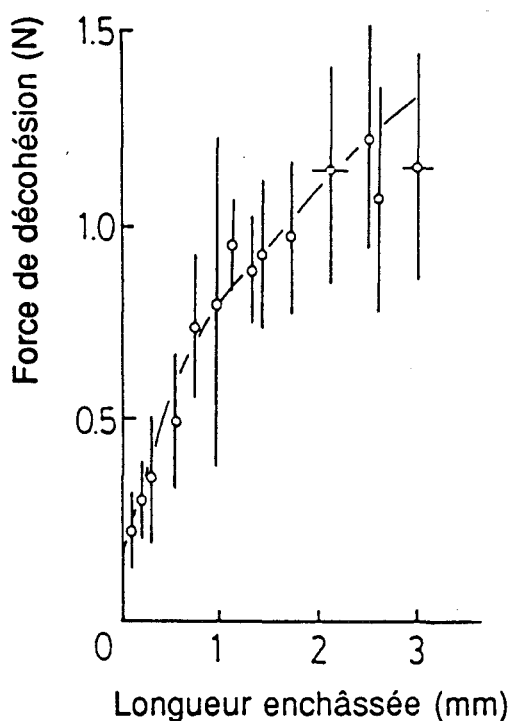


Figure 6: Variation de la force de décohésion avec la longueur enchâssée. Fibre de verre dans une résine polyester. Analyse suivant un critère de fracture (références 30,32).





linéaire de la force de décohésion avec la longueur enchâssée:

$$F_d = 2 \Pi r_f l_e \tau_y \quad (10) \quad \text{dans ce cas } \tau_a = \tau_y = \tau_d$$

**Pitkethly et Doble (23)** ont proposé une méthode de calcul de  $\tau_{\max}$  en utilisant un développement de l'équation (8) obtenue par **Greszczuk** pour  $\alpha l_e \gg 1$ . Ceci a été appliqué au système fibre de carbone et résine époxyde. Si l'on compare les valeurs de  $\tau_{\max}$  obtenues avec celles de **Désarmot et Favre (13)**, on trouve des différences très importantes (**tableau 1**).

TYPE DE FIBRE	RESINE EPOXYDE	$\tau_{\max}$ (MPa)
Célon 3000 <sup>1</sup>	Epon 828/DDM	57 ± 10
Hercules As4 <sup>1</sup>	TGDDM/DDS	86 ± 22
Intermediate modulus <sup>2</sup>	MY750/NMA/k61B	123,9
high strain <sup>2</sup>	828/NMA/K61B	174,2

**Tableau 1: Valeurs des contraintes maximales de cisaillement pour des systèmes fibre de carbone et résine époxyde.**

1 cités dans Désarmot et Favre (13)

2 d'après Pitkethly et Doble (23)

**Désarmot et Favre (13)** ont analysé les points forts et les faiblesses des différents modèles existants. Concernant le modèle de **Greszczuk (16)**, ils ont mis en évidence le caractère peu réaliste de la condition aux limites qui suppose  $\sigma(x = l_e) = 0$ , surtout pour les faibles longueurs d'enchâssement (néanmoins ils arrivent à la conclusion qu'il ne marchait pas si mal). Cela signifie que **Cox** simplifie trop le champ de contraintes dans la résine en supposant un cisaillement pur dans la matrice en sens axial car la contrainte de cisaillement dans la matrice chute rapidement.

**Désarmot et Favre (13)** ont comparé ce modèle avec un calcul par éléments finis à trois dimensions de **Luk et Keer (24)**, et montrent que malgré ce problème de condition aux limites, il est possible d'obtenir une contrainte moyenne de cisaillement  $\tau_a$  correcte. De plus, ils montrent que la

meilleure façon d'obtenir la valeur de la contrainte de décohésion en cisaillement  $\tau_d$  est d'ajuster la courbe  $F_d = f(l_e)$ .

**Grubb (25)** s'intéresse à l'effet sur la fibre de polyéthylène de la rétraction d'une résine époxyde pendant la cuisson. Celle-ci induit une contrainte de compression initiale dans l'échantillon, modifiant les conditions aux limites du modèle de **Greszczuk** tel que:

$$\text{i) } \sigma(0) = \sigma_a$$

$$\text{ii) } \sigma(x = l_e) = \sigma_r$$

**Steif et Hoysan (26)** analysent le transfert de charge pour une interface imparfaitement collée en ramenant le déplacement relatif de l'interface à un problème de propagation de dislocations coin et en reliant la contrainte de cisaillement interfaciale à la densité de dislocations.

**Cheung (27,28)**, en partant de l'étude de **Cox**, montre que le profil de la contrainte de cisaillement le long de l'interface dépend des rapports  $\frac{E_f}{E_m}$  et  $\frac{R}{r_f}$  (**annexe 2**). L'équation obtenue justifie en particulier le fait que l'initiation de la décohésion se produit en bout d'enchâssement ( $x = l_e$ ) dans le cas d'une matrice caoutchoutique (**29**).

## 1-2) Analyse en terme d'énergie de fracture

Dans la littérature (**30**), il a souvent été observé que la rupture de l'interface se produit d'une manière soudaine et catastrophique ce qui ressemble plus à la propagation d'une fissure dans un milieu fragile qu'au développement d'une contrainte de cisaillement maximale.

Cette fracture se produit sous l'effet d'une concentration de contrainte à l'extrémité émergente de la fibre, initiant une décohésion locale à partir de laquelle une fissure va se propager le long de l'interface. La décohésion interfaciale se produit quand la somme de l'énergie emmagasinée par chaque constituant atteint l'énergie de fracture de l'interface  $\Gamma_i$ .

$$U_f + U_m = 2\pi r_f l e \Gamma_i \quad (13)$$

**Gent (29)** montre que l'énergie de fracture de l'interface fibre d'acier et matrice caoutchoutique peut être correctement déterminée en utilisant le critère de l'énergie de **Griffith** et l'équation suivante:

$$F_d^2 = 4\pi A r_f \Gamma_i E_m = F_0^2 \quad (14)$$

(A est la section de l'échantillon).

Où  $F_0$  représente la force de décohésion pour  $X = 0$

Lorsqu'une décohésion partielle de longueur "X" se produit dans le système décrit précédemment, **Gent (29,31)** démontre que la force de décohésion " $F_d$ " est une fonction linéaire de X.

$$F_d = 2\pi kX + F_0 \quad (14')$$

"k" est une constante égale à  $\mu p$  et  $F_0$  représente la force de décohésion pour  $X = 0$  et vérifie l'équation (14). Si on néglige la friction, on retombe sur l'équation (14).

De même, il définit l'équation reliant la force de décohésion  $F_d$  à l'énergie de fracture de l'interface pour un système constitué d'une fibre linéairement élastique et souple et d'une matrice dure et inextensible.

$$F_d^2 = 4\pi^2 r_f^3 \Gamma_i E_f \quad (15)$$

**Piggott (30,32)** s'est lui aussi intéressé au critère d'énergie de fracture interfaciale sur des systèmes fibres de verre ensimées - résine polyester. La relation utilisée s'écrit:

$$F_d = 2\pi r_f (E_f \Gamma_i r_f)^{1/2} (\alpha l e \text{ th } (\alpha l e))^{1/2} \quad (16)$$

Dans ce cas, et pour les grandes longueurs d'enchâssement, la force de décohésion varie comme la racine carrée de "le". En lissant les courbes expérimentales  $F_d = f(le)$  (**Figures 5 et 6**) par les deux critères (équations 7 et 16), il montre que le critère d'énergie de fracture est le mieux adapté.

**Désarmot et Favre (13)** ont montré que les énergies de fracture obtenues par **Piggott (33)** sont compatibles avec celles trouvées pour des résines polyester. Cependant, ils ont repris l'équation (16), car elle ne tient pas compte de l'énergie élastique emmagasinée dans la partie libre de la fibre et ont obtenu:

$$\sigma_d = 2 \left( \frac{\alpha \Gamma_i E_f l_e}{r_f (\coth(\alpha l_e) + \alpha L)} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Si  $\alpha l_e \geq 3$  et  $L \gg l_e$ , alors (17) devient:

$$\sigma_d = 2 \left( \frac{\Gamma_i E_f l_e}{r_f L} \right)^{1/2} \quad (18)$$

**Grubb (25)** a repris avec succès la relation (17) pour étudier le système fibre de polyéthylène - résine époxyde.

**Penn et Lee (34)** supposent l'existence d'une fissure à l'extrémité émergente de la fibre et calculent l'énergie disponible pour qu'elle se propage le long de l'interface. Ils en déduisent la relation suivante:

$$F_d = 2\pi r_f (E_f \Gamma_i r_f)^{1/2} \tanh(\alpha l_e) \quad (19)$$

La force exigée pour la propagation de la fissure est dépendante: des constantes élastiques des constituants, de la taille initiale de la fissure, de l'énergie de fracture de l'interface et des dimensions de l'échantillon.

**Piggott (35)** a comparé cette relation avec celle exprimant la force de décohesion en fonction de  $\tau_d$  et le dans le modèle de **Greszczuk** (équation 19).

$$F_d = \frac{2\pi r_f}{\alpha} \tau_d \tanh(\alpha l_e) \quad (20)$$

L'identification des équations (19) et (20) conduit à une relation entre  $\tau_d$  et  $\Gamma_i$ :

$$\tau_d = \alpha \left( \frac{E_f \Gamma_i}{r_f} \right)^{1/2} \quad (21)$$

On peut donc regarder le processus de rupture fragile comme un processus impliquant une contrainte de décohésion équivalente  $\tau_d$  calculée par la relation (21).

Récemment d'autres modèles utilisant l'un ou l'autre des deux critères ont été développés (**Gao** pour le critère d'énergie de fracture et **Hsueh** pour le critère de contrainte de cisaillement) (36). Ces deux approches prennent en compte les effets de friction dans la région décollée, et les coefficients de Poisson des constituants. En comparant les valeurs de la contrainte de décohésion maximale obtenues pour différents systèmes, on trouve qu'elle est correctement déterminée pour les grandes longueurs enchâssées par **Gao** et par **Hsueh** pour les petites longueurs

**Mai (36)** a montré, à partir des analyses de **Gao** et **Hsueh**, que la contrainte de décohésion partielle est la somme de deux contraintes, une de décohésion sans friction et une autre de friction. Il a cherché à déterminer dans les deux modèles la contrainte initiale de friction " $\sigma_f$ " et la valeur maximale de la contrainte de décohésion  $\sigma_d$ . Il arrive à la conclusion qu'il existe une longueur maximale de décohésion " $x_{max}$ " à partir de laquelle le processus de décohésion devient instable. Il définit alors trois cas:

- a)  $l_e > x_{max}$  : totalement unstable,
- b)  $l_e \leq x_{max}$  : partiellement stable,
- c)  $0 \sim x_{max}$  : totalement stable.

Chacun de ces cas est présenté **figure 7** ( $\sigma_0$  est la contrainte de décohésion sans friction).

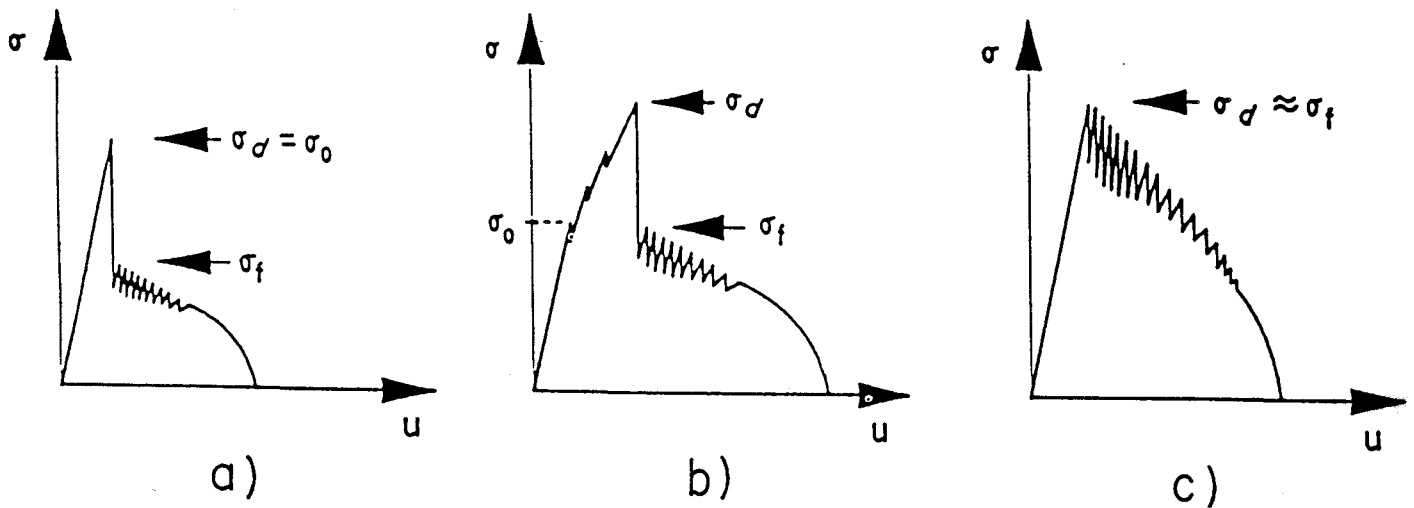


Figure 7: Forme de la courbe de déchaussement selon le processus rencontré: a)  $l_e > x_{max}$ : totalement unstable, b)  $l_e \leq x_{max}$ : partiellement stable, c)  $0 \sim x_{max}$ : totalement stable (MAI, 36).

## 2) Procédure expérimentale du test de déchaussement

### 2-1) Présentation de l'échantillon

Plusieurs équipements de déchaussement ont déjà été présentés dans la littérature, mais la plupart ne concernent que des fibres rigides (verre, carbone, cuivre, acier,...) (8,20,23).

Nous avons mis au point une méthode spécifique d'échantillonnage remplissant les trois conditions suivantes:

- (1) la fibre souple doit rester tendue durant la cuisson de la résine.
- (2) la longueur libre "L" doit être ajustable et faible.
- (3) on doit pouvoir contrôler la longueur enchâssée "le" et être capable de la rendre petite  $200 \mu\text{m} \leq l_e \leq 6 \text{ mm}$ .

Le porte échantillon et l'échantillon sont présentés figure 8. La fibre de polyéthylène est enfilée au travers de deux capsules (hauteur = 6,4 mm, diamètre = 5,7 mm, épaisseur = 125  $\mu\text{m}$ ) en aluminium percées en leur centre par laser. Le trou a un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ . La fibre est maintenue tendue par un bout de scotch à chaque extrémité. La longueur libre "L" est définie par la

longueur entre les deux capsules tandis que la longueur enchâssée "le" est contrôlée par la quantité de résine contenue dans la capsule inférieure. La résine est versée dans les capsules à l'aide d'une seringue. La capsule supérieure est toujours complètement remplie de résine, et sert de fixation sur la machine de traction. Nous avons vérifié que lorsque la capsule est remplie entièrement la fibre ne se déchausse pas.

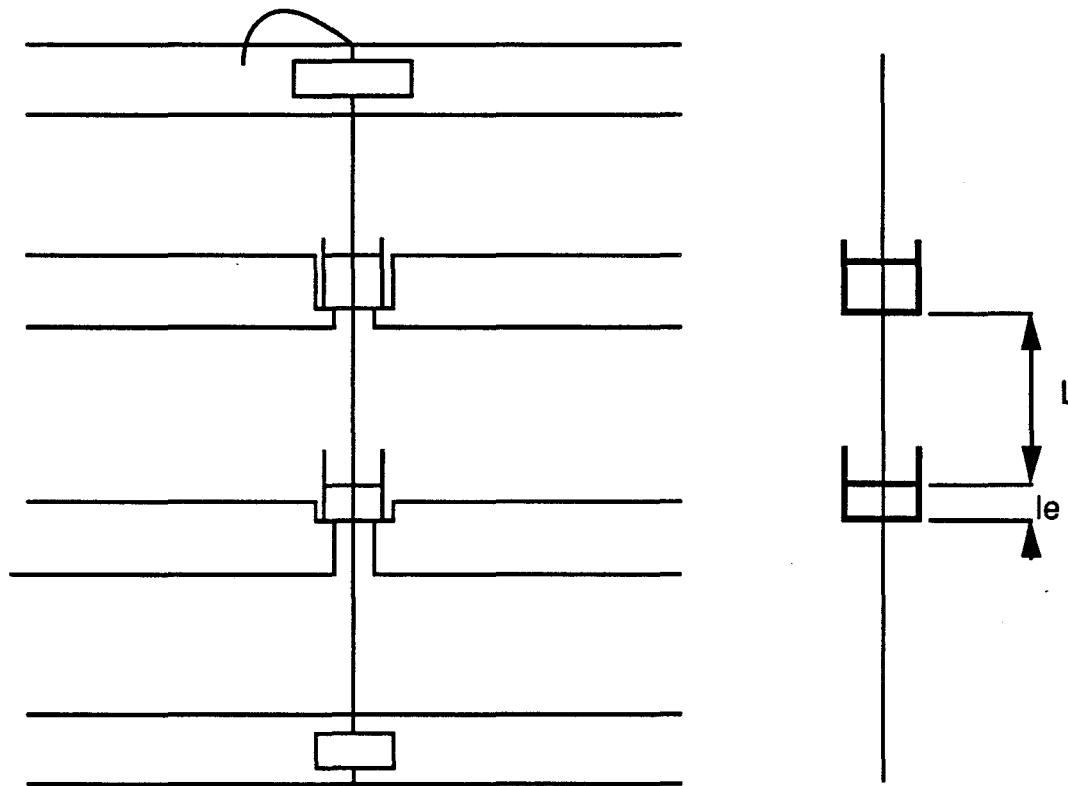


Figure 8: (a) porte échantillon .

(b) échantillon.

Après les différentes étapes de la cuisson de la résine, la fibre est coupée au fond de la capsule inférieure. La longueur enchâssée est déterminée après le test de déchaussement en mesurant l'épaisseur du bloc de résine à l'aide d'un micromètre ayant une précision de  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Selon la quantité de résine versée dans la capsule, la surface libre de la résine sera concave ou convexe.

## 2-2) Le montage de déchaussement

Le montage est le même que celui utilisé pour les essais de traction sur monofilament (cf. chapitre 2). Le test est réalisé avec une vitesse de traverse de 200  $\mu\text{m}/\text{min}$  correspondant approximativement à une vitesse de déformation de  $5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ .

## 3) Résultats et discussion

### 3-1) Formes des courbes expérimentales

La forme de la courbe expérimentale de déchaussement est présentée figure 9 pour tous les types de fibre étudiés. Les échelles (vitesse papier: 0,2 mm/sec et charge) sont les mêmes. La seule différence réside dans le fait que les longueurs enchâssées ne sont pas les mêmes car ce qui nous intéresse ici c'est de présenter la forme de la courbe la plus représentative de chaque type.

On remarque que, quel que soit le type de traitement appliqué, la forme de la courbe expérimentale est différente de celle obtenue avec des fibres rigides (carbone, verre,...). En effet, on constate la présence d'un plateau sur chaque courbe, indiquant que la rupture de l'interface n'est pas brutale mais plutôt progressive. Ceci signifie qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser ici des longueurs libres très petites si l'on veut mettre en évidence la partie finale de la courbe où la friction gêne l'extraction.

Si l'on compare la forme de la courbe associée à la fibre non traitée avec celles obtenues pour les fibres traitées plasma (2 sec, 10 sec, 10 min), on remarque l'effet du plasma dès deux secondes de traitement. Les courbes associées aux fibres traitées plasma sont très accidentées, en particulier dans la phase ascendante de la force pour les fibres traitées plasma 10 secondes et 10 minutes apparaissent des décrochements. Nous remarquons que l'amplitude du relâchement de la force au point A augmente avec la durée du traitement.

Quant aux fibres irradiées, celle correspondant à un taux de gel de 61 %, se comporte en déchaussement comme la fibre non traitée, l'autre (taux de



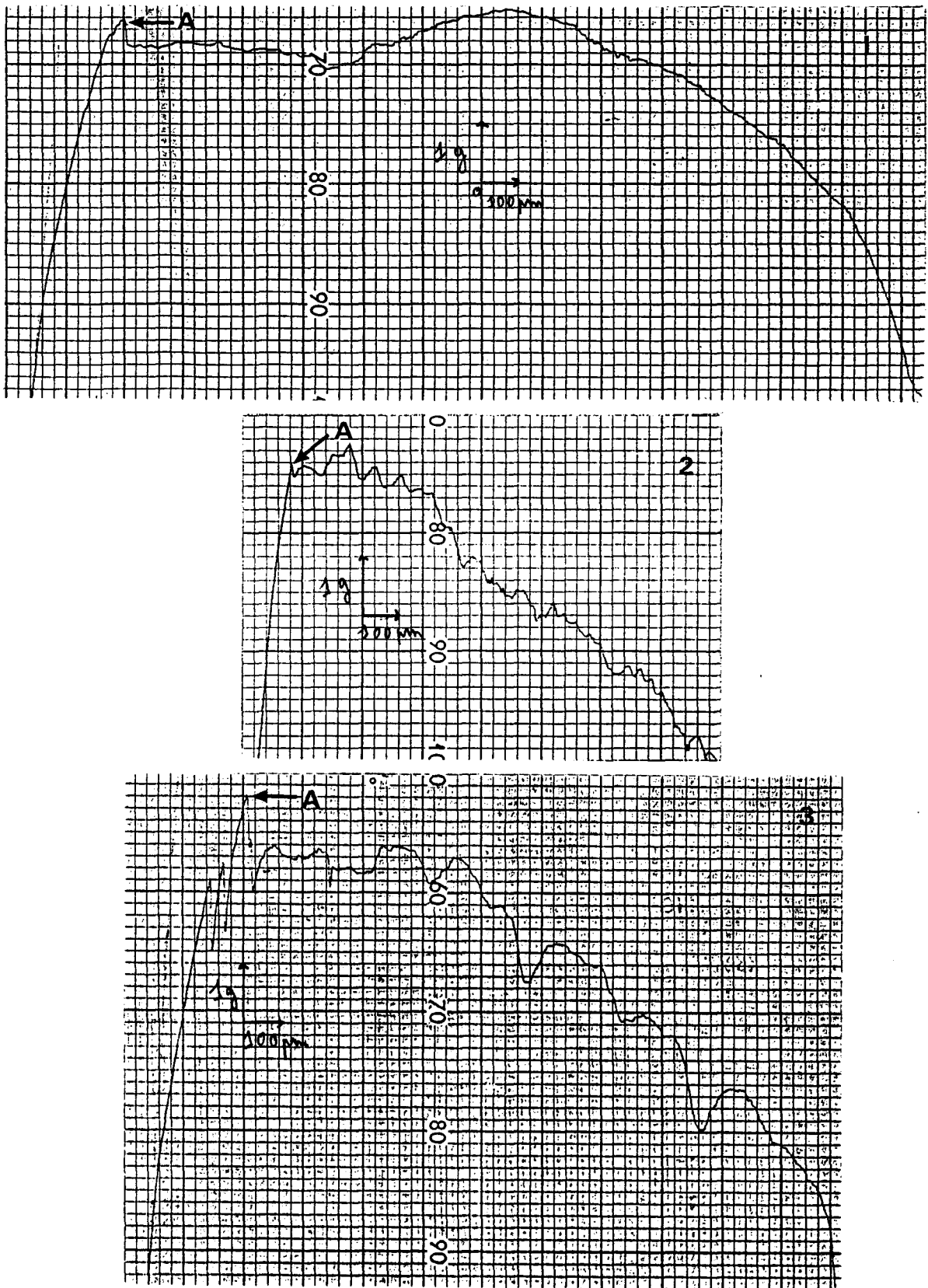
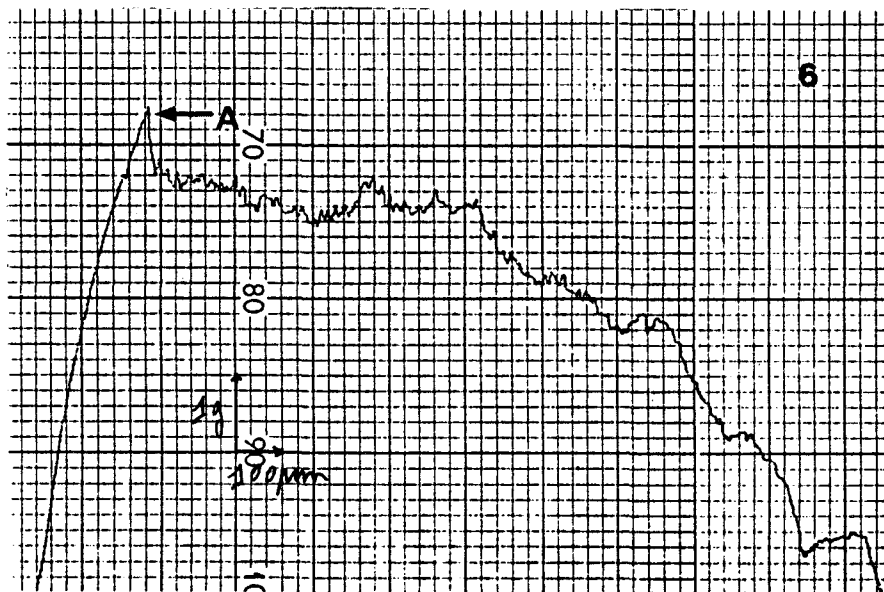
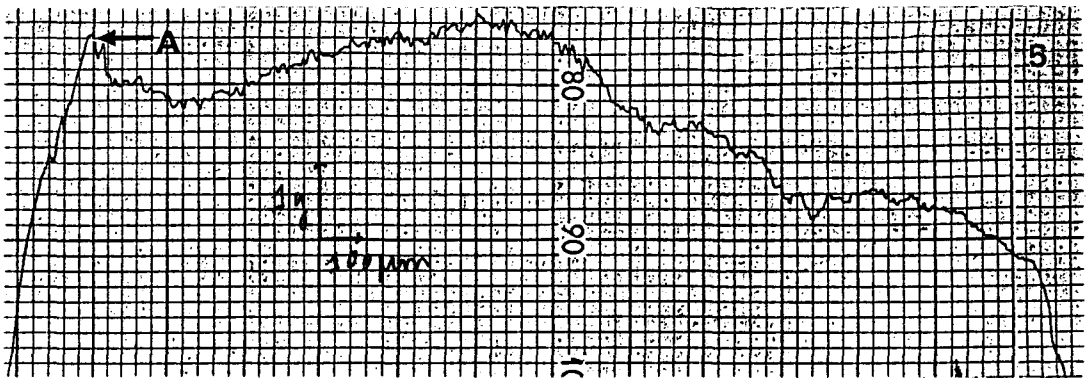
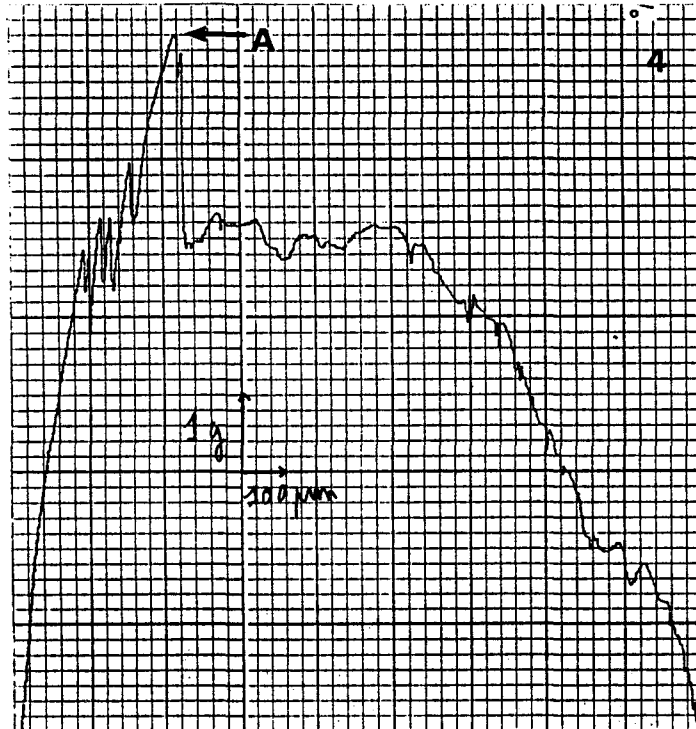


Figure 9: Courbe expérimentale de déchaussement de chaque type de fibre.

1: Non traitée. 2: Traitée plasma 2 s. 3: Traitée plasma 10 s. 4: Traitée plasma 10 min. 5: Irradiée 61%. 6: Irradiée 75%.



(11)

gel de 75 %) présentant des similitudes avec les fibres traitées plasma 10 s et 10 min.

Des profils identiques ont été obtenus avec des fibres métalliques enchâssées dans une résine époxyde (37,38) ou dans un bloc de ciment (37).

On s'aperçoit que le déplacement mesuré à partir de la courbe de déchaussement est supérieure à la longueur enchâssée initiale. Cette observation permet d'affirmer que la fibre de polyéthylène se déforme plastiquement au cours du test de déchaussement. Ceci a été confirmé par des essais de déchaussement (à longueurs libre et enchâssée identiques) à vitesses de traverse différentes (200 à 2000  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) qui ont révélé une réduction du déplacement mesuré (cf. chapitre 2: effet de la vitesse de déformation sur la plasticité de la fibre).

### 3-2) Efficacité des traitements appliqués

#### 3-2-1) Évaluation de la contrainte de décohésion en cisaillement de l'interface $\tau_d$

Nous évaluons pour chaque traitement la variation de la force de décohésion " $F_d$ " avec la longueur enchâssée " $l_e$ " (figures 10, 11, 12, 13, 14, 15). " $F_d$ " correspond à la valeur de la force au point noté "A" sur les courbes force/déplacement (figure 9). En plus de ces points, nous plaçons aussi les essais de déchaussement aboutissant à la rupture du filament dans sa partie libre.

Comme le diamètre n'est pas identique d'une fibre à l'autre (cf. chapitre 1), au lieu de la présentation  $F_d = f(l_e)$  nous choisissons:

$$\frac{F_d}{D} = f(l_e) \text{ où "D" est le diamètre de la fibre.}$$

Un des effets de cette représentation est de réduire notablement la dispersion des points. Aux faibles longueurs enchâssées, la force de décohésion augmente avec la longueur. Aux grandes longueurs enchâssées

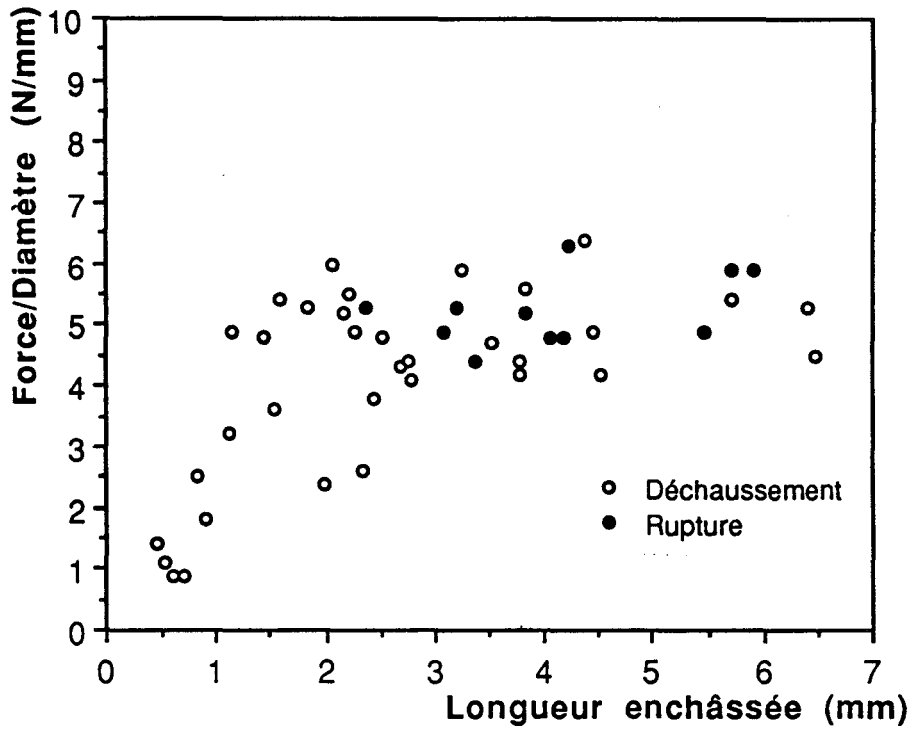


Figure 10: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre non traitée.

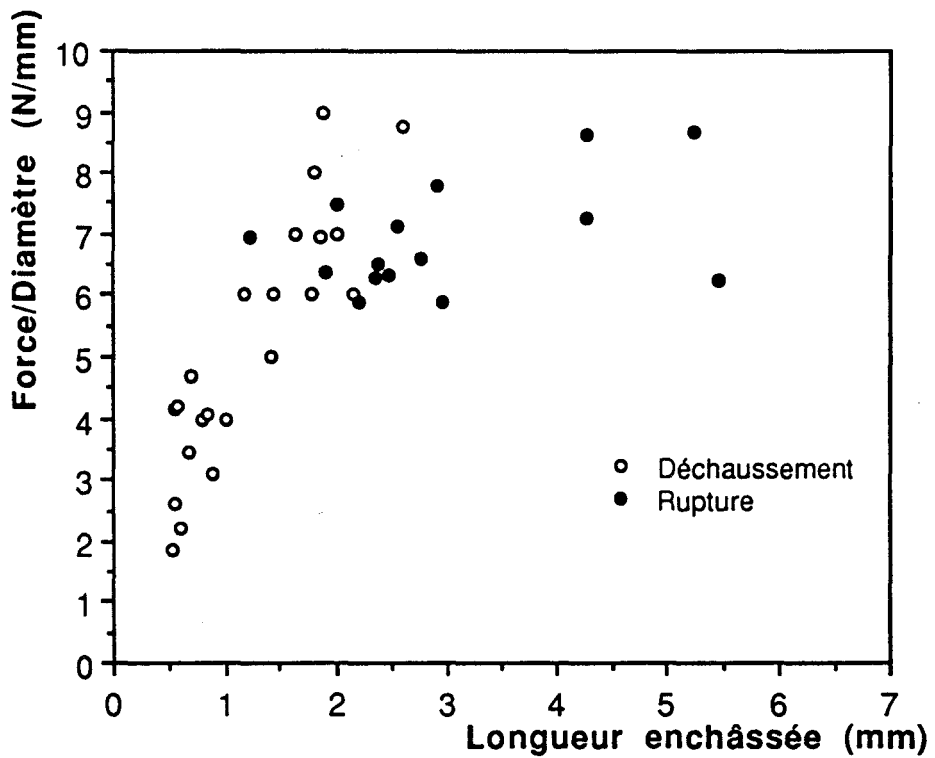


Figure 11: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 2 secondes.

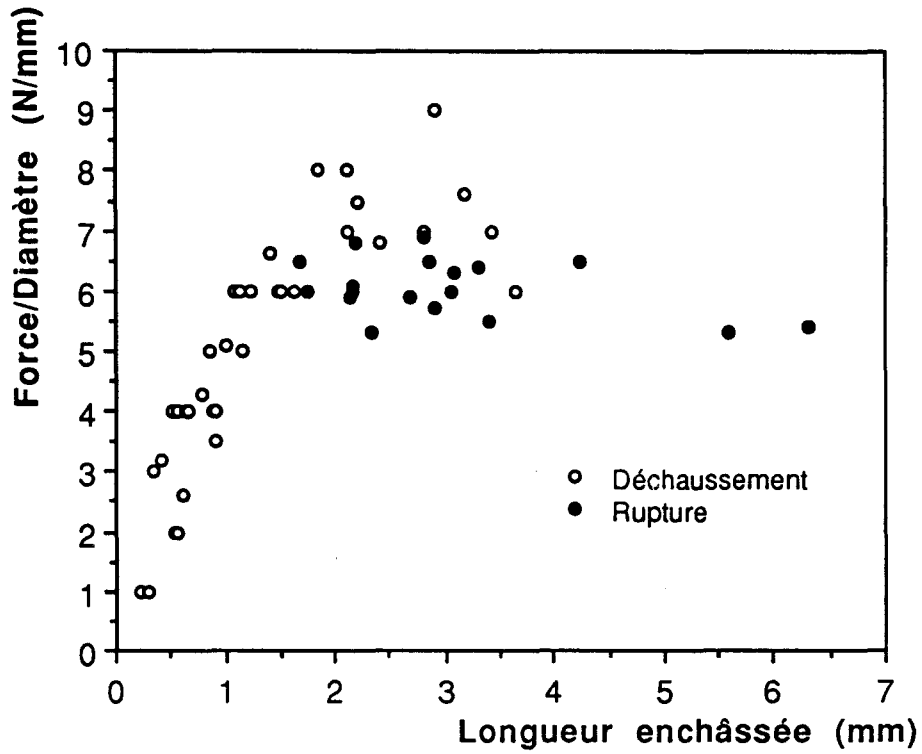


Figure12: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 secondes.

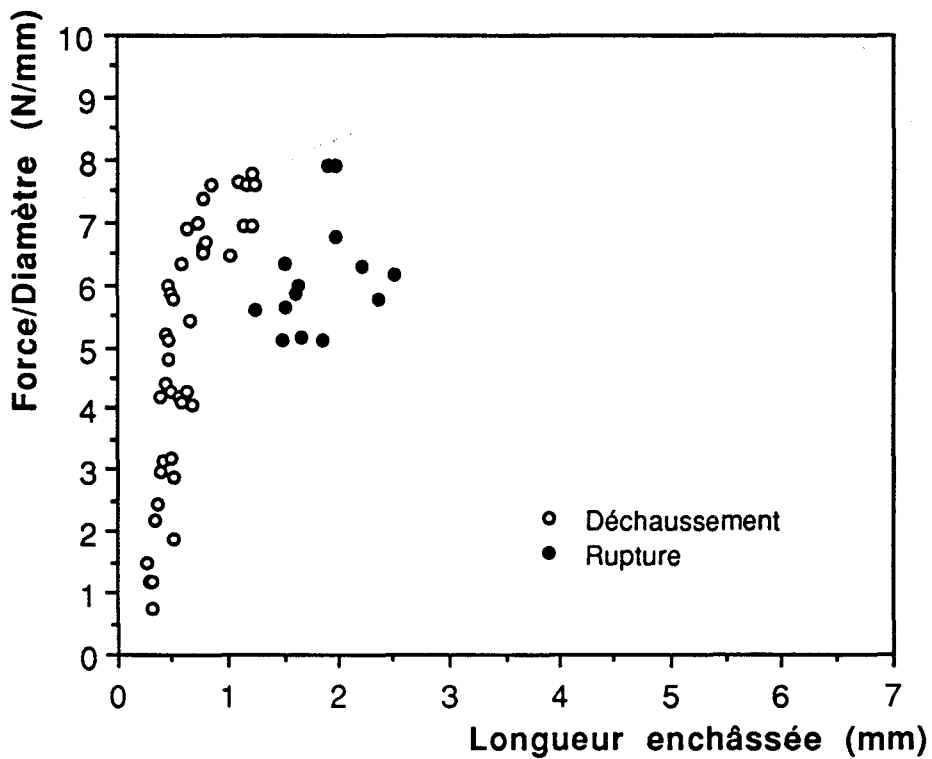


Figure 13: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 minutes.

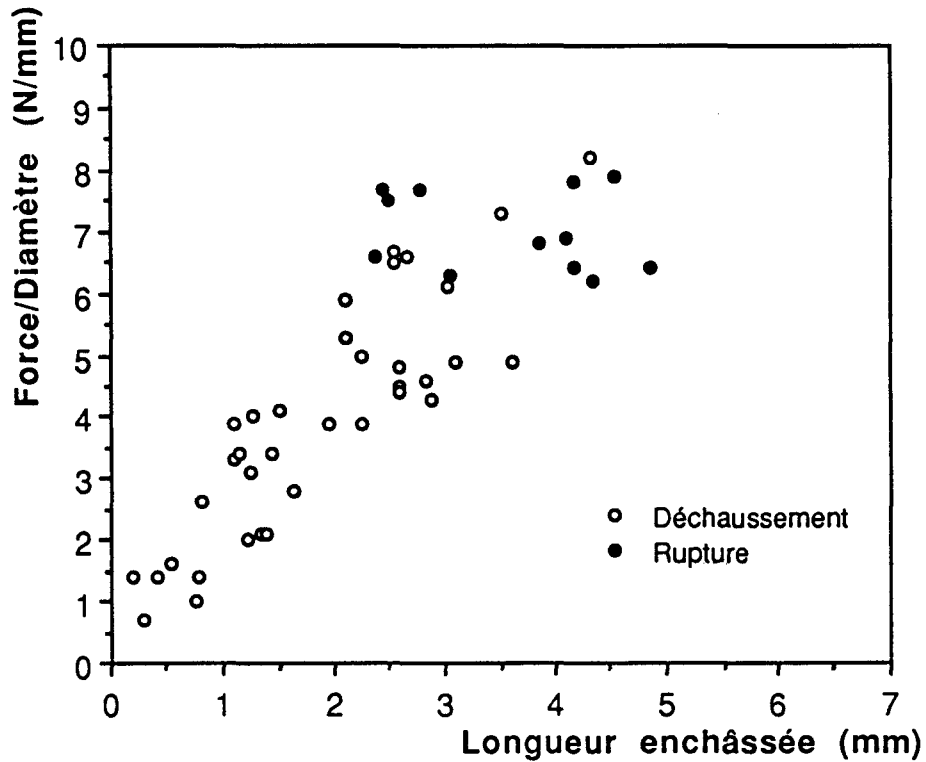


Figure 14: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 61%.

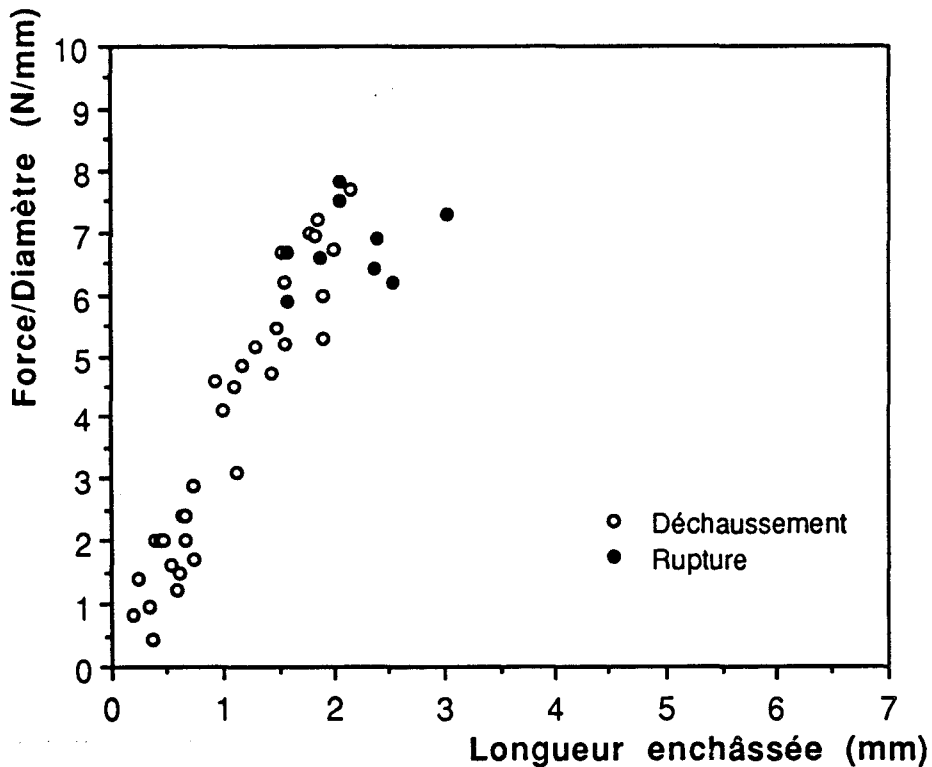


Figure 15: Influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%.



la rupture de la fibre se produit dans la partie libre. On observe une région de transition où les deux modes coexistent sauf pour la fibre traitée plasma 10 minutes (39).

Nous avons utilisé le modèle de **Greszczuk** afin d'évaluer la contrainte de décohésion en cisaillement de l'interface  $\tau_d$ . Cette grandeur a été déterminée grâce à une régression non linéaire à deux paramètres effectuée sur l'ensemble des points de déchaussement (**figures 16,17,18,19,20,21**) en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{F_d}{2rf} = \Pi \tau_d \frac{\text{th}(\alpha le)}{\alpha}$$

Les résultats sont présentés dans le **tableau 2**.

FIBRE	$\tau_d$ (MPa)	$\alpha$ (m <sup>-1</sup> )
Non traitée	0,8 ± 0,1	410
TP 2 s	1,7 ± 0,1	600
TP 10 s	1,7 ± 0,1	610
TP 10 min	2,6 ± 0,1	440
TI 61%	0,9 ± 0,1	380
TI 75%	1,2 ± 0,1	240

TP: Traitement Plasma    TI: Traitement par Irradiation gamma

**Tableau 2: Dépouillement des essais de déchaussement pour les différents types de traitement.**

On remarque tout de suite l'efficacité du traitement plasma puisque deux secondes de traitement suffisent à améliorer la qualité de l'adhésion d'un facteur 2, mais aucune distinction ne peut être fait entre les traitements plasma 2 et 10 secondes. A une durée de traitement beaucoup plus grande (10 min), une amélioration est de nouveau constatée.

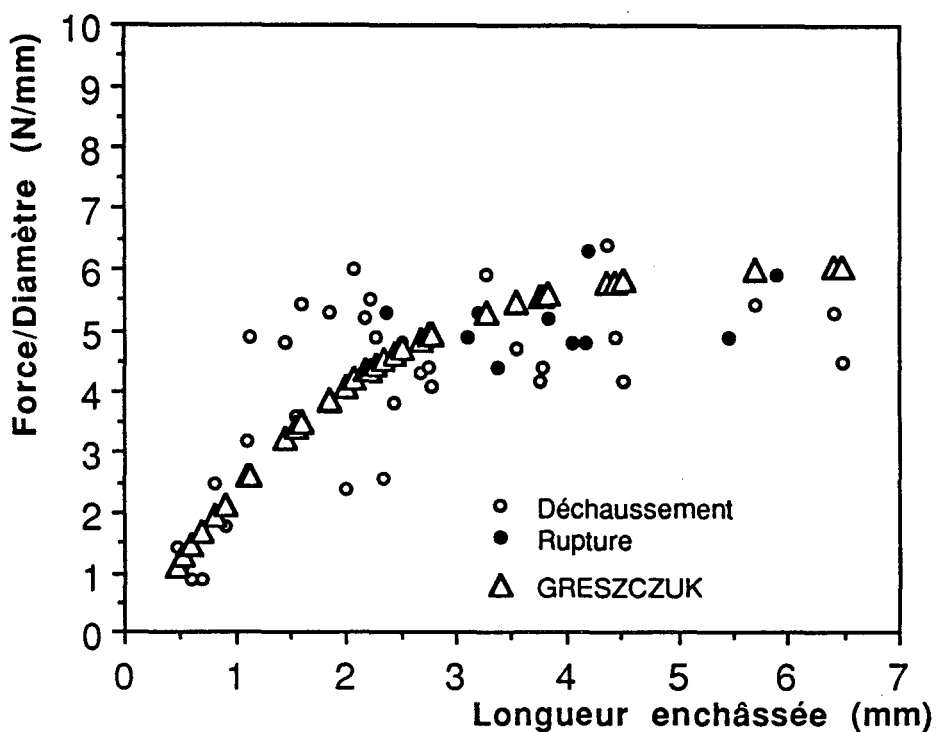


Figure 16: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre non traitée.

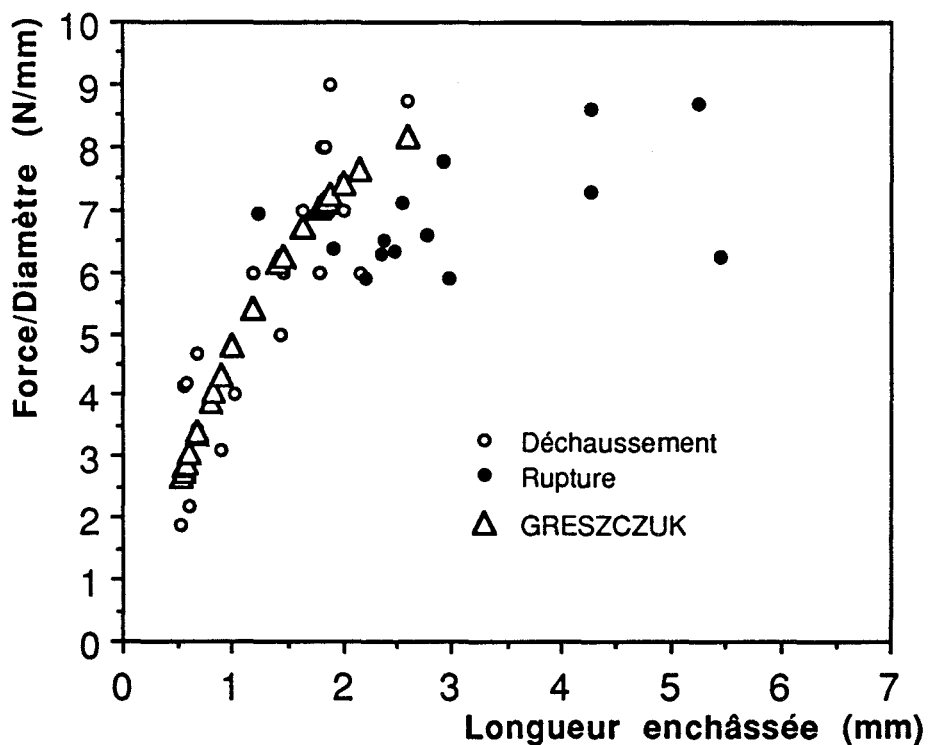


Figure 17: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 2 secondes.



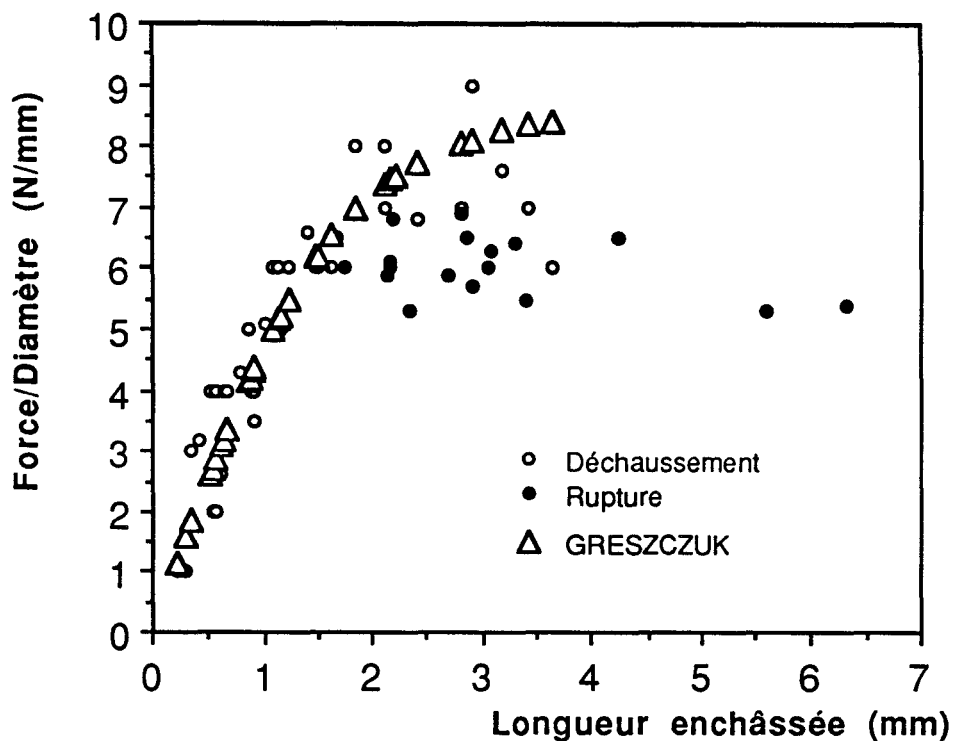


Figure 18: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 secondes.

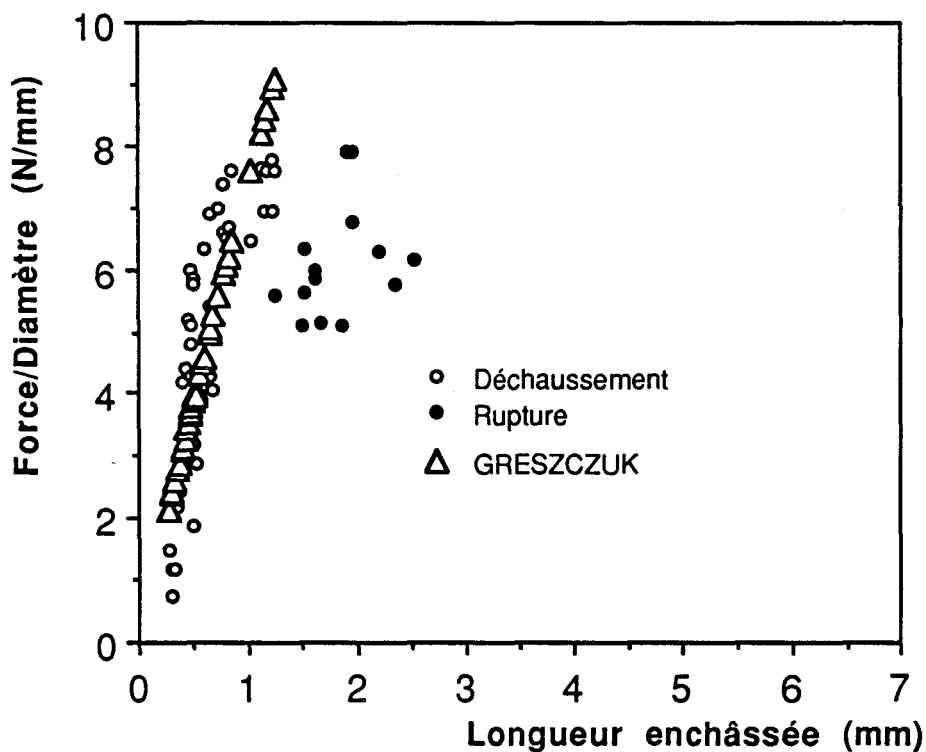


Figure 19: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 minutes.

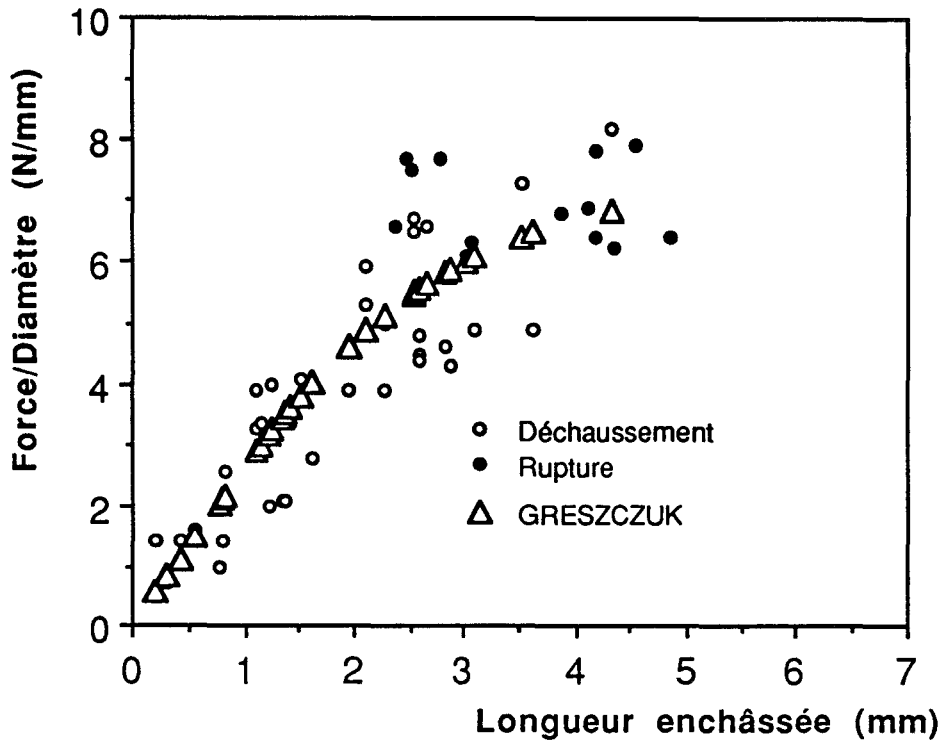


Figure 20: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée 61%.

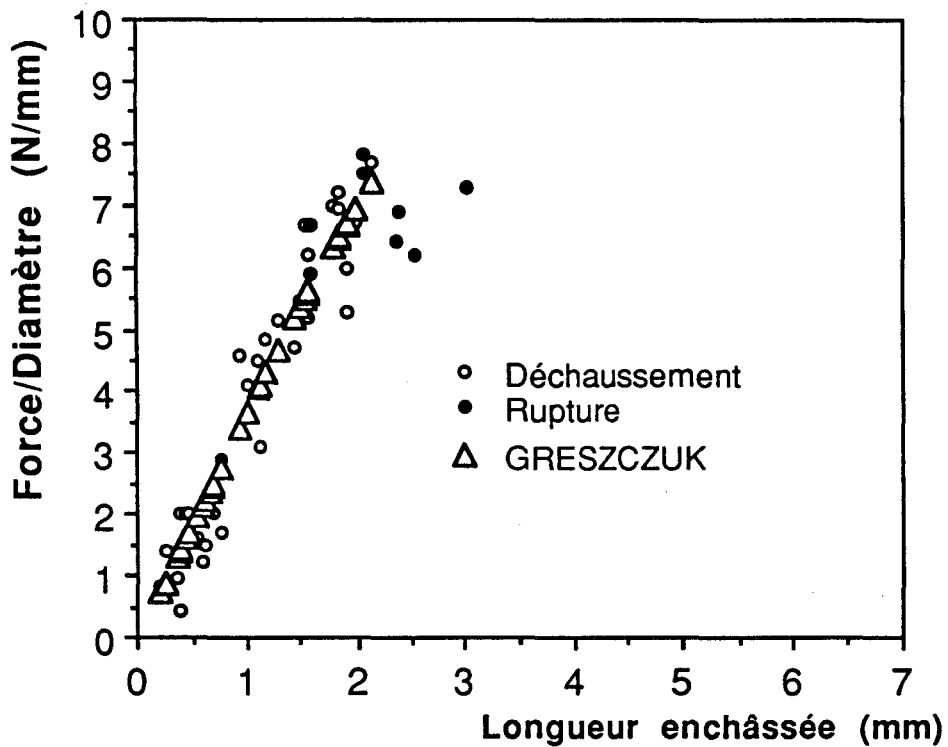


Figure 21: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée 75%.



Cette évolution avec la durée du traitement plasma, a été également mise en évidence par Ward (40) en mesurant la résistance en cisaillement interlaminaire (ILSS) pour des composites fibres PE/résine époxyde (figure 22).

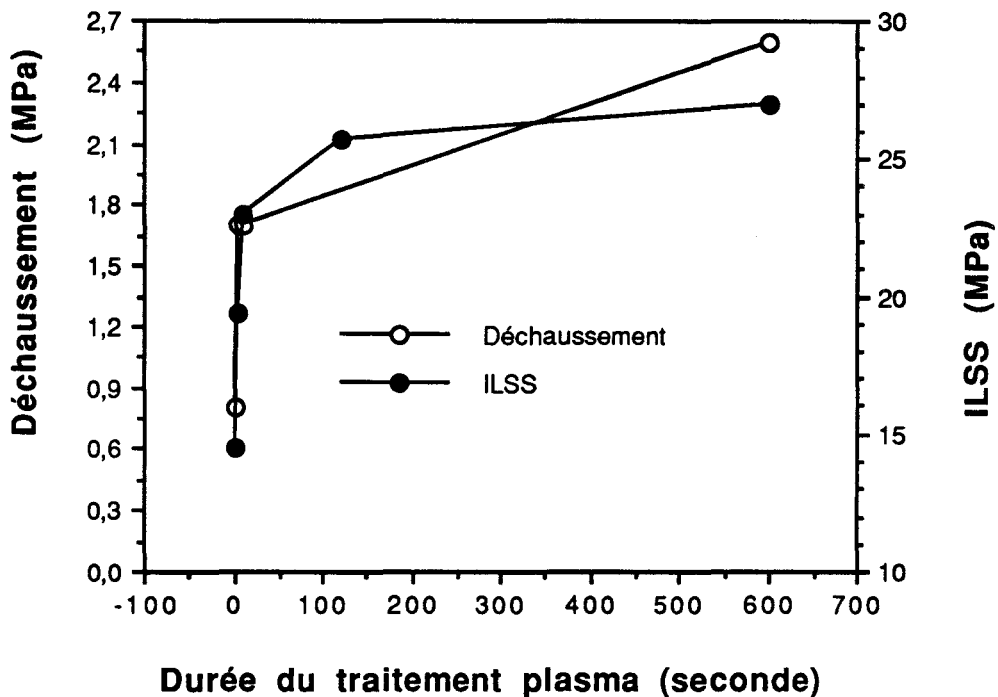


Figure 22: Variation de  $\tau_d$  et ILSS avec la durée du traitement plasma.

Les résultats d'essais de déchaussement effectués par Ward (41) sur des fibres de PE commerciales (Alathon 7030) obtenues par filage à l'état fondu et traitées plasma dans les mêmes conditions que les nôtres sont présentés dans le tableau 3. Il apparaît clairement que l'évolution de la contrainte avec la durée du traitement plasma se fait de la même façon.

Durée traitement	Alathon $\tau_d$ (MPa)	SNIA $\tau_d$ (MPa)
0	0,8	$0,8 \pm 0,1$
2 secondes	$1,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
10 secondes	$1,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$
120 secondes	$2,1 \pm 0,3$	
600 secondes		$2,6 \pm 0,1$

**Tableau 3: Variation de la résistance en cisaillement de l'interface selon le type de fibre (SNIA ou Alathon).**

Précédemment nous avons signalé que les fibres non traitée et irradiée ayant une fraction de gel de 61% présentent des courbes expérimentales semblables. Cette similitude se retrouve lorsqu'on compare les valeurs de leur contrainte de cisaillement et confirme l'existence d'un taux de gel minimum à partir duquel l'efficacité de l'irradiation sur la qualité de l'interface est visible. **Ward (42)** montre qu'il faut un taux de gel supérieur à 60% avant d'entrevoir une amélioration notable de la résistance en cisaillement interlaminaire. L'autre (taux de gel 75%) présente une contrainte supérieure à la fibre non traitée mais inférieure à celles traitées plasma 2 et 10 secondes.

Les valeurs des résistances en cisaillement de l'interface sont très inférieures à la résistance en cisaillement de la résine polyester pure ( $\tau_m^* = 45-50$  MPa). Ceci revient à dire que la rupture se produit préférentiellement soit à l'interface soit dans la fibre. Cette dernière hypothèse a été vérifiée par **Ward** sur des fibres traitées de gros diamètres (42). En effet, la microscopie électronique à balayage a révélé, dans ce cas, l'existence d'une couche de PE de faible épaisseur adhérente à la résine après déchaussement.

On remarque sur les fibres après déchaussement la présence de cônes de mouillage dont la longueur peut être évaluée à deux fois le diamètre de la fibre (**figures 23a-b**). **Figure 23-a**: la fibre est enchâssée dans le plot de résine, et **figure 23-b** la fibre est déchaussée.

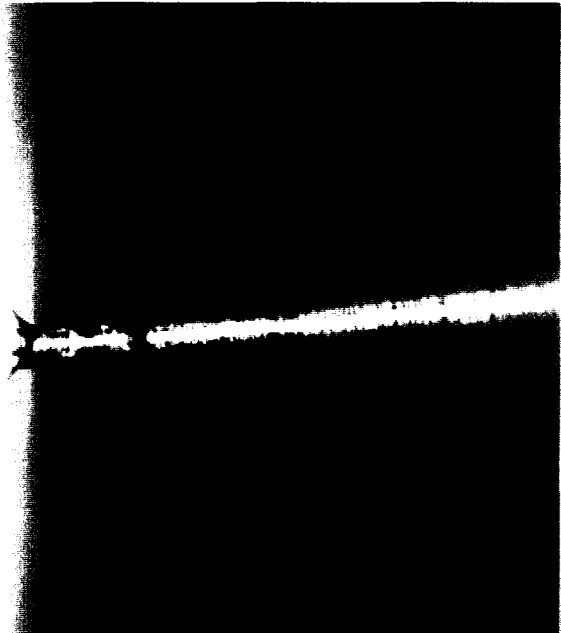


Figure 23-a

extrémité émergente  $55 \mu\text{m}$

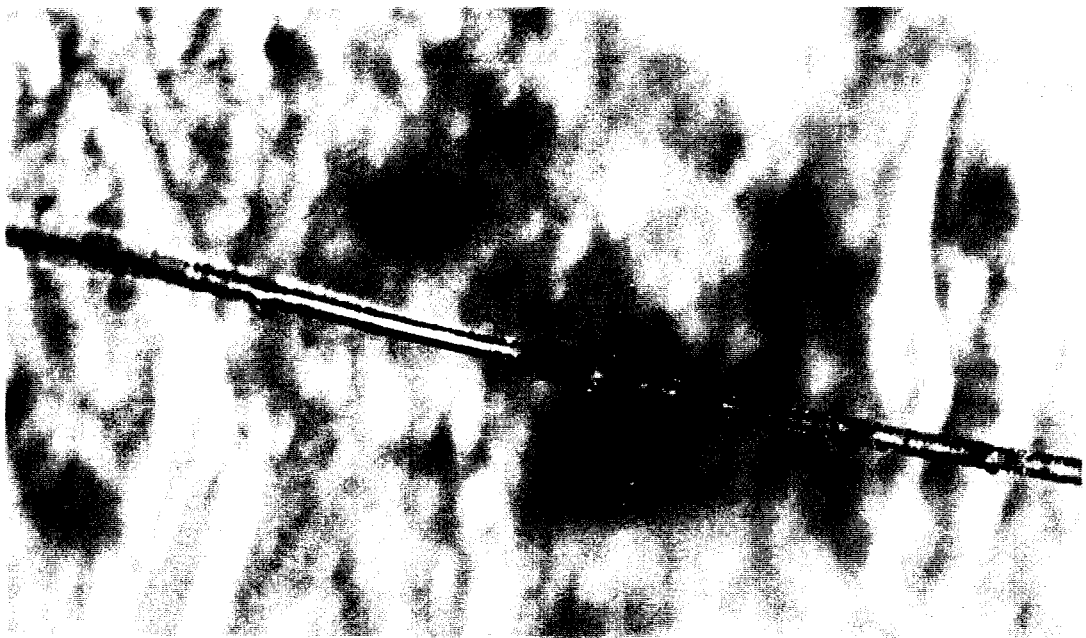


Figure 23-b

$55 \mu\text{m}$



Figures 23a-b: Observations de cônes de mouillage. Fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%.



Nous avons appliqué le modèle de Cheung (27,28), à une fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%, une longueur enchâssée de 1,83 mm et une force de décohésion de 0,1 N (figure 24).

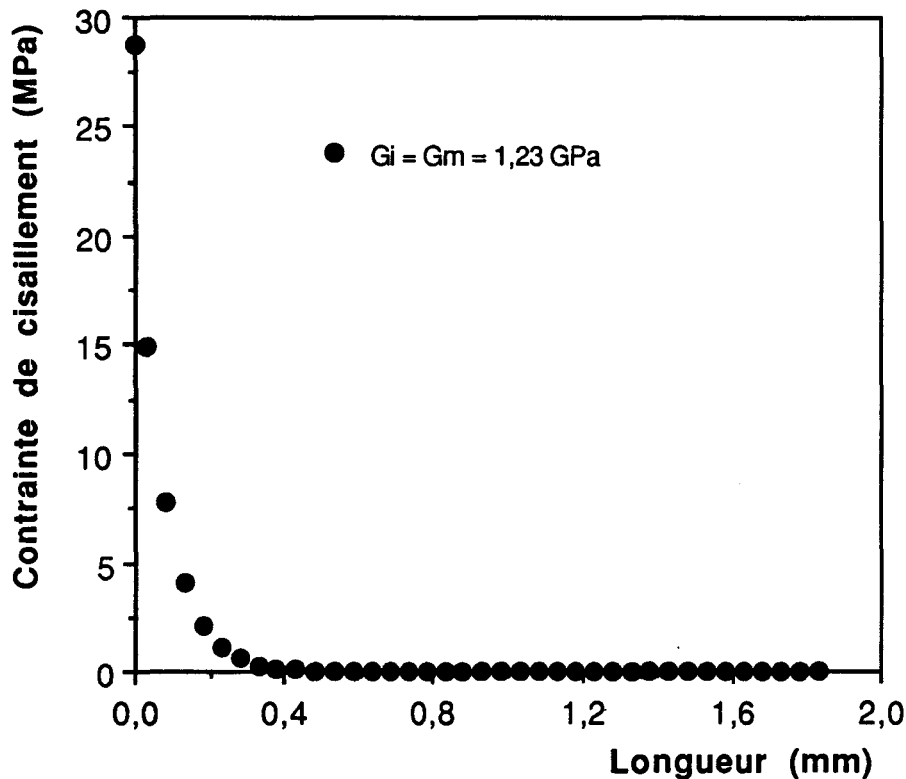


Figure 24: Profil de la contrainte de cisaillement le long de la longueur enchâssée pour une fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%.

La décohésion se produit en tête d'enchâssement puisqu'on y trouve la contrainte de cisaillement maximale. D'un point de vue qualitatif des profils similaires sont obtenus pour tous les autres types. On note cependant que l'utilisation de la valeur de  $G_m$  dans l'équation conduit à largement surestimer la contrainte de cisaillement en tête d'enchâssement trouvée par la relation de Greszczuk.

Nous avons comparé les valeurs expérimentales de " $\alpha$ " obtenues pour les différentes fibres traitées (tableau 2) avec sa valeur théorique. Cette valeur théorique suppose que l'on connaisse les valeurs de " $b_i$ " et " $G_i$ ". On peut prendre pour " $G_i$ " la valeur du module de cisaillement de la matrice,

c'est-à-dire  $G_m$  (= 1,23 GPa). Pour "bi", il y a deux possibilités: l'observation de **Grubb** (25) ou le calcul de **Cox** (14,15).

**Grubb** a mesuré "bi" pour un système constitué d'une fibre de polyéthylène enchâssée dans une résine époxyde par photoélasticimétrie et l'a évalué à 4 rf. **Cox** l'a estimé analytiquement à  $rf \times \ln \left( \frac{R}{r_f} \right)$ .

A partir de ces estimations de "bi", nous avons déterminé les deux valeurs théoriques de " $\alpha$ ":  $\alpha_{Grubb} = 15843 \text{ m}^{-1}$ ,  $\alpha_{Cox} = 12936 \text{ m}^{-1}$ . Ces valeurs sont largement supérieures à celles trouvées expérimentalement ce qui nous a conduit à supposer que  $G_i \neq G_m$ .

### 3-2-2) Analyse statistique des données

Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux, un traitement statistique des données a été effectué afin de vérifier la cohérence des interprétations proposées.

Ce traitement (43), reposant sur la méthode des carrés latins, a été appliqué aux données expérimentales ( $F_d$ ). Elle ne présuppose aucune relation mathématique particulière entre " $F_d$ " et "le".

Pour chaque type de fibre, les valeurs des longueurs enchâssées sont décomposées en blocs à l'intérieur desquels on fait la moyenne des forces de décohésion obtenues (il faut choisir pour faire la moyenne les valeurs les plus représentatives du bloc en éliminant les extrêmes).

Les hypothèses testées sont l'absence d'influence du traitement (plasma ou irradiation) pris comme premier critère et de la longueur enchâssée pris comme second. Le paramètre mesuré est " $F_d/D$ ". Plus simplement, cela revient à se poser la question suivante:

**Peut-on rejeter l'hypothèse de l'influence du traitement?**



Grâce à une analyse de la variance à deux critères, on détermine un coefficient appelé "coefficient de Fischer" mais surtout la probabilité "p" que la réponse à la question posée soit positive.

Nous appliquons, tout d'abord, ce test sur l'ensemble des résultats concernant les fibres traitées plasma (2 s, 10 s, 10 min) et la fibre non traitée ce qui a donné un coefficient de Fischer de 22,2 et une probabilité p nulle. On en déduit donc que l'on ne peut pas rejeter l'hypothèse. Notre but étant de comparer les différentes durées de traitement entre elles, nous les testons ensuite deux par deux (**tableau 4**).

	Coefficient de Fischer F	Probabilité p
NT / 2 sec	40,7	0,008
NT / 10 sec	33,2	0,01
NT / 10 min	29,0	0,033
2 sec / 10 sec	0,97	0,398
10 sec / 10 min	16,0	0,057

**Tableau 4: Comparaison des différentes durées de traitements plasma entre elles.**

On admet généralement que l'hypothèse ne peut être rejetée tant que p ne dépasse pas 0,05. Il est évident qu'elle ne peut être rejetée pour les trois premières lignes du tableau. L'impossibilité de distinction entre 2 et 10 secondes se confirme ici. La comparaison entre 10 secondes et 10 minutes est plus douteuse du fait que l'on trouve une valeur proche de 0,05.

L'application de cette analyse aux deux fibres irradiées (61 et 75%) et à la non traitée, donne pour l'ensemble un coefficient de Fischer de 4,855 et une probabilité de 0,048. L'efficacité de l'irradiation est donc beaucoup moins visible que celle du traitement plasma. La comparaison deux par deux est présentée dans le **tableau 5**.

	Coefficient de Fischer F	Probabilité p
NT / 61%	2,825	0,168
NT / 75%	12,065	0,04
61% / 75%	4,796	0,116

**Tableau 5: Comparaison des différentes fibres irradiées entre elles.**

On retrouve une fois de plus la confirmation de l'existence d'une valeur de seuil supérieure au taux de gel (61%). A taux de gel plus important on met en évidence l'effet de l'irradiation sur la qualité de l'adhésion. Il faut cependant noter la contradiction obtenue lorsqu'on compare les deux fibres irradiées entre elles, résultat qui n'a pu être justifié.

### 3-2-3) Analyse suivant un critère de fracture

Nous avons utilisé le critère de fracture interfaciale de **Désarmot (16)** ou **Grubb (25)**. Ce dernier applique l'équation (17) à un système constitué d'une fibre de polyéthylène haut module traitée plasma enchâssée dans une résine époxyde.

$$\sigma_d = 2 \left( \frac{\alpha \Gamma_i E_f l_e}{r_f (\coth(\alpha l_e) + \alpha L)} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Dans cette équation (confère ci-dessus) figure deux inconnues " $\Gamma_i$ " et " $\alpha$ ". Comme précédemment nous les avons évalué en effectuant une régression à deux paramètres sur l'ensemble des points de déchaussement (**tableau 6**). Les courbes sont présentées en **annexe 3**.

Les valeurs de " $\Gamma_i$ " obtenues permettent un classement des fibres selon la qualité de l'adhésion identique à celui obtenu par les contraintes de cisaillement de l'interface. Il faut cependant noter que **Penn (44)** a évalué l'énergie de fracture de l'interface fibre de polyéthylène (Spectra) non traitée/résine époxyde à 6 J/m<sup>2</sup>, valeur qui est trois fois plus petite que la notre.

FIBRE	$\Gamma_i$ (J/m <sup>2</sup> )	$\alpha$ (m <sup>-1</sup> )
Non traitée	20 ± 3	670
TP 2 s	65 ± 2	700
TP 10 s	63 ± 2	600
TP 10 min	180 ± 5	470
TI 61%	28 ± 2	700
TI 75%	56 ± 2	590

TP: Traitement Plasma

TI: Traitement par Irradiation gamma

**Tableau 6: Evolution de l'énergie de fracture de l'interface selon le type de fibre.**

Comme pour les mesures de la contrainte de décohésion en cisaillement de l'interface:

- il est difficile de différencier les fibres traitées plasma 2 et 10 secondes.
- Les valeurs obtenues pour la fibre non traitée et irradiée ayant un taux de gel de 61% sont semblables.

Il faut cependant signaler que ce modèle est moins adapté aux fibres traitée plasma 10 minutes et irradiée ayant un taux de gel de 75%.

Les valeurs de " $\alpha$ " trouvées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec l'analyse suivant le critère de la contrainte et donc largement inférieures aux deux valeurs théoriques.

### 3-3) Discussion

Nous avons effectué des observations en microscopie optique et électronique à balayage, afin d'apprécier la contribution de la rugosité de la surface de la fibre à la qualité de l'adhésion.

Les résultats de ces observations sont présentés avant de passer à la discussion proprement dite.

### 3-3-1) Observation de l'état de surface des fibres

#### 3-3-1-1) Microscopie optique

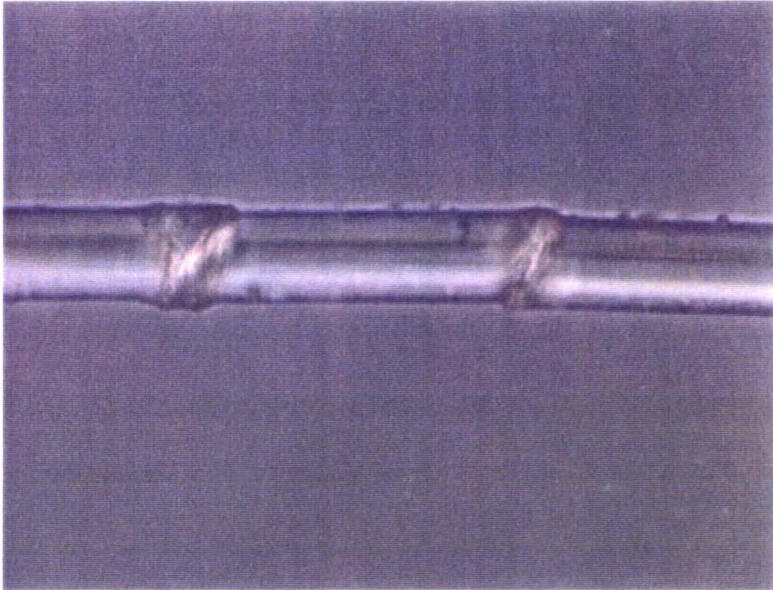
Des observations en microscopie optique montrent que la fibre de polyéthylène présente différents défauts (bandes de cisaillement, irrégularités de surface, protubérances, stries longitudinales) qui sont observés sur tous les types de fibres (**figure 25**). Leur origine semble être due à leur mode de fabrication.

#### 3-3-1-2) Microscopie électronique à balayage

Les différents types de fibres ont été observés en microscopie électronique à balayage. La micrographie de la fibre non traitée (**figure 26**) montre la présence de stries longitudinales qui rappelle le caractère fibrillaire de la fibre fortement étirée. Excepté cela la fibre a un état de surface lisse. Cet aspect de surface est aussi observé pour les fibres traitées plasma 2 et 10 secondes.

Lorsqu'on augmente la durée du traitement (1 minute), on observe l'apparition de fissures transverses (**figure 27**) de longueur moyenne 0,5  $\mu\text{m}$ . Pour une durée de 10 minutes (**figure 28**), il y a un changement radical de l'état de surface de la fibre. Les fissures transverses se sont élargies, des trous sont apparus (de diamètres 50-250 nanomètres), la surface est devenue rugueuse et les stries ont quasiment disparu. Cet état est certainement dû à l'échauffement de la surface durant le traitement. Sur d'autres fibres de PE des observations ont révélé pour des durées de traitement de l'ordre de 10 minutes une structure cellulaire uniforme (**40,45,46,47**).

Les observations effectuées sur les fibres irradiées ont montré des aspects différents selon le taux de gel (**figures 29,30**). La fibre ayant un taux de 61% présente un aspect semblable à celui de la fibre non traitée, c'est-à-dire des stries longitudinales. L'autre fibre (taux de gel 75%) confirme le caractère fibrillaire (présence de stries) mais avec en plus des craquelures longitudinales assez larges.



10  $\mu\text{m}$

**Figures 25: Observation en microscopie optique d'une fibre traitée plasma 10 minutes présentant des bandes de cisaillement.**





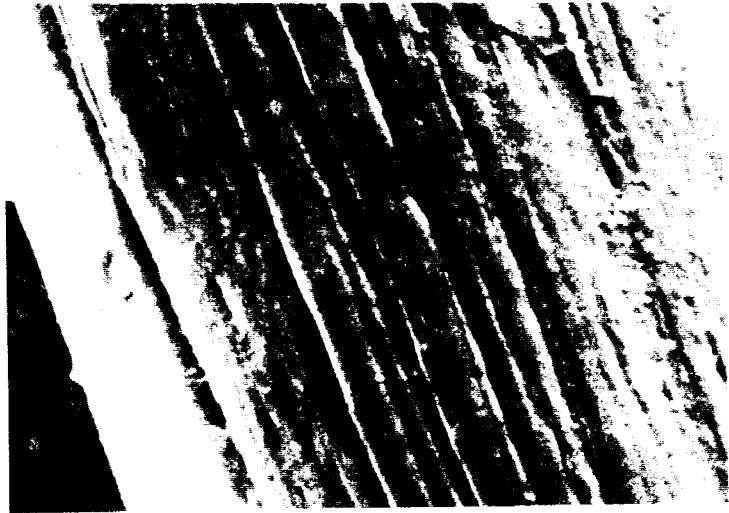


Figure 26: Fibre non traitée.

2  $\mu\text{m}$

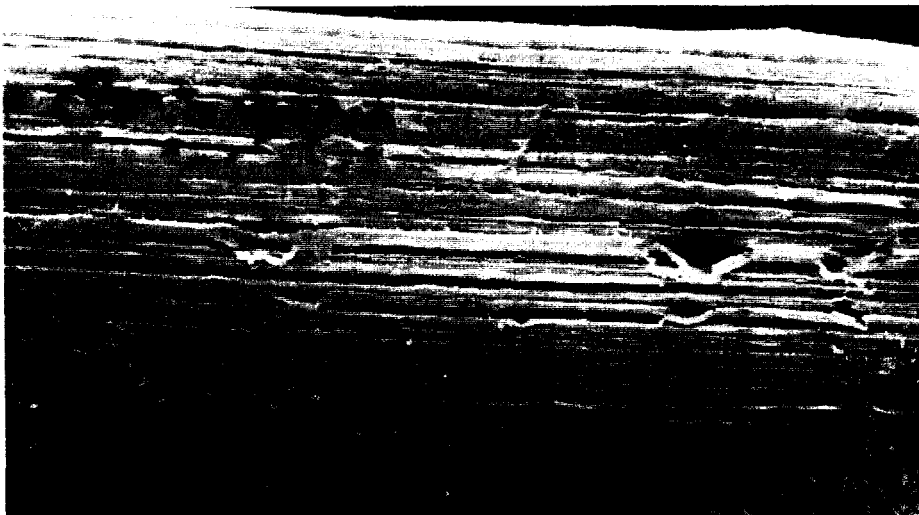


Figure 27: Fibre traitée plasma 1 minute.

2  $\mu\text{m}$

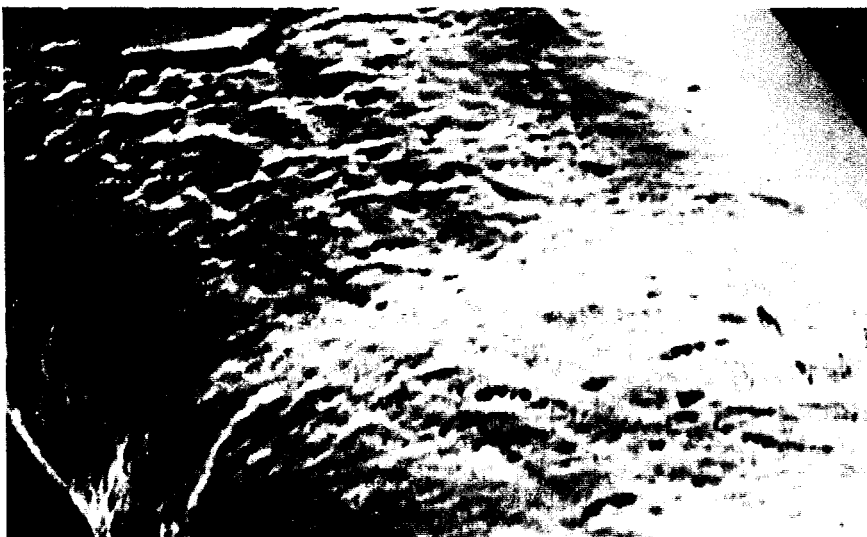


Figure 28: Fibre traitée plasma 10 minutes.

1  $\mu\text{m}$





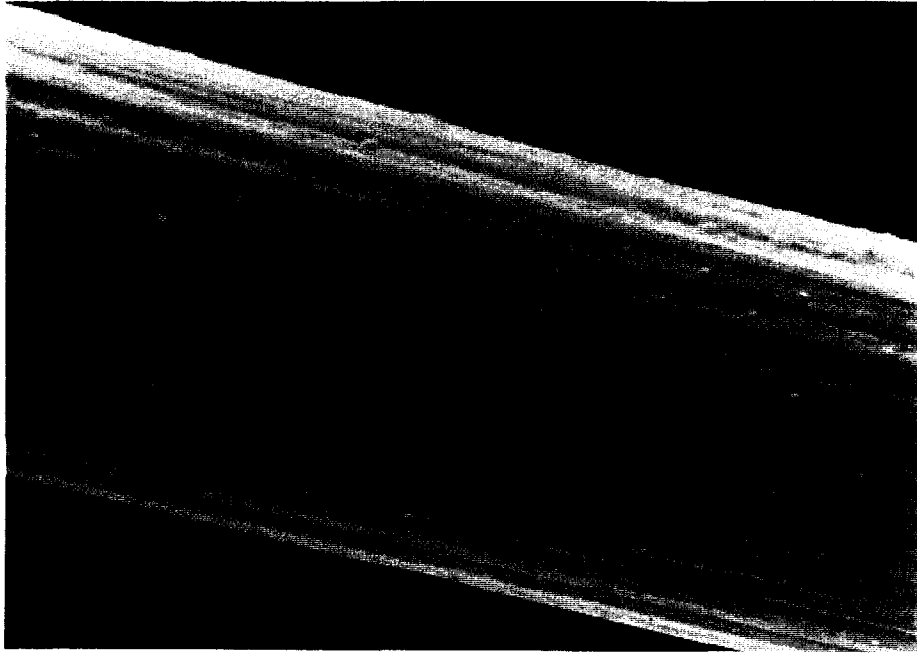


Figure 29: Fibre irradiée (taux de gel 61%).

4  $\mu\text{m}$

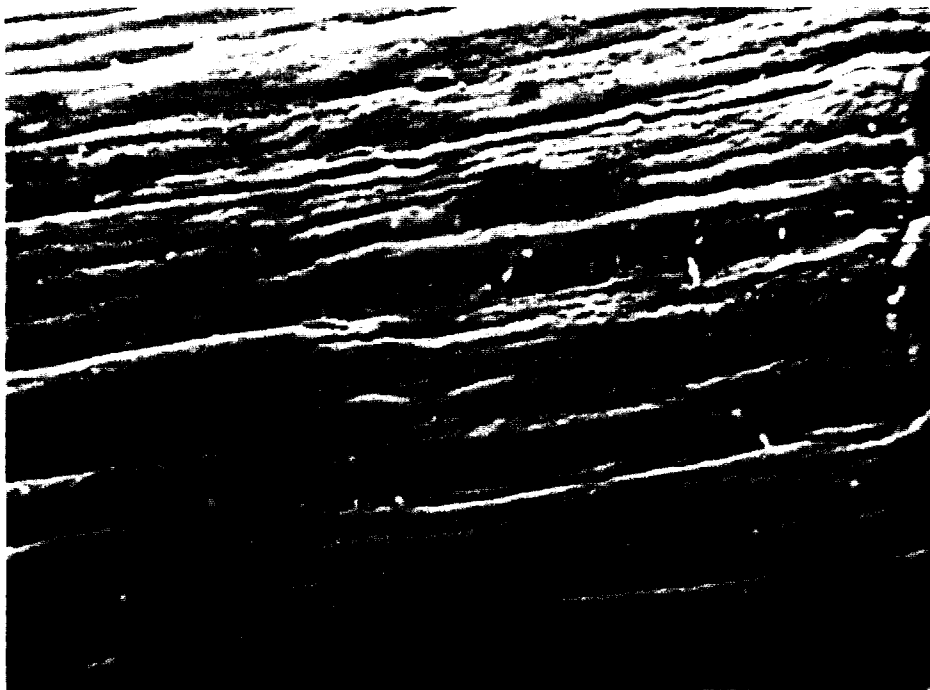


Figure 30: Fibre irradiée (taux de gel 75%).

1  $\mu\text{m}$



### 3-3-2) Analyse des résultats

A la vue des différents résultats obtenus, il est maintenant évident que les traitements plasma et irradiation gamma améliorent la qualité de l'adhésion entre la fibre de polyéthylène et la résine polyester.

En effet, la courbe présentant l'évolution de la force de décohésion avec la longueur enchâssée pour la fibre non traitée reflète bien l'idée de la médiocrité de l'adhésion, et donc du besoin d'appliquer un traitement de surface à la fibre.

Le traitement plasma est très vite efficace puisque des durées courtes (2 secondes) entraînent une amélioration notable de  $\tau_d$  et  $\Gamma_i$  (d'un facteur 2 ou 3), mais cette amélioration n'est pas linéaire avec la durée du traitement (confère TP 10 min).

Nous ne sommes pas parvenus à différencier les durées 2 et 10 secondes tant d'un point de vue mécanique (contrainte de cisaillement, énergie de fracture) que statistique (coefficient de Fischer) à cause peut être de la dispersion des points, réduite tout de même par la mesure systématique du diamètre; Ou peut être parce qu'à des conditions de traitement plasma bien définies l'adhésion est améliorée jusqu'à un certain niveau de contrainte de cisaillement, et qu'ensuite pour des durées plus longues d'attaque plasma elle augmente de nouveau par dégradation de la fibre: l'adhésion devient plus mécanique que chimique.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de voir les états de surface des différentes fibres. Nous n'observons pas comme **WARD (48)** une structure cellulaire uniforme pour la fibre traitée plasma avec une durée longue (10 minutes).

On relève seulement la présence de stries longitudinales pour tous les autres types de fibre et pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75% des craquelures longitudinales.

A partir de ces observations, on peut conclure que l'adhésion constatée pour les fibres traitées plasma 2 et 10 s ne peut être interprétée par un ancrage mécanique. La fibre irradiée ayant un taux de gel de 75% amène

aussi une amélioration de l'adhésion mais il ne semble pas suffisant de dire que les craquelures en soient seules responsables.

## Conclusion

L'adhésion est contrôlée par différents facteurs: la rugosité de surface de la fibre, la contrainte radiale de compression imposée sur la fibre lors de la cuisson de la résine et certainement par des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène ou covalentes (10). L'efficacité de chacun de ces facteurs est dépendante du type de traitement appliqué à la fibre.

Nous avons utilisé les deux critères (contrainte et fracture) afin de comparer l'efficacité des traitements plasma et irradiation appliqués à la fibre. A la vue des résultats obtenus par les deux analyses, on se rend compte que le modèle de **Greszczuk (16)** (équation 8') permet une meilleure comparaison que celui de **Désarmot (13)** (équation 17) car on a pu facilement l'appliquer à tous les cas.

A la vue de ces résultats, il est important de comprendre comment l'adhésion est améliorée et quels sont les mécanismes impliqués. En particulier, la comparaison avec une fibre rigide comme la fibre de verre est intéressante et permet d'autre part de caractériser l'interface verre - polyester présente dans le composite hybride.

## 4) La fibre de verre

### 4-1) Présentation des deux fibres

Deux types de fibres de verre, fournies par la société VETROTEX (France) sous le nom commercial P276 EC14-4800 et P279 EC14-4800 sont testées. Ces deux fibres se différencient par la nature de leur ensimage.

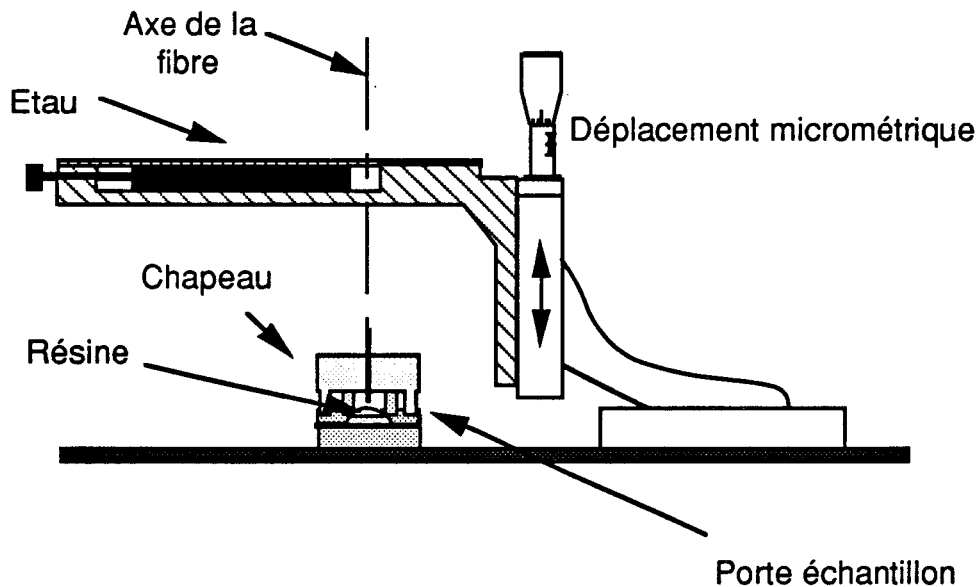
L'ensimage P279 est de type haute solubilité (80%) tandis que celle de l'ensimage P276 est estimée seulement à 20% dans le toluène. La fibre de verre est de type "E", a un diamètre de 14  $\mu\text{m}$  et présente un module d'Young de 76 GPa.

#### 4-2) Procédure expérimentale

La fibre de verre se différencie de la fibre de polyéthylène de part sa rigidité, ce qui nous a conduit à réaliser des montages distincts pour la préparation des échantillons et l'extraction du filament de la résine.

Le système de préparation de l'échantillon est présenté **figure 31**, il est totalement différent de celui de la fibre de polyéthylène car les longueurs enchâssées critiques dans ce genre de système sont extrêmement petites (11,20) , et aussi parce que la fibre est plus fragile en flexion.

La fibre est enfilée à travers le conduit d'une aiguille et l'extrémité supérieure est fixée dans un petit étau. Sous le chapeau se trouve un petit réservoir dans lequel on verse la résine à l'aide d'une seringue. La fibre est ensuite descendue dans la résine à l'aide du déplacement micrométrique. La verticalité de l'enchâssement est vérifiée à l'aide du réticule de la lunette.



**Figure 31: Technique de fabrication de l'échantillon.**

Après la postcuisson (la cinétique de la réticulation de la résine est la même que pour la fibre de polyéthylène), le chapeau du porte échantillon est enlevé et ce dernier est fixé sous la traverse mobile de la machine de traction (**figure 32**).

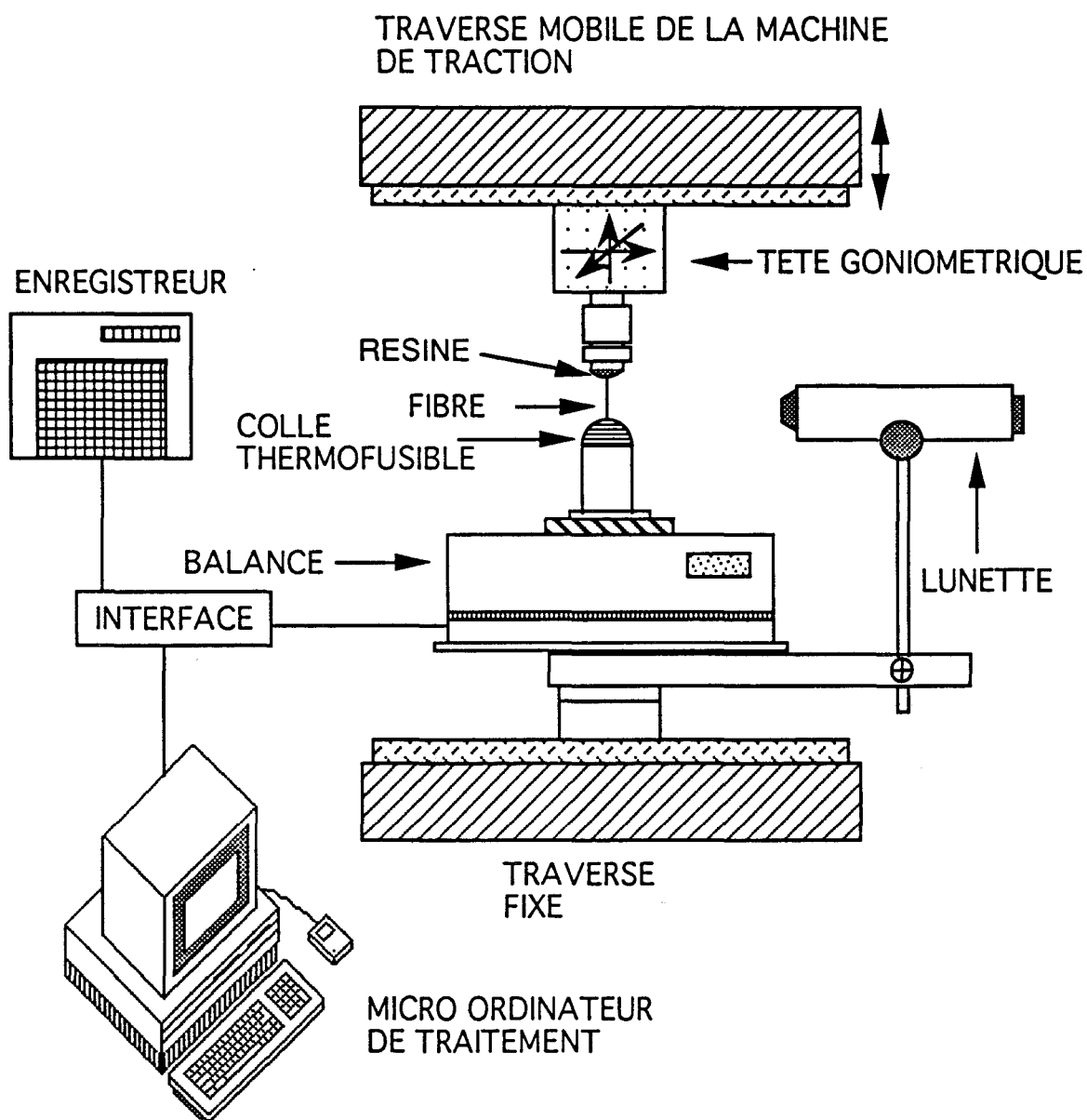


Figure 32: Représentation schématique du dispositif de déchaussement d'une fibre de verre monté sur la machine de déformation.

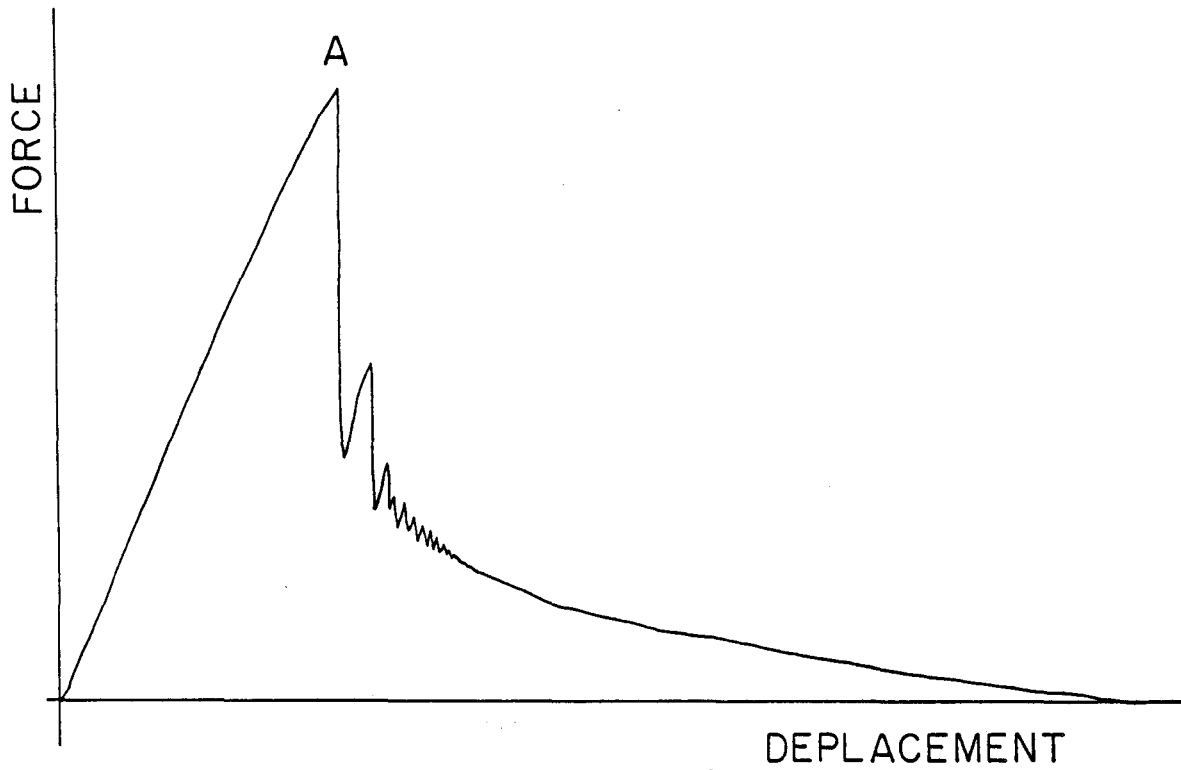


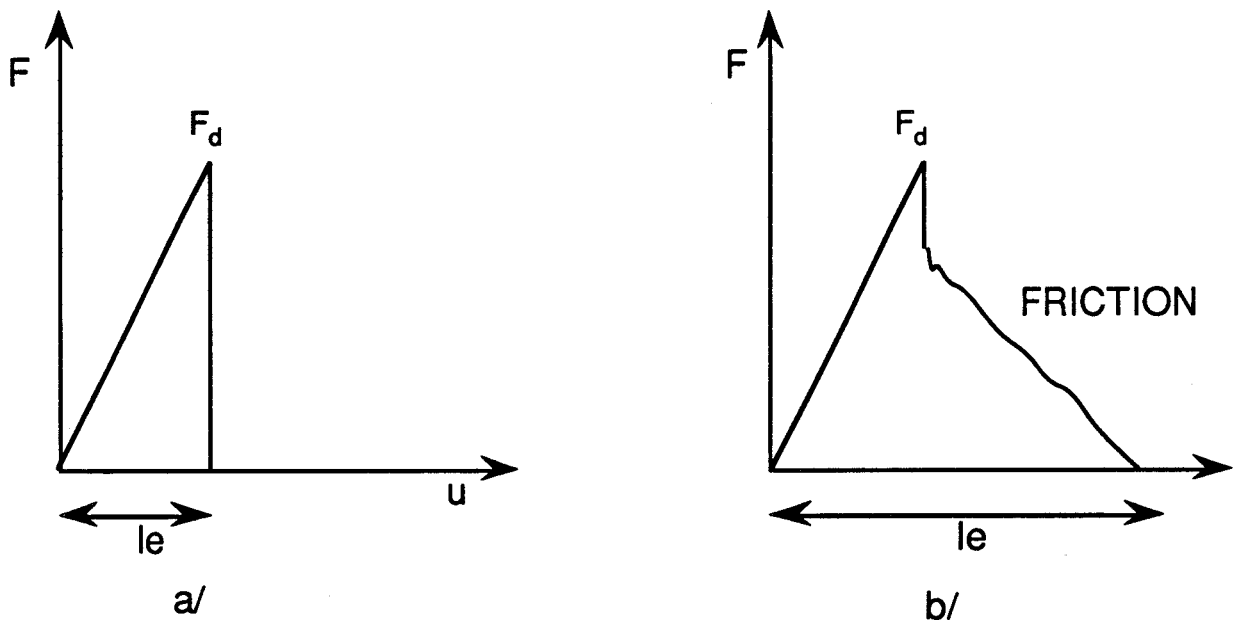
Figure 33: Courbe expérimentale de déchaussement d'une fibre de verre enchâssée dans une résine polyester.

L'extrémité libre de la fibre de verre est enchâssée sur une très grande longueur dans une colle thermofusible qui la maintient durant le test. La longueur libre est mesurée avant l'extraction et la longueur enchâssée est évaluée à partir de l'observation en microscopie de la partie extraite de la fibre et du déplacement calculé sur l'enregistrement papier. La vitesse de traverse est  $200 \mu\text{m}/\text{min}$  correspondant à une vitesse de déformation de l'ordre de  $1-2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### 4-3) Résultats

#### 4-3-1) Forme de la courbe expérimentale

La courbe expérimentale typique est présentée **figure 33**. La partie libre de la fibre se déforme d'abord élastiquement, la décohésion s'accompagne d'une chute brutale de la force. Si l'allongement élastique de la partie libre de la fibre est supérieur à la longueur enchâssée, l'extraction complète se produit à ce moment (**figure 34-a**). Dans le cas contraire on peut visualiser la partie finale de la courbe qui correspond au glissement de la fibre luttant contre la friction (**figures 33,34-b**).



**Figures 34a-b: Les différentes formes expérimentales de la courbe de déchaussement**



La longueur mesurée à partir du déplacement traverse visualisé sur l'enregistreur papier correspond bien, à la longueur enchâssée initiale contrairement au cas du PE.

#### 4-3-2) Discussion des résultats

Nous reprenons la méthode utilisée précédemment pour la fibre de polyéthylène. Les courbes  $F_d = f(l_e)$  sont présentées **figures 35 et 36**.

On remarque une plus large dispersion dans les points de déchaussement pour la fibre ayant l'ensimage le moins soluble. Une longueur enchâssée de 1,2 mm est nécessaire pour obtenir une première rupture du filament, alors qu'il ne faut qu'une longueur de 250  $\mu\text{m}$  pour l'autre type. Ces différentes remarques témoignent de l'influence du choix de l'ensimage.

La contrainte de décohésion en cisaillement de l'interface  $\tau_d$  pour chaque fibre de verre est évaluée en effectuant une régression non linéaire à deux paramètres sur l'ensemble des points de déchaussement (**figures 35 et 36**). Les résultats sont présentés dans le **tableau 7**. Les valeurs d'ILSS obtenues par **Ward** avec une résine époxyde figurent également dans le tableau.

TYPE	$\tau_d \pm$ (MPa)	$\alpha$ (m <sup>-1</sup> )	ILSS (MPa)
P279	35 $\pm$ 1	4200	62
P276	8 $\pm$ 1	1000	38

- ILSS: contrainte de rupture apparente en cisaillement interlaminaire.  
Valeurs obtenues dans le cadre du contrat BRITE EURAM.

**Tableau 7: Caractérisations mécaniques de l'interface (ILSS + test de déchaussement) fibre de verre - résine thermodurcissable.**

Les deux grandeurs expérimentales (ILSS et contrainte) évoluent dans le même sens avec cependant un facteur multiplicatif différent. D'un facteur 2 pour l'ILSS on passe à un facteur 4 pour  $\tau_d$ . Le test de déchaussement est

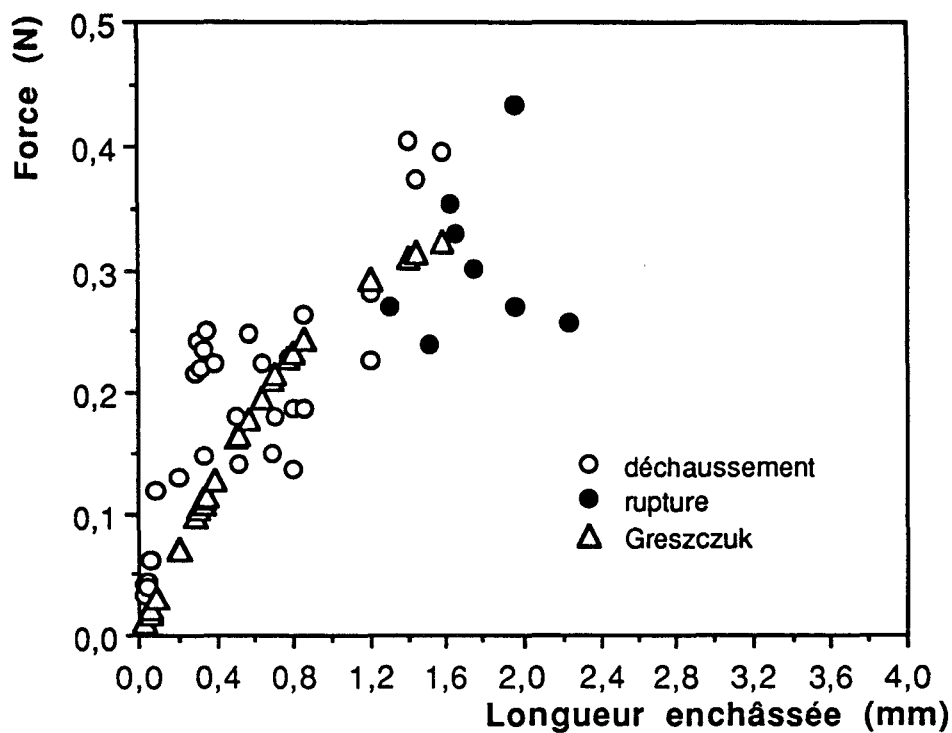


Figure 35: Influence de la longueur enchâssée sur la force de décohésion pour la fibre de verre P276.

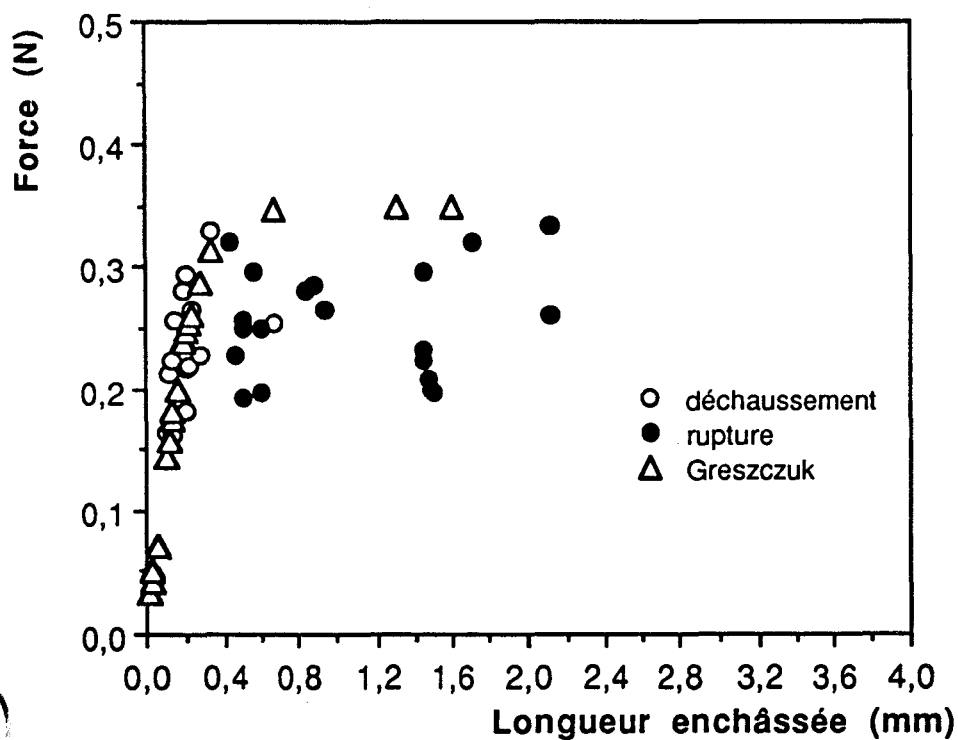


Figure 36: Influence de la longueur enchâssée sur la force de décohésion pour la fibre de verre P279.



donc plus sensible à la qualité de l'ensimage qu'un test de flexion sur composite unidirectionnel. Des observations en microscopie optique montrent la présence quasi systématique d'un cône de mouillage sur la fibre de verre P279, alors que sur la fibre P276 il est quasiment absent. Piggott (20) trouve pour le même système fibre + matrice des valeurs de contraintes en cisaillement comparables (33 MPa). Il faut également remarquer que dans le cas de l'ensimage P279, la valeur de  $\tau_d$  obtenue est proche de la valeur en cisaillement de la résine pure  $\tau_m^*$ .

Nous avons repris l'analyse de Cheung (27,28) afin de tracer le profil de la contrainte le long de la partie enchâssée (figure 37). Ce calcul a été effectué pour une fibre P279 ayant une longueur enchâssée de 220  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à une force de décohésion de 26,5 g. Comme pour la fibre PE, on trouve la contrainte de décohésion en cisaillement au bord émergent. C'est donc vraisemblablement dans cette région que la décohésion s'initie. On trouve un profil identique pour la fibre P276.

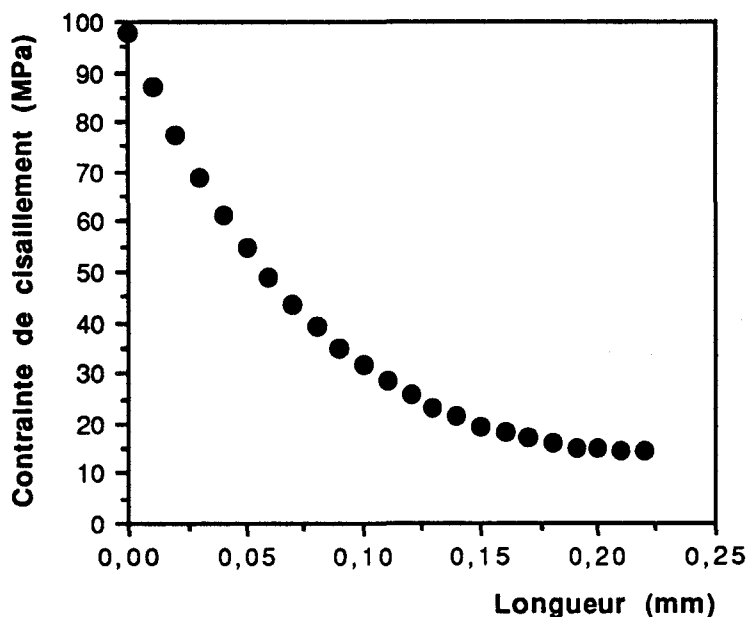


Figure 37: Profil de la contrainte de cisaillement pour une fibre de verre P279 ( $l_e = 220 \mu\text{m}$ ;  $F_d = 26,5 \text{ g}$ ).

Comme pour la fibre de polyéthylène nous avons évalué les deux " $\alpha$ " théoriques en utilisant les valeurs de " $b_i$ " déterminées par Grubb (4rf) et Cox ( $rf \times \ln(\frac{R}{r_f})$ ). Nous avons trouvé:  $\alpha_{Grubb} = 12851 \text{ m}^{-1}$  et  $\alpha_{Cox} = 11031 \text{ m}^{-1}$ .

Les valeurs expérimentales de " $\alpha$ " pour les deux fibres de verre sont beaucoup plus proches des valeurs théoriques que dans le cas du polyéthylène. Il y a un facteur 3 entre la valeur expérimentale de la P279 ( $4200 \text{ m}^{-1}$ ) et les valeurs théoriques.

Nous avons également appliqué le critère d'énergie de fracture à nos données expérimentales en utilisant la même relation que pour le PE (Grubb (25), Désarmot (16)). Les résultats sont présentés dans le tableau 8. Les courbes expérimentales ajustées sont présentées dans l'annexe 4.

FIBRE	$\Gamma_i \text{ (J/m}^2\text{)}$	$\alpha \text{ (m}^{-1}\text{)}$
P279	$650 \pm 10$	4700
P276	$150 \pm 10$	1000

**Tableau 8: Evaluation de l'énergie de fracture interfaciale selon le type de fibre en utilisant l'expression de Grubb.**

L'énergie de fracture de la résine polyester est de 300-350 J/m<sup>2</sup>, valeurs obtenues en choc IZOD (33). Les valeurs de " $\Gamma_i$ " sont déterminées en prenant une longueur libre de deux millimètres. On retrouve le même classement et les mêmes valeurs de " $\alpha$ " que précédemment.

### Conclusion

La qualité de l'adhésion entre une fibre de verre et une résine polyester est largement influencée par le choix de l'ensimage. Dans notre étude, c'est l'ensimage P279, le plus soluble dans le toluène, qui offre la meilleure adhésion. Les deux critères (énergie de fracture et contrainte maximale) révèlent le même classement que celui obtenu par des mesures d'ILSS sur des composites unidirectionnels.

### 5) Comparaison entre les deux types de fibre

Après l'étude de la qualité de l'interface de deux fibres différentes avec la même résine polyester, il est évident maintenant que le choix de la fibre en temps que renfort dans un composite fibreux doit être fait soigneusement.

Les courbes de déchaussement des deux fibres sont totalement différentes et reflètent à la fois le comportement mécanique en traction et la qualité d'adhésion de chaque fibre.

Les résistances en cisaillement des interfaces verre/polyester et PE/polyester mesurées par  $\tau_i$  sont très différentes: dans le cas du verre,  $\tau_d$  atteint une valeur comparable à la résistance en cisaillement de la résine ( $0,75 \tau_m^*$ ) alors que dans le cas du PE, le traitement le plus efficace conduit à une valeur de  $\tau_d$  de l'ordre de 1/20 de  $\tau_m^*$ .

## **6) Conclusion**

L'analyse mécanique développée dans ce chapitre met en évidence l'efficacité des différents traitements de surface (irradiation, plasma,...) ainsi que des différents ensimages destinés à améliorer la qualité de l'interface fibre/matrice.

La comparaison et le classement des différentes fibres traitées ou ensimées (polyéthylène ou verre) ont été possible grâce à l'application des deux critères (contrainte et énergie), seuls les traitements plasma 2 et 10 secondes n'ont pu être distingués. Les valeurs des résistances en cisaillement de l'interface sont toujours inférieures à celle de la résine pure et très faibles dans le cas du polyéthylène.

**Références bibliographiques du chapitre 3**

- 1- **NARDIN, M.**, 6ièmes Journées d' Etude sur l'Adhérence -Métal-Céramiques-Polymères-Composites-. Presqu'île de Giens. 7-11 octobre 1991. "Adhérence fibre-matrice dans les matériaux composites".
- 2- **NARKIS, M. - CHEN, J. H.**, Polym. Comp., **9** (1988) 245. "Review of Methods for Characterization of interfacial Fiber-matrix Interactions".
- 3- **A ROUND-ROBIN PROGRAMME ON INTERFACIAL TEST METHODS.** Comp. Sci. Tech., **48** (1993) 205.
- 4- **HERRERA -FRANCO, P. J. - DRZAL, L. T.**, Comp., **23** (1992) 2. "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites".
- 5- **DI BENEDETTO, A. T. - NICOLAIS, L.**, In Advances in Composites., Ed. G. Piatti. Applied Science Publishers, Barking, 1978. Interfaces in composites.
- 6- **FEILLARD, P. - DESARMOT, G. - FAVRE, J. P.**, Comp. Sci. Tech., **49** (1993) 109. "A critical assessment of the fragmentation test for glass/epoxy systems".
- 7- **PIGGOTT, M. R.**, Comp. Sci. Tech., **42** (1991) 57. "Failure processes in the fibre-polymer interphase".
- 8- **ANDREEVSKAYA, G. D. - GORBATKINA., Y. A.**, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel., **11** (1972) 24. "Adhesion of polymeric binders to glass fibre".
- 9- **FAVRE, J. P. - MERIENNE, M. C.**, Int. J. Adhesion and Adhesive, (1981) 311. "Characterization of fibre/resin bonding in composites using a pull-out test".
- 10- **BIRO, D. A. - PLEIZIER, G. - DESLANDES Y.**, J. Mater. Sci. Let., **11** (1192) 698. "Application of the microdebond technique. Part III

Effects of plasma treatment on the ultra-high modulus polyethylene fibre-epoxy interface".

- 11- RAO, V. - HERRERA -FRANCO, P. J. - OZZELLO, A. D. - DRZAL, L. T., J. Adhes., 34 (1990) 65. "A direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test for determining the interfacial shear strength".**
- 12- LADIZESKY, N. H. - WARD, I. M., J. Mater. Sci. , 18 (1983) 533. "A study of the adhesion of drawn polyethylene fibre/polymeric resin systems".**
- 13- DESARMOT, G. - FAVRE, J. P., Comp. Sci. Tech., 42 (1991) 151. "Advances in pull-out testing and data analysis".**
- 14- COX, H. L., Brit. J. Appl. Phys., 3 (1952) 72. "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials".**
- 15- HOLISTER, G. S. - THOMAS, C., In fibre reinforced materials, Edited by Elsevier Publishing CO. LTD., 1966, New York. p.14-23.**
- 16- GRESZCZUK, L. B., Interfaces in composites, ASTM STP Philadelphia , PA, USA, 452 (1969) 42. "Theoretical studies of the mechanics of the fiber-matrix interface in composites".**
- 17- LAWRENCE, P., J. Mater. Sci., 7 (1972) 1. "Some theoretical considerations of fibre pull-out from an elastic matrix".**
- 17'- TAKAKU, A., ARRIDGE, R. G. C., J. Phys. Appl. Phys., 6 (1973). "The effect of interfacial radial and shear stresses on fibre pull-out in composite materials".**
- 18- AKSEL, B. - HUI, Y. - LAGOUDAS D. C., Int. J. Solids Structures 27 (1991) 833.**
- 19- CHUA, P. S. - PIGGOTT, M. R., Comp. Sci. Tech., 22 (1985) 33. "The glass-polymer interface: I- theoretical consideration for single fibre pull-out tests".**



- 20- CHUA, P. S. - PIGGOTT, M. R.,** *Comp. Sci. Tech.*, **22** (1985) 107.  
"The glass-polymer interface: II- work of fracture and shear stresses".
- 21- CHUA, P. S. - PIGGOTT, M. R.,** *Comp. Sci. Tech.*, **22** (1985) 185.  
"The glass-polymer interface: III- pressure and coefficient of friction".
- 22- CHUA, P. S. - DAI, S. R., - PIGGOTT, M. R.,** *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 919. " Mechanical properties of the glass fibre-polyester interphase".
- 23- PITKETHLY, M. J. - DOBLE, J. B.,** *Composite*, **21** (1990) 389.  
"Characterizing the fibre/matrix interface of carbon fibre-reinforced composites using a single fibre pull-out test".
- 24- LUK, V. K. - KEER, L. M.,** *Int. J. Solids Struct.*, **15** (1979) 805.  
"Stress analysis for an elastic half space containing an axially-loaded rigid cylindrical rod".
- 25- ZONG-FU LI - GRUBB, D. T.,** *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 189.  
"Single-fibre polymer composites. Part I interfacial shear strength and stress distribution in the pull-out test".
- 26- STEIF, P. S. - HOYSAN, S. F.,** *Mech. Mater.*, **5** (1986) 375.
- 27- YUE, C. Y. - CHEUNG, W. L.,** *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3173.  
"Interfacial properties of fibrous composites. Part I: model for the debonding and pull-out processes".
- 28- YUE, C. Y. - CHEUNG, W. L.,** *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3181.  
"Interfacial properties of fibrous composites. Part II: Determination of interfacial shear strength, interfacial coefficient of friction, and the shrinkage pressure on the fibre".
- 29- GENT, A. N. - LIU, G. L.,** *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 2467. "Pull-out and fragmentation in model fibre composites".

- 
- 30- PIGGOTT, M. R.**, *Comp. Sci. Tech.*, **30** (1987) 295. "Debonding and friction at fibre-polymer interfaces. I: criteria for failure and sliding".
- 31- GENT, A. N. - CHI WANG**, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 2494." What happens after a fibre breaks - pull-out or resin cracking?.
- 32- PIGGOTT, M. R. - SANADI, A. - CHUA, P. S. - ANDISON, D.**, In *Composites interfaces*, edited by Elsevier Science Publishing Co. Inc., H. Ishida and J. L. Koenig, 1986. "Mechanical interactions in the interphasal region of fibre reinforced thermosets".
- 33- PIGGOTT, M. R. - CHUA, P. S. - ANDISON, D.**, *Polym. Comp.*, **6** (1985) 242. "The interface between glass and carbon fibers and thermosetting polymers".
- 34- PENN, L. S. - LEE, S. M.**, *Comp. Tech. Res.*, **11** (1989) 23.
- 35- PIGGOTT, M. R.**, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **170** (1990) 265. "Tailored interphases in fibre reinforced polymers".
- 36- KIM, J. - BAILLIE, C. - MAI, Y. W.**, *J. Mater. Sci.*, **27** (1991) 3143. "Interfacial debonding and fibre pull-out stresses. Part I: critical comparason of existing theories with experiments".
- 37- BOWLING, J. - GROVES, G. W.**, *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 431. "The debonding and pull-out of ductile wires from a brittle matrix".
- 38- MORTON, J. - GROVES, G. W.**, *J. Mater. Sci.*, **11** (1976) 617. "The effect of metal wires on the fracture of a brittle-matrix composite".
- 39- MASSE, P. - CAVROT, J. P. - DEPECKER, C. - FRANCOIS, P. - LEFEBVRE, J. M. - ESCAIG, B.**, In *2nd International Conference on Deformation and Fracture of Composites*. "Fibre-matrix evaluation by pull-out tests". Manchester, 1993, printed by the Chameleon Press limited.
- 40- TISSINGTON, B. - POLLARD, G. - WARD I. M.**, *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 82. "A study of the influence of fibre/resin adhesion on the

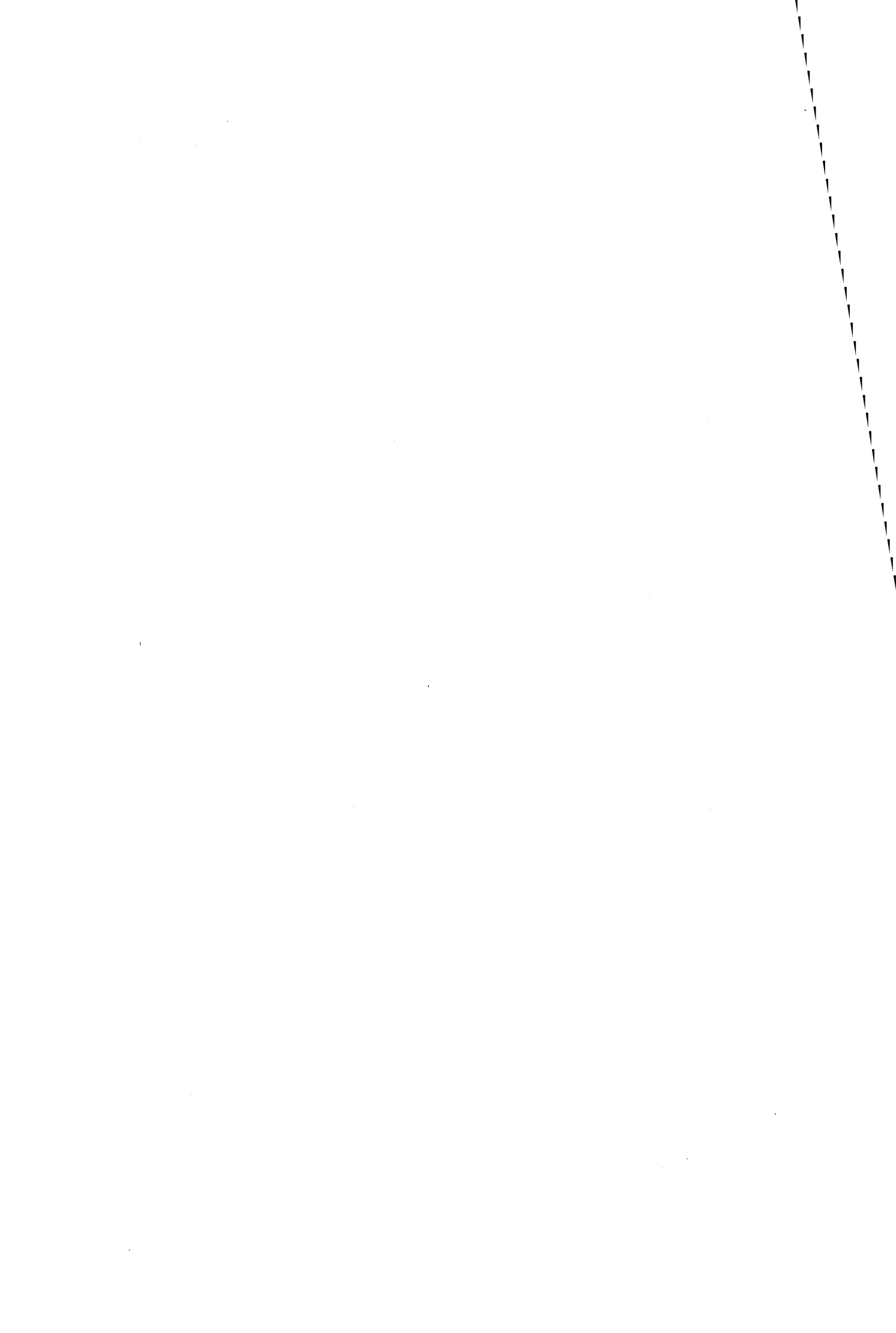
mechanical behaviour of ultra-high modulus polyethylene fibre composites.

- 41- TISSINGTON, B. - POLLARD, G. - WARD I. M.,** *Comp. Sci. Tech.*, **44** (1992) 185. "A study of the effects of oxygen plasma treatment on the adhesion behaviour of polyethylene fibres".
- 42- WOODS, D. W. - WARD, I. M.,** *Surf. Inter. An.*, **20** (1993) 385. "Study of the oxygen treatment of high modulus polyethylene fibres".
- 43- FERGUSON, G. A.,** "Statistical analysis in psychology and education, Mc Graw-Hill, New-York, 1981.
- 44- JIANG, K. R. - PENN, L. S.,** *Comp. Sci. Tech.*, **45** (1992) 89. "Improved analysis of the single filament pull-out test".
- 45- WOODS, D. W. - WARD, I. M.,** *Surf. Inter. An.*, **20** (1993) 385. "Study of the oxygen treatment of high modulus polyethylene fibres".
- 46- CHAOTING, Y - GAO, S - MU, Q.,** *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 4883. "Effect of low-temperature on the adhesion of ultra-high -molecular-weight-polyethylene fibres".
- 47- LADIZESKY, N. H. - WARD, I. M.,** *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 3763. "The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibres following plasma and chemical treatment".
- 48- LADIZESKY, N. H. - WARD, I. M.,** *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 533. "A study of the adhesion of drawn polyethylene fibre/polymeric resin systems".



## **CHAPITRE 4**

### **Analyse de la déformation locale de la fibre**



## **1) Bibliographie**

1-1) Brefs rappels sur l'effet Raman

1-2) Choix de la Bande de vibration de la fibre

## **2) Préparation et caractérisation de l'échantillon**

2-1) L'échantillon

2-2) Choix des conditions

2-3) L'appareillage

2-4) Décomposition des spectres

2-5) Courbe d'étalonnage

## **3) Mise en évidence de contraintes résiduelles de compression**

3-1) Observations optiques de l'échantillon

3-2) Evaluation de la contrainte de compression

## **4) Effets de l'application d'une contrainte externe**

4-1) Profil de la contrainte le long de la partie enchâssée

4-2) La contrainte maximale en cisaillement

4-3) Observations en microscopie optique

## **5) Couplage test de déchaussement et spectrométrie Raman**

**Références bibliographiques du chapitre 4**



Après l'évaluation de l'effet global d'un traitement de surface de la fibre (plasma, irradiation gamma) sur la qualité de l'adhésion dans une résine polyester, nous cherchons à obtenir des informations sur le composite modèle employé.

Deux techniques sont utilisées afin de comprendre ce qui se passe d'un point de vue "local" dans le composite. L'une consiste à observer en microscopie optique la fibre à l'intérieur de la résine et l'autre repose sur la mesure de la déformation moléculaire locale au sein du composite par microspectrométrie Raman, puissante technique d'analyse non destructive.

## **1) Bibliographie**

Il est admis depuis longtemps que les spectrométries Raman et FTIR permettent d'accéder à la déformation élastique moléculaire locale à partir des modes vibrationnels sensibles à l'état de déformation. On note une variation des fréquences vibrationnelles moléculaires avec les changements de longueur et d'angle des liaisons provoqués par la déformation macroscopique appliquée au matériau. La technique Raman semble cependant plus facile à utiliser car les déplacements des bandes infra-rouges s'accompagnent souvent d'un élargissement de ces dernières rendant plus délicats la détermination de la fréquence du pic (1). Dans la suite de ce travail, les résultats ou observations se réfèrent uniquement à la spectrométrie Raman.

Cette relation entre déformation et décalage en fréquence est mise en évidence pour un grand nombre de matériaux (carbone, silicone,...) et entre autre pour les polymères (polyamides, polyoléfines,...) (2,3,4); l'effet est particulièrement important lorsqu'il s'agit de structures orientées comme des films étirés ou des fibres (3,4,5).

Les pics spectraux Raman se déplacent vers les basses ou hautes fréquences selon que le type de déformation appliquée est une traction ou une compression.

On peut donc en appliquant une déformation macroscopique dans le sens longitudinal d'une fibre accéder à la déformation locale et donc à la contrainte grâce aux déplacements des modes vibrationnels:  $\Delta\nu \sim \varepsilon$  (différence entre la fréquence d'un mode vibrationnel sans contrainte appliquée et celle correspondant à une certaine déformation). Il faut signaler que ces déplacements ne se font pas à la même vitesse d'un mode à l'autre.

**Galiotis<sup>2</sup> et Young<sup>6</sup>** se sont intéressés à la distribution de la contrainte le long d'une fibre (kevlar<sup>2,6</sup>, carbone<sup>2</sup>) enchâssée dans une résine époxyde (éprouvette de fragmentation) en utilisant la relation précédente. Elle peut permettre aussi de cartographier l'état de la contrainte le long de la fibre enchâssée dans un composite modèle utilisé lors d'un test de déchaussement.

### 1-1) Brefs rappels sur l'effet Raman

Lorsqu'on envoie un faisceau de lumière incidente monochromatique (de fréquence  $\nu_0$ ) sur un échantillon, différents phénomènes sont observés comme la réflexion, la transmission mais aussi des effets de diffusion.

Parmi les photons diffusés, la très grande majorité est diffusée élastiquement, c'est-à-dire sans changement de fréquence ( $\nu_0$ ) et constitue la diffusion Rayleigh. L'effet Raman proprement dit correspond à une probabilité beaucoup plus faible de diffusion inélastique des photons: dans ce cas il y a un changement de fréquence de la lumière diffusée par rapport à la radiation incidente; les fréquences  $\nu_r = \nu_0 + \nu_i$  constituent la diffusion Raman Stockes et les fréquences  $\nu_r = \nu_0 - \nu_i$ , la diffusion Raman Anti Stockes. Ces écarts de fréquences sont indépendants du choix de la radiation excitatrice et représentent les fréquences de vibration des groupements chimiques constituant l'échantillon (7).

En pratique seule la diffusion Raman Stockes est étudiée. On peut donc déterminer les espèces et groupes chimiques présents et évaluer la déformation qu'ils subissent lorsqu'une déformation macroscopique est appliquée en mesurant le déplacement de leurs pics.

## 1-2) Choix de la Bande de vibration de la fibre

Wool et Bretzlaff (3) modélisent la chaîne macromoléculaire du polyéthylène à partir d'une molécule de nonane ( $C_9H_{20}$ ) et calculent les fréquences de vibrations présentes en utilisant les fonctions d'énergie potentielle des angles de valence, des liaisons, des angles de rotation et des interactions de distances entre deux carbones dans les cas harmoniques et anharmoniques. Ils trouvent 14 systèmes de vibration qu'il ont essayé de retrouver expérimentalement en Raman et en infrarouge (**figure 1**). Ils découvrent que 8 seulement sont actifs en Raman et qu'ils sont sensibles à la déformation macroscopique.

Avant de faire une quelconque évaluation par Raman de la déformation locale en tout point de la fibre de polyéthylène enchâssée dans une résine polyester, il faut s'assurer de l'absence de fluorescence des deux constituants et vérifier que les bandes de la fibre et la résine n'interfèrent pas sur toute la plage spectrale. Nous n'observons pas de fluorescence de la part des deux composants et on peut s'apercevoir sur la **figure 2** que toutes les bandes ne se chevauchent pas. Dans la fenêtre spectrale ( $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ ), exempte de bandes du réseau polyester, l'observation des bandes caractéristiques de la fibre au travers de la matrice est possible.

Dans ce domaine, les modes de vibration du polyéthylène sont attribués aux vibrations antisymétrique ( $1064\text{ cm}^{-1}$ ) et symétrique ( $1130\text{ cm}^{-1}$ ) des liaisons "C-C" du squelette de la conformation trans zigzag plane  $D_{2h}$ . Ce sont les deux fréquences les plus rencontrées dans la littérature lorsqu'on veut évaluer la déformation locale.

Nous choisissons de travailler ici avec la fréquence  $1130\text{ cm}^{-1}$  qui se révèle plus intense que  $1060\text{ cm}^{-1}$  quelle que soit la direction de polarisation du faisceau laser.

Assignment*		Experimental	Harmonic	Anharmonic
CC asym str, B <sub>1g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1059	1024	1015
CC sym str, A <sub>g</sub> (R),	$\phi = 0$	1127	1134	1126
CH <sub>2</sub> rock, B <sub>1u</sub> (IR),	$\phi = \pi$	730/720	716	716
CH <sub>2</sub> rock, B <sub>3g</sub> (R),	$\phi = 0$	1168	1155	1155
CH <sub>2</sub> bend, B <sub>2u</sub> (IR),	$\phi = \pi$	1472/1462	1463	1463
CH <sub>2</sub> bend, A <sub>g</sub> (R),	$\phi = 0$	1418	1455	1455
CH <sub>2</sub> twist, B <sub>2g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1295	1306	1306
CH <sub>2</sub> twist, A <sub>1u</sub> (O),	$\phi = 0$	1050	1042	1042
CH <sub>2</sub> wag, B <sub>2g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1370	1389	1382
CH <sub>2</sub> wag, B <sub>1u</sub> (IR),	$\phi = 0$	1175	1166	1166
CH <sub>2</sub> sym str, B <sub>3u</sub> (IR)	$\phi = \pi$	2850	...	...
CH <sub>2</sub> sym str, A <sub>1g</sub> (R)	$\phi = 0$	2848	...	...
CH <sub>2</sub> asym str, B <sub>2u</sub> (IR)	$\phi = \pi$	2920	...	...
CH <sub>2</sub> asym str, B <sub>1g</sub> (R)	$\phi = 0$	2883	...	...

\* Abbreviations: str = stretch, sym = symmetric, asym = asymmetric,  $\phi$  = phase angle, R = Raman active, IR = infrared active, 0 = inactive.

Figure 1: Les fréquence de vibration du polyéthylène, référence 3.

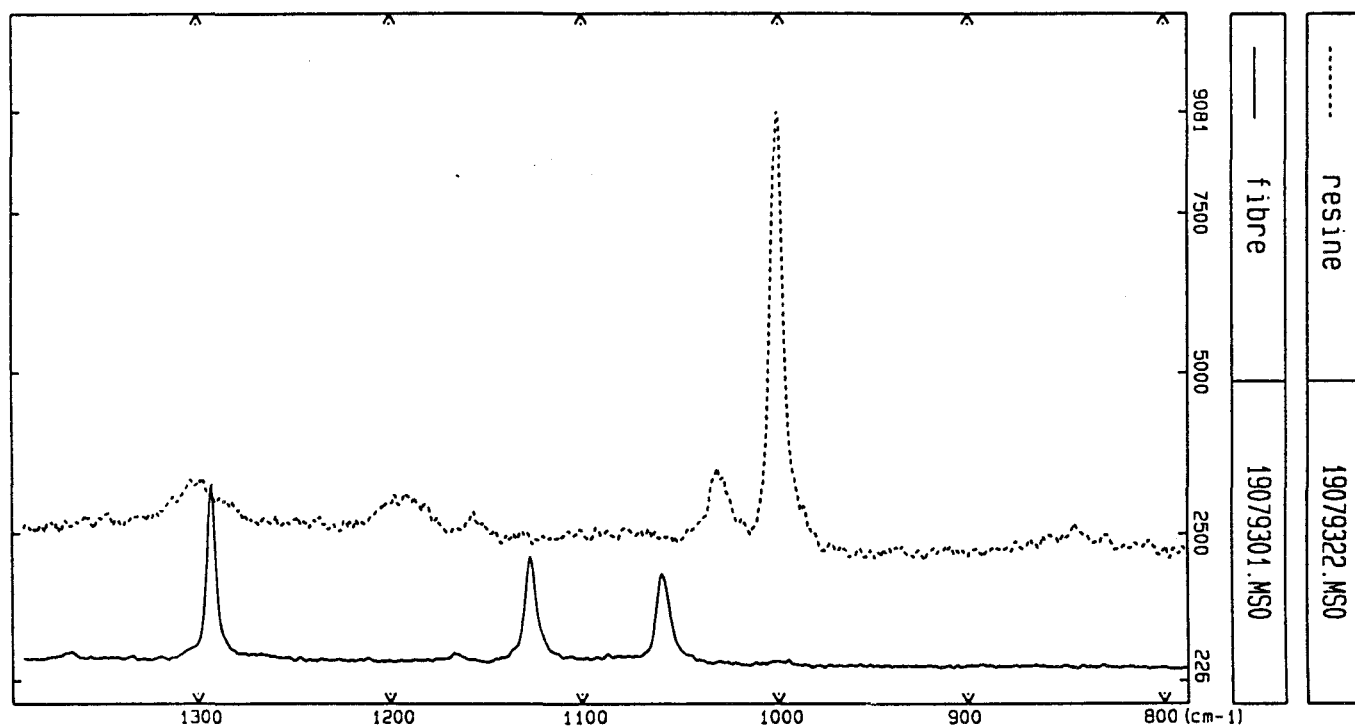
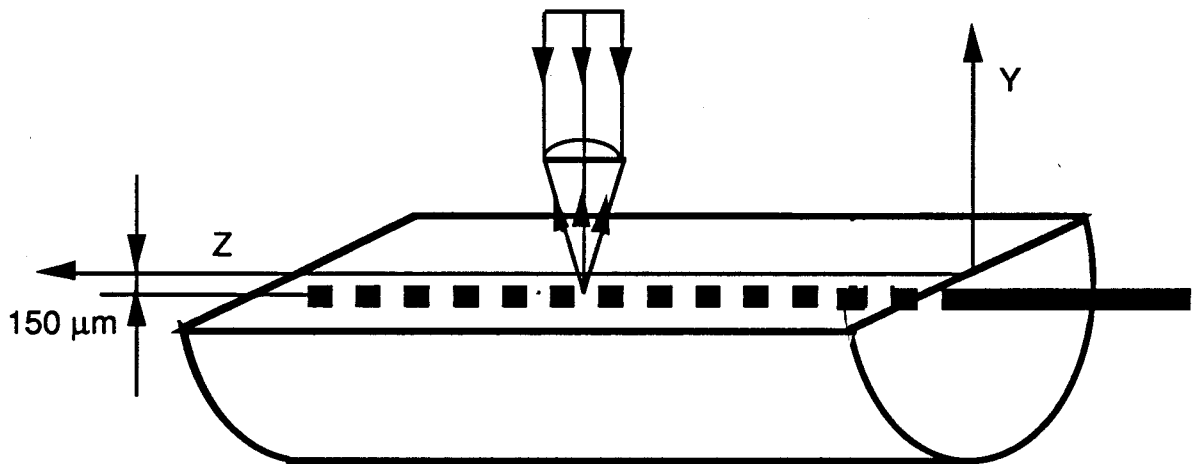


Figure 2: Spectres composés de la fibre de PE et de la résine.

## 2) Préparation et caractérisation de l'échantillon

### 2-1) L'échantillon

La géométrie de l'échantillon utilisé est la même que celle du test d'arrachement de monofilament. Le but étant de visualiser la fibre à travers la résine en microscopie optique par réflexion, l'échantillon est poli jusqu'à atteindre une épaisseur de résine de l'ordre de 150 micromètres au dessus de la fibre (**figure 3**). La partie libre de la fibre est enroulée autour d'un petit barreau métallique puis collée. La charge utile est posée sur ce barreau comme dans l'essai de fluage (**cf. chapitre 2**).



**Figure 3: Géométrie de l'échantillon adaptée à l'analyse spatiale en microspectrométrie Raman.**

### 2-2) Choix des conditions

Le fluage est choisi comme mode de sollicitation car c'est un test simple, facile à mettre en oeuvre. Le choix des fibres s'est effectué en tenant compte des résultats des essais de fluage et de déchaussement. La fibre irradiée ayant un taux de gel de 75% est choisie surtout à cause de sa bonne tenue en fluage car l'ensemble des temps d'acquisition des spectres permettant d'avoir un profil de contraintes complet est assez long (le temps d'acquisition d'un spectre est de 200 secondes). La fibre non traitée est étudiée à titre de comparaison.

### 2-3) L'appareillage

La figure 4 présente l'ensemble de l'appareillage utilisé. Les spectres Raman sont enregistrés avec un microspectromètre XY DILOR équipé d'une platine de focalisation laser de type confocal autorisant l'analyse d'un volume utile de l'échantillon de l'ordre du micromètre cube, mais également une élimination maximum des contributions à la diffusion Raman des zones inintéressantes de l'échantillon (résine polyester dans notre cas). L'objectif de focalisation du faisceau laser, en service pour cette étude est un objectif Olympus 80X grande frontale et d'ouverture numérique 0,75, éclairant une fente d'entrée ouverte à 200  $\mu\text{m}$  correspondant à une largeur spectrale de 7  $\text{cm}^{-1}$ .

L'échantillon est irradié par un laser ion-argon de Spectra-Physics émettant une onde à 514,5 nm avec une puissance de 200 mw correspondant à une puissance de 40 mw environ au voisinage de l'échantillon. Le pointé du laser sur l'échantillon est une tache de diamètre 2  $\mu\text{m}$  et s'avère suffisamment précis pour une fibre de largeur minimum 10  $\mu\text{m}$ . Les spectres sont enregistrés dans la plage de fréquences utiles à notre étude, couverte par le détecteur multicanal constitué d'une barrette de 1024 diodes; dans la configuration optique en service (mode multicanal normal), la résolution maximale est obtenue pour une largeur de bande de 5,8  $\text{cm}^{-1}$  répartie sur 6 diodes. Le calage mécanique permanent du spectromètre sur ce domaine entraîne une excellente précision sur les fréquences mesurées ( $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). Le centre du domaine spectral enregistré est fixé à 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Grâce aux deux déplacements micrométriques (directions x et y) du montage de fluage fixé sur la platine du microscope et de celui du microscope (direction z), il est possible de se déplacer le long de la fibre d'une façon très précise. Ce déplacement est suivi grâce à une caméra, reliée au microscope, dont l'écran est gradué de façon à nous repérer plus facilement.

Le fond de la capsule de l'échantillon est collé sur la tige support et orienté de façon à ce que la face plane de l'échantillon soit parfaitement perpendiculaire au faisceau laser. Avec cette position de l'échantillon, la direction de polarisation du faisceau laser est parallèle à l'axe de la fibre ce qui optimise l'intensité de la bande à 1130  $\text{cm}^{-1}$ .

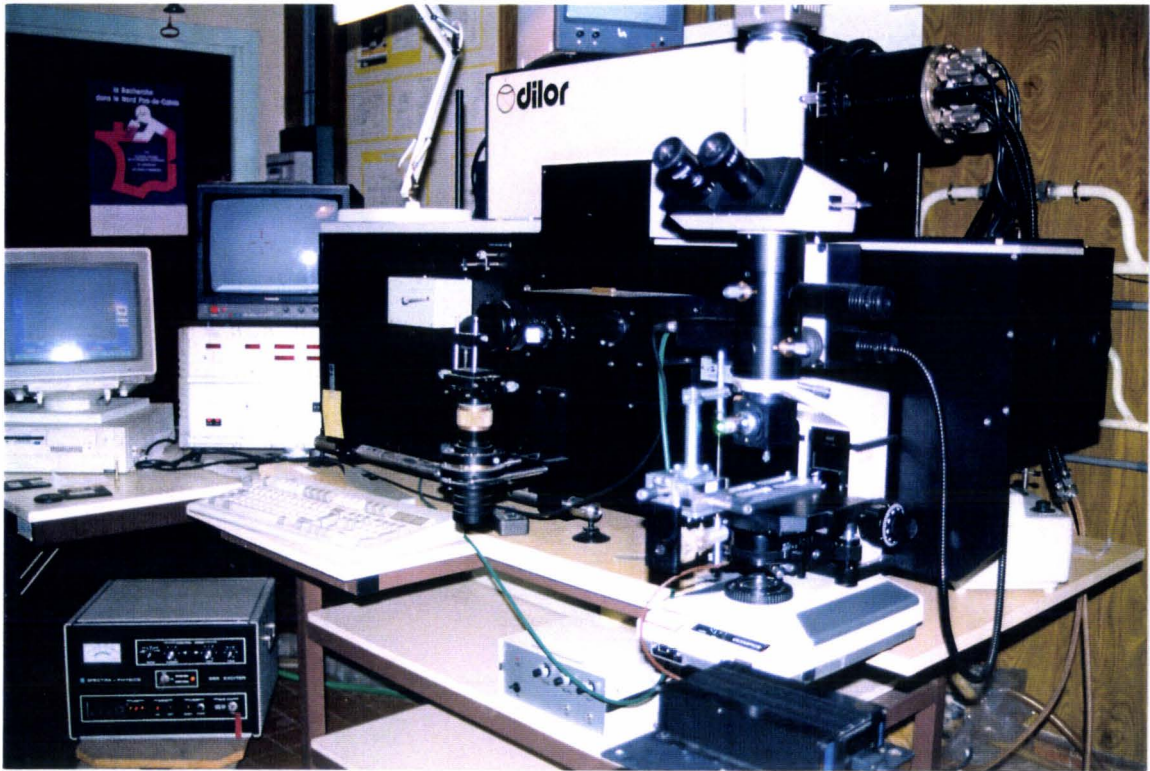


Figure 4-a: Le spectromètre Raman.

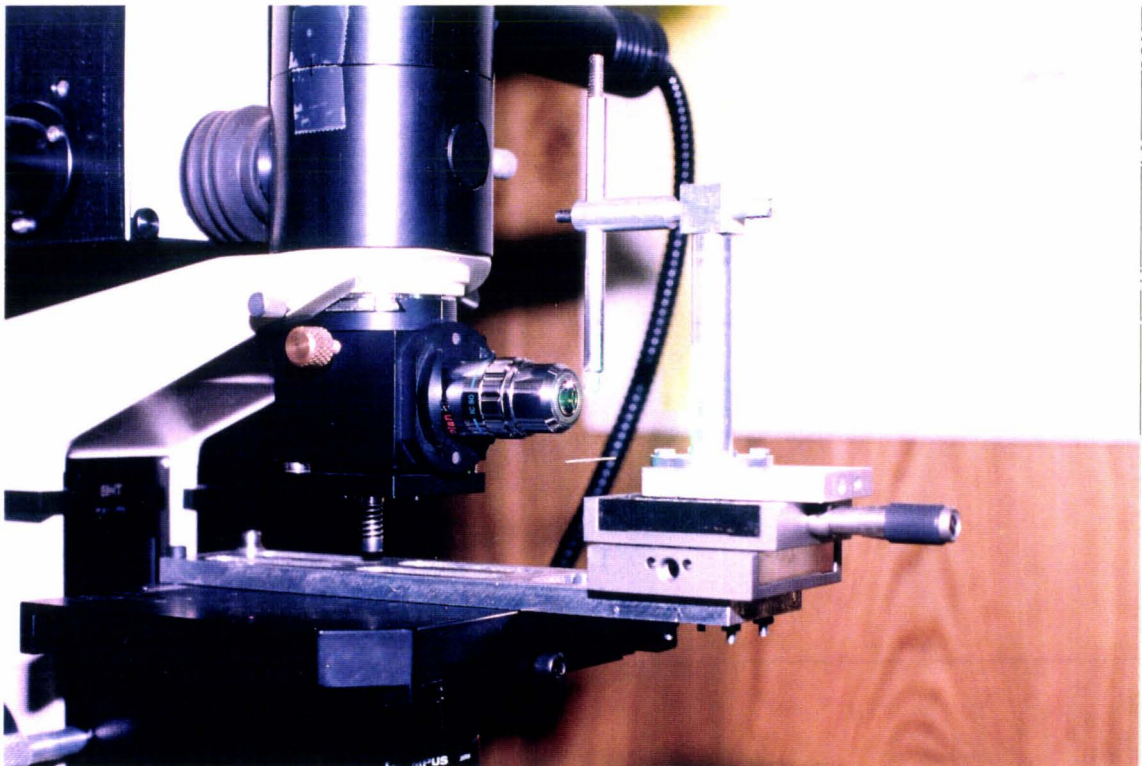


Figure 4-b: Dispositif de fluage adapté à la microspectrométrie Raman.





## 2-4) Décomposition des spectres

Le spectre de chaque pointé représente l'accumulation de 10 spectres avec un temps d'intégration de 10 secondes pour chacun.

Afin d'obtenir une meilleure précision sur la fréquence du mode de vibration à 1130 cm<sup>-1</sup>, une décomposition en profil gaussien de cette bande est effectuée à l'aide d'un programme utilisant l'algorithme de type Levenberg Marquardt.

Les mesures effectuées sur un même monofilament confirment la précision de la mesure ( $\pm 0,1$  cm<sup>-1</sup>).

## 2-5) Courbe d'étalonnage

Le but de l'expérience Raman étant d'obtenir la déformation ou la contrainte locale le long de la partie enchâssée grâce au déplacement relatif de la bande à 1130 cm<sup>-1</sup>, nous établissons, dans un premier temps, la relation liant la contrainte appliquée à la fibre avec le déplacement en fréquence qui en découle (**figure 5**). Cette courbe d'étalonnage est obtenue pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%. Chaque point représente la moyenne de mesures en fréquence pour un état de contrainte donné sur 4 échantillons.

Comme **Wool (3)** qui utilise cette bande, nous trouvons une relation linéaire entre la contrainte appliquée  $\sigma_a$  et le déplacement en fréquence  $\Delta\nu = \nu(\sigma = 0) - \nu(\sigma = \sigma_a)$ :

$$\Delta\nu = \alpha\sigma \text{ avec } \alpha \text{ égal à } 6,2 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}.$$

La valeur du coefficient directeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue par **Wool (3)** (5,9 cm<sup>-1</sup>/GPa) (**3**).

Il a cependant été montré dans la littérature qu'une loi linéaire ne s'applique pas pour toutes les valeurs de contraintes appliquées (**Grubb (8)**, **Wool (3)**). Par exemple, **Grubb (8)** montre que pour une fibre Spectra de module 180 GPa il n'y a plus linéarité entre  $\Delta\nu$  et  $\sigma_a$  à partir de 1 GPa.

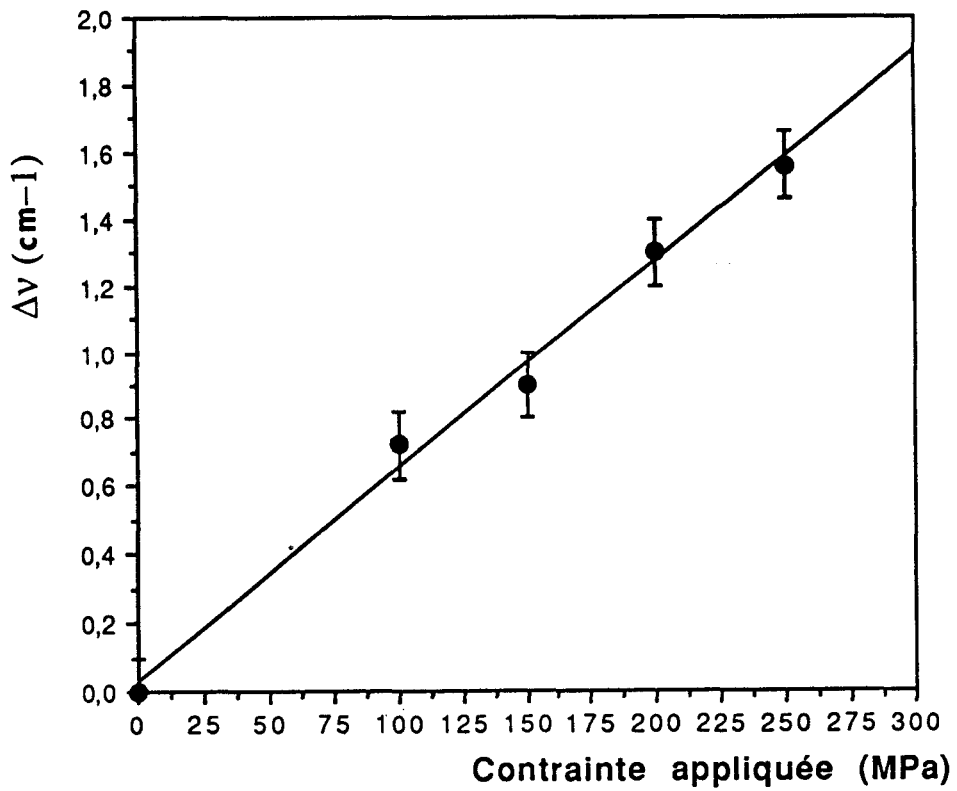


Figure 5: Courbe d'étalonnage du déplacement de la bande avec la contrainte appliquée.

### 3) Mise en évidence de contraintes résiduelles de compression

#### 3-1) Observations optiques de l'échantillon

La réalisation des échantillons pour l'étude Raman, nous permet d'observer en microscopie optique tous les types de fibres enchâssées dans un bloc de résine de 6 millimètres de hauteur.

Dans le **chapitre 3**, nous avons présenté les différentes irrégularités (bandes de cisaillement, irrégularités de section,...) que l'on peut observer sur la fibre nue. Ces défauts sont certainement créés durant le processus de fabrication de la fibre et les différentes manipulations qui suivent. C'est pourquoi préalablement à l'enchâssement, chaque fibre a été observée en microscopie optique afin de la choisir sans défauts apparents.

Cependant les observations des échantillons après cuisson de la résine révèlent l'existence le long de la fibre de bandes de cisaillement, et de bourrelets dont la géométrie ne peut se justifier que par une mise en compression de la fibre lors de la préparation des échantillons. De plus le nombre et l'intensité de ces déformations de compression dépendent du type de fibre utilisée, la région proche de la partie émergente étant toujours moins concernée.

On remarque sur la fibre non traitée un grand nombre de bandes fines de cisaillement (marches très peu développées) le long de la partie enchâssée, et la présence épisodique de bourrelets (**figures 6,7,8**).

Les fibres traitées plasma (10 secondes et 10 minutes) apparaissent beaucoup plus marquées. On remarque la présence de bandes de cisaillement très rapprochées (**figure 9**).

La fibre irradiée (75%) semble présenter moins de défauts. On constate la présence très ponctuelle de bourrelets (**figures 10,11**).

L'utilisation d'une post-cuisson n'altère pas les phénomènes observés.

Les déformations de compression se produisent lors de la cuisson de la résine et certainement avant le point de gel puisque la matrice épouse les

contours de la fibre déformée. Etant donné que nos conditions de cuisson sont proches de l'isotherme, on doit admettre que ces déformations sont liées à la rétraction accompagnant le durcissement du polyester, les conditions géométriques imposées par la capsule d'aluminium conduisant ici globalement à une compression en sens longitudinal.

De plus les différences morphologiques observées selon le type de fibre peuvent être interprétées comme le résultat d'un transfert de charge résine/fibre plus ou moins efficace selon la mouillabilité du polyester sur le polyéthylène, donc selon le traitement de surface appliqué à ce dernier. En effet la fibre non traitée présente des bandes de cisaillement peu développées à l'inverse des traitées plasma 10 min. Quant aux fibres irradiées (75%), on peut supposer que grâce à la réticulation, elles sont moins ductiles en compression que les autres types de fibres, comme cela se vérifie en traction (cf. chapitre 2). **Deteresa et al.** ont déjà étudié la tenue en compression de fibres de Kevlar (9) et de polyéthylène (10) en utilisant plusieurs modes de sollicitation, dont la cuisson dans une résine époxyde.

**Grubb (8,11)** a également mis en évidence la compression axiale d'une fibre de polyéthylène dans une résine époxyde et montre l'effet de la température de cuisson sur la fibre. Il montre que le phénomène est accentué lorsque la cuisson se fait à haute température car la fibre de polyéthylène a un coefficient d'expansion thermique axial négatif et un positif dans le sens radial qui est largement supérieur à celui de la résine époxyde ( $7 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (tableau 1).

CET ( $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	Carbone	Kevlar	Polyéthylène
AXIAL	-1,0	-5,7	-5,1
RADIAL	17	66	150

**Tableau 1: Coefficient d'Expansion Thermique axial et radial de différentes fibres (réf. 8 et 11).**

C'est donc la compression (axiale surtout) de la fibre qui entraîne la formation de bandes de cisaillement et de bourrelets. Ceux-ci sont le siège de concentration de contrainte et sont des sites potentiels d'initiation de décohésion.



Figure 6

50  $\mu\text{m}$

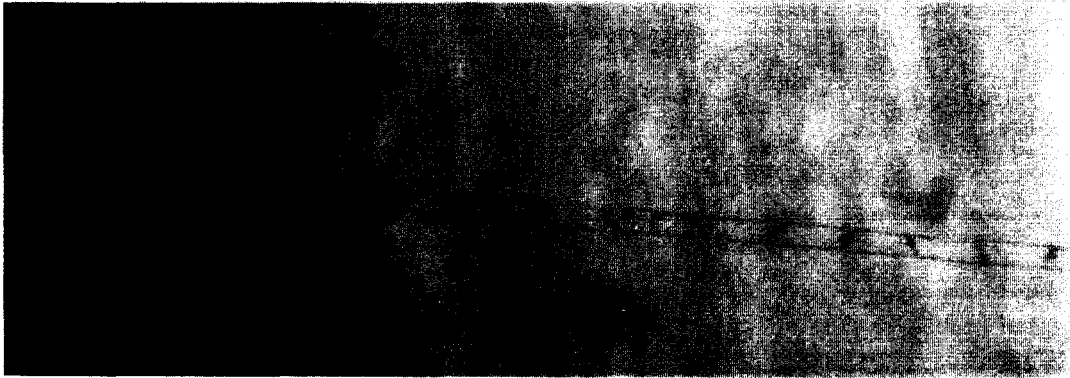


Figure 7

50  $\mu\text{m}$

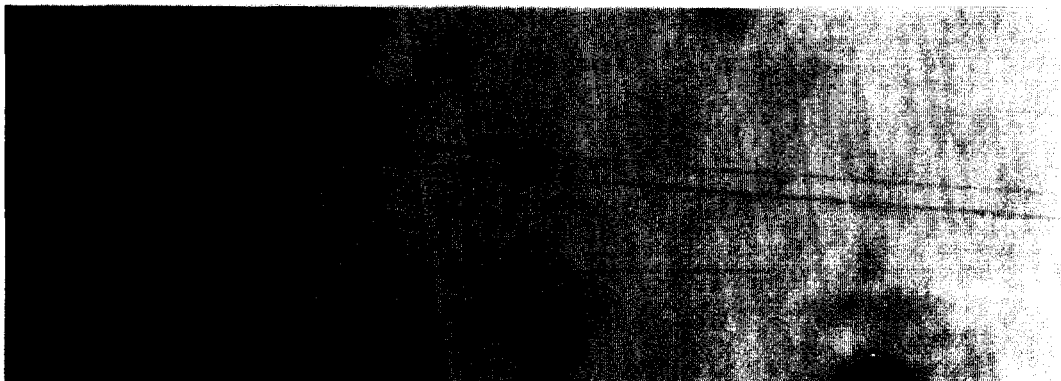


Figure 8

50  $\mu\text{m}$

Figures 6, 7, 8: Exemples de déformation de compression obtenus dans le cas d'une fibre non traitée.



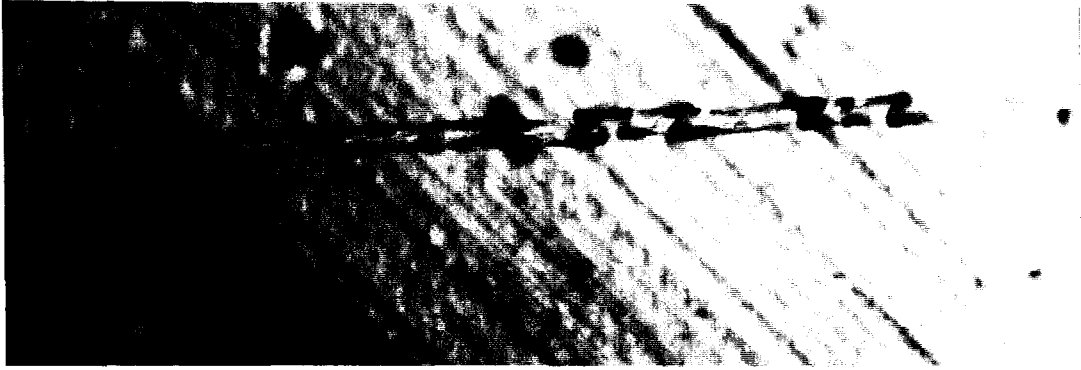


Figure 9: Bandes de cisaillement observées dans le cas d'une fibre traitée plasma 10 minutes. 55  $\mu$ m

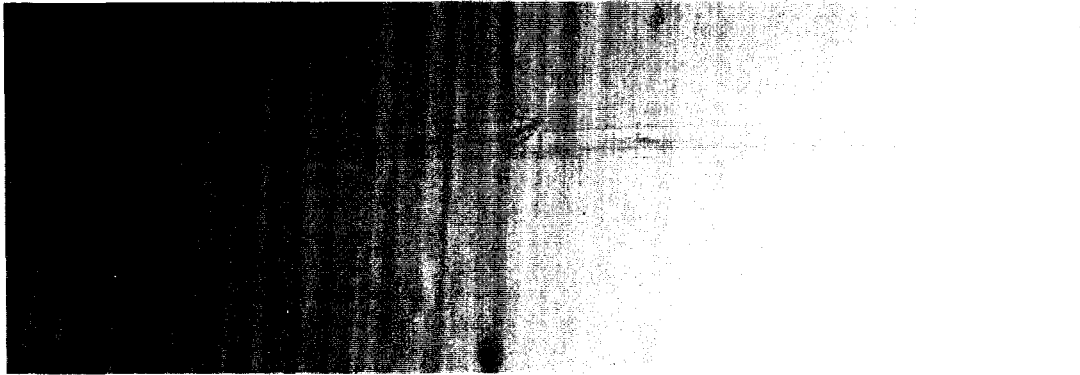


Figure 10:

50  $\mu$ m

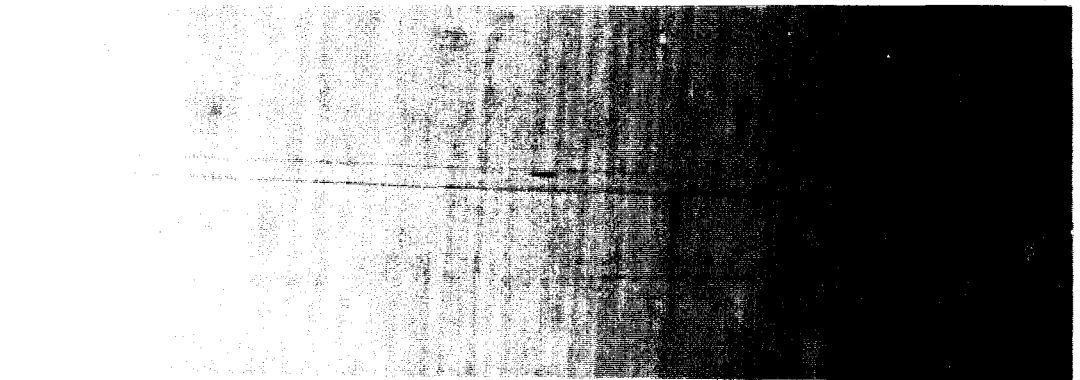


Figure 11

50  $\mu$ m

Figures 10, 11: Observations de la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%. Fig. 10: bandes de cisaillement. Fig. 11: pas de défauts apparents.







Dans notre étude, l'effet de la température de cuisson est certainement négligeable puisqu'elle se fait pratiquement en isotherme.

### **3-2) Evaluation de la contrainte de compression**

Une analyse de la contrainte locale dans les parties libre et enchâssée de la fibre, sans contrainte externe appliquée, est réalisée en Raman sur des échantillons de 6 mm de longueur contenant des fibres non traitée et irradiée (75%). Les profils obtenus sont présentés sur les **figures 12 et 13** où  $\Delta\nu$  est défini de la façon suivante:

$$\Delta\nu(\sigma = 0, x) = \nu(0,0) - \nu(0,x)$$

Il apparaît évident que la rétraction de la résine est à l'origine des défauts que nous avons observé précédemment, puisque l'analyse Raman révèle l'existence d'une contrainte résiduelle de compression à l'intérieur du bloc de résine. Cette contrainte augmente progressivement au fur et à mesure que l'on pénètre à l'intérieur de la résine jusqu'à atteindre une valeur de plateau qui varie selon le type de fibre:  $125 \pm 15$  MPa pour l'irradiée et  $65 \pm 15$  MPa pour la non traitée (ces valeurs sont obtenues en utilisant la courbe d'étalonnage). On peut faire ces évaluations car **Grubb (11)** montre que les déplacements en fréquence en compression et en traction sont identiques.

La fibre non traitée présente la contrainte résiduelle de compression la plus petite car la qualité de son adhésion avec la résine polyester est médiocre, ce qui crée un mauvais transfert de charge: sa déformation est donc réduite.

**Grubb (8)** a trouvé une contrainte résiduelle de compression de 170 MPa pour le système fibre de polyéthylène traitée plasma - résine époxyde.

**Grubb (11)**, montre qu'il existe encore une déformation axiale résiduelle en compression le long de la fibre même lorsque l'interface est complètement rompue, à cause des irrégularités au niveau des bandes de cisaillement.

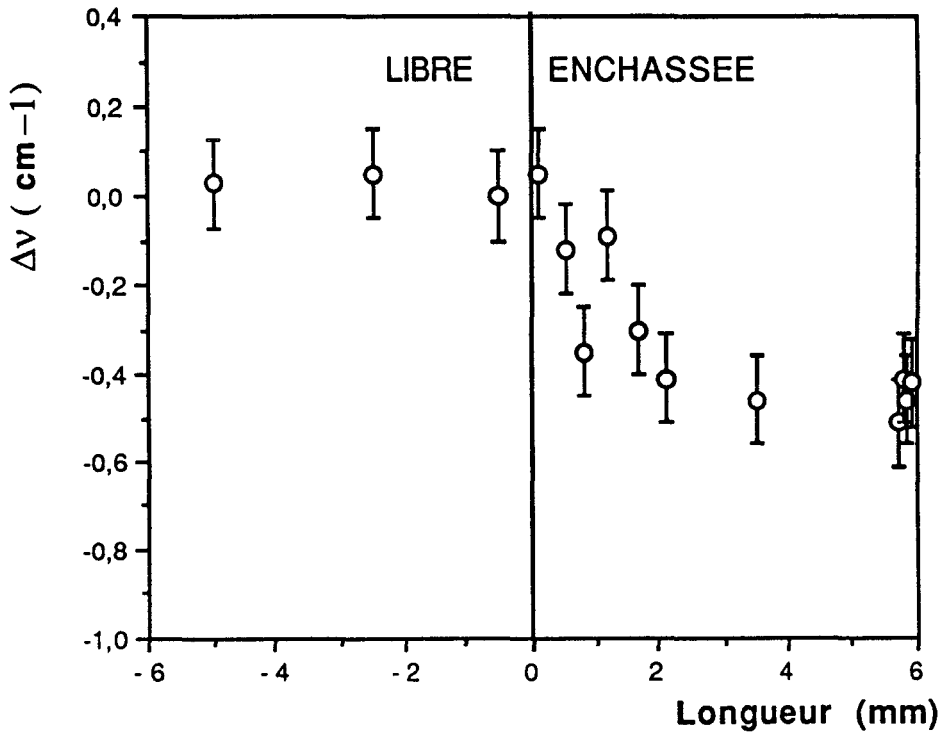


Figure 12: Profil du décalage en fréquence le long des parties libre et enchâssée sans contrainte externe appliquée. Fibre non traitée.

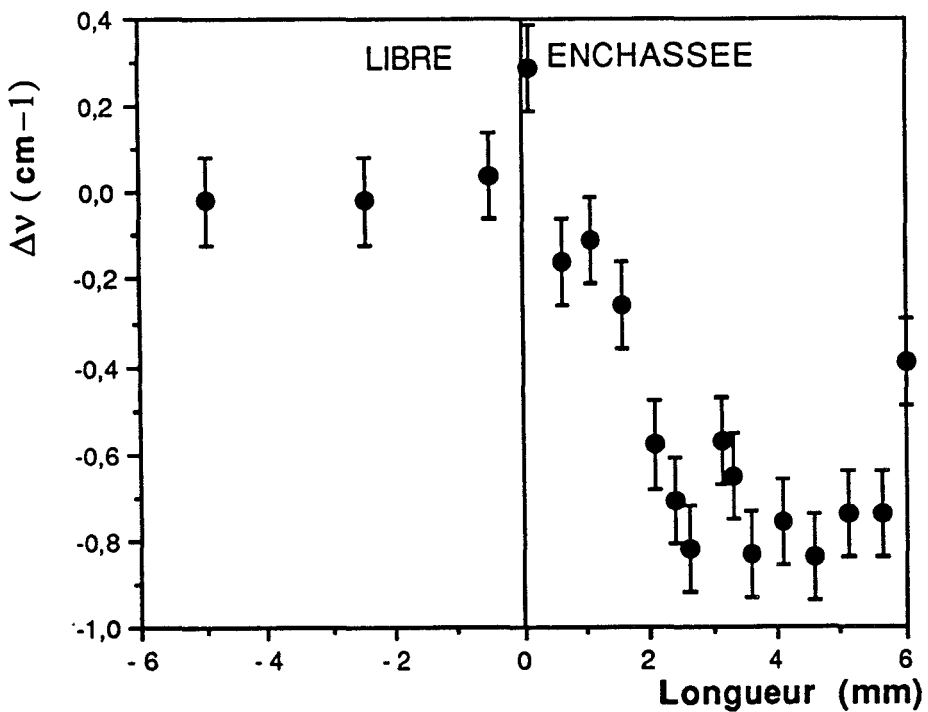


Figure 13: Profil du décalage en fréquence le long des parties libre et enchâssée sans contrainte externe appliquée. Fibre irradiée 75%.



#### 4) Effets de l'application d'une contrainte externe

##### 4-1) Profil de la contrainte le long de la partie enchâssée

Les échantillons utilisés pour dresser le profil de la contrainte en compression sans sollicitation externe, sont testés dans le montage de fluage avec une contrainte appliquée de 200 MPa. Les profils de la contrainte le long de la longueur enchâssée sont décrits par la variation:

$$\Delta v(\sigma, x) = v(0,0) - v(\sigma, x) \text{ en fonction de } x \text{ (figures 14 et 15).}$$

Les profils obtenus pour les deux types de fibre confirment l'existence d'une contrainte de traction qui n'est pas constante le long de la partie enchâssée. On retrouve une valeur négative constante à partir de 2 mm d'enchâssement correspondant, pour les 2 types de fibres au niveau de compression résiduelle mesurée précédemment (figures 12 et 13).

Les profils corrigés de l'effet de la contrainte initiale de compression sont présentés (figures 14 et 15). Dans les deux cas les différences de fréquences deviennent toutes positives ou nulles. L'étude par microspectrométrie Raman du transfert de charge le long de la fibre dans l'échantillon de déchaussement nécessite donc la correction systématique du niveau initial de compression existant dans ce même échantillon.

Ces profils confirment la position de la contrainte maximale à l'entrée de l'enchâssement, comme déjà trouvé après l'application du modèle de Cheung (12,13) (cf. chapitre 3).

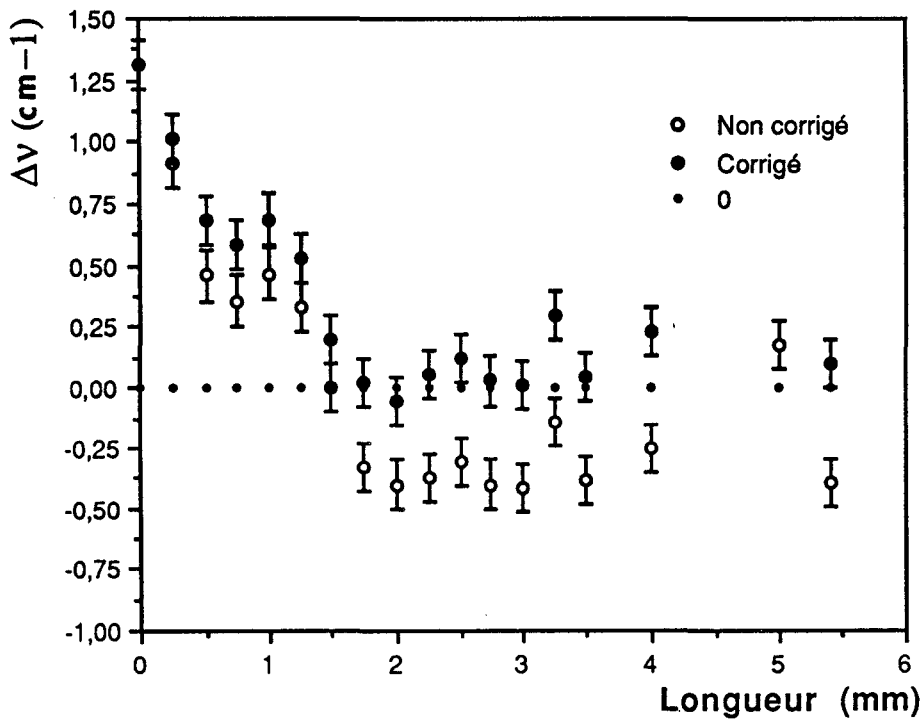


Figure 14: Cartographie du déplacement en fréquence le long de la partie enchâssée pour une contrainte extérieure de 200 MPa. Fibre non traitée.

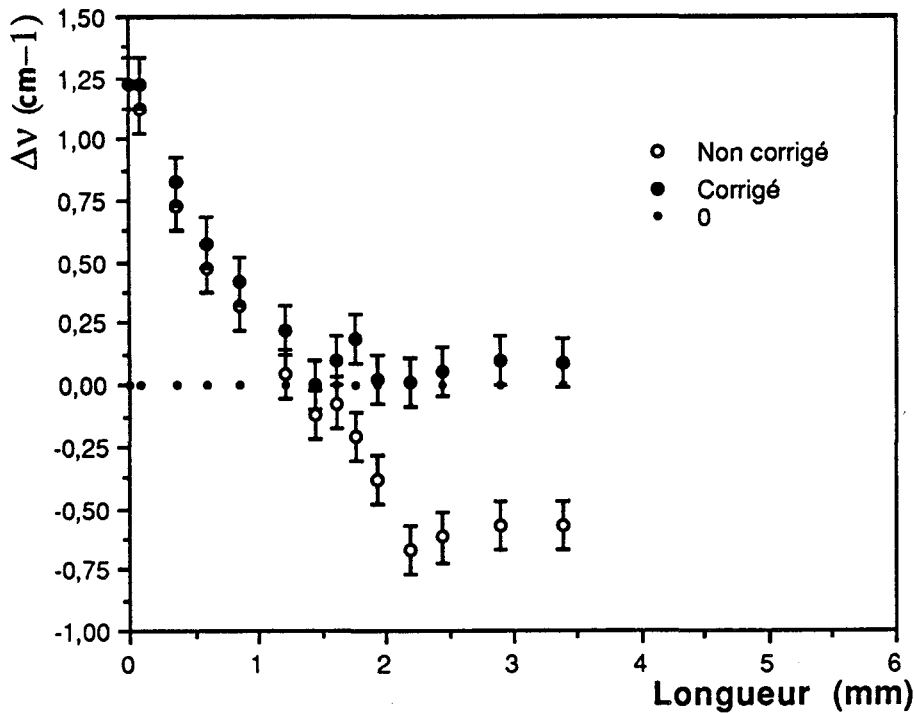


Figure 15: Cartographie du déplacement en fréquence le long de la partie enchâssée pour une contrainte extérieure de 200 MPa. Fibre irradiée 75%.



#### 4-2) La contrainte maximale en cisaillement

Les cartographies de la contrainte longitudinale présentent des profils similaires à ceux que l'on obtient avec les équations du modèle théorique de **Greszczuk (14)**:

$$\sigma(x) = \frac{P}{\Pi r_f^2} (\coth(\alpha l) \sinh(\alpha x) - \cosh(\alpha x)) \quad (1)$$

et

$$\tau(x) = \frac{P\alpha}{2\Pi r_f} (\coth(\alpha l) \cosh(\alpha x) - \sinh(\alpha x)) \quad (2)$$

En ajustant avec l'équation (1) les profils expérimentaux pour 200 MPa corrigés de la compression initiale, on détermine pour chaque fibre la valeur de " $\alpha$ " correspondante (**figures 16 et 17**). On trouve, respectivement, 2000 et 1150 m<sup>-1</sup> pour les fibres irradiée (75%) et non traitée. Les différentes valeurs de  $\alpha$  obtenues permettent de tracer les variations de la contrainte de cisaillement le long de la partie enchâssée à partir de l'équation (2).

Les variations de  $\tau$  sont obtenues en prenant pour chaque type de fibre une longueur d'enchâssement identique et la force de décohésion correspondante. (**Figure 18**).

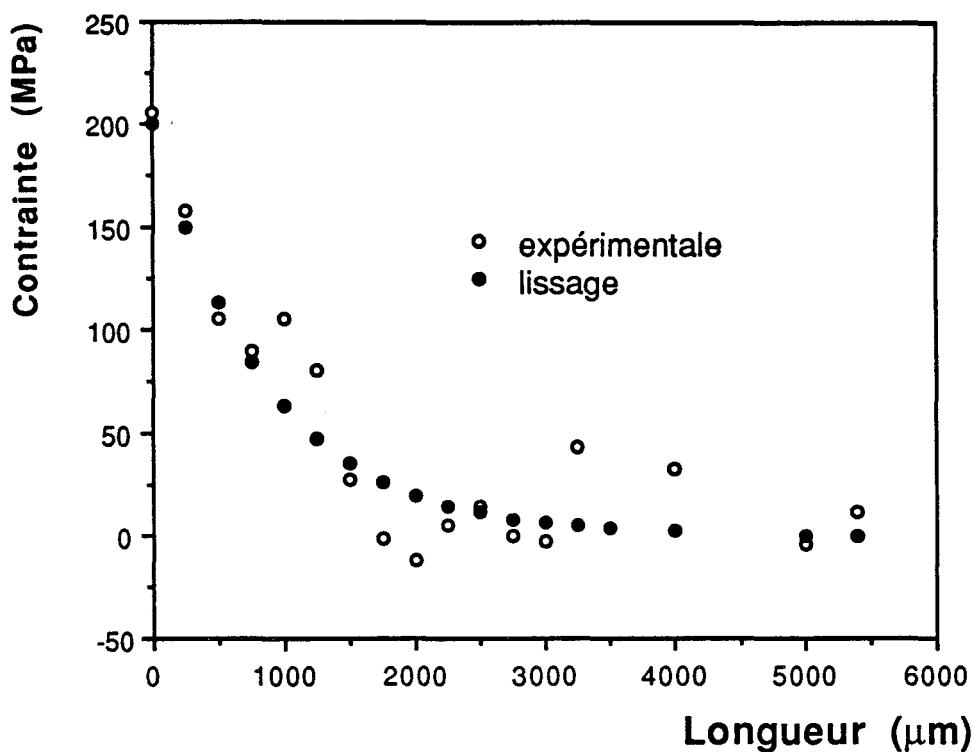


Figure 16: Ajustement par la relation de Greszczuk du profil de la contrainte le long de la partie enchâssée obtenu par Raman. Fibre non traitée.

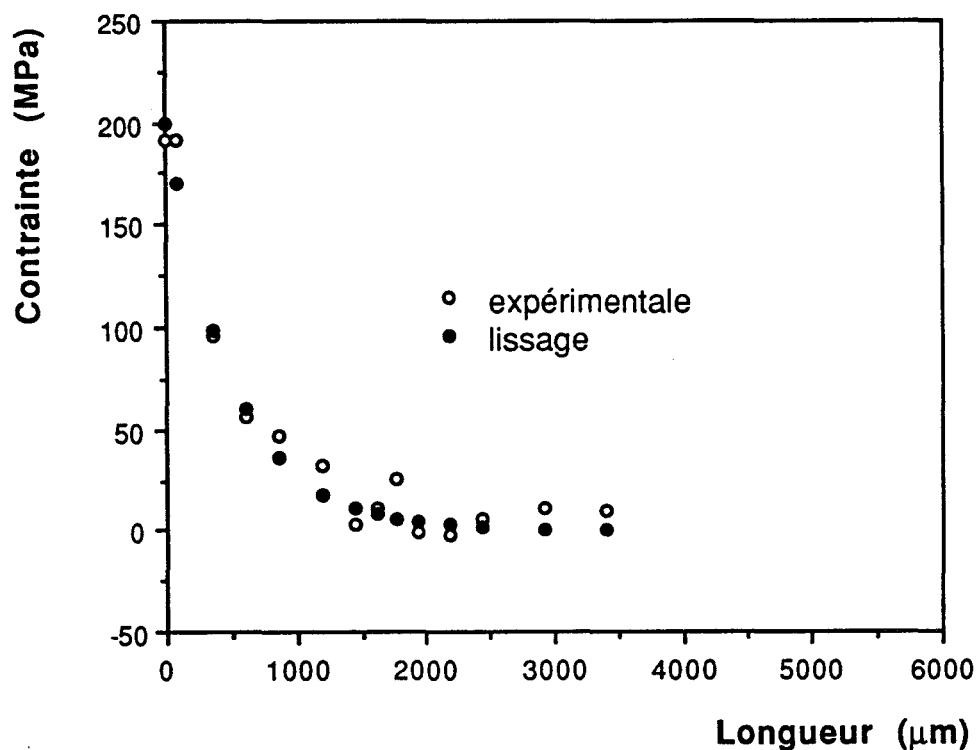


Figure 17: Ajustement par la relation de Greszczuk du profil de la contrainte le long de la partie enchâssée obtenu par Raman. Fibre irradiée 75%.

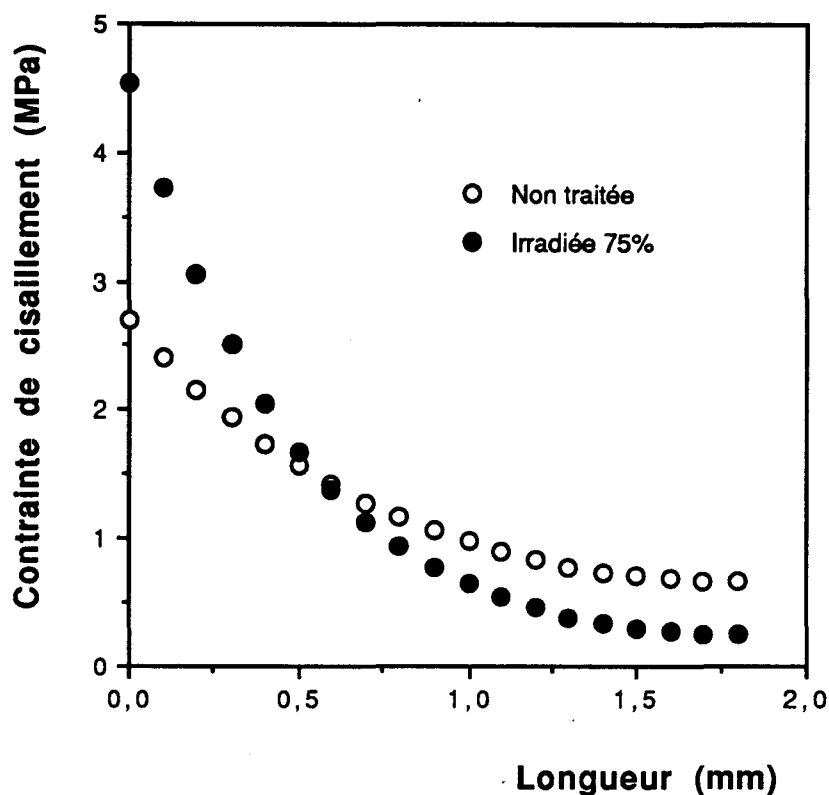


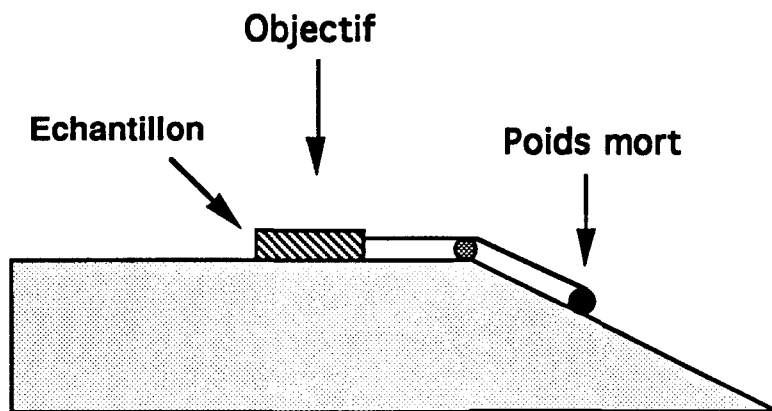
Figure 18: Variation de la contrainte de cisaillement le long de la partie enchâssée. Fibre non traitée ( $F_d = 0,1$  N;  $l_e = 1,8$  mm) et fibre irradiée 75% ( $F_d = 0,1$  N;  $l_e = 1,8$  mm).

L'ajustement par l'équation (1) des deux profils de contrainte déduits de l'analyse Raman (Figures 16 et 17) confirme le modèle développé par Greszczuk. Galiotis et al. ont par ailleurs vérifié l'analyse de Cox en dressant le profil de la contrainte le long d'une fibre contenue dans une éprouvette de fragmentation (15).

La confirmation de la position de la contrainte maximale de cisaillement en tête d'enchâssement soulève la réflexion suivante: Que s'y passe-t-il?

### 4-3) Observations en microscopie optique

Nous avons réalisé un petit montage qui permet de suivre sous microscope optique le déchaussement d'un monofilament. Le montage est schématisé figure 19.



**Figure 19: Montage d'extraction d'un monofilament sous microscope optique.**

Un échantillon préalablement poli, est fixé sur un socle et la partie libre de la fibre enroulée à son extrémité autour d'un petit barreau auquel on peut fixer des masses croissantes. Le déchaussement ne se produit pas ici à vitesse de traverse constante comme dans l'essai mécanique mais par augmentation progressive de la charge. L'extraction du monofilament est, à une certaine valeur de charge, instantanée, mais il est possible de suivre l'apparition des premiers endommagements. Ce suivi a été fait pour une fibre traitée plasma 10 minutes dont la longueur d'enchâssement est inférieure à la longueur critique. Il s'agit d'un bloc de 740  $\mu\text{m}$  de hauteur et on constate initialement la présence de bourrelets de compression et de bandes de cisaillement le long de la fibre (figure 20).

Les figures 21 et 22 montrent les étapes successives de l'endommagement avec l'augmentation de la charge. On peut remarquer que des défauts se créent et s'amplifient à l'aplomb de bandes de cisaillement très peu développées à l'entrée du bloc de résine alors que les bandes très contrastées qui suivent ne semblent pas modifiées. Ceci est tout à fait cohérent avec le profil de contrainte trouvé par spectrométrie Raman qui montre que la contrainte est la plus forte à l'entrée.



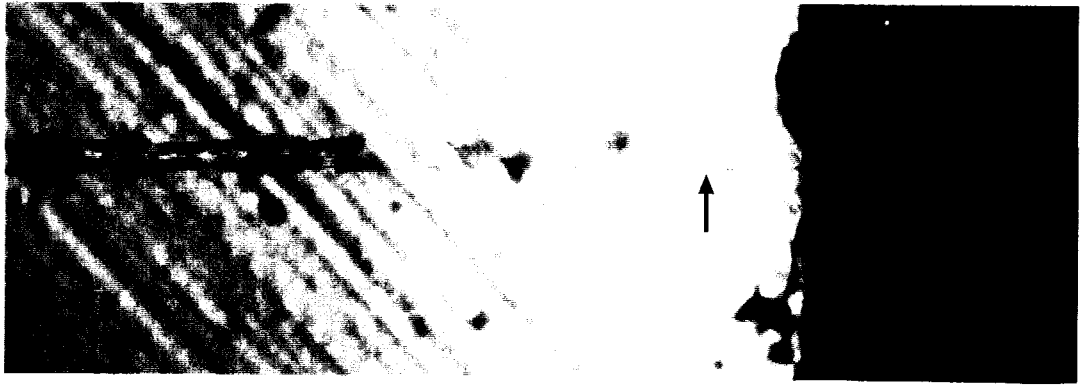


Figure 20

extrémité émergente  $55\ \mu\text{m}$

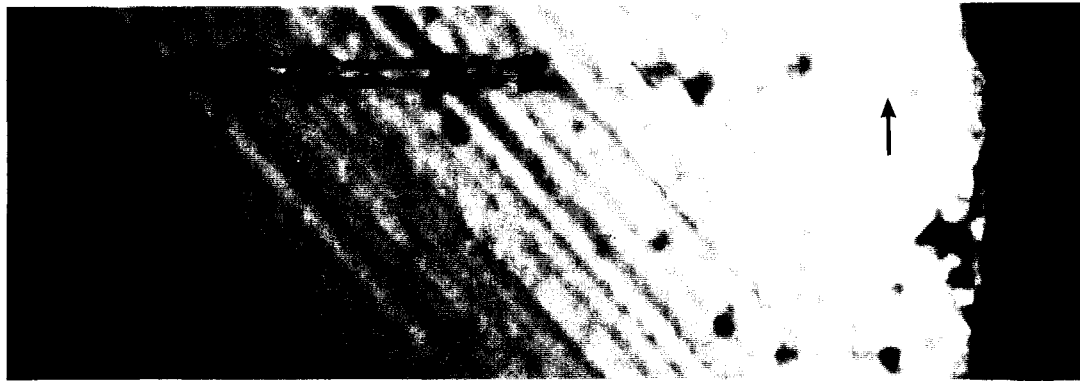


Figure 21

extrémité émergente  $55\ \mu\text{m}$

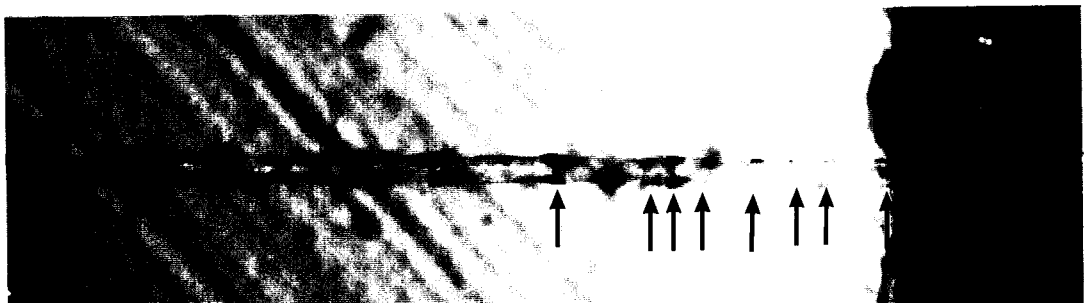


Figure 22

extrémité émergente  $55\ \mu\text{m}$

Figures 20, 21, 22: Endommagement progressif de l'interface à charge appliquée croissante. Fibre traitée plasma 10 minutes. Longueur enchâssée:  $740\ \mu\text{m}$ .





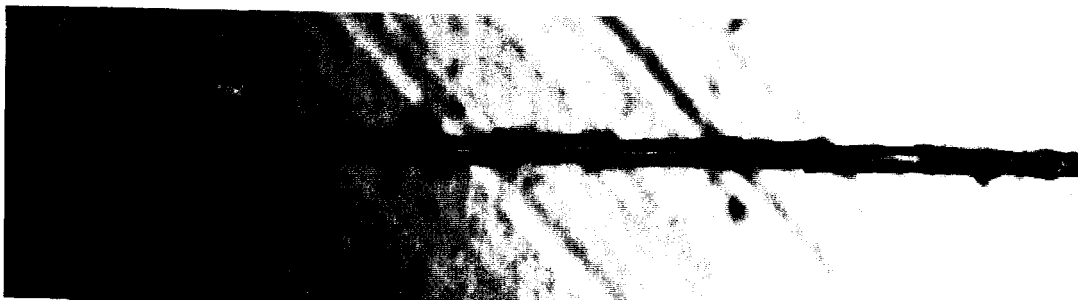


Figure 23

extrémité émergente  $55 \mu\text{m}$

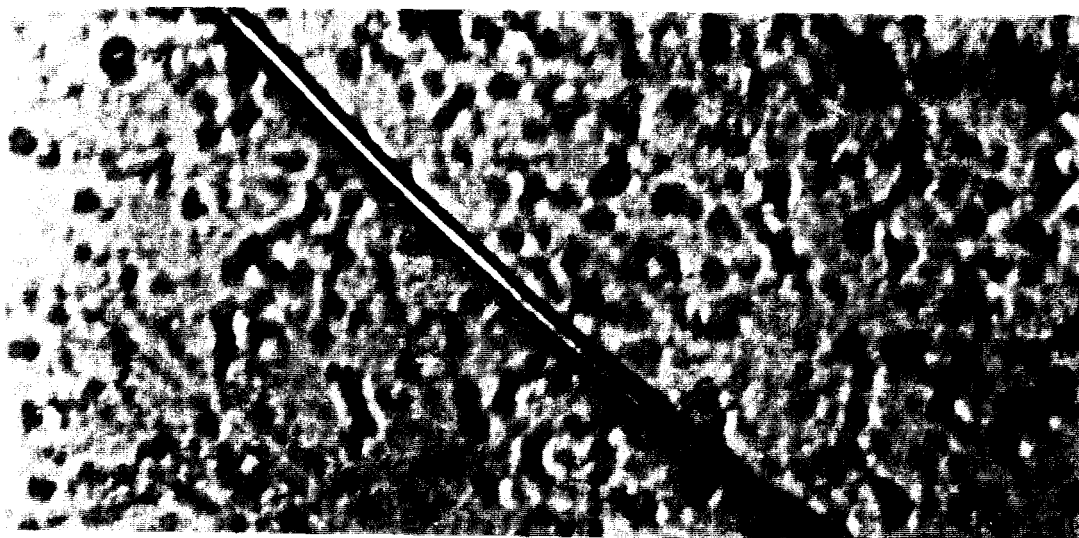


Figure 24

$55 \mu\text{m}$

Figures 23, 24. Fibre traitée plasma 10 minutes. Longueur enchâssée:  $740 \mu\text{m}$ . Fig. 23: Observation du conduit après extraction du filament. Fig. 24: Observation de la partie enchâssée après extraction.





Le conduit laissé dans la résine après l'extraction de la fibre (**figure 23**) est une réplique du profil accidenté **figure 20**. D'autre part, l'observation après déchaussement de la partie enchâssée de la fibre (**figure 24**) révèle l'absence des bourrelets de compression et des bandes de cisaillement vus précédemment (**figure 20**). Le déchaussement de la fibre entraîne donc la résorption des effets visibles de la compression par déformation plastique. La disparition des bourrelets de compression et des bandes de cisaillement lors de l'extraction du filament à travers un conduit très tortueux est sans doute relié au profil très accidenté de la courbe de déchaussement après le passage du point A (cf. **chapitre 3**) et implique une contrainte de friction importante.

### **5) Couplage test de déchaussement et spectrométrie Raman**

**Grubb (8)** a mis en évidence la présence d'une décohésion partielle en tête d'enchâssement et a mesuré sa longueur à partir du profil Raman. Il est donc a priori possible de savoir dans notre cas si au point noté A de la courbe de déchaussement, il y a ou non décohésion partielle. Pour ce faire, nous avons choisi une fibre irradiée (75%) enchâssée sur 1,2 mm (inférieure à la longueur critique d'enchâssement de ce type de fibre). L'essai de déchaussement est interrompu juste après le passage du point A.

Le profil de l'échantillon est réalisé en appliquant à la partie libre une contrainte de 140 MPa représentant la moitié de la contrainte de décohésion  $\sigma_d$  (**figure 25**). Le profil n'est pas corrigé de la compression initiale. On trouve dans ce cas un profil accidenté avec des chutes brutales de fréquences. Le profil en dents de scie montre que la décohésion au point A n'est pas homogène le long de la partie enchâssée et localisée en tête d'enchâssement.

La **figure 26** présente les résultats, obtenus avec une autre fibre irradiée (75%) dans un échantillon de déchaussement amené jusqu'au point A, où les profils Raman ont été enregistrés sous une charge de 80 puis 200 MPa. On obtient des profils similaires au précédent et l'augmentation de la contrainte entraîne un décalage et des modifications de la forme des dents de scie, donc certainement une propagation de la décohésion favorisée par la contrainte appliquée.

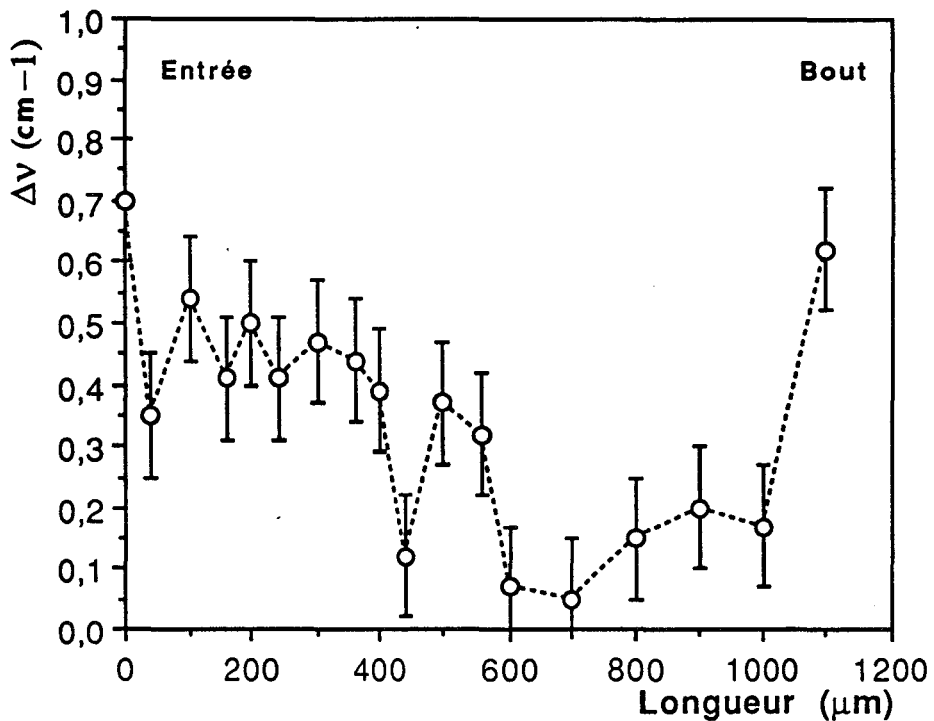


Figure 25: Profil du décalage en fréquence le long de la partie enchâssée d'une fibre partiellement décollée. Mesure Raman effectuée avec une contrainte appliquée de 140 MPa. Fibre irradiée 75%.

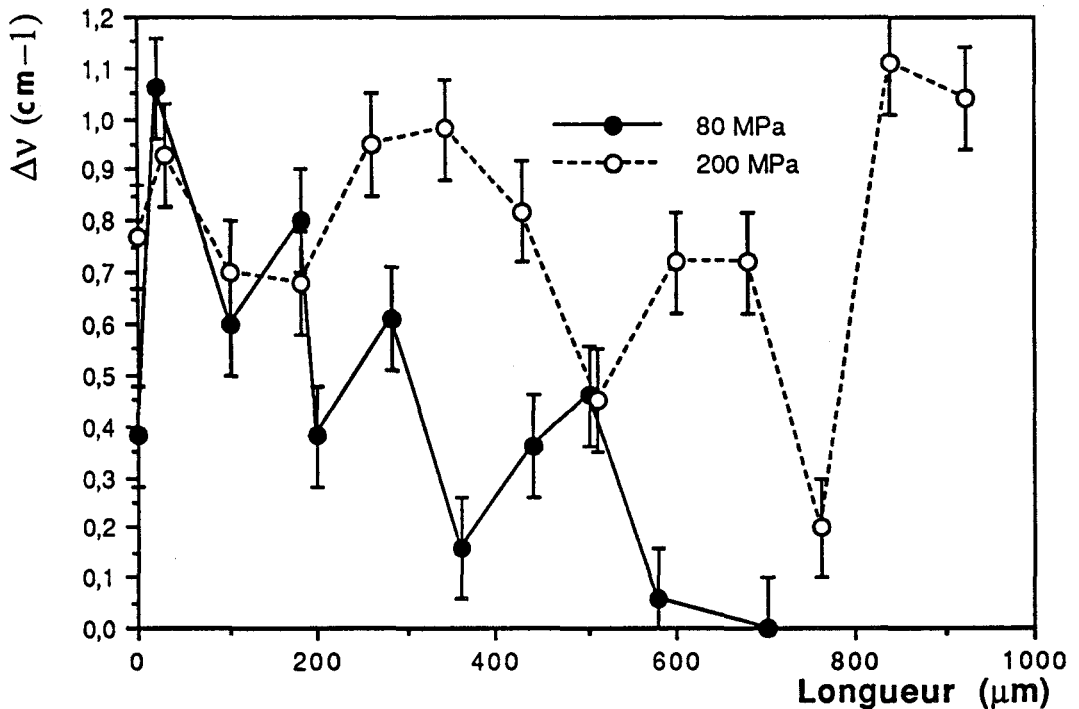


Figure 26: Profil du décalage en fréquence le long de la partie enchâssée d'une fibre partiellement décollée. Mesure Raman effectuée avec une contrainte appliquée (80 et 200 MPa). Fibre irradiée 75%.

## 6) Conclusion

La microscopie optique et la microspectrométrie Raman ont permis une meilleure compréhension des effets d'un traitement plasma ou irradiation gamma appliqué à la fibre de polyéthylène sur la qualité de l'interface. La microscopie optique a révélé la présence de bandes de cisaillement et de bourrelets de compression dont les concentrations varient selon le type de fibre.

Nous avons montré qu'ils sont dus à la rétraction de la résine durant la cuisson. La microspectrométrie Raman a permis de quantifier la contrainte résiduelle de compression en sens axial.

L'analyse Raman a permis de remonter à la contrainte maximale de cisaillement interfaciale et au module de cisaillement de l'interface en lissant les profils de contrainte avec les équations du modèle de **Greszczuk**.

La décohésion est présente au point A de la courbe de déchaussement puisqu'on obtient un profil Raman très accidenté. Cette décohésion n'est pas uniquement localisée en tête d'enchâssement. Sa répartition le long de la fibre évolue avec la contrainte appliquée.

**Références bibliographiques du chapitre 4**

- 1- **YOUNG, R. J.**, à paraître dans *Polymer Spectroscopy*, édité par A. H. Fawcett, John Wiley & sons, Ltd. Chichester, Sussex PO19 1UD, UK. "Deformation studies of polymers using Raman spectroscopy".
- 2- **GALIOTIS, C.**, *Mat. Tech.*, **8** (1993) 203. "Laser Raman Spectroscopy, A New Stress/Strain Measurement Technique for the Remote and On-line Nondestructive inspection of Reinforced Polymer Composites".
- 3- **WOOL, R. P. - BRETZLAFF, R. S.**, *J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys.*, **24** (1986) 1039. "Infrared and Raman Spectroscopy of Stressed Polyethylene".
- 4- **PRASAD, K. -GRUBB, D. T.**, *J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys.*, **27** (1989) 381. "Direct Observation of Taut Tie Molecules in High-Strength Polyethylene Fibers by Raman Spectroscopy".
- 5- **GRUBB, D. T. - LI, Z. FU**, *Polym.*, **33** (1992) 2587. "Molecular stress distribution and creep of high modulus polyethylene fibres".
- 6- **ANDREWS, M. C. - YOUNG, R. J.**, *J. Raman. Spectrosc.*, **24** (1993) 539. "Analysis of the deformation of aramid fibres and composites using Raman spectroscopy".
- 7- **GREAVES, P. H.**, In *Advances in Fibre Science*, Edité par S. K. Mukhopadhyay, UMist, Manchester. Publié par The Textile Institute, 1992. "Microscopy, Imaging and Analysis".
- 8- **ZONG-FU LI - GRUBB, D. T.**, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 189. "Single-fibre polymer composites. Part I interfacial shear strength and stress distribution in the pull-out test".
- 9- **DETERESA, S. J. - ALLEN, S. R. - FARRIS, R. J. - PORTER, R. S.**, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 57. "Compressive and torsional behaviour of kevlar 49 fibre".



- 10- DETERESA, S. J. - ALLEN, S. R. - FARRIS, In Composite Applications : The Role of Matrix, Fiber, and Interface" Edited by Tyrone Vigo and Barbara Kinzig". 1992, VCH Publishers, Inc. Chap. 4 p67-106.**
- 11- ZONG-FU LI - GRUBB, D. T., J. Mater. Sci., 29 (1994) 203. "Single-fibre polymer composites. Part II Residual stresses and their effects in high-modulus polyethylene fibre composites".**
- 12- YUE, C. Y. - CHEUNG, W. L., J. Mater. Sci., 27 (1992) 3173. "Interfacial properties of fibrous composites. Part I: model for the debonding and pull-out processes".**
- 13- YUE, C. Y. - CHEUNG, W. L., J. Mater. Sci., 27 (1992) 3181. "Interfacial properties of fibrous composites. Part II: Determination of interfacial shear strength, interfacial coefficient of friction, and the shrinkage pressure on the fibre".**
- 14- GRESZCZUK, L. B., Interfaces in composites, ASTM STP Philadelphia , PA, USA, 452 (1969) 42. "Theoretical studies of the mechanics of the fiber-matrix interface in composites".**
- 15- MELANITIS, N. - GALIOTIS, C., Proc. R. Soc. Lond. A 440 (1993) 379. "Interfacial micromechanics in model composites using laser Raman spectroscopy".**



## **CONCLUSIONS GENERALES**



Le travail réalisé a permis de quantifier les effets de traitements plasma et irradiation sur les propriétés mécaniques d'une fibre polyéthylène haut module ainsi que sur l'amélioration de l'interface fibre/résine polyester.

Concernant les propriétés mécaniques, la fibre non traitée présente à température ambiante un comportement ductile et une grande sensibilité à la vitesse de déformation. De même en fluage on passe facilement dans le régime permanent (fluage secondaire). L'irradiation gamma, amenant à une réticulation en volume, est le seul traitement qui conduit à améliorer la tenue en fluage, le stade secondaire n'étant plus visible même à 50°C sous contraintes élevées pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%.

L'analyse des courbes contrainte/déformation a été effectuée à 20°C pour les fibres non traitées et irradiées (75% de gel) en utilisant les paramètres de la métallurgie physique (volume d'activation et coefficient de durcissement plastique). On met en évidence pour les deux types de fibres, l'existence d'une microélasticité à faible contrainte ( $\approx 60$  MPa) caractérisée par un volume d'activation constant de l'ordre ( $400 \text{ \AA}^3$ ). Comparée au volume occupé par une unité de répétition, cette valeur semble étonnamment grande et doit sans doute être associée à un mouvement coopératif faisant intervenir des segments de chaînes différentes. Une limite macroélastique est trouvée à plus forte contrainte à laquelle on associe un volume plus petit ( $85 \text{ \AA}^3$  pour la fibre non traitée et  $140 \text{ \AA}^3$  pour celle irradiée (taux de gel de 75%)) correspondant à un mouvement plus localisé. L'identification de ces deux limites à un mécanisme précis associé à la phase cristalline ou à des régions plus désordonnées nécessiterait une meilleure connaissance de la structure (cristalline) de départ et de son évolution le long de la courbe de déformation (par exemple par diffusion RX aux petits angles).

Les efficacités relatives des différents traitements dans l'amélioration de l'adhésion ont été déterminées par l'essai de déchaussement de monofilament. Concernant les traitements plasma, une amélioration notable est trouvée dès les temps courts (2 secondes) sans que ceci puisse être attribué à un ancrage mécanique puisqu'à ce stade de traitement la fibre ne présente pas d'aspérités marquées. Après 10 minutes de traitement les trous et fissures visibles en surface peuvent expliquer l'augmentation d'adhésion constatée. Quant aux fibres irradiées l'adhésion est également améliorée dans le même ordre de grandeur que précédemment mais seulement lorsque

le taux de gel induit par le traitement dépasse 61%. Compte tenu de l'état endommagé de la surface dans ce cas on peut penser que l'adhésion est au moins en partie liée à un ancrage mécanique.

Les résultats des essais de déchaussement ont été analysés en utilisant les critères de contrainte maximale de cisaillement et d'énergie de rupture. Dans tous les cas, les résistances en cisaillement de l'interface restent très faibles (au maximum 2,6 MPa) par rapport à celle de la résine pure ( $\tau_m^* = 45-50$  MPa). Les énergies de rupture de l'interface calculées à partir des résultats expérimentaux vérifient le classement des différents traitements obtenu avec l'autre critère. Compte tenu de la dispersion des mesures, il semble bien que le modèle de **Greszczuk** décrive le mieux l'ensemble de nos résultats. Cependant les valeurs trouvées pour le paramètre  $\alpha$  figurant dans ce modèle sont très inférieures à celle calculée en utilisant le module de cisaillement de la résine.

La comparaison de ces essais avec le déchaussement de fibres de verre ensimées met en relief la faible adhésion obtenue entre polyéthylène et polyester puisque l'interface verre/polyester est caractérisée par une résistance en cisaillement de 35 MPa, assez proche de celle de la résine pure.

L'observation des échantillons en microscopie optique a révélé la formation lors de la cuisson de la résine, de déformations de compression le long de la fibre. Le nombre et l'intensité de celles-ci dépendent du type de traitement appliqué. Le suivi en optique de l'essai de déchaussement a montré que les bandes de cisaillement et bourrelets de compression créés jouent le rôle de concentrateurs de contrainte et sont des sites privilégiés de décohésion.

La microspectrométrie Raman a été utilisée pour tracer le profil de la contrainte effectivement reprise par la fibre le long de sa partie enchâssée. Ce profil a été utilisé pour obtenir la valeur du paramètre  $\alpha$  dans le modèle de **Greszczuk**, puis pour déterminer le profil de la contrainte de cisaillement le long de l'interface. Les résultats montrent que l'hypothèse d'égalité entre  $G_i$  et  $G_m$  est peu réaliste, la valeur de  $\alpha$  étant cependant supérieure à celle trouvée par l'analyse des forces de décohésion.

A titre prospectif, la microspectrométrie Raman a été utilisée dans le cas d'échantillons étirés jusqu'à atteindre la force de décohésion  $F_d$ . On constate à ce point l'apparition d'un profil de contrainte très perturbé lié à l'endommagement de l'interface. Le couplage de cette technique spectroscopique avec l'observation directe des échantillons en microscopie optique devrait permettre d'élucider les mécanismes de décohésion et d'extraction pour chaque type de fibre.





# **ANNEXES**

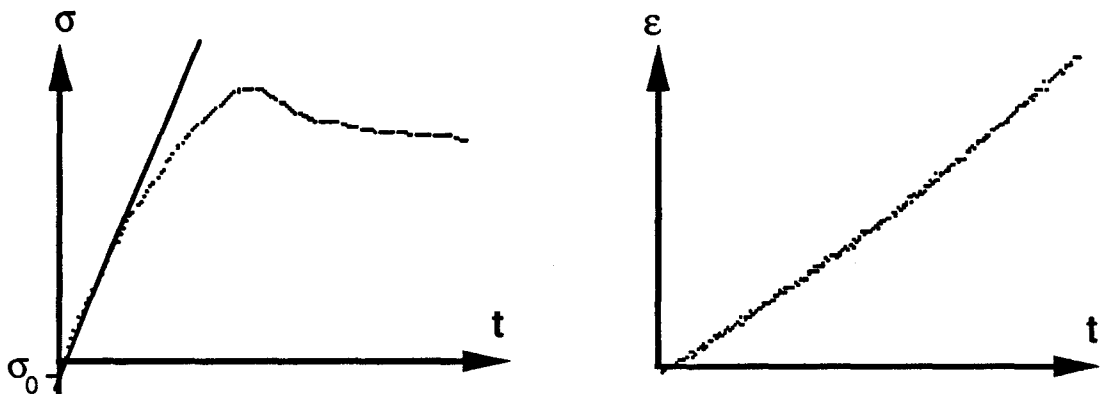


ANNEXE 1: OBTENTION DE  $K'$   
à partir de la courbe  $\sigma(\varepsilon_t)$ .

Dépouillement à postériori.

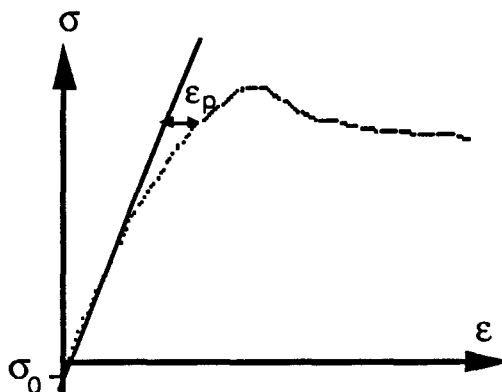
## I- METHODE GENERALE.

Les données acquises sont supposées être regroupées en un tableau de trois colonnes et de N lignes, N étant le nombre total d'acquisitions. Les colonnes contiennent respectivement les valeurs du temps écoulé depuis le début de l'essai ( $t$ ), de la contrainte ( $\sigma_a$ ), et de la déformation totale de l'échantillon. Ces données peuvent être tracées sur deux courbes  $\sigma = f(t)$  et  $\varepsilon_t = g(t)$ . L'allure générale de ces courbes est la suivante:



La courbe  $\varepsilon_t = g(t)$  est théoriquement une droite. Cependant, ceci n'est vrai que si la machine de déformation est correctement asservie à la déformation échantillon. La plupart du temps, en particulier si la machine est pilotée en asservissement "POSITION", cette courbe présente une légère courbure et ne peut donc être approximée dans son ensemble par une droite.

On détermine d'abord le module élastique apparent de l'échantillon. Celui-ci est pris comme étant la pente maximale de la courbe  $\sigma(\varepsilon)$ .



Une fois le module apparent connu, on sera en mesure de déterminer la déformation plastique:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_t - \varepsilon_{el}$$

où  $\varepsilon_{el}$  est la déformation élastique à la contrainte  $\sigma$ .

$$\text{On a : } \varepsilon_{el} = \varepsilon_t - \frac{\sigma - \sigma_0}{M}$$

où  $\sigma_0$  représente l'ordonnée à l'origine de la "droite élastique".

Le facteur  $K'$  pourra alors être calculé en tout point de la zone préplastique:

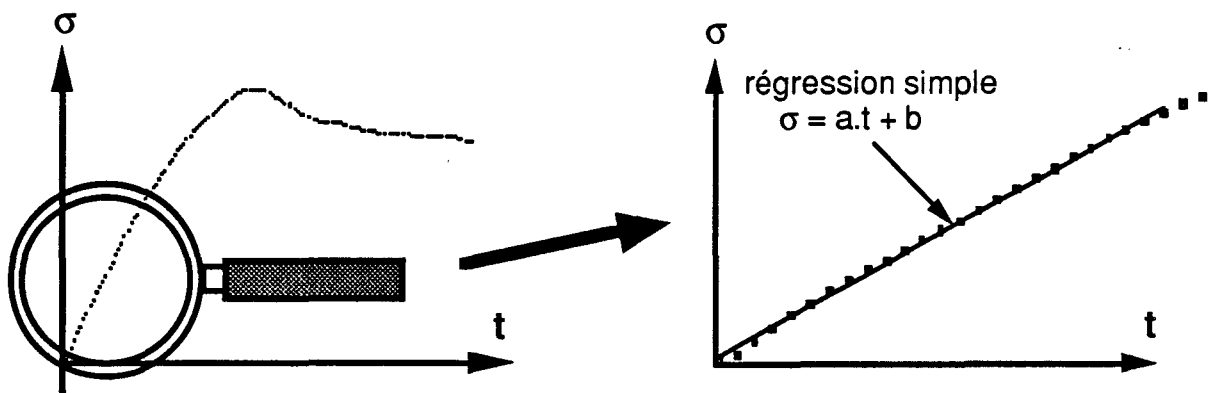
$$K' = \frac{\partial \sigma_a}{\partial \varepsilon_p} = \left( \frac{d\sigma_a}{dt} \right) / \left( \frac{d\varepsilon_p}{dt} \right)$$

## II- REALISATION PRATIQUE.

Toutes les opérations décrites ci-après pourront aisément être réalisées à l'aide d'un tableur et d'un grapheur tels que EXCEL et Cricket Graph.

### II-1- Détermination du module apparent.

De la courbe  $\sigma = f(t)$ , il faut d'abord extraire la zone élastique.



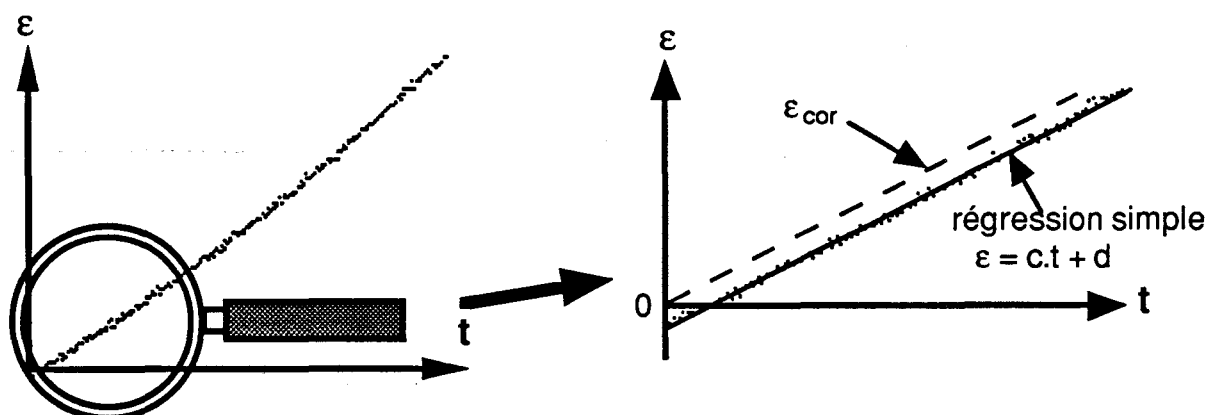
Tracer la courbe  $\sigma = f(t)$ , puis repérer la zone élastique (zone linéaire située au début). Extraire les valeurs correspondantes de  $t, \sigma$  et  $\varepsilon_t$  et les placer dans un tableau séparé, puis tracer la nouvelle courbe  $\sigma = f(t)$ . Cette courbe doit avoir l'allure d'une droite.

Une régression simple sur les valeurs de  $\sigma$  et  $t$  donne

$$\sigma = a.t + \sigma_0$$

De même, on peut extraire la première partie de la courbe complète

$$\varepsilon_t = g(t).$$



Cette partie qui correspond à la zone élastique, et la plupart du temps aussi à la zone préplastique, est théoriquement une droite. On peut donc faire une régression linéaire simple sur les valeurs de  $\varepsilon_t$  et  $t$ , régression qui donnera

$$\varepsilon_t = c.t + d$$

Si le coefficient  $d$  n'est pas nul ou négligeable, cela signifie qu'un décalage s'est introduit dans la mesure de  $\varepsilon_t$  au début de l'essai (par exemple à cause d'un mauvais réglage du système de mesure, ou à l'oubli de la compensation au départ, etc...).

Dans ce cas, les valeurs de  $\varepsilon_t$  devront être corrigées et on prendra pour le reste du dépouillement:

$$\varepsilon_{t,cor} = \varepsilon_t - d$$

La valeur du module apparent sera donc

$$M = \frac{a}{c}$$

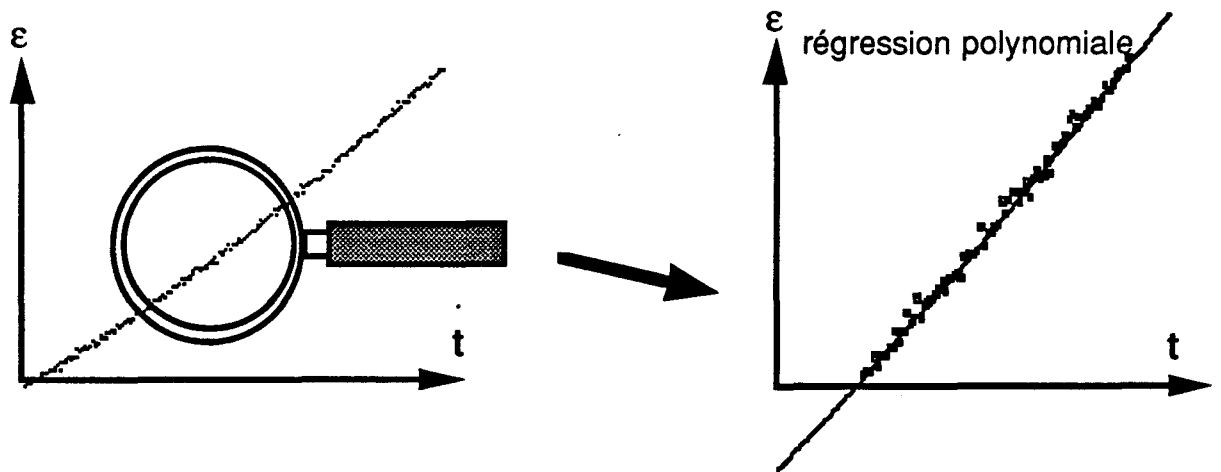
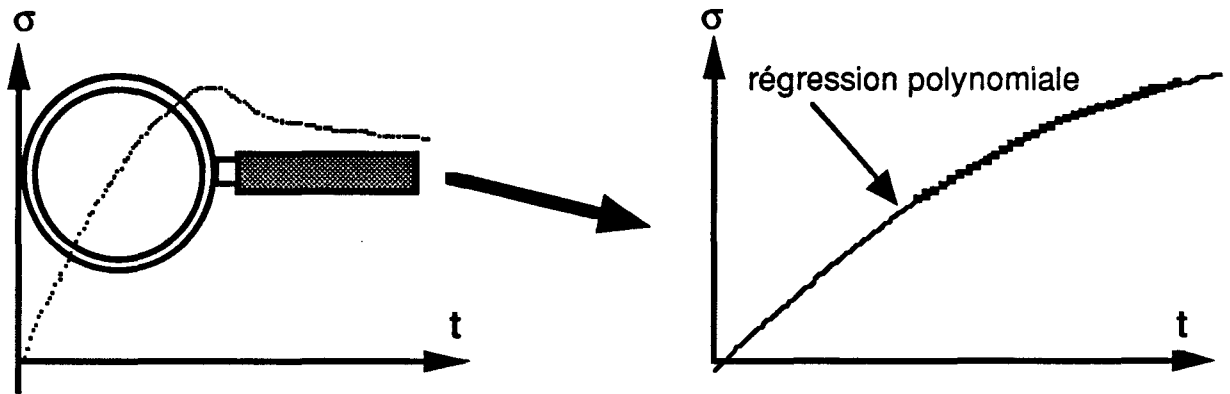
La question qui se pose à ce stade est : pourquoi ne pas effectuer une régression linéaire simple directement sur les valeurs de  $\sigma$  et  $\varepsilon_t$  pour obtenir le module ?

L'argument qui plaide contre cette façon de faire est qu'une des hypothèses de base de la théorie des régressions linéaires est que les variables explicatives (ici  $\varepsilon_t$ ) ne peuvent être aléatoires ou entachées d'erreur. Dans toute la suite du dépouillement, les régressions seront donc effectuées en prenant le temps comme variable explicative.

## II-2- Détermination de la zone préplastique.

Comme tous les calculs seront effectués sur la base de régressions polynomiales, il est très important, pour la qualité de ces régressions, que la zone sur laquelle elles seront effectuées soit déterminée avec précision. Une zone trop étendue risque de donner trop de poids aux points de déformation plastique importante, et donc de fausser les résultats pour les déformations faibles. Au besoin, si l'on s'aperçoit à posteriori que la zone prise en compte est trop grande, les calculs devront être refaits sur une zone plus ajustée.

La zone à extraire (zone préplastique) de la courbe complète  $\sigma = f(t)$ , s'étend de la fin de la zone élastique précédemment déterminée jusqu'à une déformation plastique de l'ordre de 1%. Les courbes  $\sigma(t)$  et  $\varepsilon_t(t)$  correspondant à cette zone seront tracées et approximées par une régression polynomiale la meilleure possible.



La qualité des régressions devra toujours être vérifiée par le coefficient de corrélation  $R$  et visuellement sur le graphe.

Un polynôme de degré 3 donne généralement de bons résultats pour  $\sigma$ .

Un polynôme de degré 2, voire une régression simple est en général suffisant pour  $\varepsilon$ .

On obtient donc des lois du type:

$$\sigma = at^3 + bt^2 + ct + d$$

$$\varepsilon_{t,\text{cor}} = a't^2 + b't + c'$$

A partir des valeurs prévues (c.a.d. calculées par les formules précédentes), il est alors aisé de déterminer

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \varepsilon_{t,\text{cor}} - \frac{\sigma - \sigma_0}{M} \\ &= (a't^2 + b't + c') - \frac{(at^3 + bt^2 + ct + d - \sigma_0)}{M} \end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = 3at^2 + 2bt + c$$

$$\frac{d\varepsilon_{t,cor}}{dt} = 2a't + b'$$

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = 2a't + b' - \frac{3at^2 + 2bt + c}{M}$$

d'où

$$K' = \frac{3at^2 + 2bt + c}{2a't + b' - \frac{3at^2 + 2bt + c}{M}}$$



# **ANNEXE 2: MODÈLE DE CHEUNG**

Nous présentons uniquement l'équation de la contrainte de cisaillement le long de la partie enchâssée obtenue par **Cheung**.

$$\tau(x) = \frac{F_d}{2\pi r_f} \left( A (1 - B) \exp(-Ax) + A \cosh(Ax) \frac{B + (1 - B) \exp(-Ale)}{\sinh(Ale)} \right)$$

A et B sont des constantes définies par:

$$A = \left[ \frac{2 G_m}{\left\{ \frac{R}{(R - r_f)} \ln \left( \frac{R}{r_f} \right) - 1 \right\} (R^2 - r_f^2)} \frac{E_m (R^2 - r_f^2) + E_f r_f^2}{r_f^2 E_m E_f} \right]^{1/2}$$

$$B = \frac{E_m (R^2 - r_f^2)}{E_m (R^2 - r_f^2) + E_f r_f^2}$$

**ANNEXE 3: Ajustement par la relation de Grubb  
de la courbe  $F_d = f(l_e)$   
pour chaque type de fibre PE**

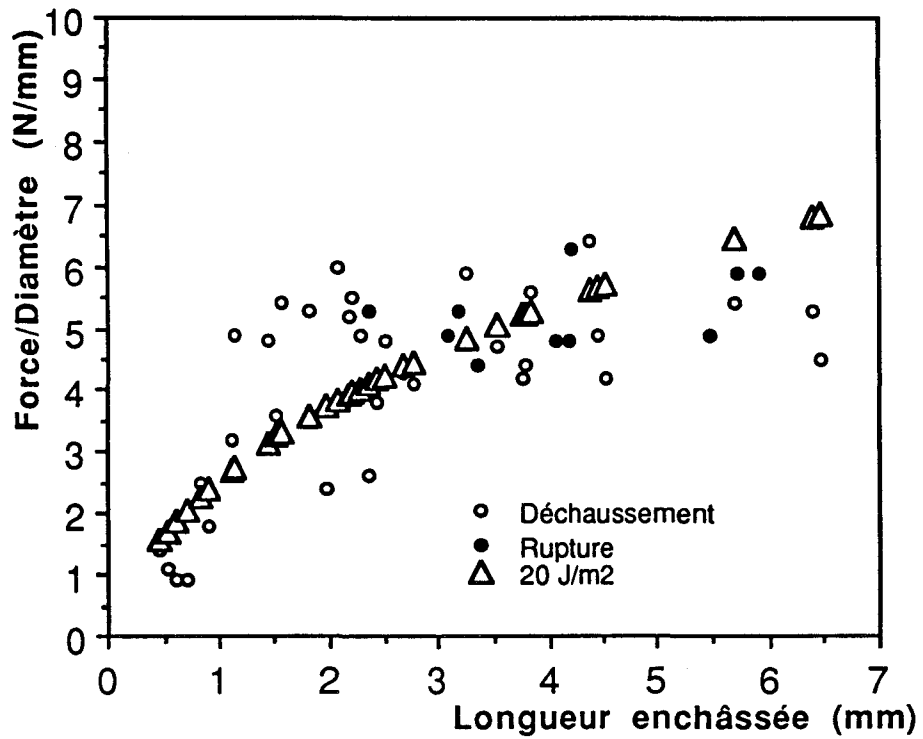


Figure 1: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre non traitée.

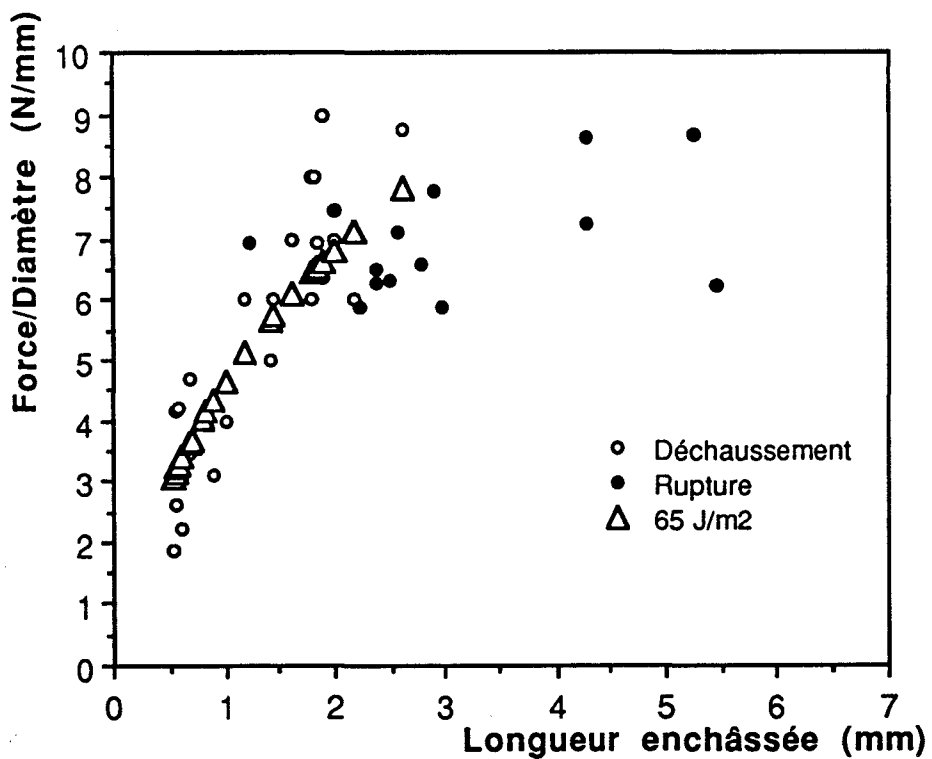


Figure 2: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 2 secondes.

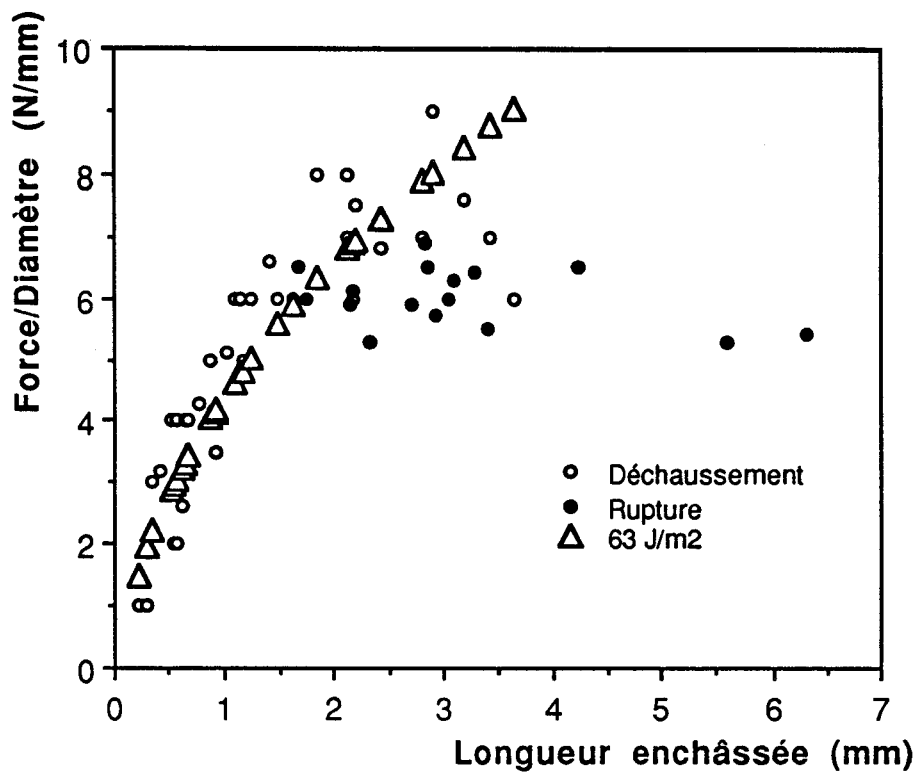


Figure 3: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 secondes.

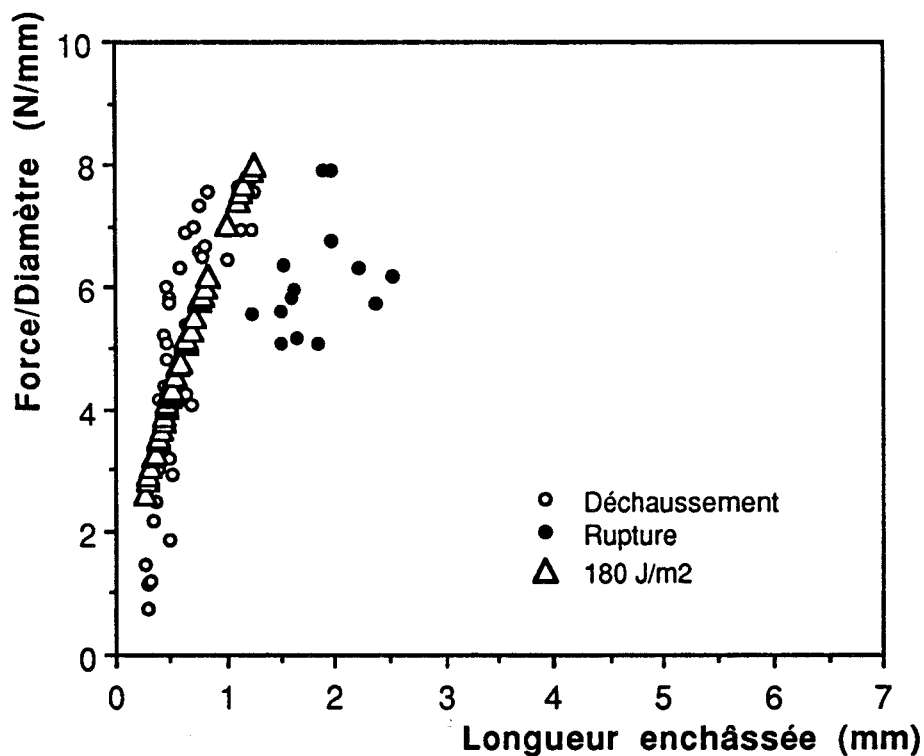


Figure 4: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre traitée plasma 10 minutes.

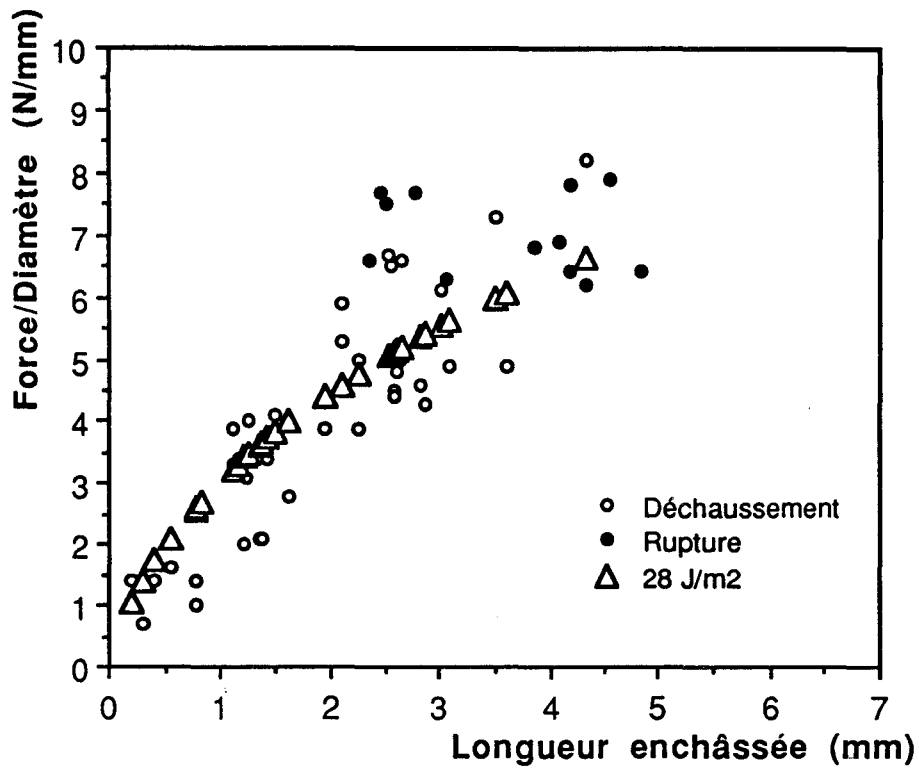


Figure 5: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 61%.

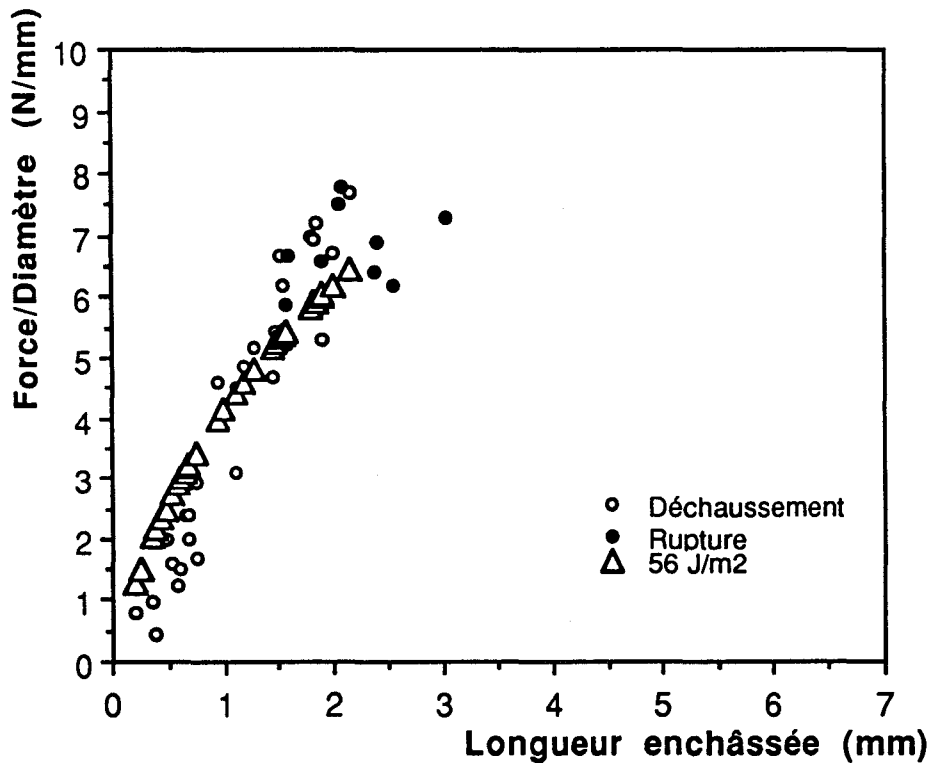


Figure 6: influence de la longueur enchâssée sur le rapport force sur diamètre pour la fibre irradiée ayant un taux de gel de 75%

**ANNEXE 4: Ajustement par la relation de Grubb  
de la courbe  $F_d = f(l_e)$   
pour chaque fibre de verre**

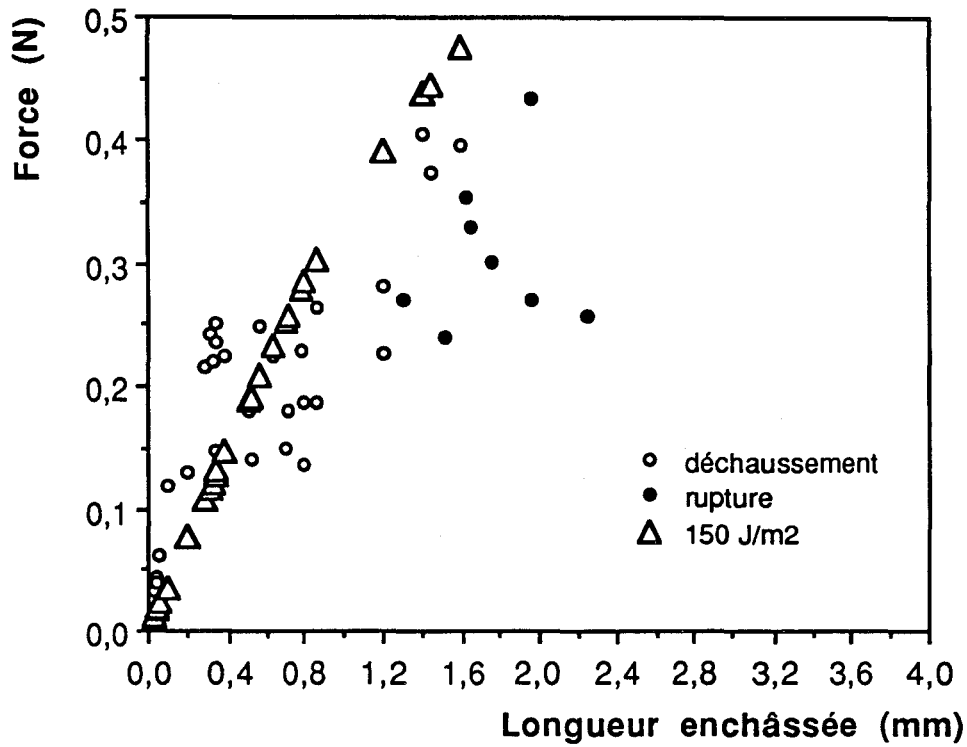


Figure 1: Influence de la longueur enchâssée sur la force de décohésion pour la fibre de verre P276.

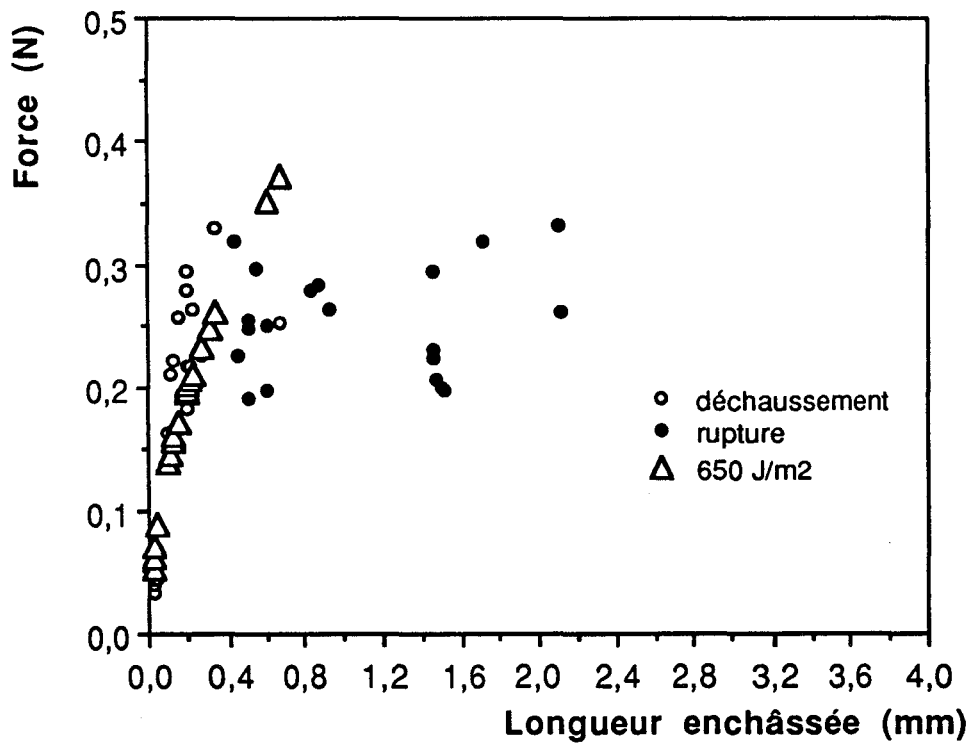


Figure 2: Influence de la longueur enchâssée sur la force de décohésion pour la fibre de verre P279.

