

Etude du comportement dynamique couplé au vieillissement des composites totalement recyclés à renfort carbone : de la caractérisation à la modélisation

Hassen Meftah

▶ **To cite this version:**

Hassen Meftah. Etude du comportement dynamique couplé au vieillissement des composites totalement recyclés à renfort carbone : de la caractérisation à la modélisation. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018ENAM0014 . tel-01768436

HAL Id: tel-01768436
https://pastel.hal.science/tel-01768436

Submitted on 17 Apr 2018

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

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



2018-ENAM-0014

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'ingénieur

et École Nationale d'Ingénieurs de Sousse

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique des matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Hassen MEFTAH

le 20 mars 2018

Etude du comportement dynamique couplé au vieillissement des composites totalement recyclés à renfort carbone : de la caractérisation à la modélisation

Directeurs de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI / Hachmi BEN DALY**
Co-encadrements de la thèse : **Joseph FITOUSSI / Sahbi TAMBOURA**

Jury

Mme Françoise BERZIN, Professeur, Université de Reims	Président
Mme Jocelyne GALY, Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
M. Chedli BRADAI, Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS)	Rapporteur
Mme. Valérie GAUCHER, Professeur, Université Lille1	Examinateur
M. Hachmi BEN DALY, Professeur, LMS, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse	Examinateur
M. Sahbi TAMBOURA, Docteur, LMS, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse	Examinateur
M. Joseph FITOUSSI, Docteur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Frederic VIOT, Docteur, Auto Exterior Division, Plastic Omnium	Invité

T H È S E

Tout obstacle renforce la détermination.
Celui qui s'est fixé un but n'en change pas.

Léonard De Vinci

Remercîments

Ce travail de thèse est réalisé pour et en collaboration avec le centre de recherche et de développement Sigmatech de Plastic Omnium et Procotex. Ce travail s'est déroulé au sein du PIMM du Campus ENSAM de Paris.

J'exprime ma grande reconnaissance et mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Monsieur Hachmi BEN DALY, professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse-Tunisie et Monsieur Abbas TCHARKHTCHI, Professeur aux Arts et Métiers ParisTech-Paris, ainsi qu'à mes co-directeurs Monsieur Sahbi TAMBOURA, Maître de conférences à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir en Tunisie et Monsieur Joseph FITOUSSI, Maître de conférences aux Arts et Métiers ParisTech-Paris, pour leur disponibilité, leur excellent encadrement, leur dévouement ainsi que leurs conseils avisés qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie particulièrement Madame Françoise BERZIN pour avoir accepté de présider ce jury. Merci également à Madame Jocelyne GALY et Monsieur Chedly BRADAI d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Enfin un grand merci à Madame Valérie GAUCHER pour avoir examiné ce travail. Je tiens à vous remercier pour les échanges pertinents et constructifs tenus lors de la soutenance.

Merci aussi à Monsieur Gilles REGNIER, directeur, et à son adjoint Monsieur Frédéric VALES de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech - Paris.

Je ne pourrais oublier de remercier tous les membres du laboratoire PIMM, laboratoire où j'ai réalisé principalement mes travaux de recherche, pour tous les bons moments passés avec vous pendant ces trois années.

Je voudrais remercier mon épouse Yasmine pour sa patience inaltérable et son soutien indéfectible.

Je finis cette longue liste en remerciant ma famille pour m'avoir toujours soutenu.

Sommaire

Liste des figures 4

Liste des tableaux 7

Introduction générale 9

Chapitre 1 : Etude bibliographique 15

1. Procédés de recyclage 16

1.1. Recyclage mécanique 16

1.2. Récupération des fibres 17

1.2.1. Pyrolyse 17

1.2.2. Oxydation dans le lit fluidisé (FBP) 18

1.3. Recyclage chimique 18

2. Composites thermoplastiques 20

2.1. Généralités 20

2.2. Procédé d'élaboration des composites thermoplastiques 20

2.2.1. L'Extrusion 21

2.2.2. Le moulage par injection 21

2.3. Microstructure des composites injectés 23

2.3.1. Effet cœur-peau 23

2.3.2. Influence des paramètres d'injection sur la microstructure 24

3. Généralités sur le comportement mécanique des composites 25

3.1. Mécanisme d'endommagement des composites 26

3.2. Effets des vitesses de sollicitation sur le comportement des matériaux composites 28

3.3. Modélisation du comportement mécanique à différentes vitesses de sollicitation (Modèle DSGZ) 30

3.3.1. Origine du modèle 30

3.3.2. Le modèle DSGZ Uni-axial 32

4. Vieillissement 35

4.1. Processus du vieillissement chimique par thermo-oxydation 36

4.2. Additifs : antioxydants 38

4.3. Modélisation du vieillissement 40

4.3.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius 40

4.3.2. Approche multi-échelle 42

4.3.2.1. Principe de l'approche multi-échelle 42

4.3.2.2. Modèle cinétique 44

4.4. Conséquences de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique 45
4.4.1. Effet de l'oxydation sur les propriétés à la rupture 45
4.4.2. Effet de l'oxydation sur le module d'élasticité 47
Chapitre 2 : Matériaux et procédés 49
1. Matériaux d'étude 50
1.1. Composition des composites 50
1.1.1. Matrice 50
1.1.2. Renfort 51
1.2. Procédé d'élaboration des composites 52
2. Caractérisation de la microstructure 53
2.1 Principe de la méthode ultrasonore 53
2.2 Résultats 55
3. Caractérisation physico-chimique 57
3.1. Techniques expérimentales 57
3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 57
3.1.2. Analyse thermomécanique (DMA) 58
3.2. Résultats 58
3.2.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques 58
3.2.2. Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT) 62
4. Caractérisation mécanique 62
4.1. Essais mécaniques à différentes vitesses de déformation 63
4.2. Essais in situ 64
5. Suivi du vieillissement par spectrométrie 65
5.1. Spectrométrie infrarouge (IR) 66
5.2. Spectrométrie ultraviolet (UV) 66
Chapitre 3 : Etude et modélisation de l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique 68
1. Comportement mécanique des matériaux en chargement quasi-statique 70
2. Comportement mécanique des matériaux en chargement dynamique 73
2.1 Méthodologie d'optimisation de la géométrie des échantillons 74
2.1.1. Mise en œuvre 74
2.1.2. Validation de l'optimisation 77
2.2 Effets de la vitesse de déformation 79
2.3 Etude des mécanismes d'endommagement 82

3. Modélisation du comportement mécanique à différentes vitesses de déformation 84
4. Conclusion 88
Chapitre 4 : Etude et modélisation du vieillissement thermo-oxydant 90
1. Caractérisation initiale 92
1.1. Analyse préliminaire 92
1.2. Extraction et identification des pics des antioxydants 93
2. Suivi du vieillissement 95
2.1 Le groupement carbonyle, un indicateur du vieillissement 95
2.2 Etude des antioxydants 99
2.2.1. Suivi des phosphites 99
2.2.2. Suivi de l'antioxydant phénolique 100
2.2.2.1. Consommation de l'ester 100
2.2.2.2. Consommation du phénol 101
3. Modélisation cinétique du vieillissement 106
3.1. Schéma mécanistique 107
3.2. Prise en compte des antioxydants 109
3.3. Validation du modèle cinétique 111
4. Conclusion 115
Chapitre 5 : Influence du vieillissement sur le comportement mécanique aux à l'échelle macroscopique et microscopique 116
1. Influence du vieillissement sur le comportement mécanique macroscopique 118
1.1. Effet du vieillissement sur le comportement mécanique en régime quasi-statique 118
1.2. Effet du vieillissement sur le comportement mécanique en régime dynamique rapide 120
2. Influence du vieillissement sur le comportement mécanique microscopique 123
2.1 Scénario d'endommagement à l'échelle microscopique 123
2.2 Effet du vieillissement sur l'interface fibre/matrice et choix des temps de prélèvement 124
2.3 Seuils et cinétique de l'endommagement 126
2.3.1. Protocole de l'essai 126
2.3.2. Evolution de l'endommagement 127
2.1.3. Cinétiques de l'endommagement local 130
3. Couplage du comportement mécanique en fonction des produits d'oxydation 134
3.1. Couplage macro/carbonyles 134
3.2. Couplage micro/carbonyles 136
4. Conclusion 139

Conclusion générale 140
Bibliographie 144

Liste des figures

Figure 1. Différentes technologies de recyclages des CFRP (a) recyclage mécanique (b) récupération des fibres [1] 16
Figure 2. Processus de la pyrolyse [9] 17
Figure 3. Processus du lit fluidisé. 18
Figure 4. Schématisation du processus de compoundage par extrusion 21
Figure 5. Processus d'injection 22
Figure 6. Structure cœur-peau des composites injectés [25] 24
Figure 7. Les différentes échelles d'observation de l'endommagement : illustration sur un matériau stratifié [32] 25
Figure 8. Initiation de décohésions interfaciales créant des micro-discontinuités (micro-vides) entre la fibre et la matrice [35] 27
Figure 9. Scénario des mécanismes d'endommagement du polyamide-66 chargé par des fibres de verre courtes [36] 27
Figure 10. Classification des phénomènes dynamiques en fonction d'un temps caractéristique de variation de chargement [38]. 28
Figure 11. Classification des régimes dynamiques en fonction de la vitesse de déformation atteinte et des moyens développés pour accéder aux chargements correspondants [45] 29
Figure 12. Evolution de la courbe contrainte-déformation avec l'évolution de la vitesse de sollicitation 29
Figure 13. Comparaison de la prédiction du modèle DSGZ avec les données expérimentales pour le PMMA (T=296 k, 323 k ; ε= 0.001/S, 0.0005/s, 0.0001/s) [55] 35
Figure 14. Résonnance (mésomérie) du radical phénoxyle 40
Figure 15. Evolution de l'efficacité des stabilisants avec la température [85] 40
Figure 16. Détermination de la durée de vie par l'approche Arrhenienne [91] 42
Figure 17. Modélisation multi-échelles du vieillissement [92] : S est la composition chimique du polymère, M est la masse moléculaire du polymère, X est l'état morphologique et P est la propriété mécanique influée par le vieillissement 43
Figure 18. Evolution de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupes carbonyles à 80°C dans l'air pour la matrice PE pure [99]. 46
Figure 19. Structure chimique du (a) polypropylène et du (b) polyéthylène 50
Figure 20. Différentes textures transverse des fibres de carbone. 51
Figure 21. Observation MEB des fibres de carbone recyclées 52
Figure 22. Représentation schématique du dispositif des mesures ultrasonores 54
Figure 23. Méthodologie de détermination de l'orientation des fibres (a) fibres longitudinales (b) fibres perpendiculaires 55
Figure 24. Analyse de la microstructure du RPP-CF180 par (a) mesures ultrasons et (b) par microscopie 56
Figure 25. Méthode de détermination graphique de l'OIT [113] 58

Figure 26. Thermogrammes des analyses DSC des deux matrices 59
Figure 27. Spectres des modules de (a) conservation (E') et (b) de perte et (c) l'amortissement (tan δ) des deux matrices..... 61
Figure 28. Comparaison des OIT du RPP-CF180 et RPP..... 62
Figure 29. Machine de traction à grande vitesse 64
Figure 30. Micromachine de flexion: (a) image de l'expérience (b) illustration 65
Figure 31. Evolution de la déformation de la zone utile filmée lors d'un essai de traction..... 70
Figure 32. Courbe déformation-temps utilisée pour la détermination de la vitesse de déformation . 71
Figure 33. Courbes contrainte-déformation sous chargement quasi-statique : (a) Matrices (b) Composites. 71
Figure 34. (a) Données expérimentales et numériques (b) conditions aux limites (c) distribution de la contrainte de traction longitudinale (σ11) Eprouvette optimisée en forme d'haltère soumise à un essai de traction (V= 4 m/s temps de montée= 2 10^{-4} s) 76
Figure 35. Evolution du profil spatio-temporel de la contrainte longitudinale (σ11) dans l'échantillon (a) jusqu'à stabilisation totale (b) une fois la vitesse de sollicitation imposée atteinte 77
Figure 36. Comparaison de l'évolution numérique et expérimentale de la déformation dans l'éprouvette..... 78
Figure 37. Différentes mesures de la vitesse déformation pour RPP-CF180 78
Figure 38. Courbes contrainte/déformation à différentes vitesses de déformation (a) RPP (b) PP (c) RPP-CF180 (d) PP-CF180..... 79
Figure 39. Effet de la vitesse de déformation : (a) Module d'Young (b) contrainte au pic (c) contrainte à la rupture (d) déformation au pic (e) déformation à la rupture 81
Figure 40. Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement sur la zone d'interface fibre/matrice du RPP-CF180 : (a) $\dot{\varepsilon}$ =0.1 s-1, (b) $\dot{\varepsilon}$ =1 s-1, (c) $\dot{\varepsilon}$ =10 s-1, (d) $\dot{\varepsilon}$ =100 s-1..... 82
Figure 41. Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement sur la zone d'interface fibre/matrice du PP-CF180 : 83
Figure 42. Modélisation du comportement mécanique du RPP sous différentes vitesses de sollicitations 85
Figure 43. Limites du modèle DSGZ pour modéliser le comportement mécanique de composite RPP-CF180..... 86
Figure 44. . Evolution des paramètres du modèle en fonction des vitesses de déformation pour le RPP-CF180..... 87
Figure 45. Validation du modèle DSGZ pour le RPP-CF180..... 88
Figure 46. Spectre IR en transmission de la matrice RPP..... 93
Figure 47. Spectres IR de la matrice RPP avant (1) et après (2) purification..... 94
Figure 48. Evolution des produits d'oxydation du RPP à 140°C..... 95
Figure 49. Déconvolution du pic Ester/Carbonyles avec Origin Lab 96
Figure 50. Evolution des carbonyles pour les trois températures d'exposition (a) RPP (b) RPP-CF180 97
Figure 51. Comparaison de l'évolution des produits d'oxydation des deux matériaux à 140°C 98
Figure 52. Evolutions de la consommation des phosphites à 140°C pour la matrice et le composite 100
Figure 53. Disparition des groupes ester du composite et de la matrice à 140°C 101
Figure 54. Evolutions de la consommation des phénols par IR à 140°C pour la matrice et le composite 102
Figure 55. Spectres UV du (a) RPP et du (b) RPP-CF180..... 104

Figure 56. Evolutions de la consommation des phénols à 140°C pour le RPP et le composite 104
Figure 57. Evolutions de la consommation des phénols à 130°C pour le RPP et le composite 105
Figure 58. Evolutions de la consommation des phénols à 120°C pour le RPP et le composite 105
Figure 59. Simulations numériques des produits d'oxydation et de la consommation des phénols de la matrice à 140°C 111
Figure 60. Simulations numériques des produits d'oxydation et de la consommation des phénols du composite à 140°C..... 112
Figure 61. Simulations numériques de la consommation des phosphites des deux matériaux à 140°C 112
Figure 62. Estimation l'énergie d'activation des constantes de vitesses K_{1u} et k_3 (a) RPP (b) RPP-CF180 114
Figure 63. Norme Iso 527-2 des éprouvettes utilisées pour les essais de traction en quasi-statique 118
Figure 64. Effet du vieillissement à 140°C sur les courbes contrainte/déformation en régime quasi statique (a) RPP (b) RPP-CF180 119
Figure 65. Evolutions de la déformation à la rupture en régime quasi-statique au cours du vieillissement à 140°C..... 120
Figure 66. Effet du vieillissement à 140°C sur les courbes contrainte/déformation en régime dynamique (a) RPP (b) RPP-CF180..... 121
Figure 67. Evolutions de la déformation à la rupture en régime dynamique au cours du vieillissement à 140°C 122
Figure 68. Scénario des mécanismes d'endommagement dans le cas du RPP-CF180..... 124
Figure 69. Effet de l'oxydation sur l'interface fibre/matrice du RPP-CF180 (a) avant vieillissement (b)apès 12h (c) après 40h et (d) après 100h à 140°C 125
Figure 70. Choix des temps de prélèvement des échantillons..... 126
Figure 71. Courbe force-déplacement de l'essai In situ après 30h d'exposition à 140°C..... 127
Figure 72. Effet de l'oxydation à 140°C sur l'interface fibre/matrice et sur l'ouverture des micros fissures au seuil et à 5 mm de déplacement : (a) echantillion vierge, après (b) 1h, (c) 30h et (d) 290 128
Figure 73. Evolution de l'endommagement dans un sepcimen vieilli 30h à 140°C : a) 2 mm (b) 3 mm (c) 5mm (d) 7mm (e) 9mm (f) 11 mm de deplacement imposé..... 129
Figure 74. Evolution des cinétiques des fibres et surfaces endommagées : (a) 120°C, (b) 130°C et (c) 140°C 131
Figure 75. Cinétiques de l'endommagement à travers le vieillissement : (a) 120°C, (b) 130°C et (c) 140°C 133
Figure 76. Evolutions de la déformation à la rupture en quasi-statique et des produits d'oxydation numériques à 140°C : (a) RPP (b) RPP-CF180..... 135
Figure 77. Evolutions de la déformation à la rupture en fonction des produits d'oxydation pour le RPP et le RPP-CF180 à 140°C en chargement (a) Quasi statique (b) Dynamique..... 135
Figure 78. Cinétiques d'endommagement des fibres en fonction de la concentration des carbonyles 136
Figure 79. Comparaison des densités d'endommagement local numériques et expérimentales pour des déformations (Ɛ) et des états de vieillissement donnés 138
Figure 80. Couplage de la densité de l'endommagement local numérique et les produits d'oxydation 138

Liste des tableaux

Tableau 1- Analyse des différentes techniques de recyclage 19
Tableau 2- Evolution des propriétés élastiques de la matrice oxydée sous 1 bar à 150°C [106] 47
Tableau 3-Propriétés des fibres de carbone 51
Tableau 4- Différents composites élaborés..... 53
Tableau 5- Propriétés de fusion et de cristallinité des matrices et des composites..... 59
Tableau 6-Différentes températures de transition des deux matrices..... 60
Tableau 7- Propriétés mécaniques des matrices et des composites en traction quasi-statique..... 72
Tableau 8- Dimensions optimisées des éprouvettes composites pour l'essai de traction à grande vitesse 76
Tableau 9- Coefficients du modèle pour la matrice RPP..... 85
Tableau 10- Principales bandes d'absorption IR de la matrice RPP 92
Tableau 11- Caractéristiques des pics des antioxydants..... 94
Tableau 12- Temps d'induction du RPP et du RPP-CF180 pour les différentes températures d'oxydation 98
Tableau 13- Vitesse d'accumulation des carbonyles du RPP et du RPP-CF180 pour les différentes températures d'oxydation..... 98
Tableau 14- Vitesses de disparition des groupes esters 101
Tableau 15- Vitesse globale maximale des pertes des groupes phénols de la matrice et du composite dans l'air à 120, 130 et 140 °C..... 106
Tableau 16- Constantes cinétiques et paramètres d'Arrhenius des réactions 113
Tableau 17- Energies d'activation des constantes de vitesses..... 114

Introduction générale

Au cours des trois dernières décennies, la course aux économies d'énergie et aux limitations d'émission de gaz polluants présente un enjeu croissant pour les constructeurs d'automobiles et les équipementiers proposant des matériaux légers (à base de polymère). Cependant, les normes de sécurité qui deviennent de plus en plus sévères pour mieux assurer la protection des automobilistes mais aussi des piétons lors d'un accident, représentent aussi un challenge majeur.

Les matériaux composites constitués de plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires sont souvent de bons candidats pour répondre aux exigences de ces normes drastiques, grâce à leur faible densité, leurs propriétés mécaniques améliorées et surtout leurs capacités avantageuses en termes d'absorption d'énergie lors d'impacts. En outre, les matériaux composites à matrice thermoplastique renforcée de fibres continues ou discontinues sont actuellement utilisés pour plusieurs applications automobiles structurelles ou semi-structurelles à géométrie complexe intégrant plusieurs fonctionnalités.

Afin de garantir une bonne tenue à l'absorption d'énergie lors d'un crash, les structures en composites doivent aussi répondre au compromis rigidité-dissipation. En effet, elles doivent assurer une déformation suffisante de sorte à absorber le maximum d'énergie tout en conservant des propriétés élastiques suffisantes. Cependant, lors d'un choc, les équipements automobiles ne restent pas forcément en parfait état comme à la sortie de l'usine. En effet, les matériaux sont exposés à un environnement pouvant produire une dégradation physico-chimique progressive (notamment l'oxydation pour les absorbeurs de chocs proches du bloc moteur) diminuant par conséquent leurs performances initiales. Par ailleurs, les différentes pièces composites en service sont souvent soumises à des températures élevées et des contraintes bien au-dessus de leurs limites élastiques. Les mécanismes d'endommagement et de rupture subis par les matériaux composites sont variés et complexes et ont fait l'objet de nombreuses études de recherche durant les cinq dernières décennies. Ainsi, on identifie clairement deux modes de défaillances des pièces composites en service : l'endommagement et le vieillissement. C'est pourquoi il est primordial de bien cerner l'influence du vieillissement sur les propriétés dynamiques des matériaux afin d'assurer une meilleure conception et la durabilité des pièces de structure.

Par ailleurs, au fur et à mesure que le volume mondial d'utilisation des matériaux composites augmente (en Europe environ 1 million de tonnes de composites sont fabriqués chaque année), les déchets issus des procédés de fabrication ou des produits en fin de vie augmentent considérablement. Du point de vue environnemental et économique, cela a soulevé une prise de conscience de la nécessité de les recycler et de les transformer en une ressource valorisable. D'autre part, en raison de leur composition complexe (fibres, matrice et charges), les composites sont naturellement difficiles à recycler entièrement. C'est la raison pour laquelle, dans de nombreux cas, seules les fibres peuvent être récupérées lors du processus de recyclage. Plusieurs méthodes pour éliminer la résine et récupérer des fibres vierges provenant de déchets composites ont été développées. Parmi ces techniques, le procédé de pyrolyse est la technique la plus répandue en raison de son efficacité.

D'un point de vue économique et au vu des propriétés mécaniques des produits obtenus, le recyclage des fibres de carbone est particulièrement intéressant. En effet, les fibres de verre qui représentent plus de 90% des renforts des composites dans le monde, sont fortement dégradées après pyrolyse: leurs propriétés chutent de 70% alors que celles des fibres de carbone ne perdent pas plus de 10%. De plus, l'énergie requise pour produire des fibres de carbone recyclées représente seulement 5 à 10% de l'énergie nécessaire pour fabriquer des fibres vierges, ce qui explique leurs prix intéressants.

Par ailleurs, le recyclage des véhicules hors d'usage (VHU) est devenu aujourd'hui insuffisant au regard de la loi. Une nouvelle réglementation contraint un peu plus les constructeurs automobiles à atteindre les objectifs européens qui imposent de recycler 95% de la masse d'un véhicule. De ce fait, ces derniers doivent réfléchir au recyclage de leurs pièces dès leur conception. Dans ce cadre, de nouveaux procédés ont été développés afin de recycler les matrices polymères des composites.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette problématique. Il concerne l'étude et la modélisation du comportement mécanique en dynamique rapide et du vieillissement thermique (oxydation) d'un nouveau matériau composite totalement issu du recyclage. En particulier on s'attachera à montrer l'existence d'une relation entre le vieillissement et l'endommagement local à travers l'établissement de critères quantitatifs.

Les questions posées dans cette thèse seront donc les suivantes :

- Dans quelle mesure le vieillissement d'un matériau composite totalement issu du recyclage affecte-t-il son comportement mécanique sous sollicitation quasi-statique et dynamique ?
- Quels sont les phénomènes de thermo-oxydation ?
- Comment peuvent-ils être décrits et modélisés ?
- Comment influent-ils sur les phénomènes d'endommagement à l'échelle locale ?
- Est-on capable d'établir une loi d'endommagement dépendante de l'évolution de l'état physico-chimique lors du vieillissement ?

Les matériaux utilisés dans cette étude sont des composites élaborés par injection et destinés à des applications automobiles de type crash. Il s'agit de quatre combinaisons entre deux matrices thermoplastiques : un blend à base de Polypropylène/Polyéthylène issu du recyclage, utilisé dans la Peugeot 208, et un polypropylène standard équivalent et deux gammes de fibres courtes de carbone obtenues par pyrolyse. Les matrices sont fournies par notre partenaire industriel PLASTIC OMNIUM Auto Extérieur Services (PO) et les fibres par notre deuxième partenaire industriel PROCOTEX. Les matériaux développés dans le cadre de cette thèse sont pressentis pour des applications de type absorbeur de chocs situé entre le châssis et le pare-chocs du véhicule. Cette pièce permet d'absorber de l'énergie dans le cas d'un choc frontal de petite ou de grande vitesse contrairement au parechoc qui est une pièce rigide esthétique et destinée qu'à l'absorption de petits chocs.





Absorbeurs de chocs

Lors des phases de conception et de développement d'une structure à base de composites thermoplastiques à fibres courtes, soumise à des sollicitations dynamiques, il est tout d'abord nécessaire de caractériser expérimentalement le comportement mécanique de

ces composites soumis à des chargements rapides. En effet, afin d'être représentatif des différents types de collisions routières, une plage de vitesses de sollicitation comprise entre 10^{-3} s^{-1} (quasi-statique) et 100 s^{-1} est définie. Or, lors d'un chargement dynamique, plusieurs phénomènes transitoires de type inertiel et de propagation d'ondes surviennent au sein du composite avant d'atteindre un équilibre. Ces effets rendent la maîtrise et l'analyse des essais de caractérisation du comportement mécanique dynamique difficiles. Il est donc primordial de les atténuer et de limiter la durée de cette phase transitoire. Dans ce cadre, une méthodologie d'optimisation des essais dynamiques est mise en œuvre.

La teneur en fibres, leurs longueurs et leur distribution spatiale ainsi que le type de matrice utilisée conditionnent la capacité d'absorption d'énergie des matériaux composites lors d'une collision. De plus, les mécanismes locaux à l'origine de l'absorption d'énergie des matériaux composites se différencient de ceux des matériaux métalliques. En effet, la microfissuration de la matrice et la décohésion aux interfaces fibre/matrice sont souvent les différents mécanismes d'endommagement moteurs de la déformation des composites. Leurs seuils et leurs cinétiques sont par ailleurs affectés par la dégradation due au vieillissement thermique. Dans ce cadre, il est nécessaire de maîtriser l'évolution des concentrations des produits d'oxydation lors d'une exposition thermique prolongée. Les mécanismes d'oxydation développés au sein des matériaux de l'étude devront donc être clairement identifiés et feront l'objet d'une modélisation cinétique. Cette dernière sera couplée à l'analyse quantitative des phénomènes d'endommagement se produisant lors de la mise en sollicitation du matériau composite recyclé à différents stades d'oxydation.

Les résultats d'une telle démarche constitueront, à terme, les ingrédients nécessaires à une conception optimale et à la maîtrise de la durabilité des propriétés dynamiques des structures en composite.

Ce travail entre dans le cadre d'une collaboration avec PLASTIC OMNIUM et PROCOTEX et a été réalisé dans sa globalité au sein du laboratoire PIMM du campus Arts et Métiers Paris-Tech de Paris.

Le présent manuscrit se compose de 5 chapitres :

- **Le chapitre 1** est consacré à un état de l'art qui traite dans un premier temps de l'importance du recyclage des matériaux composites de nos jours et qui présente les différentes techniques existantes. Ensuite, on s'intéresse aux composites thermoplastiques, notamment leurs procédés d'élaboration et leurs effets sur la structure microscopique. Dans un troisième temps, les effets des vitesses de déformations sur le comportement mécanique des matériaux composites ainsi que les mécanismes d'endommagement qui rentrent en jeu seront présentés. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux effets du vieillissement thermo-oxydant aux différentes échelles et aux méthodes de modélisation cinétique existantes.
- **Le chapitre 2** décrira les matériaux d'étude et les différentes techniques expérimentales permettant de caractériser leurs comportements mécaniques à différentes vitesses de sollicitation et l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques lors du vieillissement thermique.
- **Le chapitre 3** présente dans une première partie la méthodologie d'optimisation numérique des essais de traction dynamiques. Dans une seconde partie, on présente les résultats de l'étude de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement dynamique des matériaux composites étudiés. Une analyse aux deux échelles macroscopique et microscopique est proposée. Dans une troisième partie, la réponse du comportement mécanique globale sous différentes vitesses de sollicitons est modélisée grâce au modèle DSGZ auquel plusieurs modifications sont apportées afin de pouvoir mieux prédire le comportement mécanique du composite.
- **Le chapitre 4** a pour objectif l'étude des effets du vieillissement thermo-oxydant de la matrice recyclée et de son composite RPP-CF180 aux échelles moléculaire et macromoléculaire. De plus, on s'intéresse à la modélisation cinétique du vieillissement : un modèle cinétique est établi tout en tenant compte de la présence des antioxydants au sein des deux matériaux. Ce modèle est validé à partir des résultats expérimentaux qui permettent à leur tour de déterminer les paramètres cinétiques par méthode inverse.
- **Le chapitre 5** est centré sur l'étude de l'effet du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés mécaniques des deux matériaux aux deux échelles macroscopique et microscopique : d'une part, l'influence de l'oxydation sur le comportement macroscopique sera étudiée à différentes vitesses de sollicitation (quasi-statique et dynamique) et d'autre part, des essais in-situ sous MEB permettront de qualifier et quantifier les mécanismes de

dégradation dus à l'exposition du composite RPP-CF180 dans les étuves ainsi que les mécanismes d'endommagement sous charge. Cette étude permet de montrer l'existence d'un lien direct entre la thermo-oxydation et les mécanismes d'endommagement traduit à travers la proposition d'une loi d'endommagement couplée.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Procédés de recyclage

Les technologies de recyclage des composites renforcés par des fibres de carbone (CFRP) se décompose en deux grandes familles : le recyclage mécanique et la récupération de fibres comme décrit dans la Figure 1 [1].

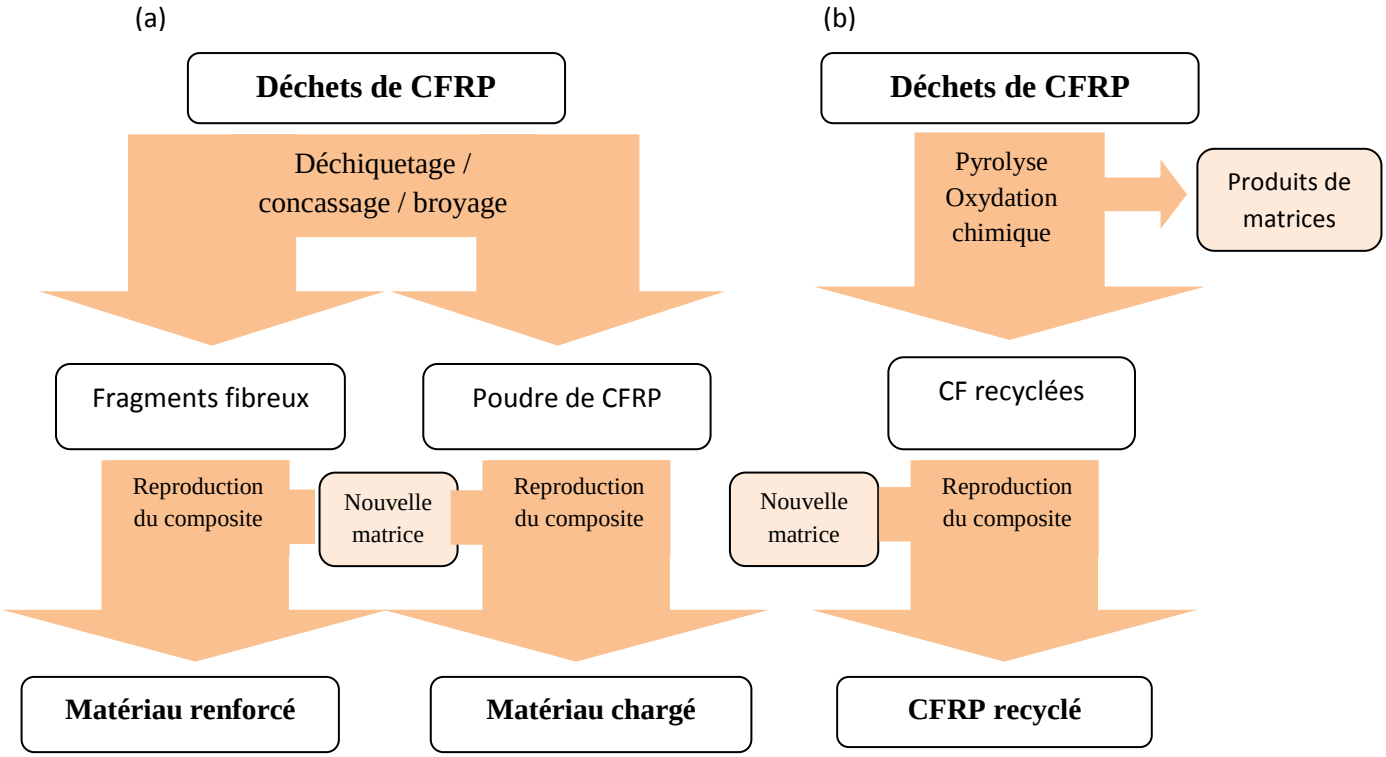


Figure 1. Différentes technologies de recyclages des CFRP (a) recyclage mécanique (b) récupération des fibres [1]

1.1. Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique consiste à détruire le composite à recycler par déchiquetage, concassage, broyage, ou un autre procédé mécanique similaire. Les morceaux obtenus peuvent ensuite être séparés par tamisage en produits poudre (riches en résine) et produits fibreux (riches en fibres) [1] et [2]. Les applications typiques pour les composites mécaniquement recyclés comprennent leur réincorporation dans de nouveaux composites (en tant que charge ou de renforcement) et leurs utilisations dans l'industrie de la construction (par exemple comme charges pour les bois artificiels ou l'asphalte, ou comme sources-minérale pour le ciment [3]). Cependant, ces produits représentent des applications de faible valeur. Le recyclage mécanique est donc principalement utilisé pour les polymères renforcés

en fibres de verre (GFRP), bien que des applications aux CFRP thermoplastiques et thermodurcissables peuvent être trouvées [4] [5] et [6]. Par conséquent, le recyclage mécanique ne récupère pas les fibres individuellement et les performances mécaniques du matériau recyclé sont évaluées à l'échelle du composite.

1.2. Récupération des fibres

La récupération des fibres consiste à regagner les fibres des composites en employant un processus thermique ou chimique agressif dans le but de décomposer la matrice et libérer les fibres. De plus l'énergie et/ou les molécules de la matrice peuvent être récupérées. Ce processus est particulièrement bien adapté aux fibres de carbone (CF) vu leur haute stabilité thermique et chimique [1]. En outre, les fibres de carbone récupérées se caractérisent par d'excellentes propriétés mécaniques et ne sont pas dégradées en comparaison aux fibres vierges.

1.2.1. Pyrolyse

La pyrolyse, qui consiste en la décomposition thermique des molécules organiques dans une atmosphère inerte (par exemple N2), est l'un des procédés de recyclage les plus répandus pour les CFRP. Pendant la pyrolyse, le CFRP est chauffé à 450 °C puis à 700 °C en absence (presque) d'oxygène; la matrice polymère est volatilisée en des molécules de plus faible poids, tandis que les CF demeurent inertes et sont finalement récupérées [7] et [8]. Le procédé est schématisé par la Figure 2. Les avantages et les inconvénients de la pyrolyse sont résumés, un peu plus loin, dans le Tableau 1.

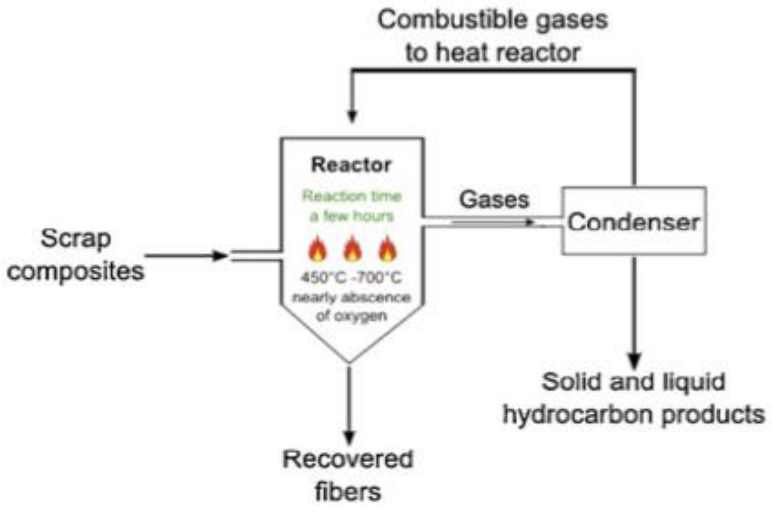


Figure 2. Processus de la pyrolyse [9]

1.2.2. Oxydation dans le lit fluidisé (FBP)

L'oxydation dans le lit fluidisé est un autre processus thermique pour le recyclage des CFRP. Il consiste à la combustion de la matrice polymère dans un flux chaud et riche en oxygène (par exemple l'air) à 450° C jusqu'à 550°C. Le FBP a été développé et mis en œuvre par Pickering et al. [10] à l'Université de Nottingham.

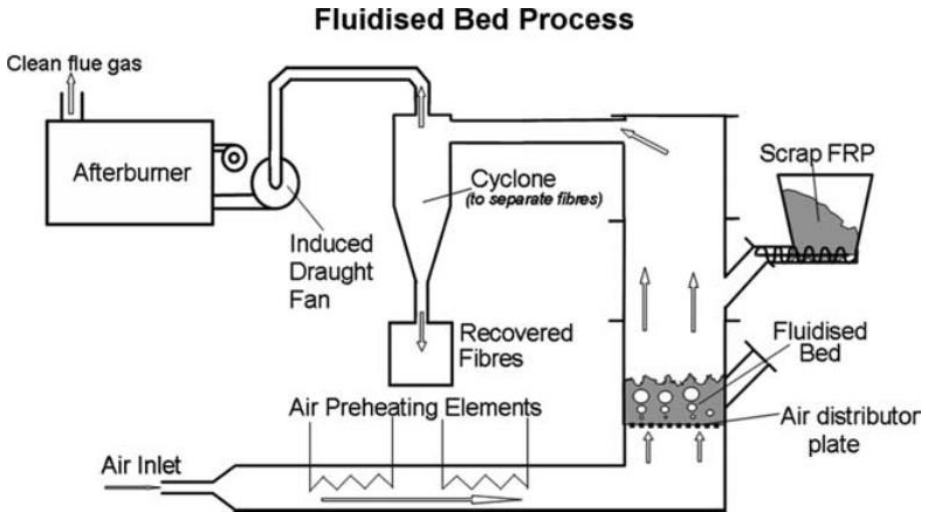


Figure 3. Processus du lit fluidisé.

Au cours du recyclage, les débris de CFRP (réduits en fragments d'environ 25 mm de large) sont introduits dans un lit de silice sur un treillis métallique. En passant à travers le lit, le flux d'air chaud décompose la résine et par conséquent les molécules oxydées et les filaments de fibres sont emportés au sein du flux d'air, tandis que les composants métalliques les plus lourds s'enfoncent dans le lit. Cette séparation naturelle rend le FBP particulièrement adapté pour les composants en fin de vie (EOL) contaminés. Les fibres sont séparées du courant d'air dans un cyclone, et la résine est complètement oxydée dans une chambre de postcombustion comme décrit dans la Figure 3.

1.3. Recyclage chimique

Les méthodes chimiques pour le recyclage des CFRP sont basées sur un réactif moyen, par exemple solutions catalytiques [11], de l'alcool benzylique [12], et les fluides supercritiques [13] et [14], sous une basse température (typiquement <350°C). La résine polymère est décomposée en des oligomères relativement grandes, tandis que les fibres de carbone demeurent inertes et sont ensuite collectées [15].

Processus	Avantages	Inconvenants
Recyclage mécanique	-Récupération des fibres et de la résine -Aucune utilisation ou production de matières dangereuses	-Dégradation significative des propriétés mécaniques -Fibres non structurées, grossières et leur architecture est non-cohérente -Limite de possibilités de réutilisation
Pyrolyse	-Haute conservation des propriétés mécaniques -Possibilité de récupérer une charge d'alimentation chimique de la résine - Aucune utilisation de solvants chimiques	- Dépôt possible de dépôt de cendres à la surface de la fibre - Sensibilité des propriétés des fibres recyclées à des paramètres de traitement - Dégagements gazeux dangereux pour l'environnement
Lit fluidisé	- Forte tolérance à la contamination - Aucune présence de cendre résiduelle sur la surface de la fibre - Processus bien établi et documenté	- Dégradation de la résistance entre 25% et 50% - Dégradation de la fibre sur sa longueur - Architecture non structurée des fibres - récupération impossible du matériau à partir de la résine
Chimique	- Très forte rétention des propriétés mécaniques et de la longueur des fibres - Fort potentiel pour la récupération des matériaux à partir de résine	- Adhérence commune réduite pour les résines polymériques - Faible tolérance de contamination - Evolutivité réduite de la plupart des méthodes - Impact environnemental possible si des solvants dangereux sont utilisés

Tableau 1- Analyse des différentes techniques de recyclage

2. Composites thermoplastiques

2.1. Généralités

Un composite thermoplastique est par définition un matériau renforcé par des fibres courtes ou longues. Il est à base de matrice de polymère qui peut être mis en forme à l'état liquide (visqueux) à une température supérieure soit à la température de transition vitreuse (Tg) (pour les thermoplastiques amorphes) soit à la température de fusion (Tf) (pour les thermoplastiques semi-cristallins).

Les matériaux composites thermoplastiques présentent des propriétés exceptionnelles qui en font des matériaux de plus en plus utilisés dans de nombreux secteurs, notamment l'automobile, pour remplacer les pièces en métal. L'objectif visé est donc la mise au point de véhicules plus légers, moins gourmands en carburant et émettant moins de CO2.

Contrairement aux composites thermodurcissables, les composites thermoplastiques présentent deux principaux avantages en étant :

- **Thermoformables et thermosoudables** : la matière thermoplastique ramollit lorsque les pièces composites sont chauffées, ainsi elles peuvent être façonnées ou soudées qui sont des procédés faciles à maitriser sans avoir recours aux colles.
- **Recyclables** : Ces matériaux offrent la possibilité de les recycler en les récupérant après utilisation et les réutiliser en les faisant fondre. Cette possibilité de recyclage est particulièrement importante quand, comme dans le domaine automobile, des normes sévères sont imposées sur la recyclabilité des matériaux utilisés.

Les matériaux composites à fibres courtes possèdent l'avantage de pouvoir les mettre en œuvre par des procédés connus et maitrisés, adaptées aux thermoplastiques comme l'extrusion et le moulage par injection. Néanmoins, le passage de la matière dans les machines réduit, la plupart du temps, la taille des fibres. De ce fait, on parle plus souvent de matériaux polymères renforcés plutôt que de composites.

2.2. Procédé d'élaboration des composites thermoplastiques

Le procédé de mise en forme le plus répandu pour les composites thermoplastiques à fibre courtes, dont la taille ne dépasse pas les 3 mm, se compose de deux étapes : une première étape de compoundage par extrusion permettant l'obtention des granulés de mélange homogène fibres/matrice mis en forme en deuxième étape par un procédé de

moulage par injection. En outre, la comptabilisation entre les fibres et la matrice est un facteur primordial pour la structure du composite et donc son comportement final.

2.2.1. L'Extrusion

L'extrusion est un processus permettant le mélange homogène par fusion de la matrice thermoplastique et du renfort et des additifs pour obtenir à la fin un produit sous la forme de granulés. Plusieurs méthodes de compoundage par extrusion existent mais le principe reste identique et il est décrit ci-dessous à travers la méthode la plus utilisée pour les composites à fibres courtes (Figure 4). Un mélange de granulés de matrice et de fibres est introduit dans une trémie. Une fois dans l'extrudeuse, la matrice subit dans un premier temps une transformation par fusion et « s'adhère » dans un second temps aux fibres grâce à la rotation de la vis sans fin. Il est à noter que lors de cette phase, la longueur des fibres se réduit considérablement. A la sortie de l'extrudeuse, un jonc de composite est produit. Il passe ensuite dans un bain de refroidissement puis dans un broyeur pour obtenir des granulés de matière première qui seront utilisés par la suite pour le moulage par injection.

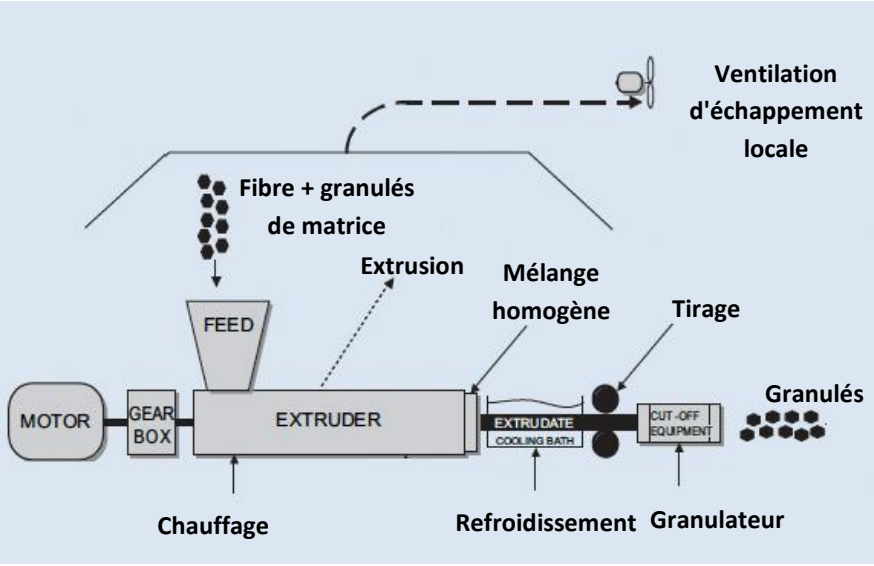


Figure 4. Schématisation du processus de compoundage par extrusion

2.2.2. Le moulage par injection

Le processus du moulage par injection, décrit par la Figure 5, comprend plusieurs phases :

- La première étape consiste à chauffer progressivement les granulés introduits par la trémie, les faire fondre et les homogénéiser par le cisaillement dû à la rotation de la

vis d'Archimède. Lors de cette phase, la longueur moyenne des fibres diminue, ainsi une distribution de longueur non homogène est introduite dans l'écoulement.

- Lors de la deuxième phase, la vis va jouer le rôle d'un piston en injectant à une vitesse contrôlée le mélange fondu dans la cavité du moule. Pendant cette étape de remplissage, les fibres seront orientées dans des directions privilégiées selon la géométrie du moule adoptée.
- Une fois les empreintes du moules remplies, une pression élevée est maintenue, jusqu'au figeage de la matière. Afin d'éviter le retrait thermique et d'uniformiser la pression dans le moule, une quantité supplémentaire de matière est introduite dans la cavité.
- La dernière étape de ce cycle consiste à maintenir la pièce quelques instants dans le moule pour assurer son refroidissement puis l'éjecter en ouvrant le moule.

Ainsi, il en résulte une distribution d'orientation complexe des fibres considérablement variable dans la pièce, en particulier suivant l'épaisseur. Cette distribution ainsi que la concentration locale des fibres vont influer sur les propriétés thermomécaniques du composite

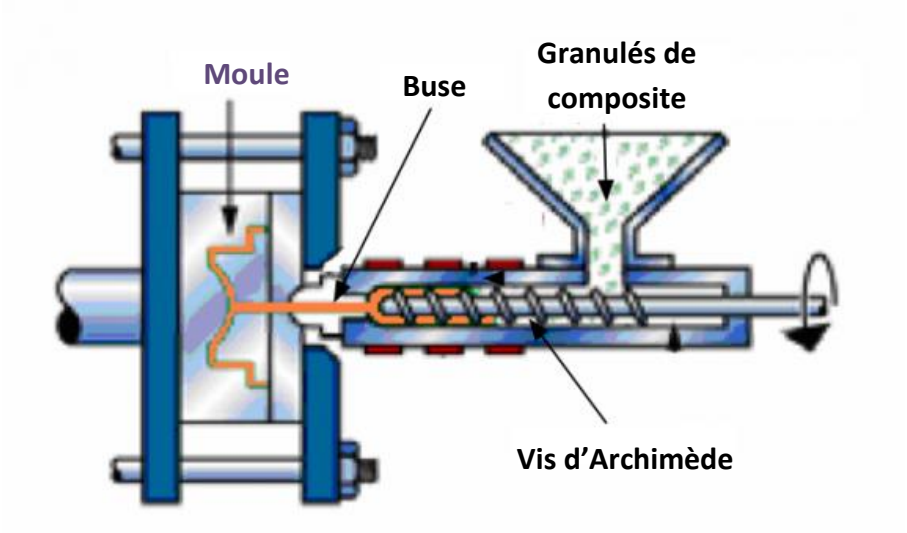


Figure 5. Processus d'injection

2.3. Microstructure des composites injectés

2.3.1. Effet cœur-peau

Les polymères chargés en fibres courtes moulés par injection se caractérisent généralement par une structure assez particulière étudiée depuis les années 60. Cette structure dite cœur-peau se caractérise par 3, [16], [17] et [18], 5 ou 6 couches selon les auteurs et selon les moyens d'observations. Généralement, 5 couches dans l'épaisseur sont observées [19] :

- Une zone peau qui se caractérise par une orientation aléatoire des fibres due à l'effet fontaine. En effet, la matière est ramenée vers les parois froides du moule causant le figeage des fibres avec une distribution désordonnée avant que le cisaillement n'ait eu le temps de les orienter dans le sens de l'écoulement [20], [21] et [22]. Etant donné que l'épaisseur de cette couche dépend majoritairement de la vitesse de refroidissement [23] , la zone peau devient très mince et difficile à observer dans le cas des injections de fibres très courtes.
- Une zone intermédiaire où les fibres ont tendance à s'orienter dans la direction principale d'écoulement de l'injection. Ceci est dû au cisaillement qui se développe [20].
- Une zone cœur avec une orientation des fibres perpendiculaire à la direction d'injection, causée soit par l'absence du cisaillement dans certains cas [21] et [22] soit par la présence d'un écoulement élongationnel autour du seuil d'injection alignant les fibres perpendiculairement au sens d'écoulement. L'épaisseur du cœur augmente avec le taux de fibres [24]. Certains auteurs ont même prouvé que cette couche disparait pour un taux de fibres de verre inférieur à 10% dans le cas du polyéthylène [19].

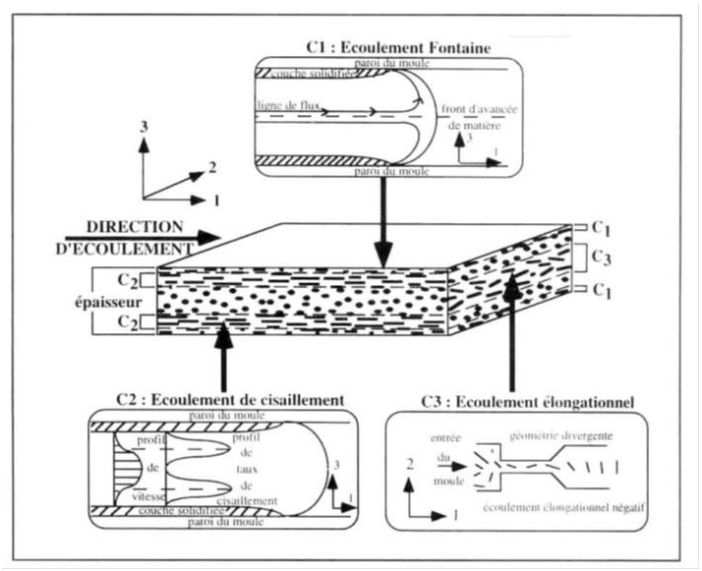


Figure 6. Structure cœur-peau des composites injectés [25]

2.3.2. Influence des paramètres d'injection sur la microstructure

Plusieurs paramètres entrent en jeux lors du procédé d'injection et influent directement sur la microstructure des matériaux composites :

- *Vitesse d'injection :* Plusieurs recherches ont montré que l'augmentation de la vitesse d'injection entraine une augmentation de la taille de la zone de cœur. Inversement une réduction de la vitesse entraine une diminution de la taille de cœur ou modifie l'orientation des fibres [26]. De plus, aux faibles vitesses, l'effet fontaine affecte une zone plus étendue de la peau et diminue donc la zone de cœur [27].
- *Temps de maintien en pression :* Une absence d'un temps de maintien en pression suffisant augmente l'épaisseur de la zone de cœur et provoque l'agglomération de la zone de fibre [28] et [29].
- *Température du moule :* la température du moule a la même influence que celle de la vitesse d'injection : plus elle est grande plus la taille du cœur l'est aussi [30].
- *Seuil d'injection :* La présence de ces seuils dirige l'orientation initiale des fibres qui sont transportées au cours de l'écoulement dans la couche de cœur car le taux de cisaillement y est pratiquement nul. Lorsque les seuils d'injection sont le siège d'écoulements élongationnels, la couche de cœur est caractérisée par des fibres orientées dans la direction transverse à l'écoulement [19].

- *Taux de fibre :* Des études ont montré que l'épaisseur du cœur augmente avec l'augmentation du taux de fibre [31] et [19].

3. Généralités sur le comportement mécanique des composites

En fonction de la distribution et la géométrie de ses constituants dans la matrice, le matériau composite présentera un comportement plus ou moins anisotrope. En outre, l'orientation et la proportion des renforts empêchera ou non le caractère élasto-viscoplastique de la matrice de se développer ainsi que l'apparition de divers endommagements.

Généralement, trois échelles sont nécessaires pour l'étude des matériaux composites comme représenté dans la Figure 7:

- L'échelle microscopique qui détermine les hétérogénéités les plus fines présentes au sein du matériau.
- l'échelle macroscopique qui considère la structure comme étant homogène.
- L'échelle mésoscopique qui est intermédiaire entre les deux échelles précédentes et qui ne voit pas les hétérogénéités les plus fines et considère le pli d'une stratification comme une entité homogène.

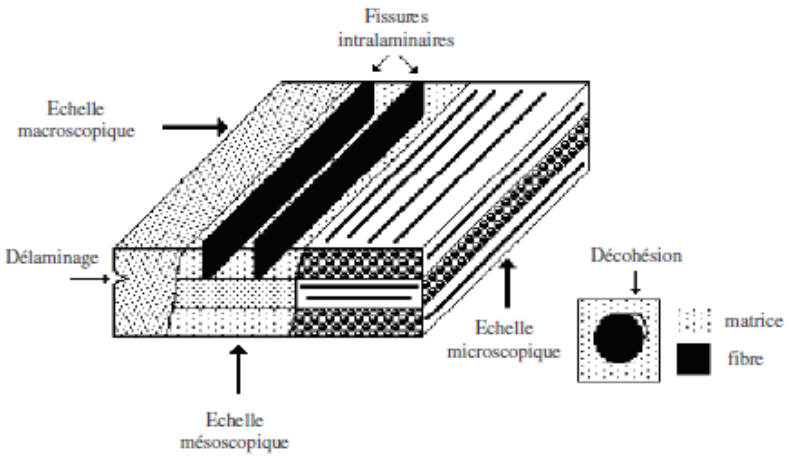


Figure 7. Les différentes échelles d'observation de l'endommagement : illustration sur un matériau stratifié [32]

Finalement, il est nécessaire de définir un volume élémentaire représentatif (V.E.R) du matériau pour bien étudier et comprendre son comportement. Le volume élémentaire représentatif doit avoir des dimensions suffisamment importantes par rapport à celles des

hétérogénéités de manière à ce qu'il soit statistiquement représentatif de la matière à l'échelle de travail.

3.1. Mécanisme d'endommagement des composites

L'évolution du comportement mécanique d'un matériau, à partir de son état initial jusqu'à sa rupture, est décrit par la théorie de l'endommagement [33]. D'une façon générale, l'endommagement est considéré comme un ensemble de changements microstructuraux au sein du matériau qui génèrent une détérioration irréversible plus ou moins importante. Contrairement aux matériaux métalliques, la géométrie de l'endommagement des matériaux composites, notamment à forte anisotropie, ne dépend pas du type du chargement mais de l'arrangement géométrique des éléments constitutifs du composite. Le développement de ce dernier apparait assez tôt au sein du matériau et peut être observable à l'échelle microscopique sous forme de microfissures une fois que les contraintes locales ont atteint la limite de rupture de l'un des constituants. Toutefois, ces contraintes locales sont trop petites pour entrainer la rupture totale du composite. Pour les matériaux composites à fibres courtes, trois types d'endommagement sont envisageables :

- Une fissuration matricielle qui se produit lorsque des porosités ou des défauts sont présents dans la matrice. Elle se propage dans le cas d'une traction selon la direction perpendiculaire au chargement.
- Une rupture de la fibre qui prend place une fois que la contrainte appliquée excède celle de rupture de la fibre.
- Une décohésion inter-faciale entre la fibre et la matrice (Figure 8) qui est associée à la qualité d'adhésion entre ces deux éléments. Par conséquent, une interface peu résistante engendre des décohésions conduisant à des fissurations qui se relient entre elles à travers la matrice [34].

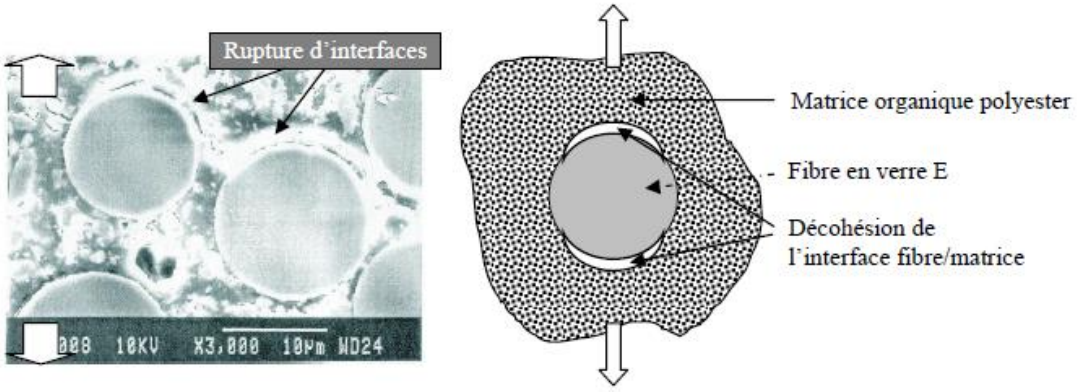


Figure 8. Initiation de décohésions interfaciales créant des micro-discontinuités (micro-vides) entre la fibre et la matrice [35]

Dans le cadre d'une étude réalisée par Sato et al [36], caractérisant les mécanismes de l'endommagement du polyamide-66 renforcé par des fibres de verre courtes sous chargement quasi-statique, un scénario de mécanismes d'endommagement a été proposé comme décrit dans la Figure 9. Ils ont montré que l'endommagement commence à partir des têtes des fibres et se propage d'avantage à travers l'interface fibre/matrice. Par la suite, une bande de déformation plastique se produit dans la matrice suivie d'une ouverture de fissure et d'une propagation lente des fissures, conduisant à un mode de rupture ductile. Enfin, lorsque la fissure atteint une taille critique, une propagation rapide des fissures se produit à travers les composites de manière fragile.

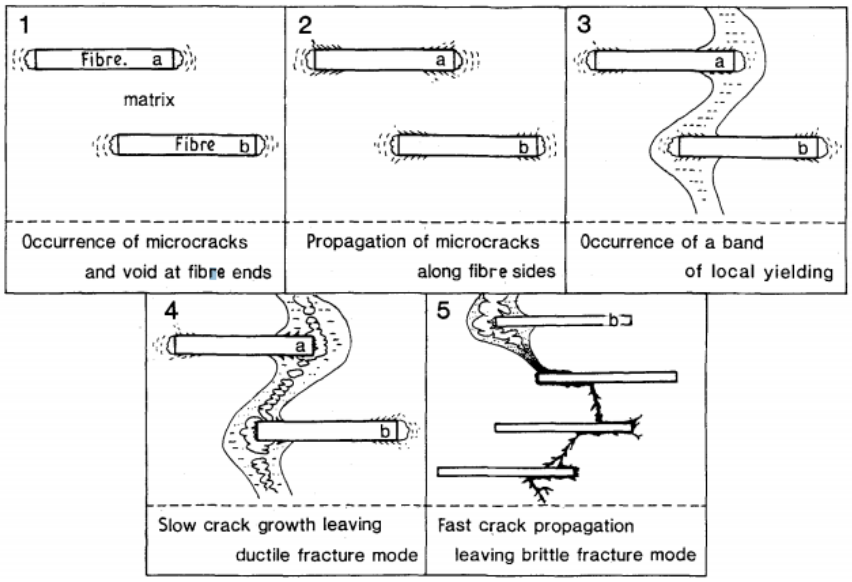


Figure 9. Scénario des mécanismes d'endommagement du polyamide-66 chargé par des fibres de verre courtes [36]

3.2. Effets des vitesses de sollicitation sur le comportement des matériaux composites

La « dynamique » réunie souvent des notions assez diverses telle que la mécanique, la thermodynamique et la physique [35]. Trois régimes, lent, moyen et rapide, constituent la dynamique comme le représente la Figure 10. Le régime lent qui est représenté par des vitesses de sollicitation entre 10^{-2} et 1 s^{-1}, est quasiment similaire à celui de la quasi-statique dans laquelle on parle de phénomènes tel que la chute d'objets. Quant au régime dynamique moyen, où les vitesses de déformation varient entre 1 et 5.10^2 s^{-1}, il est marqué par une échelle temporelle de l'ordre de la milliseconde. C'est dans ce régime que le phénomène de crash se situe. Pour sa part, le régime dynamique rapide où l'on dépasse les 10^3 s^{-1}, est caractérisé par le phénomène de propagation d'onde mécanique et en particulier d'onde de choc [37]. On parle dans ce cas de chargement d'impact balistique ou d'explosion [38].

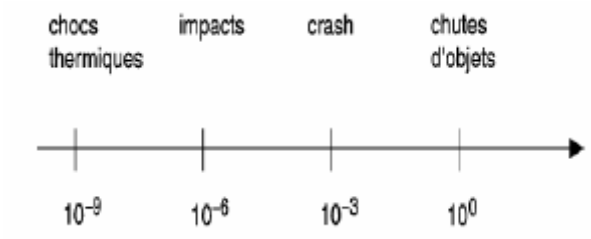


Figure 10. Classification des phénomènes dynamiques en fonction d'un temps caractéristique de variation de chargement [38].

Contrairement au régime dynamique lent, où l'on ne rencontre pas de difficultés majeures et les propriétés des composites sont bien maîtrisées [39] , [40] et [41], la réalisation des essais dans le régime dynamique moyen, où se situe notre travail, pose quelques obstacles. En effet, la propagation d'ondes mécaniques (liées par exemple aux systèmes de fixation ou à celui de la mise en vitesse) ainsi que les perturbations résultantes des résonances mécaniques compliquent les mesures [42].

De ce fait, et selon les études faites par plusieurs auteurs [43], [44] et [45], les régimes de sollicitation peuvent être classifiés par domaine de vitesse comme décrit dans la Figure 11.

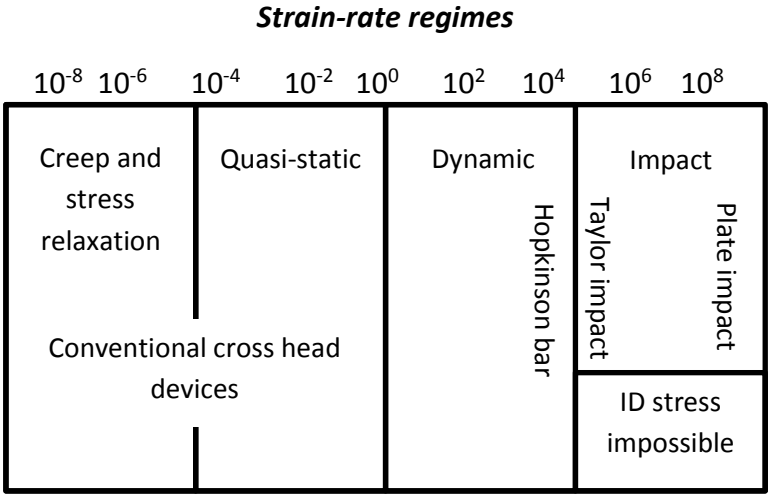


Figure 11. Classification des régimes dynamiques en fonction de la vitesse de déformation atteinte et des moyens développés pour accéder aux chargements correspondants [45].

La Figure 12 schématise l'évolution des courbes contrainte-déformation avec l'augmentation de la vitesse de déformation pour un matériau composite à fibres longues donné. On remarque qu'avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation :

- Le comportement non-linéaire des matériaux observés en quasi-statique se rigidifie.
- La contrainte à rupture augmente.
- La déformation à rupture diminue.

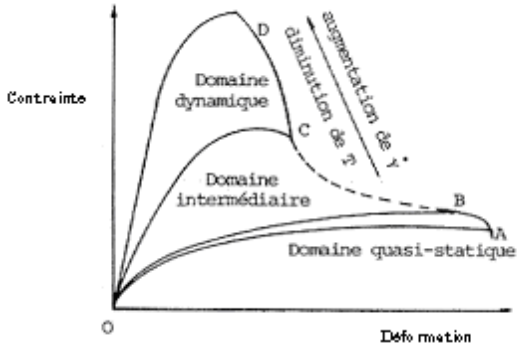


Figure 12. Evolution de la courbe contrainte-déformation avec l'évolution de la vitesse de sollicitation

Dans le cadre du présent travail, l'étude et la caractérisation du comportement mécanique des composites seront réalisées sur une plage de vitesse allant du régime quasi-statique 10^{-3} s^{-1} jusqu'au régime dynamique moyen 10^{2} s^{-1} ce qui correspond à la plage pour le dimensionnement des pièces automobiles destinées pour les applications du type crash.

3.3. Modélisation du comportement mécanique à différentes vitesses de sollicitation (Modèle DSGZ)

Au cours des quatre dernières décennies, de nombreux efforts ont été consacrés à la modélisation du comportement des polymères [46], [47] et [48]. Les premières tentatives sont basées sur la combinaison additive de la loi de Hooke et celle de Newton étant donné les propriétés mécaniques intermédiaires entre l'élasticité et la viscosité des polymères. Des modèles mécaniques simples comme celui de Kelvin, Maxwell et de SLS (standard linear solid) ont essayé de décrire le comportement viscoélastique linéaire [49]. Quant à la non-linéarité, elle a été introduite dans des travaux de modélisation viscoélastique [50] et [51]. Prédire le comportement mécanique total des polymères en utilisant des modèles basés sur des approches physiques ou bien phénoménologiques a fait l'objet d'études de plusieurs chercheurs [52] [53] et [54] pour arriver ensuite au modèle phénoménologique DSGZ [55]. Modèle connu pour sa capacité à prendre en compte tous les aspects liés au comportement des polymères semi cristallins et vitreux. Ce modèle a été choisi pour notre étude.

3.3.1. Origine du modèle

Basé sur quatre autre modèles : le modèle de G'Sell-Jonas [56], de Johnson-Cook [57], de Brooks [58]et celui de Matsuoka [59] ; le modèle DSGZ [55] permet de prendre en considération l'effet de la température, l'effet de la vitesse de déformation et celui de l'adoucissement et durcissement.

- Le modèle de G'Sell est un modèle phénoménologique développé pour les polymères semi cristallins. Ce dernier a la capacité d'intégrer dans une même équation les effets de la viscoélasticité et de la viscoplasticité. Cependant, il est limité par son incapacité de reproduire l'effet intrinsèque d'adoucissement des polymères vitreux. Son équation est donnée par :

$$\sigma = Ke^{h\varepsilon^2}(1 - e^{-W\varepsilon})(\dot{\varepsilon})^m e^{\frac{a}{T}}$$

Où :

$$\begin{cases} \sigma & \text{la contrainte équivalente} \\ \varepsilon & \text{la déformation plastique équivalente} \\ \dot{\varepsilon} & \text{la vitesse de deformation équivalente} \\ T & \text{la temperature absolue} \\ K, a, W, h & \text{les constantes du modèle} \end{cases}$$

- Le modèle de Johnson-Cook est un modèle simple, développé pour décrire le comportement plastique des métaux ductiles sur une plage de déformation allant de 10^{-3} à 10^{5}. Il est largement utilisé dans les codes de calculs et il permet d'intégrer les effets de la température et donne un accroissement linéaire entre la contrainte d'écoulement et le Log du taux de déformation. Son équation est donnée par :

$$\sigma = (C_1 + C_2\varepsilon^N)(1 + C_3 \ln \dot{\varepsilon})\left(1 - \hat{\theta}^M\right)$$

Avec :

$$\begin{cases} \sigma & \text{la contrainte équivalente} \\ \varepsilon & \text{la déformation plastique équivalente} \\ \dot{\varepsilon} & \text{la vitesse de deformation équivalente} \\ \hat{\theta} & \text{la temperature réduite} \\ C_1, C_2, C_3, N, M & \text{les constantes du modèle} \end{cases}$$

Cette approximation linéaire ne fait pas l'unanimité sur des plages de vitesse modérées ($1s^{-1}$ à $100s^{-1}$) et sera reprise par plusieurs auteurs [60] et [61].

- Quant au modèle de Brooks, il s'agit d'un modèle constitutif pour les matériaux dynamiquement recristalisables et il est donné par :

$$\sigma = K{\lambda_{zz}}^m\{\lambda_0.{\lambda_{zz}}^q + \left[1 - \lambda_0.{\lambda_{zz}}^q\right].e^{-a\varepsilon}\}.(1 - e^{-\beta\varepsilon})$$

Où,

$$\lambda_{zz} = \dot{\varepsilon}.e^{\frac{Q}{RT}}$$

Avec

$$\begin{cases} \sigma & \text{la contrainte équivalente} \\ \varepsilon & \text{la déformation plastique équivalente} \\ \dot{\varepsilon} & \text{la vitesse de deformation équivalente} \\ T & \text{la temperature absolue} \\ K, m, \lambda_0, q, \alpha, \beta, Q & \text{les constantes du modèle} \end{cases}$$

Malgré son incapacité de prendre en considération le comportement de durcissement, ce modèle va servir de squelette au modèle DSGZ. Pour établir le modèle DSGZ, on considère uniquement le terme :

$$\{\lambda_0.{\lambda_{zz}}^q + \left[1 - \lambda_0.{\lambda_{zz}}^q\right].e^{-a\varepsilon}\}.(1 - e^{-\beta\varepsilon})$$

Si la déformation augmente, ce terme va s'approcher de la valeur initiale du régime permanent $\lambda_0.{\lambda_{zz}}^q$. Si on remplace la valeur initiale de 1 par une expression qui décrit la déformation initiale et qu'on remplace aussi celle en régime permanent par une expression

capable de décrire les grandes déformations des polymères, on peut alors développer un modèle constitutif capable de décrire simultanément la viscoélasticité et la viscoplasticité.

- Enfin, le Modèle de Matsuoka modélise le comportement de polymères vitreux. Il intègre les effets de viscoélasticité non linéaire, d'élasticité et d'adoucissement. Sa limite à modéliser en grandes déformations constitue sa faiblesse majeure.

$$\sigma = E^0 e^{-C\varepsilon} \varepsilon e^{-(\varepsilon/\dot{\varepsilon}\tau)^\beta}$$

Avec

$$\begin{cases} \sigma & \text{la contrainte équivalente} \\ \varepsilon & \text{la déformation plastique équivalente} \\ \dot{\varepsilon} & \text{la vitesse de deformation équivalente} \\ \tau & \text{le temps de relaxation effectif essocié à la temperature} \\ C, E^0, \beta & \text{les constantes du modèle} \end{cases}$$

Les auteurs du modèle DSGZ ont utilisé une forme simplifiée de cette équation afin de décrire le saut de comportement à la limite élastique des polymères vitreux. Pour cela ils considèrent uniquement une fonction ***u*** de la forme :

$$u(\varepsilon) = \varepsilon e^{-(\varepsilon/\dot{\varepsilon}\tau)}$$

Sa dérivée est donnée par :

$$\frac{d(u(\varepsilon))}{d\varepsilon} = (1 - \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}\tau}) e^{-(\varepsilon/\dot{\varepsilon}\tau)}$$

Celle-ci s'annule lorsque $\varepsilon = \dot{\varepsilon}\tau$,

Ainsi la fonction ***u*** a pour maximum $\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}\tau}$

Une augmentation dans la vitesse de déformation, ou une diminution de la température implique une augmentation des valeurs maximales de u(ε) et de la déformation ε à la valeur maximum de u(ε).

3.3.2. Le modèle DSGZ Uni-axial

A partir des expressions mentionnées précédemment, le modèle DSGZ uni-axial est donné par l'expression suivante :

$$\sigma = K\{f(\varepsilon) + \left[\frac{\varepsilon . e^{\left(1-\frac{\varepsilon}{C_3 . h(\dot{\varepsilon},T)}\right)}}{C_3 . h(\dot{\varepsilon},T)} - f(\varepsilon)\right] . e^{\left[\ln\left(g(\dot{\varepsilon},T)\right) - C_4\right].\varepsilon}\} . h(\dot{\varepsilon},T) \qquad \text{Eq. 1}$$

Où,

$$f(\varepsilon) = (e^{-C_1.\varepsilon} + e^{C_2})\,(1 - e^{-\alpha\varepsilon}) \qquad \text{Eq. 2}$$

$$h(\dot{\varepsilon}, T) = (\dot{\varepsilon})^m e^{\frac{a}{T}} \qquad \text{Eq. 3}$$

Et $g(\dot{\varepsilon}, T)$est la forme adimensionnée de $h(\dot{\varepsilon}, T)$.

Dans le but de générer les 8 paramètres du modèle, plusieurs essais expérimentaux sont réalisés et la procédure de calibration est décrite dans [55].

Afin de pouvoir calibrer les huit constantes du modèle constitutif, il est nécessaire de mesurer la contrainte vraie, de la vrai déformation et de la vitesse de déformation réelle qui sont déterminés à travers des essais expérimentaux de traction uniaxiaux. ces essais sont réalisés à des températures et vitesses de déformation différentes. La séquence d'identification des paramètres est la suivante :

- Déduire « C_1 » et « C_2 » à partir de trois points à grande déformation pris sur courbes contrainte/déformation. A grande déformation la contrainte est approximée à :

  $$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = K.(e^{-C_1.\varepsilon} + \varepsilon^{C_2}).h(\dot{\varepsilon}, T) \qquad \text{Eq. 4}$$

  En superposant les trois points, on arrive à obtenir le système d'équations suivant qui permettra l'identification de C_1 et de C_2 :

$$\begin{cases} \dfrac{e^{-C_1.\varepsilon_1} + {\varepsilon_1}^{C_2}}{e^{-C_1.\varepsilon_2} + {\varepsilon_2}^{C_2}} = \dfrac{\sigma_1}{\sigma_2} \\ \dfrac{e^{-C_1.\varepsilon_1} + {\varepsilon_1}^{C_2}}{e^{-C_1.\varepsilon_3} + {\varepsilon_3}^{C_2}} = \dfrac{\sigma_1}{\sigma_3} \end{cases}$$

- Déduire « m » à partir de deux courbes contrainte/déformation ayant des vitesses de déformation différentes $\dot{\varepsilon}_1$et $\dot{\varepsilon}_2$. On choisissant un couple de points des deux courbes ayant la même déformation on obtient l'équation suivante :

  $$(\frac{\dot{\varepsilon}_1}{\dot{\varepsilon}_2})^m = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \qquad \text{Eq. 5}$$

  Ainsi la valeur de « m » peut être obtenue en résolvant l'équation suivante :

  $$m = \frac{\ln(\frac{\sigma_1}{\sigma_2})}{\ln(\frac{\dot{\varepsilon}_1}{\dot{\varepsilon}_2})} \qquad \text{Eq. 6}$$

- Déduire la valeur de « a » à partir de deux courbes de traction à deux températures différentes T_1 et T_2 et réalisées à la même vitesse de déformation ε. Ainsi l'équation suivante est obtenue:

$$\frac{e^{\frac{a}{T_1}}}{e^{\frac{a}{T_2}}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \qquad \text{Eq. 7}$$

Ainsi le paramètre « a » peut être calculé :

$$a = \frac{\ln(\frac{\sigma_1}{\sigma_2})}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} \qquad \text{Eq. 8}$$

- Après la détermination des paramètres C_1, C_2, m et a, le paramètre K peut être déduit à partir de l'équation 4 à un point pris à une grande déformation.
- Dans le but de déterminer le paramètre C_3, on considère le terme $\frac{\varepsilon.e^{\left(1-\frac{\varepsilon}{C_3.h(\dot{\varepsilon},T)}\right.}}{C_3.h(\dot{\varepsilon},T)}$ de l'équation 1. A la déformation du seuil ε_y correspondant à la contrainte maximale, ce terme a une valeur maximale. Par conséquent, C_3 peut être déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$C_3\, h(\dot{\varepsilon},\, T) = \varepsilon_y \qquad \text{Eq. 9}$$

En utilisant l'équation 3 qui définit le terme $h(\dot{\varepsilon},\, T)$, on trouve :

$$C_3 = \frac{\varepsilon_y}{e^{\frac{a}{T}}\,(\dot{\varepsilon})^m} \qquad \text{Eq. 10}$$

- Les deux derniers paramètres α et C_3 sont particulièrement importants pour la prédiction de la première partie de la courbe contrainte/déformation lié au module de Young. Leurs valeurs sont déterminées comme suit :
  - En se basant sur de l'expérience expérimentale des matériaux polymères, on peut estimer α à partir de $1 - e^{-\alpha\,\varepsilon} = 0.97$, où ε est la valeur de la déformation correspondant au plateau de plasticité.
  - Pour les polymères semi-cristallin, la valeur de C4 est donnée par : $C_4 = 200 + \ln(\dot{\varepsilon}^m\,.\,e^{\frac{a}{T}})$ [55].

Cette démarche a été validé par plusieurs travaux notamment ceux de Y. Duan et al. [55]. La Figure 13 montre le prédiction du modèle du comportement mécanique à différente vitesses de sollicitation pour du PMMA.

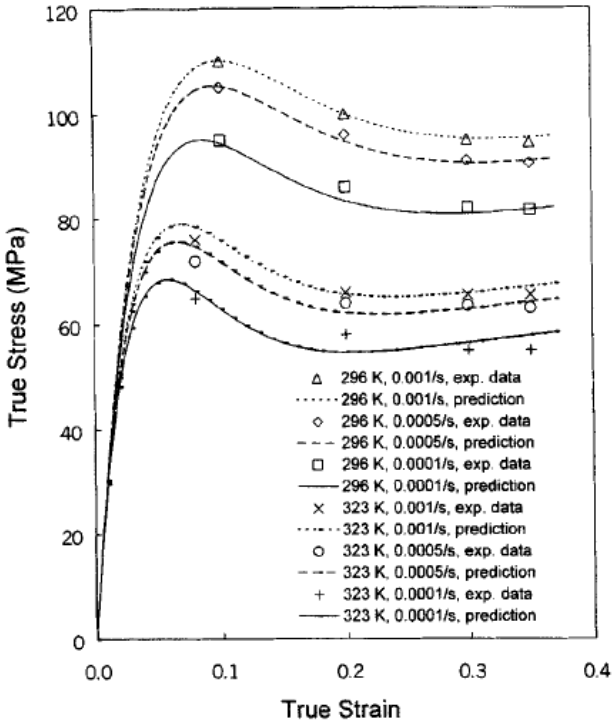


Figure 13. Comparaison de la prédiction du modèle DSGZ avec les données expérimentales pour le PMMA (T=296 k, 323 k ; $\dot{\varepsilon}$= 0.001/S, 0.0005/s, 0.0001/s) **[55]**

4. Vieillissement

Le vieillissement est considéré comme une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau étudié [62] qui peut subir à la fois des mécanismes chimiques et/ou physiques :

- Les mécanismes chimiques génèrent un changement de la structure chimique au sein du matériau.
- Quant à ceux physiques, ils conduisent progressivement le polymère vers un équilibre thermodynamique. Ils peuvent amener à une augmentation de la cristallinité dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique tel que le polyéthylène et le polypropylène.

Les principaux mécanismes de vieillissement chimiques des polymères présents dans la littérature sont de type :

- Thermo-oxydation : après consommation chimique ou perte physique des antioxydants, s'ils sont présents dans le polymère à étudier.
- Photochimique

- Radiochimique
- Hydrolytique
- Solvolytique (effet des solvants chimiques)
- Biochimique

Quant aux mécanismes de vieillissement physique on trouve :

- La sorption des gaz/solvants (oxygène/eau).
- La perte physique des additifs (plastifiants et antioxydants).

Dans le cas de notre étude, on s'intéresse à étudier les mécanismes du vieillissement chimique de types thermo-oxydation et physique.

4.1. Processus du vieillissement chimique par thermo-oxydation

Tout vieillissement chimique est considéré comme un phénomène qui inclut des modifications de la composition chimique du matériau sous l'influence des conditions environnementales. La phase cristalline étant relativement imperméable à l'oxygène, l'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe des polymères [63]. Lors de ce type de vieillissement, les chaînes de polymères se coupent, réduisant d'une part la masse moléculaire du polymère et créant d'autre part des petites molécules volatiles, si elles se produisent, près des extrémités des chaînes et parfois des ramifications voir une réticulation du polymère [64]. De plus, les groupes latéraux de la chaîne du polymère sont modifiés [65] en particulier des produits d'oxydation (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters,…) et des doubles liaisons qui sont susceptibles de réagir avec les radicaux et de contribuer, par conséquent, à la réticulation.

L'agression thermique que subissent les polymères lors de l'oxydation ainsi que leurs natures chimiques favorisent la production de radicaux libres [66]. Ces radicaux libres, qui réagissent très rapidement avec l'oxygène, vont provoquer une réaction radicalaire en chaîne, plus ou moins complexe suivant la nature chimique du polymère et suivant celle des additifs (antioxydants, charges inertes ou réactives).

En 1913 apparaît pour la première fois le concept de réaction radicalaire en chaîne [67], cependant la première formulation de cette réaction n'arrivera que dix ans après avec

les travaux de Kramers et Christiansen [68] et [69]. La théorie correspondante se résume par le schéma mécanistique suivant :

(1 e)	Amorçage	polymère	→ $\mu R^{\bullet}$	(r_{1e})
(2)	Propagation	$R^{\bullet} + O_2$	→ $RO_2^{\bullet}$	(k_2)
(3)	Propagation	$RO_2^{\bullet} + RH$	→ $ROOH + R^{\bullet}$	(k_3)
(6)	Terminaison	$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet}$	→ produits inactifs + O_2	(k_6)

Avec :

- μ est le rendement en production des radicaux
- r_{1e} est la vitesse d'amorçage
- k_2 et k_3 sont les constantes de vitesse des réactions de propagation
- k_6 est la constante de vitesse de réaction de terminaison

Puisque ce mécanisme ne permet de décrire que les modes de vieillissement particuliers n'ayant pas de période d'induction comme la radio-oxydation, il est impératif de rajouter une étape de décomposition thermique ou photochimique des hydroperoxydes (ROOH) afin d'éclaircir l'auto-oxydation de substrats hydrocarbonés insaturés. Pour se faire, un schéma mécanistique standard, présenté ci-dessous, a été développé par Bolland et al. [70], [71], [72], [73], [74] et [75] :

(1e)	Amorçage	polymère	→ $R^{\bullet}$	(r_{1e})
(1h)	Amorçage	δ_{1h} ROOH	→ $\alpha_{1h} R^{\bullet} + \beta_{1h} RO_2^{\bullet}$	(k_{1h})
(2)	Propagation	$R^{\bullet} + O_2$	→ $RO_2^{\bullet}$	(k_2)
(3)	Propagation	$RO_2^{\bullet} + RH$	→ $ROOH + R^{\bullet}$	(k_3)
(6)	Terminaison	$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet}$	→ produits inactifs + O_2	(k_6)

La réaction (1h) ajoutée est responsable de la décomposition des hydroperoxydes (ROOH) et entraîne deux modes d'amorçage distincts :

- un mode unimoléculaire ($\delta_{1h} = 1$, $\alpha_{1h} = 2$, $\beta_{1h} = 0$ et $k_{1h} = k_{1u}$)

- un mode bimoléculaire ($\delta_{1h} = 2$, $\alpha_{1h} = \beta_{1h} = 1$ et $k_{1h} = k_{1b}$)

Ce schéma mécanistique standard à fait l'objet de plusieurs recherches pendant les dernières décennies et ce n'est qu'en 2006 que les dernières modifications lui ont été amenées par Kellidj et al. [76] et [77]. Ces chercheurs ont montré, suite à une analyse cinétique des résultats expérimentaux obtenus par Decker et al [78], que la combinaison bimoléculaire des radicaux peroxy $RO_2^\bullet$ manque d'efficacité. En effet, une part importante des radicaux alkoxyles, de l'ordre de 35 à 40%, dans le cas du PE à 45°C s'échappent de la cage par diffusion et génèrent de nouvelles chaînes d'oxydation.

Par conséquent, la réaction (6) se transforme en :

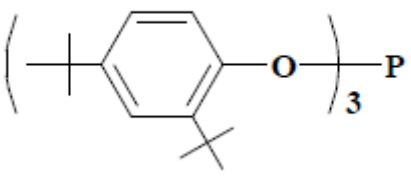
(6a)	Formation d'une cage	$RO2^\bullet + RO2^\bullet \rightarrow [RO^\bullet\,{}^\bullet OR]_{cage} + O_2$	(k_{6a})
(6b)	Couplage	$[RO^\bullet\,{}^\bullet OR]_{cage} \rightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}R$	(k_{6b})
(6c)	Dismutation	$[RO^\bullet\,{}^\bullet OR]_{cage} \rightarrow R{=}O + R\text{-}OH$	(k_{6c})
(6d)	Diffusion	$[RO^\bullet\,{}^\bullet OR]_{cage} \rightarrow 2\ R^\bullet$	(k_{6d})

4.2. Additifs : antioxydants

L'emploi des antioxydants pour les matériaux comme les polyoléfines diffère selon le but et la température d'utilisation. Comme dit précédemment, deux principaux types d'antioxydants peuvent être utilisés pour des fonctions différentes:

- Les réducteurs d'hydroperoxydes tels que les phosphites et les sulfures qui ont pour but la réduction de la vitesse d'amorçage donnée par $V = K_1 [ROOH]$.

  Les phosphites, représentent l'un des antioxydants utilisés dans notre étude. Il s'agit de phosphites organiques composés de structure générique $(Alk\text{-}O)_3$, où les Alk représentent un groupement alkyle et la molécule « phare » de cette famille est la di-tert-butylphenylphosphite et elle est donnée par la forme suivante :

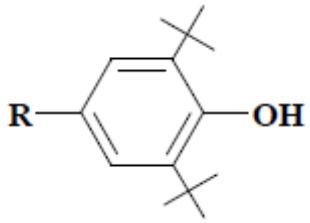


Le mécanisme d'action principale des antioxydants phosphites est la transformation des hydroperoxydes (ROOH) en alcools qui s'accompagne de l'oxydation des phosphites en phosphates ($O=P(OR)_3$)

(7) Stabilisation $P(OR)_3 + ROOH \rightarrow O=P(OR)_3 + ROH$ (k7)

- Les accélérateurs de la terminaison qui convertissent les radicaux en formes inactives provoquant par conséquent l'augmentation de la proportion des réactions de disparition des radicaux. Deux types d'antioxydants sont souvent utilisés : les antioxydants phénoliques qui captent les radicaux POO° et les stabilisants à amines encombrées (HALS) qui captent les radicaux R° et ROO°.

  L'antioxydant phénolique représente le second antioxydant présent dans la matrice Greenlene et il est dérivé du 2,4 di-tert-butylphénol de structure :



Le mécanisme d'action de cet antioxydant, ayant un effet protecteur sur la matrice, a fait le sujet de plusieurs études. Bickel et al. [79], [80] et [81] ont montré que les antioxydants phénoliques peuvent transférer un hydrogène labile à un radical libre ce qui interrompt la propagation de la réaction radicalaire en chaîne. En effet, la liaison (O-H) d'un groupement phénolique est caractérisée par une faible énergie de dissociation ED ≃ 335-355 $kJ.mol^{-1}$ comparé à celle d'une liaison C-H qui est supérieure à 380 $kJ.mol^{-1}$.

Le mécanisme d'action principal des antioxydants phénoliques est donné comme suit :

(8) Stabilisation $AH + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH + A^{\bullet}$ (k8)

Le radical phénolique ($A^{\bullet}$) résultant de cette réaction est relativement stable dans le cas des phénols encombrés à cause de sa stabilité par résonnance (mésomérie) avec le radical $B^{\bullet}$ comme décrit dans la Figure 14. De ce fait, il est donc incapable d'initier de nouvelles chaînes d'oxydation [82].

Cependant, le radical $B^{\bullet}$ peut interrompre la nouvelle chaîne d'oxydation en piégeant un nouveau radical libre [83] :

(9) Stabilisation $ROO^{\bullet} + B^{\bullet} \rightarrow ROO{-}B$ (k9)

Ainsi, les réactions (8) et (9) formeront un mécanisme de stabilisation complet.

En outre, le rôle protecteur de l'antioxydant phénolique peut baisser par consommation de ce dernier suite à des réactions secondaires.

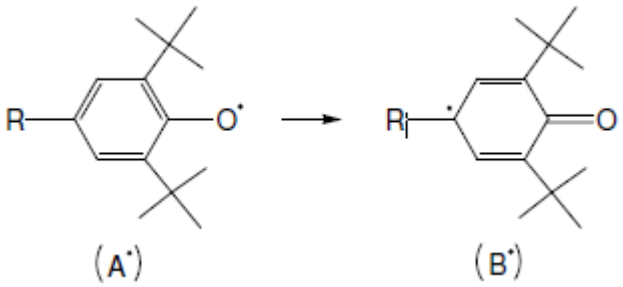


Figure 14. Résonnance (mésomérie) du radical phénoxyle

L'utilisation des combinaisons de type antioxydants permet de protéger le polymère au cours des différents stades de sa vie vu leur susceptibilité à conduire à des effets synergiques [84] et car chaque type de stabilisateur possède une plage de température spécifique où son activité est optimale comme décrit par la figure suivante :

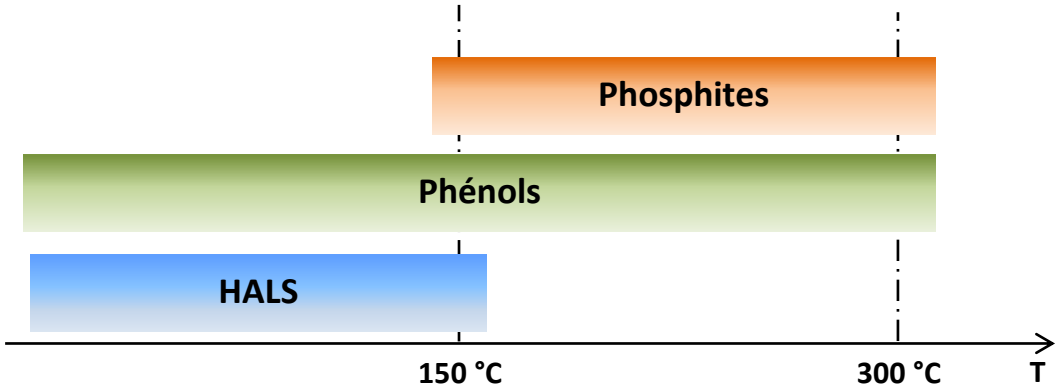


Figure 15. Evolution de l'efficacité des stabilisants avec la température [85]

4.3. Modélisation du vieillissement

4.3.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius

Proposée pour la première fois dans les années 40 [86], cette approche permet la prédiction de la durée de vie d'un matériau exposé en humidité ou en température tout en se basant sur la relation d'équivalence temps-température [87]. Bien que cette méthode soit la plus utilisée de nos jours dans les industries, elle s'appuie sur plusieurs hypothèses très

restrictives. En effet, elle admet que le processus chimique ou physique responsable du vieillissement est assimilable à une réaction élémentaire, ce qui permet de déterminer directement la cinétique du vieillissement à partir de l'évolution de la concentration du produit de dégradation formé par cette réaction. De plus, cette approche sous-entend que la concentration des produits de dégradation est liée à une propriété d'utilisation. Un critère de fin de vie est donc défini sur cette base. De ce fait, la durée de vie du matériau obéit à une loi d'Arrhenius :

$$t_f = t_{f0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Où t_f est la durée de vie du matériau t_{f0} est le coefficient pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfait (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température d'exposition (en K).

Les durées de vie déterminées par des essais de vieillissement accélérés, à des températures plus élevées que celle d'utilisation, sont ainsi portées dans un graphe appelé graphe d'Arrhenius pour former une droite. L'extrapolation de cette droite à la température d'utilisation permet par suite d'estimer la durée de vie recherchée comme représentée sur la Figure 16.

Néanmoins, le fait d'extrapolation de la durée de vie à des températures plus basses implique que la droite d'Arrhenius reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation. Or certain auteurs, [88] et [89], ont pu mettre en place un comportement non-Arrhenien dans le cas d'un vieillissement thermique dans l'air du polypropylène. En effet, un changement d'énergie d'activation vers 80 °C est observé suite à une discontinuité de la pente de la droite. De ce fait, la loi d'Arrhenius surestime la durée de vie du matériau lors de l'extrapolation à basse température [90].

La thermo-oxydation est un processus assez complexe qui est composé de plusieurs réactions chimiques obéissant chacune à la loi d'Arrhenius ; cependant, la combinaison de l'ensemble de ces réactions n'obéit pas forcement cette loi. Ainsi, cette approche empirique ne permet pas une prédiction bien précise de la durée de vie du matériau.

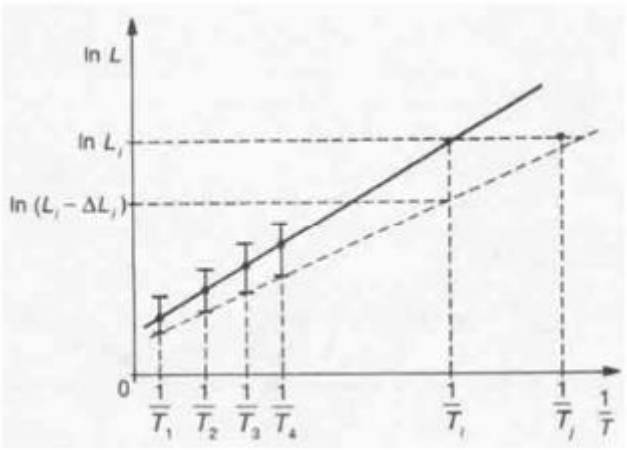


Figure 16. Détermination de la durée de vie par l'approche Arrhenienne [91]

4.3.2. Approche multi-échelle

4.3.2.1. Principe de l'approche multi-échelle

Contrairement à l'approche empirique, l'approche multi-échelle se base sur des modèles cinétiquement dérivés des schémas mécanistiques. De plus, elle permet la prédiction de la durée de vie d'un matériau en se basant sur une analyse multi-échelle de ce dernier. En effet, cette méthode prend en compte les différents changements structuraux à toutes les échelles :

- Echelle moléculaire : C'est là où le vieillissement thermique intervient en premier lieu. Les changements correspondants à cette échelle sont expérimentalement observés par des analyses spectroscopiques (IR, UV,…) à partir desquelles les mécanismes de dégradations chimiques sont déterminés.
- Echelle macromoléculaire : La structure du squelette macromoléculaire du polymère est modifiée par les coupures de chaîne et les réactions de réticulation.
- Echelle morphologique : Il s'agit du phénomène de chimicristallisation caractérisé par le grossissement des lamelles cristallines. Ce grossissement est dû à la migration de chaînes plus courtes, formé à partir des coupures de chaîne, à la surface des cristaux.
- Echelle macroscopique : La connaissance de l'influence des modifications aux échelles précédentes sur le comportement macroscopique du matériau permet la prédiction de l'évolution des propriétés mécaniques du matériau lors de son utilisation.

Ce modèle cinétique permet de prédire une propriété P_t d'un matériau après un certain temps d'exposition à une température donnée [92]. La Figure 17 représente la méthodologie utilisée dans l'approche multi-échelles. L'évolution de la propriété P, à l'échelle macroscopique, au cours du temps de vieillissement sera conditionnée par l'évolution de la structure du matériau aux échelles plus petites. Grâce à l'étude des changements et des mécanismes de dégradation aux échelles moléculaire et macromoléculaire, le modèle permettra également la prédiction de l'évolution des compositions chimiques et des masses molaires au sein du matériau.

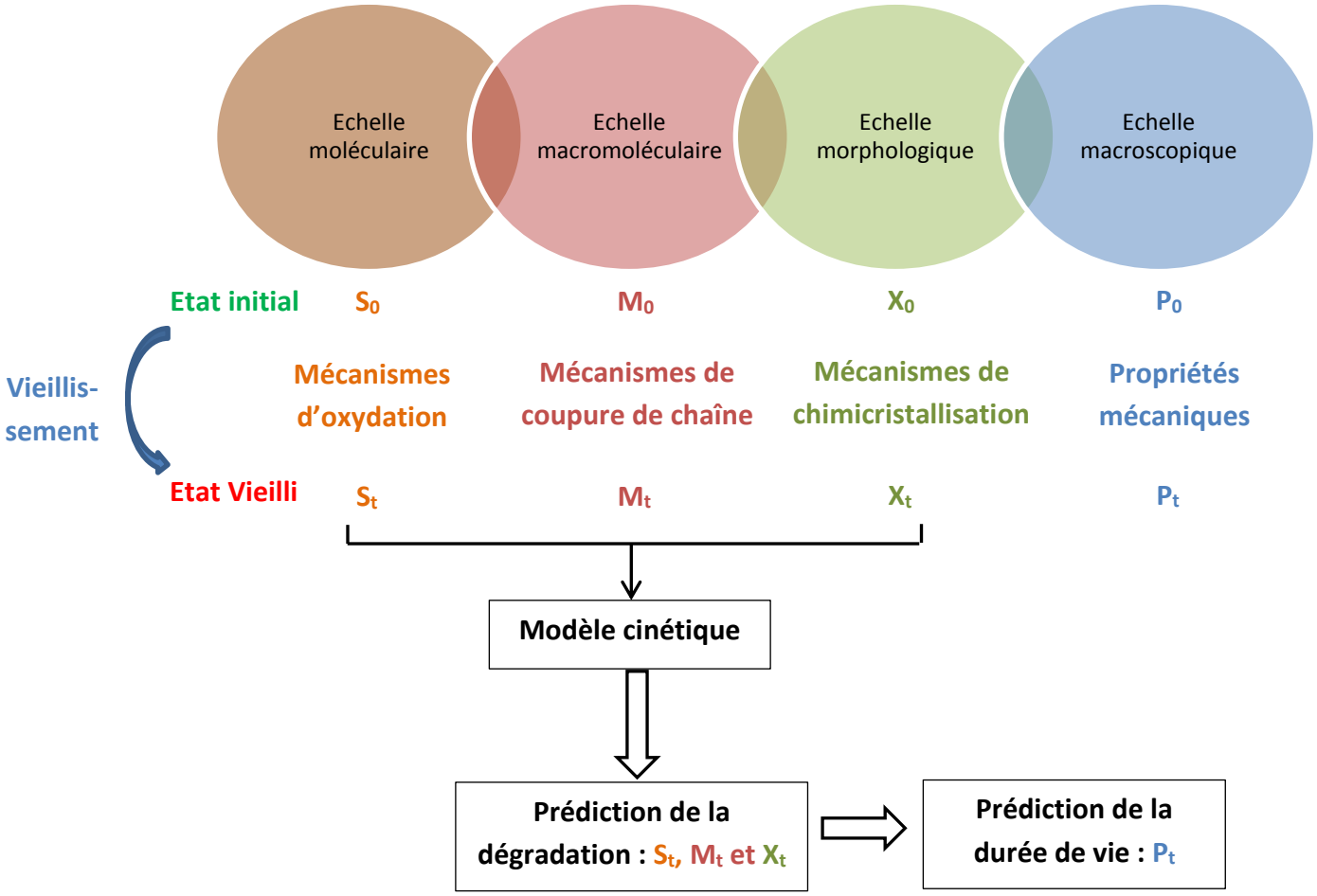


Figure 17. Modélisation multi-échelles du vieillissement [92] : S est la composition chimique du polymère, M est la masse moléculaire du polymère, X est l'état morphologique et P est la propriété mécanique influée par le vieillissement

4.3.2.2. Modèle cinétique

Le modèle cinétique pour le cas du vieillissement thermique, est dérivé d'un schéma mécanistique standard qui prend en compte la décomposition uni- et bimoléculaire comme dit dans la section précédente [93] :

(1u)	POOH	⟶	2P° + Y_{CO} PC = O	(K_{1u})
(1b)	POOH + POOH	⟶	P° + POO° + Y_{CO} PC = O	(K_{1b})
(2)	P° + O_2	⟶	POO°	(K_2)
(3)	POO° + PH	⟶	POOH + P°	(K_3)
(4)	P° + P°	⟶	formes inactives	(K_4)
(5)	P° + POO°	⟶	formes inactives	(K_5)
(6)	POO° + POO°	⟶	formes inactives	(K_6)

A partir de ce schéma mécanistique, un système d'équations différentielles est dérivé en suivant les règles classiques de la cinétique chimique. Le système non-linéaire, donné ci-dessous, exprime l'évolution de chaque espèce chimique présente durant le vieillissement :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] \quad (1)$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] \quad (3)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] + k_3[POO^\circ][PH] \quad (4)$$

$$\frac{d[PC{=}O]}{dt} = \Upsilon_{COu}k_{1u}[POOH] + \Upsilon_{COb}k_{1b}[POOH]^2 \quad (5)$$

$$[O_2] = S_{O2} \times P_{O2}$$

Où :

- S_{O2} est le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe (mol.l^{-1}.Pa^{-1}).
- P_{O2} est la pression d'oxygène (Pa).
- k_i sont les constantes de vitesse (l.mol^{-1}.s^{-1} sauf k_{1u} en s^{-1}).
- Υ_{COu} et Υ_{COb} sont les rendements carbonyliques de la décomposition uni et biomoléculaire du POOH [93].

La résolution de ce système d'équations différentielles se fait numériquement grâce au logiciel de calcul Matlab. Quant aux différentes valeurs des paramètres (K_i), elles sont déterminées en utilisant la méthode inverse tout en ajustant au mieux les courbes numériques à celles obtenues expérimentalement.

4.4. Conséquences de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique

Le vieillissement thermique se déclenche à l'échelle moléculaire pour affecter en premier temps les propriétés morphologiques par des réticulations et des coupures de chaînes ce qui entrainera dans un second temps des modifications et des imperfections dans le réseau. Ces modifications ont un effet important sur le comportement mécanique. En effet elles rendent le matériau plus fragile et détériorent par conséquent les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique.

4.4.1. Effet de l'oxydation sur les propriétés à la rupture

Durant un processus de dégradation contrôlé par la diffusion de l'oxygène, le polymère ne s'oxyde pas en entier : une couche oxydée se développe à la surface tandis que le cœur ductile reste non oxydé. Cette couche oxydée apparue au sein du matériau se fragilise engendrant par conséquence un changement dans le comportement à la rupture de ce dernier [94].

Ruhnke et al. [95] ont montré en 1972 que, lors d'un chargement en traction, la couche oxydée donne naissance à des fissures qui peuvent éventuellement se propager vers le cœur de l'échantillon de polymère. Par ailleurs, Wolkowicz et al. [96] ont pu montrer l'existence d'une épaisseur critique (200 µm), lors de la thermo-dégradation des échantillons d'ABS, à partir de laquelle l'échantillon entier peut être fragilisé. Si une fissure est amorcée dans la couche oxydée, Rolland et al. [97] présentent trois hypothèses :

- La fissure s'arrête à l'interface,
- La fissure se propage dans l'interface et bute sur la partie non oxydée,
- La fissure se propage dans la totalité de l'échantillon,

De ce fait, la fissuration dépend complétement des contraintes locales dans le matériau qui varient selon l'état d'oxydation de l'échantillon.

Dans le cas du polypropylène [98], la présence de la couche oxydée peut se présenter comme un défaut de surface et sa présence affecte dramatiquement le comportement mécanique global. Les travaux de B. Fayolle [99] [100] résument l'influence du vieillissement thermique du polypropylène sur les propriétés mécaniques par les points suivants :

- Les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit
- Le paramètre le plus sensible est la déformation à la rupture
- La fragilisation est un phénomène relativement brutal
- La fragilisation intervient toujours à un faible taux d'avancement de l'oxydation
- La thermo-oxydation induit deux types de fragilisations : globale et locale

La Figure 18, prise des travaux de B. Fayolle, représente l'évolution de la déformation à la rupture et l'accumulation des produits d'oxydation pour le PE pur à 80°C. Il est clair que l'allongement à la rupture du PE pur diminue légèrement durant la période d'induction puis d'une façon dramatique au voisinage du temps d'induction. De plus, certains auteurs [101] ont montré que la contrainte à la rupture augmente durant les premières heures d'exposition suite à une post cuisson, puis diminue dramatiquement.

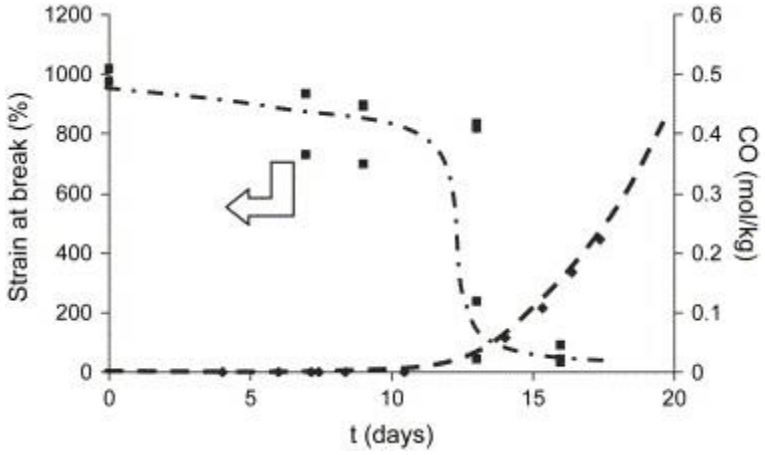


Figure 18. Evolution de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupes carbonyles à 80°C dans l'air pour la matrice PE pure [99].

A notre connaissance, très rares sont les études qui ont abordé l'effet de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des matériaux composites. Certains chercheurs [102] ont montré qu'en dessous de 300°C, les fibres de carbone sont stables et qu'une variation des propriétés mécaniques des composites stratifiés dépend uniquement d'une

variation de celles de la matrice. De ce fait, les études se sont donc orientées exclusivement sur l'effet de l'oxydation sur le comportement mécanique des polymères.

Par ailleurs, d'autres études [103] et [104] ont montré que l'apparition de microfissures dans les composites lors de l'oxydation crée des chemins pour que l'oxygène pénètre à travers l'interface fibre-matrice. Ainsi, l'interface est oxydée et la durée de vie du matériau est par conséquent réduite. De ce fait, la densité de fissures dans le matériau composite croit rapidement en fonction de du temps d'exposition thermique [105].

4.4.2. Effet de l'oxydation sur le module d'élasticité

Dans les travaux de Decelle et al. [106], il a été montré qu'il est possible de déterminer le champ de contrainte dans la couche oxydée à partir du moment où l'on connait le profil de retrait dans cette zone. Pour se faire, il faut tout d'abord connaitre les propriétés élastiques de l'échantillon oxydé qui diffèrent des propriétés initiales. Les propriétés mécaniques ont été évaluées de façon homogène durant le vieillissement sur la totalité de l'épaisseur représentative de la couche oxydée d'un film de taille moyenne de 70 µm. ces dernières sont représentées dans le Tableau 2. Il est évident, au vu de ces résultats, que le module élastique évolue et que les propriétés à la rupture diminuent dans la couche oxydée avec l'augmentation du temps d'exposition. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Tiganis et al. [107] sur la thermo-oxydation d'un copolymère ABS.

Temps d'exposition (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ε_R (MPa)
0	2400±110	48±9	3 ,1±1,2
98	2622±228	45,7±5,7	1,97±0,29
144	2990±350	40±4,7	2,5±0,62

Tableau 2- Evolution des propriétés élastiques de la matrice oxydée sous 1 bar à 150°C [106]

L'évolution du module d'Young a été mesurée par micro indentation et le champ de contrainte dans la profondeur du matériau a été calculé en appliquant un chargement dans le domaine élastique. La contrainte dans la couche oxydée est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E\,\varepsilon}{1-\upsilon^2}$$

D’autres études menées par Lassiaz et al. [108] ont montré que lors du vieillissement du polyéthylène à faible densité, le module d’élasticité n’augmente pas et seules les propriétés à la rupture sont modifiées. En effet, la déformation à la rupture diminue de façon non monotone avec l’augmentation du temps d’exposition. Les chercheurs ont pu tracer une enveloppe de rupture (σ_R ε_R), correspondant aux échantillons vieillis, qui se superpose à la courbe de traction initiale de l’échantillon vierge.

Chapitre 2 : Matériaux et procédés

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents matériaux d'étude, leurs caractérisations microstructurales et physicochimiques ainsi que les conditions de vieillissement thermique auxquelles ils seront soumis. Nous décrirons également les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation du comportement mécanique à l'échelle macro et micro ainsi que les méthodes et les protocoles opératoires mis en place pour suivre le vieillissement aux différentes échelles structurales.

1. Matériaux d'étude

1.1. Composition des composites

Les composites étudiés sont élaborés à partir de fibres de carbone issues du recyclage et ayant différentes longueurs et de deux matrices : une recyclée et une vierge.

1.1.1. Matrice

Deux matrices thermoplastiques sont proposées dans ce travail. La première est un blend de polypropylène/polyéthylène appelé Greenlene®, 100% recyclé. Ce polymère a été obtenu à partir de rebus de broyage automobile en polypropylène. Ce polymère est composé de 82% de polypropylène issu du recyclage auquel on rajoute 12 % de polyéthylène en fin de vie et divers additifs. Parmi les additifs se trouve un antioxydant phénolique et un autre de type phosphites organiques plus précisément les phosphites tri(alkylaryle). Le radical alkyle du phosphite comprend de 7 à 12 atomes de carbone tel que le phosphite de tris (nonylphényle). La proportion du composé est avantageusement faible de manière à n'influer que de manière minimale sur les propriétés du polymère.

Quant à la deuxième matrice, il s'agit d'un polypropylène standard pris comme référence. Les structures chimiques des polymères constituant les deux matrices sont représentées par la Figure 19.



Figure 19. Structure chimique du (a) polypropylène et du (b) polyéthylène

1.1.2. Renfort

La texture des fibres de carbone diffère selon leur processus d'obtention et leurs propriétés thermiques sont gouvernées par leurs plans atomiques qui ont une étendue et une orientation variables [109]. La Figure 20 représente les quatre familles de texture de fibres de carbone les plus répandus dans la littérature. Dans notre étude, les fibres de carbone (CF) qui constituent le renfort principal des matériaux composites sont des fibres ex-PAN à texture radiale, ayant un rayon moyen de l'ordre de 7 µm et sont obtenues par pyrolyse. Une fois les fibres récupérées, elles sont broyées afin d'obtenir des longueurs moyenne de 100 et de 180 µm. Le Tableau 3, ci-dessous, résume les propriétés des CF recyclées.

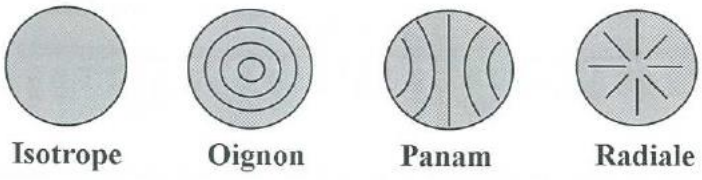


Figure 20. Différentes textures transverse des fibres de carbone.

Densité ($g.cm^{-3}$)	1.7
Contrainte à la rupture (GPa)	3.5
Allongement à la rupture (%)	1.5
Module de Young en traction (GPa)	230

Tableau 3-Propriétés des fibres de carbone

Des observations au microscope électronique à balayage (HITACHI 4800 SEM) des fibres de carbone utilisées (Figure 21 c et d) montrent une microstructure radiale avec une surface sensiblement rugueuse due à l'absence d'agent d'ensimage.

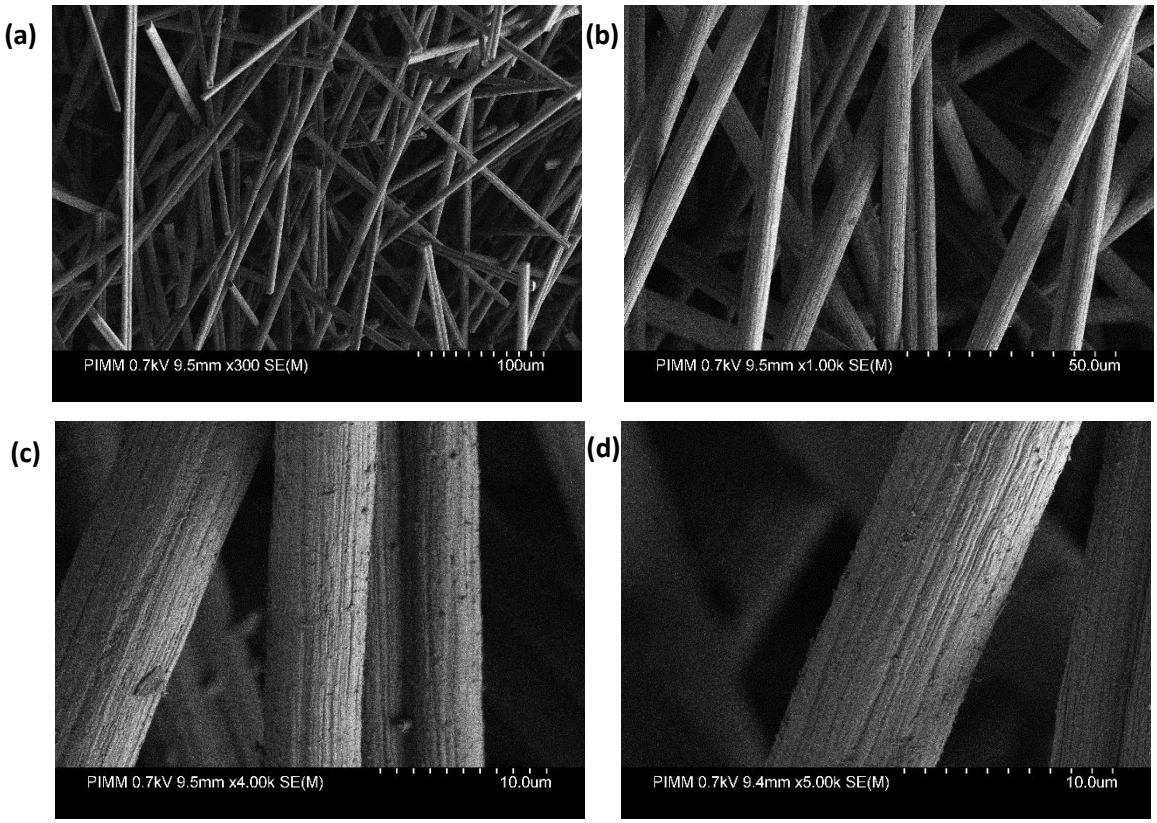


Figure 21. Observation MEB des fibres de carbone recyclées

1.2. Procédé d'élaboration des composites

Avant d'entamer le procédé d'élaboration, les granulés des deux matrices ont été séchés dans un four, pour éliminer toute humidité résiduelle, puis mixés dans un mixeur, avec un taux massique de 20% de fibres de carbone, pour des mesures de sécurités. En effet, les fibres sont sous forme de poudre en raison de leurs tailles très petites (100 et 180 µm). Ce mélange a été introduit, dans un premier temps, dans une extrudeuse (Haake Termo) à double vis corotatives, engrenantes et interpénétrées et à débit maximale de 5 kg/heure dans le but d'obtenir des granulés fibre/matrice homogènes. Le mélange fibres/granulés de matrice a été alimenté par un dispositif de dosage à un débit de 600-700 g/h pour passer dans un deuxième temps dans l'extrudeuse à travers une trémie. La vitesse de la vis a été choisie dans le but de minimiser l'endommagement mécanique des fibres. La configuration de l'extrudeuse a été la suivante : un débit total de 700 g/h avec une vitesse de vis de 150 rpm et une température de 210 °C. À la sortie de l'extrudeuse le matériau passe à travers un bain de refroidissement puis dans un granulateur. Une fois les granulés du composite obtenus, ils ont été séchés dans des étuves avant d'être injectés en utilisant une presse d'injection DK CODIM 175/410 ayant une force de serrage de 1750 kN. La température d'injection a été réglée à 230 °C avec une vitesse

d'injection de 15 mm/s. La température du moule a été maintenue à 50 °C afin de permettre une bonne cristallisation des matrices. Finalement, des plaques de composite ayant 125x125x2.5 mm comme dimensions ont été obtenues après un temps de refroidissement de 6 secondes.

Le Tableau 4 récapitule les quatre formulations des composites élaborés :

Renfort / Matrice	CF-100	CF-180
Greenlene (RPP)	RPP-CF100	RPP-CF180
PP	PP-CF100	RPP-CF180

Tableau 4- Différents composites élaborés

2. Caractérisation de la microstructure

La caractérisation qualitative et quantitative de la microstructure des différents composites élaborés a été réalisée en utilisant une technique ultrasonore originale et des observations microscopiques.

2.1 Principe de la méthode ultrasonore

Cette technique non-destructive permettant de déterminer une éventuelle anisotropie dans le matériau consiste à immerger deux sondes dans un bac d'eau : l'une émettrice (E) d'onde ultrasonore et l'autre réceptrice (R). Ces deux sondes mises face à face sont éloignées d'une distance connue (d). Cette distance reste inchangée pendant toute la durée de la procédure de mesure.

La première étape de la procédure consiste à mesurer la vitesse de propagation de l'onde dans l'eau, V_0, à l'aide d'un oscilloscope afin de déterminer le temps de vol de l'onde entre les deux sondes (distance / temps). Dans un second temps, l'échantillon composite à caractériser est placé perpendiculairement entre les deux sondes comme indiqué par la Figure 22. Ainsi, des ondes longitudinales sont générées et se propagent à travers l'épaisseur de l'échantillon.

Si l'on suppose que toutes les fibres sont contenues dans le plan de la plaque, on peut considérer que la vitesse de l'onde longitudinale V_L ne dépend que de la teneur en fibres. En

effet, dans ce cas, la vitesse de l'onde ne dépend pas de la distribution d'orientation des fibres. Par la suite, l'échantillon est tourné d'un angle i (angle d'incidence) pour donner lieu à des ondes transversales (T) qui se propagent à travers l'échantillon dans une direction (r) définie par la loi de Snell:

$$\frac{\sin(i)}{V_0} = \frac{\sin(r)}{V_T}$$

Où V_T est la vitesse des ondes transversales dans l'échantillon.

Lors de la propagation d'ondes transversales, l'échantillon est soumis à un cisaillement (Figure 23) dans le plan $(\vec{\boldsymbol{\imath}}, \vec{\boldsymbol{n}})$. La rotation de l'échantillon autour de l'axe normal $(\vec{\boldsymbol{n}})$, génère une variation de V_T directement reliée à l'orientation relative des fibres. En effet, si les fibres sont orientées dans le plan de cisaillement (Figure 23a), elles offrent une section élevée au cisaillement. Par conséquent, des valeurs plus élevées de V_T sont mesurées. Par contre, lorsque les fibres sont orientées perpendiculairement (Figure 23b), la section cisaillée ainsi que la vitesse de l'onde sont à leurs valeurs les plus basses. Par conséquent, l'évolution de V_T par rapport à l'angle de rotation autour de la normale indiquera clairement l'orientation prédominante des fibres. De plus, on peut définir un indicateur K (%), dénommé coefficient de biréfringence acoustique, lié à « l'intensité » d'orientation des fibres, comme:

$$K = \frac{V_{OTmax} - V_{OTmin}}{V_{OT\,av}} \times 100$$

Où $V_{OT\,av}$ est la valeur moyenne des V_{OT} .

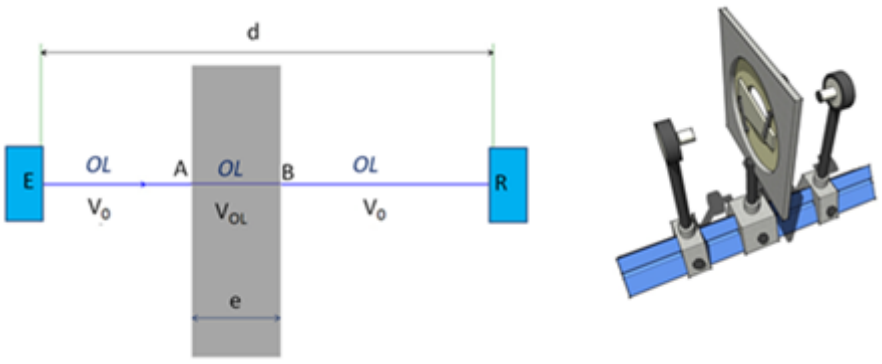


Figure 22. Représentation schématique du dispositif des mesures ultrasonores

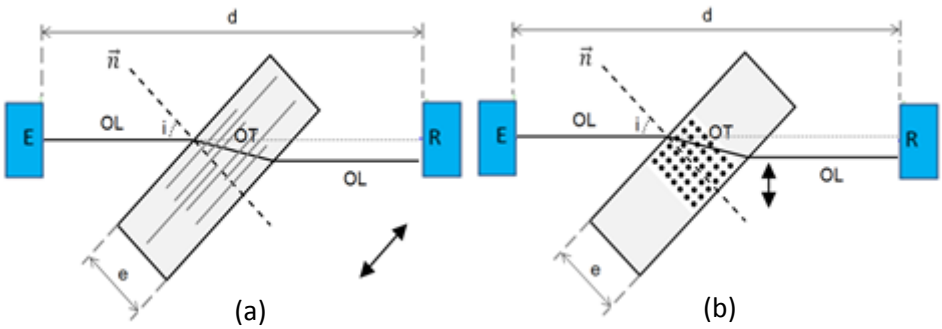


Figure 23. Méthodologie de détermination de l'orientation des fibres (a) fibres longitudinales (b) fibres perpendiculaires

Selon la Figure 22, la vitesse de l'onde longitudinale dans le matériau est donnée par :

$$V_L = \frac{e}{t_e - \frac{d - e}{V_0}}$$

Où t_e est le temps de passage entre les deux sonde et il est donné par :

$$t_e = \frac{EA + BR}{V_0} + \frac{AB}{V_T}$$

Enfin, la vitesse de l'onde de cisaillement dans le matériau est donnée par :

$$V_T = \frac{eV_0}{\sqrt{e^2 + 2eV_0(t_e - t_0)\cos i + {V_0}^2(t_e - t_0)^2}}$$

2.2 Résultats

Les résultats de la caractérisation de la microstructure par mesures ultrasonores et par microscopie du composite totalement recyclé, RPP-CF180, sont reportés dans la Figure 24.

La direction privilégiée du renfort dans le matériau, pour la caractérisation par ultrasons (Figure 24-a), est indiquée par l'axe principal des diagrammes polaires des vitesses des ondes en fonction de l'angle d'orientation de l'échantillon. La caractérisation de l'orientation des fibres a été réalisée par des mesures à différents points (mentionnés de 1 à 9 sur la Figure 24-a) des plaques des composites. Les résultats montrent une forte orientation des fibres de carbone dans le sens de l'injection. Cependant, le coefficient de biréfringence acoustique K relié à l'intensité de l'orientation des fibres, montre un appauvrissement relatif en renfort dans certaines zones de la plaque (zone en bleu) par rapport à d'autres (zones en rouge). En effet, les zones rouges de la plaque représente des valeurs de K allant de 21 jusqu'à

32%, alors que la zone en bleu varie entre 12 et 20 %. Cette variation de K n'aura pas d'effets importants sur les propriétés mécaniques des matériaux et ceci sera discuté par la suite.

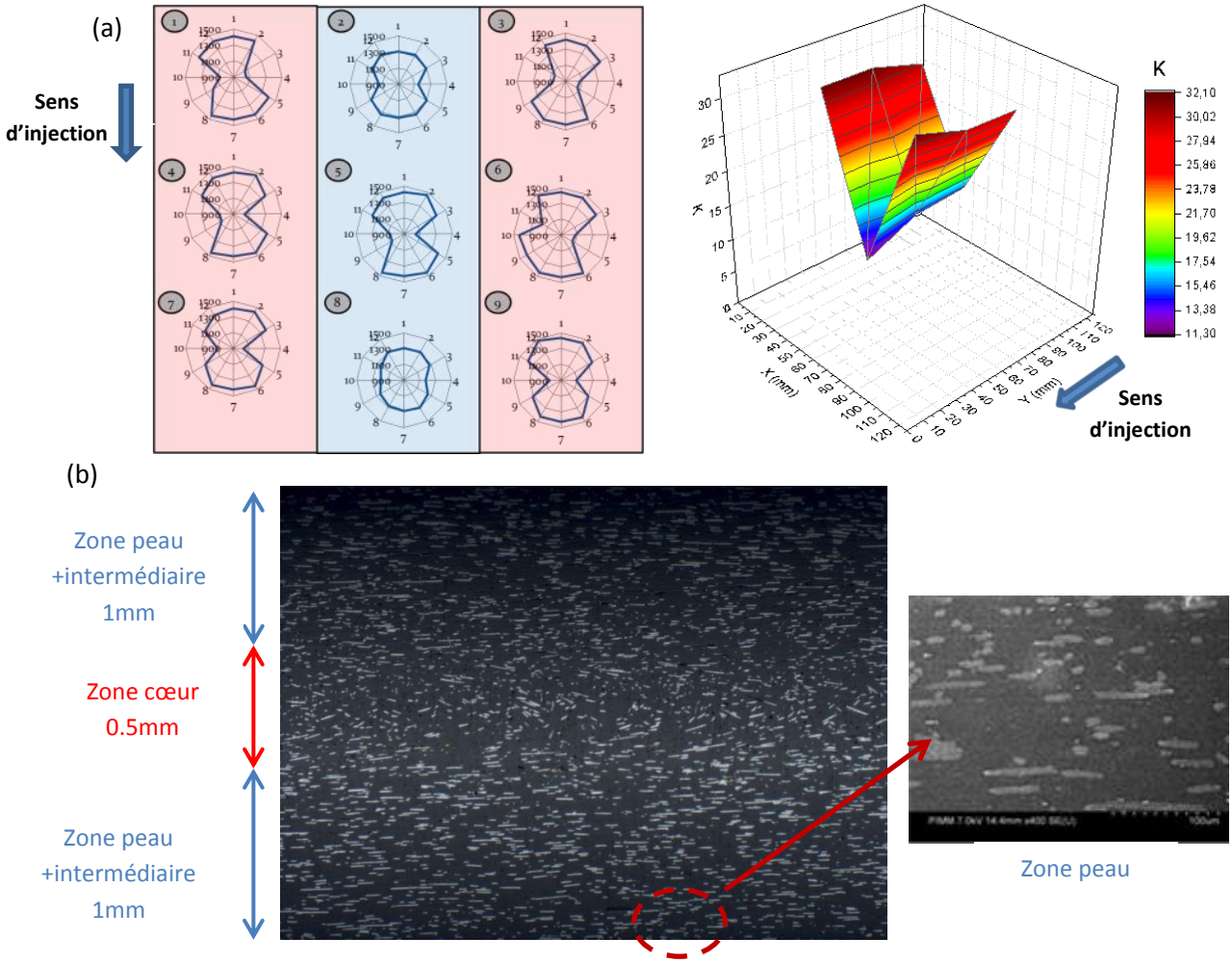


Figure 24. Analyse de la microstructure du RPP-CF180 par (a) mesures ultrasons et (b) par microscopie

Quant à la caractérisation microscopique (Figure 24-b), elle met en évidence l'effet de l'écoulement lors de l'injection sur la microstructure des composites. On observe clairement un effet cœur-peau au sein du matériau caractérisé par 3 couches évidentes : deux zones intermédiaires représentant 80% de l'épaisseur où les fibres sont orientées dans le sens d'écoulement et une couche cœur avec 15% d'épaisseur où le renfort est perpendiculaire au sens d'injection. Quant aux 5% restant, ils représentent la zone peau où les fibres sont aléatoirement orientées ; ce phénomène est dû à l'effet fontaine comme mentionné précédemment dans le chapitre bibliographique. Par ailleurs, la taille moyenne des fibres au sein des plaques est différente de celle de départ et ceci est dû à la casse de ces dernières lors de l'extrusion et de l'injection. En effet, suite à une étude statistique sur plusieurs échantillons,

on a remarqué que la longueur moyenne des CF-180 diminue après le procédé d'élaboration pour avoir une longueur moyenne de l'ordre de 100 µm et celles de 100 µm chute de 50%.

3. Caractérisation physico-chimique

L'analyse thermique fait appel à plusieurs techniques de caractérisation des polymères, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés de résistance aux chocs [110]. Dans le présent travail, des analyses par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) ont été utilisées pour déterminer les différentes propriétés physico-chimiques.

3.1. Techniques expérimentales

3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La température de fusion (T_f), le taux de cristallinité (X_c) et le temps d'induction à l'oxydation (TIO) des échantillons ont été mesurés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) en utilisant des calorimètres de type Q1000 et Q10 sous oxygène.

Pour la mesure de la température de fusion et le taux de cristallinité, des échantillons de 4 à 7 mg ont été placés dans des capsules hermétiquement fermées en aluminium puis chauffés dans un premier temps de 10 °C à jusqu'à 180 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un maintenus pendant 5 min à cette température dans le but d'effacer toute histoire thermique présente dans le matériau. Ensuite, les échantillons ont été refroidis avec la même vitesse de chauffe jusqu'à 10 °C puis réchauffés une seconde fois jusqu'à 180 °C afin de déterminer la température de cristallinité et celle de fusion et les enthalpies correspondantes.

Le temps d'induction à l'oxydation, permettant de détecter une éventuelle présence d'antioxydants dans le matériau [111] [112] [113], a été mesuré en plaçant des échantillons ayant une masse moyenne entre 4 et 7 mg dans des capsules hermétiques ouvertes sous une atmosphère composée à 100% d'O_2. Ces échantillons ont été chauffés sous une pression de 1 bar d'oxygène pur avec un débit maintenu à 50 ml/min de 50° jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min puis maintenus à 200°C. Le principe de la technique est décrit par la Figure 25:

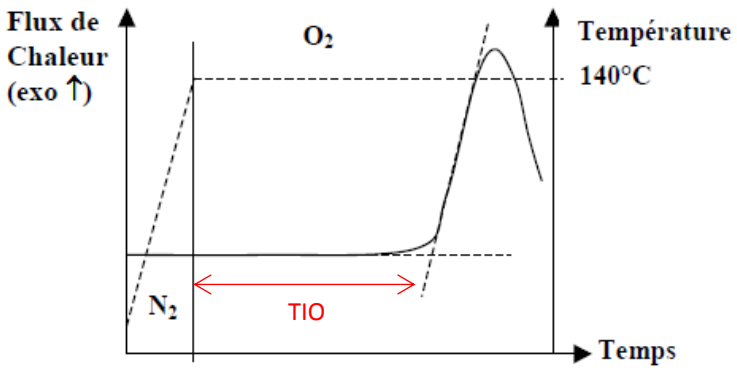


Figure 25. Méthode de détermination graphique de l'OIT [113]

3.1.2. Analyse thermomécanique (DMA)

En raison de la limitation de la DSC dans la détection des températures de transition vitreuse des blends [114] [115] [116], les températures vitreuses des différents matériaux ont été déterminées en réalisant des tests thermomécaniques en flexion 3 points à l'aide d'une Machine d'analyse mécanique dynamique (TA Instruments DMA Q800) sur des échantillons parallélépipédique ayant 60x12x2.5 mm^3 comme dimensions. Ces tests ont été réalisés sous azote liquide sur une plage de température allant de -140 à 100°C avec une température de chauffe de 2°C/min et une fréquence de 1 Hz.

3.2. Résultats

3.2.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques

Les propriétés thermiques des différents matériaux ont été étudiées en mesurant les températures de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc) ainsi que le taux de cristallinité Xc calculé par la formule suivante tout en tenant compte des proportions du PP, du PE et des fibres dans les deux matrices :

$$X_c = \frac{\Delta H_m \times (mc/mp)}{\Delta H_0} \times 100$$

Où : ΔH_m est l'enthalpie de fusion, ΔH_0 est l'enthalpie du PP et du PE de 100% cristallin ($\Delta H_0 = 207$ j.g^{-1} pour le PP et 293 j.g^{-1} pour le PE [Roger L. Blaine]), mc est la masse du PP ou du PE dans l'échantillon et mp est la masse totale.

Les thermogrammes issus des analyses DSC sont présentés dans la Figure 26. Il en ressort clairement que le PP représente un seul pic endothermique principal lié à la fusion, à 167 °C et un pic exothermique correspondant à la cristallisation à 133 °C alors que le blend

RPP représente deux pics de fusion un à 127 ° C et un second à 164 °C et deux pics de cristallisation à froid à 117 °C et 125 °C. Afin de bien déterminer les vraies valeurs des enthalpies (surfaces des pics) du polypropylène et du polyéthylène dans le blend, une déconvolution gaussienne des pics endothermiques et exothermiques a été réalisée grâce au logiciel Origin Lab. Les différents résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 5. Ces derniers montrent d'une part qu'avec la présence du polyéthylène dans le blend, la fusion du polypropylène est légèrement influencée, en effet elle chute de 5%. Cependant la cristallisation du PP est fortement influencée par l'ajout du PE dans le blend. D'autre part, on remarque qu'avec l'ajout des fibres de carbone dans les matrices, les températures de fusion et de cristallisation restent inchangées. Néanmoins, le taux de cristallinité est influencé par la présence du renfort et augmente de 7 à 8%.

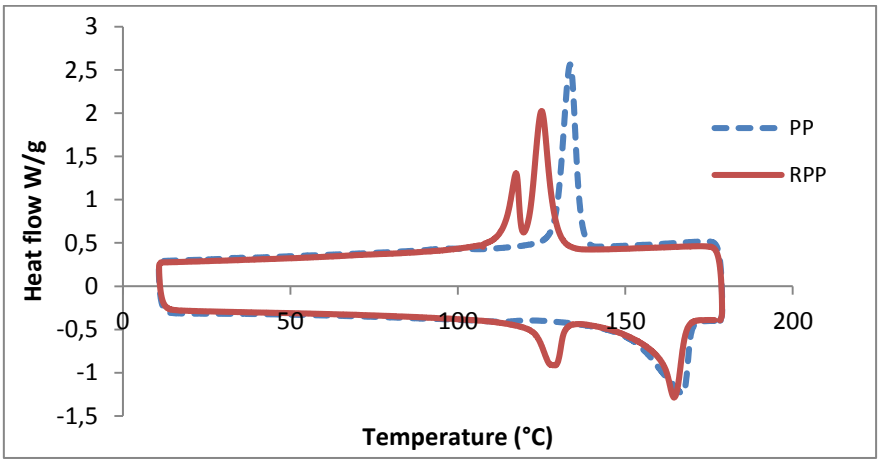


Figure 26. Thermogrammes des analyses DSC des deux matrices

Echantillon		cristallisation		Fusion		Xc (%)
		T_c (°C)	ΔH (J g^{-1})	T_m (°C)	ΔH (J g^{-1})	
RPP	**PE**	117	155	127	176	66
	PP	125	67	164	66	32
PP		133	65	167	66	32
	PE	117	146	128	217	74
RPP-CF180	**PP**	125	68	164	78	39
PP-CF180		135	66	167	80	39

Tableau 5- Propriétés de fusion et de cristallinité des matrices et des composites

Au-delà de son applicabilité exceptionnelle dans la mesure de la température de transition vitreuse (Tg), du module de conservation (E ') et du module de perte (E ") des polymères, l'analyse thermomécanique est un outil puissant pour étudier la miscibilité, le frottement interne qui peut être lié au comportement d'amortissement, la morphologie de phase des mélanges de polymères et le mécanisme moléculaire de n'importe quel type de transitions dans les polymères [117] et [118].

Les propriétés thermomécaniques du blend recyclé et du polypropylène pur sont illustrées par la Figure 27 qui représente les courbes des modules de conservation (E') et de perte (E'') ainsi que l'amortissement (tan δ). Ces courbes montrent les différentes températures de transition qui sont récapitulées dans le Tableau 6.

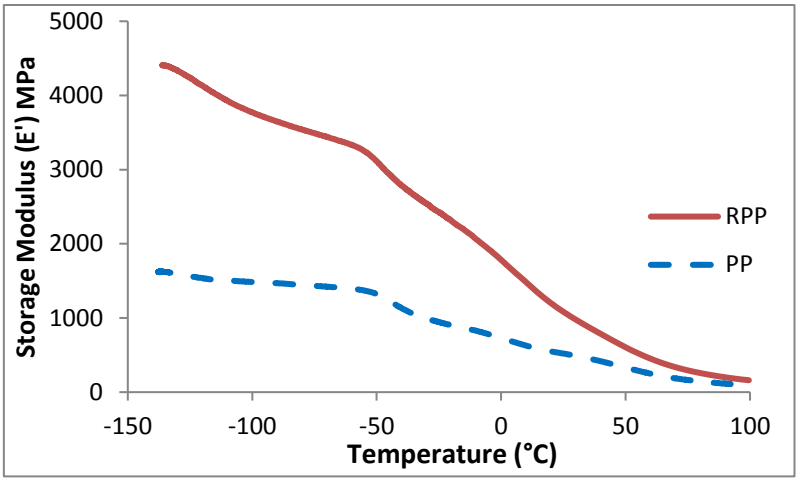
On remarque clairement qu'il y a une présence de deux mouvements de relaxation assignés αc (T1 = 46 °C), et α (T2 = -2 °C) dans l'ordre décroissant de température: mouvement-αc et mouvement-α sont attribués à la relaxation de la zone cristalline (des sphérolites) et à la température de transition vitreuse de PP ($T_{g\text{-}PP}$) respectivement [119]. T4 (-125 ° C) correspond à la température de transition vitreuse du polyéthylène [120] et [121]. Quant à la température de transition à -47 °C, elle est liée à la transition β du polypropylène.

Les résultats montrent également que la transition α du PP et du PE dans le mélange est presque identique à celle des polymères purs, ce qui indique que le RPP est un mélange de polymères non miscibles [122].

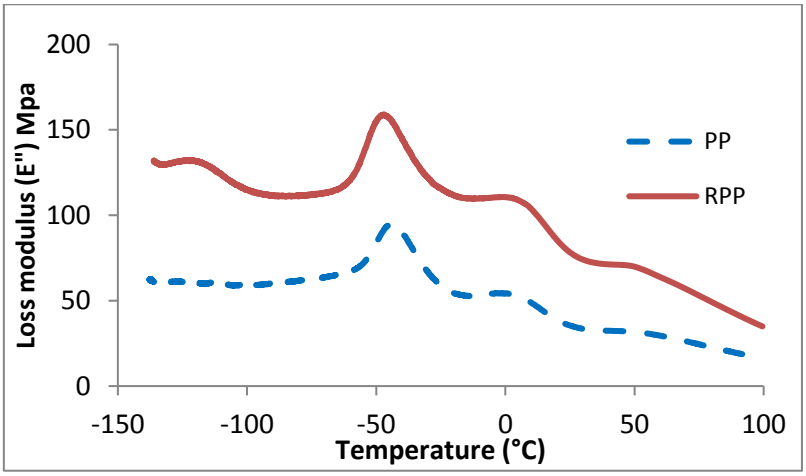
	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)
PP	46	-2	-48	-
RPP	45	-2.5	-47	-125

Tableau 6-Différentes températures de transition des deux matrices

(a)



(b)



(c)

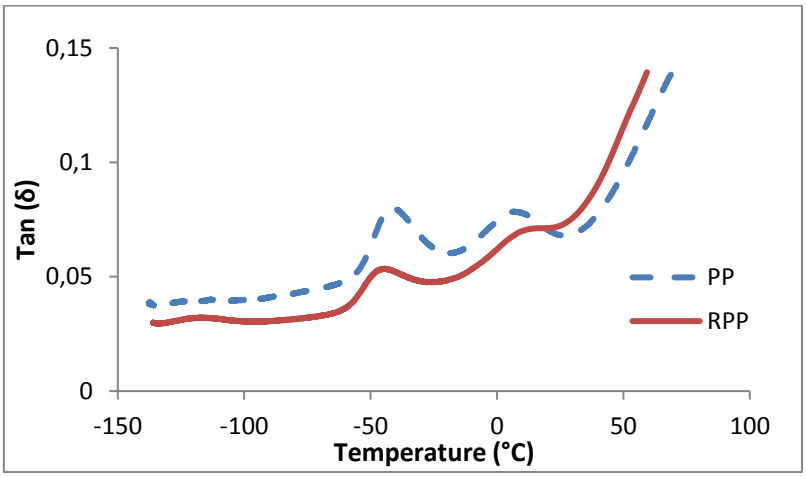


Figure 27. Spectres des modules de (a) conservation (E') et (b) de perte et (c) l'amortissement (tan δ) des deux matrices

3.2.2. Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT)

L'étude du vieillissement se focalisera dans ces travaux de recherches sur le matériau composite totalement recyclé à fibres de carbone ayant une longueur moyenne de 180 µm (RPP-CF180). Ce choix sera expliqué dans le chapitre 3.

Les résultats des essais d'OIT sur les échantillons du RPP-CF180 ainsi que sur sa matrice RPP sont représentés par la Figure 28. Ces résultats montrent que la matrice et le composite possèdent chacun un plateau de 343 et 331 min respectivement correspondant à leurs OIT. Cette différence peut se traduire par le phénomène d'une consommation partielle des antioxydants lors du procédé d'élaboration et aura par conséquent une influence sur le vieillissement thermique : temps d'induction et l'apparition des produits d'oxydation.

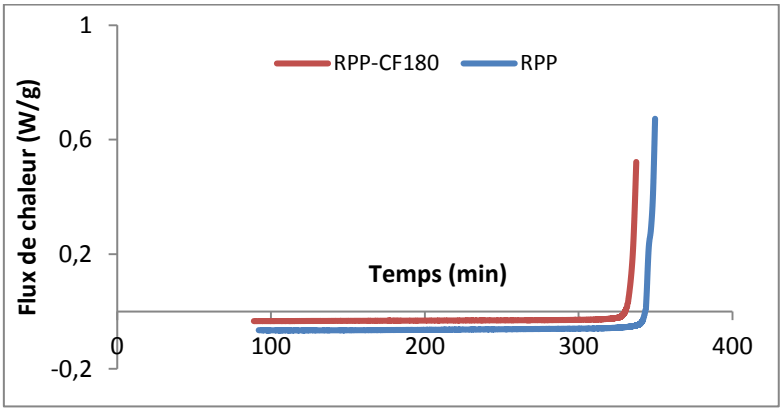


Figure 28. Comparaison des OIT du RPP-CF180 et RPP

Les analyses physico-chimiques montrent d'une part que la matrice recyclée est un blend vu que les deux polymères présents sont bien non miscibles et que l'ajout des fibres de carbone n'influe pas sur les températures de fusion, de cristallisation ainsi que celles de transitions vitreuses mais leur présence impacte le taux de cristallinité. D'autre part, les mesures des OIT ont montré que le taux des stabilisateurs dans le composite diminue après le procédé d'extrusion et d'injection par rapport à celui dans la matrice.

4. Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique des différents matériaux a été faite à deux échelles :

- Echelle macroscopique où des essais en traction à la rupture ont été réalisés à différentes vitesses de sollicitation allant du régime quasi-statique (10^{-2} s^{-1}) au régime dynamique rapide (100 s^{-1}).

- Echelle microscopique moyennant des essais in situ en flexion 3 point à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB) pour analyser qualitativement et quantitativement les mécanismes d'endommagement.

4.1. Essais mécaniques à différentes vitesses de déformation

La campagne d'essais expérimentaux à plusieurs vitesses de sollicitation a été menée sur une machine de traction à grande vitesse Shenck Hydropuls VHS 5020 (Figure 29).
Cette machine permet de réaliser des vitesses de déplacement du vérin allant de 10^{-4} m/s jusqu'à atteindre 20 m/s. La machine est dotée d'un système de lancement de type tube – coulisseau. Ce dernier permet, sur une course de 135 mm, d'atteindre la vitesse de consigne lors de la phase d'accélération du vérin préalable à la mise en charge de l'échantillon.
Une cellule piézo-électrique de capacité 50 kN située en amont entre la transverse et le mors supérieur a permis de mesurer l'effort généré. Afin de pouvoir minimiser les effets d'inertie, le serrage est réalisé mécaniquement et contrôlé.

Le dispositif hydraulique est alimenté en permanence par un groupe hydraulique qui apporte l'énergie nécessaire pour assurer une continuité du chargement et une vitesse constante au cours d'un essai. Cependant, la mesure de l'effort au niveau de l'échantillon est perturbée par des ondes générées par le système de mise en charge. Par conséquence, des champs de contrainte et de déformation non homogènes sont générés et engendrent à leurs tours une vitesse de déformation non constante au sein de la zone utile de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, les travaux de Z. Jendli [35] ont montré que l'utilisation d'un matériau amortissant intercalé en contact entre les pièces en question ainsi qu'une optimisation de la géométrie de l'échantillon permettent de pallier ce problème.

La déformation locale a été mesurée par une technique sans contact qui consiste à placer deux taches circulaires sur la surface de la zone utile. Le déplacement relatif de ces marques a été enregistré à l'aide d'une caméra à grande vitesse à capacité d'acquisition de 250.000 images par seconde. L'allongement des spécimens durant le chargement a été déterminé tout en suivant à chaque instant, la distance séparant les barycentres des deux points grâce à un logiciel de traitement d'image : ImageJ.

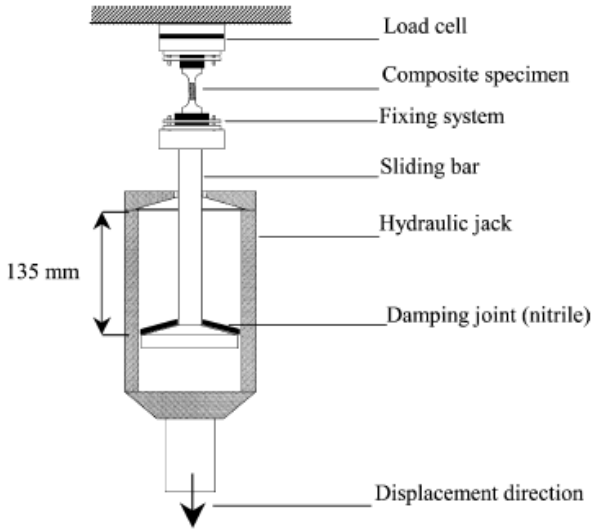


Figure 29. Machine de traction à grande vitesse

4.2. Essais in situ

L'étude des mécanismes d'endommagement du composite RPP-CF180 à l'état vierge et à différents stades de vieillissement a été réalisée par des observations in situ sur des échantillons rectangulaires soumis à un chargement en flexion trois points. Le chargement a été assuré l'aide d'une micromachine de flexion trois points (Figure 30 (a)) avec une longueur de portée de 35 mm dans une chambre du MEB (JEOL JSM-7001F).

La vitesse du point central de contact a été configurée pour 200 µm/min pour permettre l'acquisition des images des observations in situ. Ce déplacement a été interrompu à des moments bien précis et pour une période ne dépassant pas les 3 minutes afin d'éviter tout phénomène de relaxation du matériau [34]. Les observations ont été focalisées sur la surface latérale (longueur-épaisseur) de l'échantillon avec un accent particulier sur la zone de traction, notamment sur la couche peau comme illustré par la Figure 30 (b).

La condition de charge de flexion trois points conduit à une contrainte maximale dans la région de traction, ce qui présente l'avantage de réduire l'observation à la zone où le dommage maximal peut être anticipé.

Les échantillons, prélevés des étuves à des temps bien précis, ont été préparés suivant la même procédure de polissage qui impliquait 5 minutes de passage sur les différents papiers abrasifs : 1000, 2400 et 4000. Enfin, afin assurer la continuité électrique et d'éviter l'effet du

chargement électrique dans le polymère, les spécimens ont été revêtus d'une fine couche d'alliage en or.

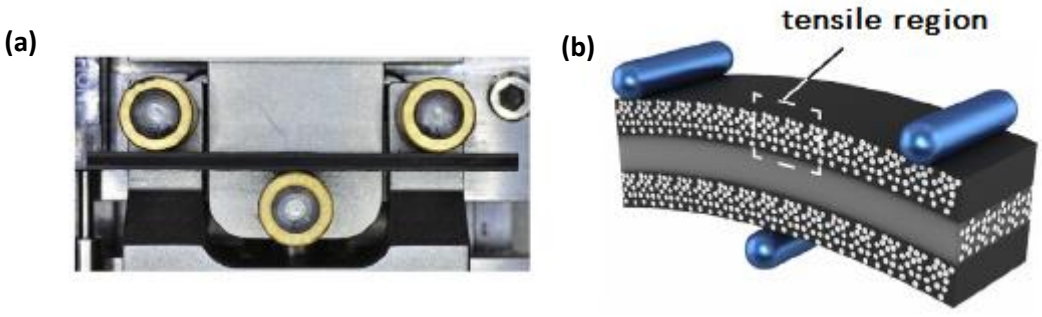


Figure 30. Micromachine de flexion: (a) image de l'expérience (b) illustration

Il faut souligner que, étant donné que l'objectif principal du travail actuel est de se concentrer sur l'étude des mécanismes de l'endommagement et leurs quantifications, les observations MEB effectuées à un grossissement local et élevé sont donc nécessaires. Par conséquent, les configurations locales de fibres telles que celles proches les unes des autres avec une orientation transversale à la direction de la contrainte macroscopique, ont été fréquemment observées avec une attention particulière pour les fibres situées dans la couche peau. De plus, et dans le but d'obtenir des résultats d'endommagement statistiquement significatifs, la taille de la zone représentative d'observation a été fixée à 125x80 µm.

5. Suivi du vieillissement par spectrométrie

Dans le cadre de ce travail, les composites RPP-CF180 et sa matrice RPP ont été soumis à un vieillissement thermique accéléré à hautes températures dans des étuves ventilées à l'air sous pression atmosphérique.

Des films des deux matériaux ont été vieillis avec les éprouvettes destinées pour la caractérisation mécanique à 120, 130 et 140°C. Ces films ont été obtenus par microtomage et possèdent une épaisseur moyenne variant entre 20 et 25µm.

Lors du vieillissement thermique certains changements de composition chimique peuvent avoir lieu tel que:

- La disparition des groupements chimiques initialement présents dans le matériau au niveau des liaisons les plus faibles.
- La formation des produits d'oxydation, notamment des carbonyles ayant des liaisons C=O et/ou des hydroxyles avec des liaisons OH.

- La formation des produits volatils

La spectroscopie IRTF met en évidence ces modifications de structure chimique.

5.1. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge permet l'identification de la nature des fonctions chimiques et les quantifier à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques du polymère.

Les deux modes d'analyse IRTF existants sont le mode en réflexion pour caractériser les échantillons épais et le mode en transmission pour les films minces. Dans le cas de notre étude du vieillissement, les analyses ont été réalisées en mode transmission avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} dans un domaine spectral s'étendant de 400 à 4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre infrarouge (PerkinElmer) sur des films ayant une épaisseur moyenne entre 20 et 25 µm.

Cette méthode consiste à émettre un faisceau infrarouge traversant totalement l'épaisseur du film. Ce faisceau mettra en vibration les liaisons chimiques du matériau à des fréquences bien précises. La fréquence du groupement chimique et son intensité absorbée seront par la suite analysées pour identifier les différents groupements fonctionnels et leurs concentrations. La concentration des différents groupements est déterminée grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \, . \, l \, . \, C$$

Où A est l'absorbance (sans unité), ε est le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), l l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et C la concentration de l'espèce absorbante (en $mol.L^{-1}$).

5.2. Spectrométrie ultraviolet (UV)

La technique d'analyse par spectrométrie ultraviolet permet d'une part de vérifier l'absence ou la présence de stabilisants dans le matériau et d'autre part de les quantifier. En appliquant cette technique, les molécules qui sont soumises à un rayonnement dans le domaine ultraviolet subissent une transition électronique impliquant les photons.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible PERKINELMER modèle Lambda 5, muni d'une sphère d'intégration. Ils sont enregistrés en mode absorbance

sur une gamme spectrale s'étendant de 200 à 400 nm. L'analyse des données se fait en appliquant la même méthode que pour la spectrométrie IR en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Chapitre 3 : Etude et modélisation de l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique

L'objectif de ce chapitre est d'étudier, analyser et modéliser le comportement des matrices et des composites élaborés sous chargement en traction à différentes vitesses de sollicitation. L'étude de l'effet de la vitesse de déformation permettra de mieux caractériser le comportement mécanique des matériaux sur une gamme de vitesses de déformation allant du régime quasi-statique (10^{-2} s^{-1}) au régime dynamique (100 s^{-1}). Les mécanismes d'endommagements seront analysés aux deux échelles - microscopique et macroscopique - des composites.

Dans un premier temps, une étude préliminaire du comportement mécanique des différents matériaux sous chargement quasi-statique sera réalisée dans le but de déterminer le composite optimal ayant les meilleures performances mécaniques et répondant aux exigences industrielles.

Dans un second temps, une méthodologie hybride, expérimentale et numérique visant à optimiser les essais dynamiques rapides sera détaillée et validée expérimentalement. Par la suite, les résultats de traction rapide seront analysés macroscopiquement à travers le comportement mécanique global et puis les faciès de rupture des échantillons après rupture seront analysés à l'échelle microscopique au MEB. Enfin, le comportement mécanique à différentes vitesses de déformation sera modélisé. Le modèle DSGZ [55] sera modifié afin de mieux prédire la réponse mécanique des composites de notre étude au niveau du seuil de plasticité.

Cette étude permettra ainsi de mettre en évidence l'effet de la vitesse de déformation sur le phénomène d'endommagement et de rupture ainsi que ses conséquences sur le comportement mécanique global des composites étudiés.

1. Comportement mécanique des matériaux en chargement quasi-statique

Les essais de traction uni-axiale sous chargement quasi-statique ont été menés jusqu'à la rupture sur une machine de traction universelle INSTRON 5966 de capacité 10 kN permettant d'imposer de faibles vitesses de déplacement allant de 10^{-3} à 10^{3} mm/min. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus sur des échantillons découpés de différentes zones des plaques dans la direction principale du fluage lors de l'injection. Pour chaque matériau, cinq échantillons ont été testés. La déformation réelle dans la zone utile des échantillons a été mesurée en utilisant une méthode sans contact à l'aide d'une caméra. Deux marquages sont déposés sur la surface de l'échantillon qui est filmée lors de la déformation (voir Figure 31). Une analyse des images réalisée avec ImageJ permet de mesurer le déplacement relatif des deux centres géométriques des marquages afin de déterminer la déformation. Une synchronisation avec l'effort permet alors de tracer la courbe de traction.

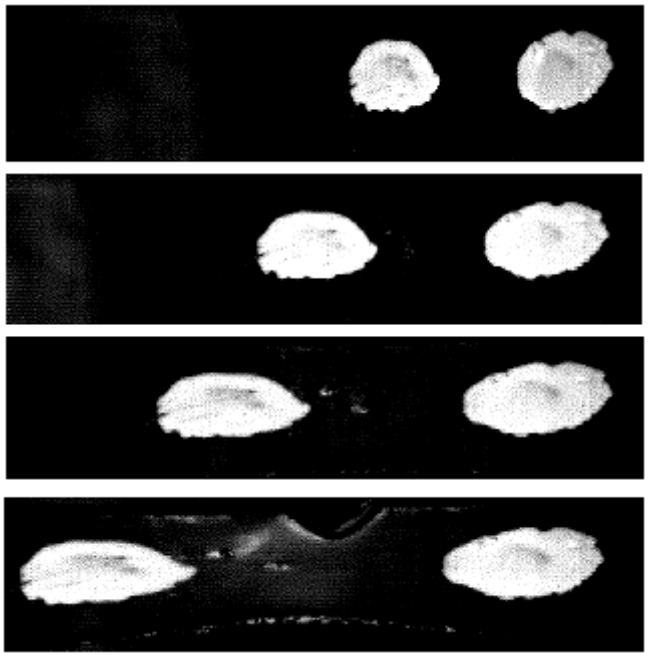


Figure 31. Evolution de la déformation de la zone utile filmée lors d'un essai de traction.

La figure suivante (Figure 32), montre la courbe de la déformation en fonction du temps. La pente moyenne de la courbe est exploitée afin de déterminer la vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$ de l'essai de traction. Ces essais permettront de caractériser le comportement mécanique global des composites et des matrices à l'échelle macroscopique.

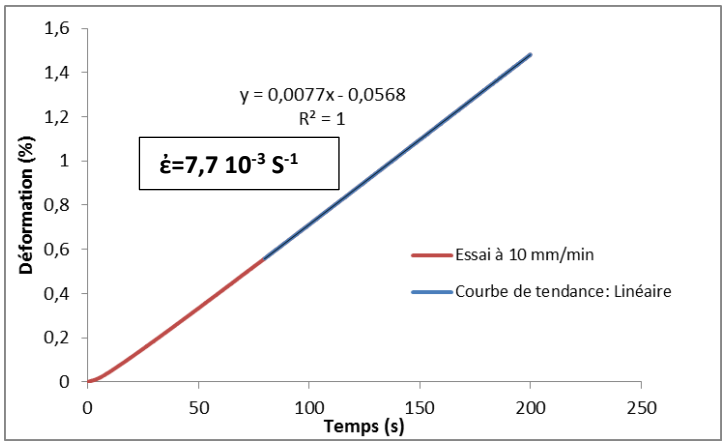


Figure 32. Courbe déformation-temps utilisée pour la détermination de la vitesse de déformation

La Figure 33 montre l'évolution des courbes contrainte-déformation des différents matériaux de l'étude pour une vitesse de sollicitation constante de 10 mm/min correspondant à une vitesse de déformation de l'ordre de 7,7 10^{-3} s^{-1}(Figure 32).

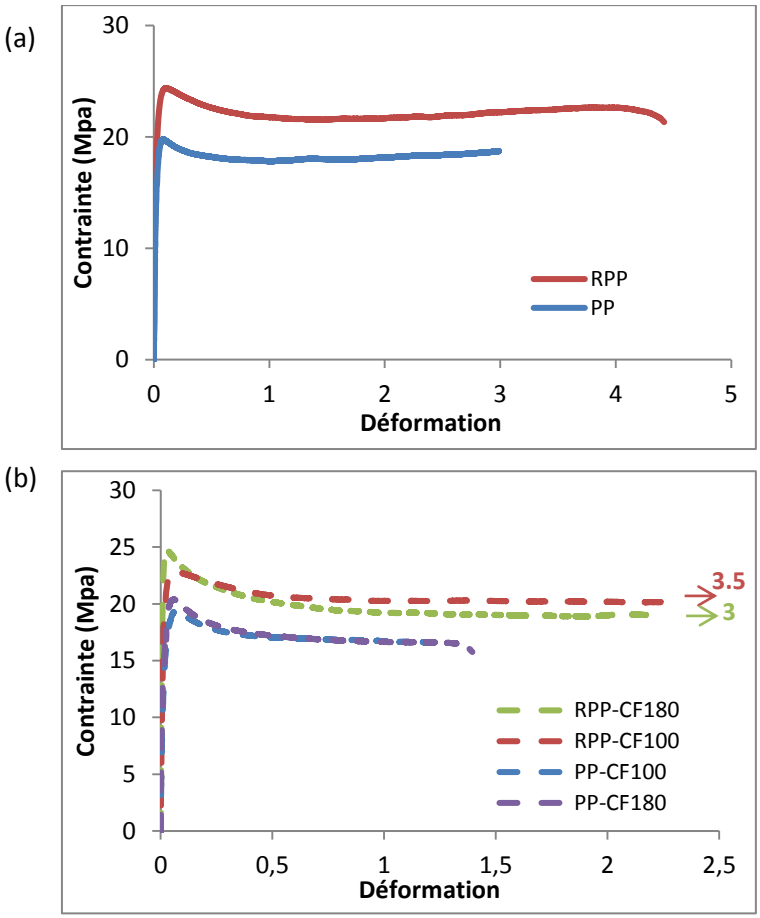


Figure 33. Courbes contrainte-déformation sous chargement quasi-statique : (a) Matrices (b) Composites.

Ces courbes montrent d'une part que le comportement global des composites hérite de celui des matrices qui présente les caractéristiques de la réponse d'un matériau à grande déformation. En effet, 3 étapes sont présentes : une première partie élastique quasi-linéaire suivie d'un pic et d'un plateau de déformation plastique. D'autre part, on remarque clairement que la matrice recyclée (RPP) possède des performances mécaniques meilleures que celles du PP en termes de contrainte au pic, plateau ainsi que de déformation à la rupture (Figure 33 (a)). Par conséquent, les composites élaborés à partir du RPP héritent aussi de cette propriété et présentent à leurs tours de meilleures propriétés mécaniques en traction que celles de ceux obtenus avec le polypropylène standard comme l'illustre la Figure 33(b).

Le Tableau 7 résume les différentes propriétés mécaniques en traction quasi-statique (QS). On montre qu'avec l'augmentation des longueurs des fibres au sein de chaque matériau une augmentation significative dans le module d'Young est générée [123]. Toutefois, à taux et longueur des fibres équivalents, on note des valeurs de modules bien plus importantes dans le cas des composites à matrice recyclée. Cette différence augmente avec la longueur de fibre (30% pour les CF100 et 50% pour les CF180). Une analyse microscopique des faciès de rupture permettra par la suite de bien éclaircir la raison de cette différence.

Matériau	E (MPa)	σ_{pic} (MPa)	ε_{Pic}	σ_{ultim} (MPa)	ε_{Ultim}
RPP	~1100±50	~24±0.5	~0.066±0.001	~21±0.3	~4.5±0.2
PP	~1000±50	~19±0.5	~0.075±0.001	~18.7±0.2	~3±0.1
RPP-CF100	~2300±100	~22±1	~0.054±0.001	~20.5±0.5	~3.5±0.1
RPP-CF180	~3000±150	~25±1	~0.03±0.001	~23±1	~3±0.1
PP-CF100	~1700±100	~19.5±0.5	~0.064±0.001	~18±0.5	~1.7±0.1
PP-CF180	~2000±100	~20.5±0.5	~0.05±0.001	~18.5±0.5	~1.4±0.1

Tableau 7- Propriétés mécaniques des matrices et des composites en traction quasi-statique

Par ailleurs, la diminution de la longueur des fibres engendre d'une part, une augmentation de la déformation au seuil (pic) et à la rupture. Par contre, les contraintes au seuil et à la rupture (palier) diminuent. A titre d'exemple, on remarque que pour le composite totalement recyclé, une augmentation de la longueur du renfort engendre une diminution de

55% et de 15% pour la déformation au pic et à la rupture respectivement et une augmentation de 12% et de 14% pour la contrainte au pic et celle à la rupture respectivement.

Par ailleurs, on rappelle les résultats du Tableau 5 dans le chapitre 2 qui montrent que les températures de fusion et de cristallisation sont similaires pour les matrices et leurs composites. Ainsi, en dehors des effets très locaux aux interfaces fibre-matrice, on peut affirmer que le comportement thermomécanique des matrices thermoplastiques n'est pas significativement affecté par la présence des fibres de carbone.

Ces résultats préliminaires nous permettent de choisir les microstructures optimales qui feront l'objet de notre étude. Par conséquent, dans la suite du travail, on se focalisera sur le composite totalement recyclé avec des renforts de longueur moyenne de 180 µm (RPP-CF180). A titre comparatif, son équivalent élaboré avec la matrice standard (PP-CF180) sera aussi étudié en tant que référence comparative.

2. Comportement mécanique des matériaux en chargement dynamique

Après une caractérisation préliminaire du comportement mécanique global des composites et des matrices sous chargement quasi-statique, il est question dans cette seconde partie d'étudier et d'analyser l'effet de vitesses de déformation plus rapides sur les propriétés mécaniques des matériaux. Seul le composite totalement recyclé RPP-CF180 présentant les meilleures propriétés mécaniques sera retenu avec son équivalent semi-recyclé (PPCF180) pour la suite de l'étude.

Les effets de l'inertie propre aux essais dynamiques ainsi que la propagation d'ondes de choc présentent des obstacles majeurs lors de l'essai de traction à grande vitesse. En effet, dans ces conditions extrêmes l'échantillon est facilement soumis à des variations spatio-temporelles des champs de contraintes et de déformations. De plus, la présence des ondes au sein du système produit des perturbations importantes sur les mesures. C'est en effet tout le montage qui peut se mettre en mode de vibration propre et provoquer de fortes perturbations, notamment au niveau de la mesure de l'effort. Par conséquent, dans ces conditions, il est très difficile d'imposer une homogénéité des champs au sein de l'échantillon et de procéder à des mesures représentatives. Il est donc primordial, avant d'entamer l'analyse expérimentale du comportement mécanique, de mettre en place une méthodologie numérique permettant de réduire au maximum ces perturbations en recherchant d'une part

l'homogénéité des déformations dans la zone utile de l'échantillon et d'autre part une vitesse de déformation rapidement constante dans cette même zone. On cherchera donc à réduire la magnitude des perturbations. Pour ce faire, on utilisera deux moyens combinés [124]:

1) Un amortissement créant une grande déformation en amont de l'échantillon,
2) Une rupture d'impédance mécanique à travers l'optimisation de la géométrie des échantillons.

La mise en œuvre de cette méthodologie est détaillée au paragraphe suivant.

2.1 Méthodologie d'optimisation de la géométrie des échantillons

2.1.1. Mise en œuvre

Cette méthodologie vise à travers une optimisation numérique à déterminer une géométrie optimale des échantillons permettant d'atteindre rapidement une distribution homogène de la déformation et une vitesse de déformation constante dans la zone utile de l'échantillon. La procédure mise en place utilise de façon couplée des mesures expérimentales et des calculs numériques par éléments finis menés sous le code de calcul ABAQUS explicite qui permet de prendre en compte les effets d'inertie.

La méthodologie d'optimisation se compose de quatre étapes :

- La première étape consiste à réaliser un essai sur éprouvette ayant une géométrie droite de type barreau tout en mesurant, par extensomètre laser ou par imagerie rapide, le déplacement induit aux extrémités de l'échantillon. Cette procédure permet de mesurer le pouvoir amortissant du joint d'amortissement placé entre le tube et le coulisseau. Lors de son écrasement, on peut observer une diminution de la vitesse de chargement au tout début du test. Après un certain temps de montée (t^m), pour lequel le joint d'amortissement est complètement comprimé, la vitesse de déplacement induit entre les extrémités de l'échantillon devient constante et se rapproche de la vitesse imposée. Plusieurs matériaux ont été testés afin d'optimiser le joint d'amortissement dans le but de réduire le temps de montée tout en conservant un pouvoir amortissant important évalué par la baisse de l'amplitude des ondes de perturbation mesurée sur l'effort. Le temps de montée optimal (t_r) en utilisant un joint en nitrile est estimé expérimentalement et varie entre 10^{-4} et 10^{-5}

secondes en fonction de la vitesse d'essai nominale et de l'épaisseur de joint adoptée. Ce joint permet un amortissement rapide dans la zone de déformation élastique pour la plupart des polymères et composites.

- Une fois le temps de montée évalué, les conditions aux limites sont numériquement appliquées aux extrémités de l'échantillon en terme de vitesse imposée afin de calculer la réponse dynamique de ce dernier (Figure 34 (b)).
- En s'assurant que l'échantillon se comporte comme un solide élastique anisotrope, un processus d'optimisation itératif est effectué en utilisant des simulations par éléments finis dans le but de déterminer les paramètres géométriques optimaux L_1, L_2, L_3, L_4 et R qui permettront d'assurer une diminution des effets des ondes mécaniques afin de générer des champs de contrainte / déformation homogènes et une vitesse de déformation constante dans la zone utile de l'échantillon comme décrit par la Figure 34(c).
- Finalement, des essais expérimentaux sont ensuite réalisés afin de valider le choix de la géométrie optimale. La géométrie de l'échantillon optimisé en forme d'haltère est résumée dans le Tableau 8. On notera que les rayons de raccordement sont très petits et caractéristiques des échantillons dynamiques et qu'ils permettent une rupture d'impédance mécanique brutale. Cet échantillon se comporte donc comme un piège à ondes permettant la réflexion des ondes en amont vers le piston loin de l'échantillon et du capteur d'effort.

La Figure 34(c) montre la distribution des contraintes longitudinales de traction prévue pour l'échantillon optimisé soumis à une vitesse imposée de 4 m/s, ce qui correspond à une valeur théorique de vitesse de déformation de l'ordre de 400 s^{-1}. De plus, on vérifie que, malgré la présence d'une concentration de contraintes localisées, le champ de contrainte au centre de l'échantillon composite est homogène. Cependant, il convient de noter qu'en raison des différents jeux présents dans le système de mise en charge, la valeur de la vitesse de déformation mesurée dans la zone utile de l'éprouvette peut être inférieure de 20% à 30% à celle théorique (400 s^{-1}). Il est aussi à noter que les conditions d'optimisation supposent un comportement purement élastique qui ne participe pas à l'amortissement des ondes. Dans le cas de nos matériaux, les grandes déformations subies par l'échantillon joueront un rôle important dans l'amortissement et l'homogénéisation des champs dans la zone utile. De plus,

l'optimisation utilise les caractéristiques mécaniques d'échantillons découpés dans le sens de l'écoulement, ce qui constitue le cas le plus défavorable pour l'amortissement des ondes.

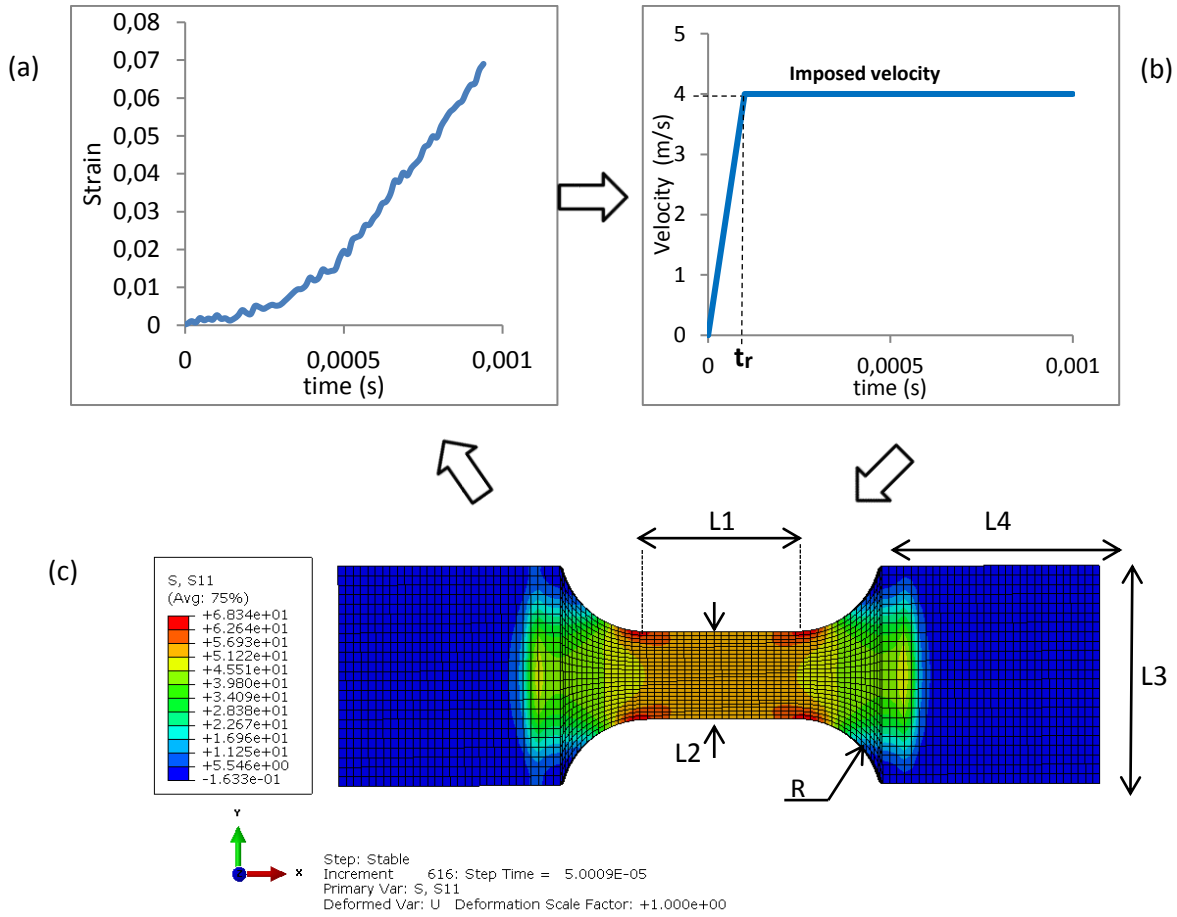


Figure 34. (a) Données expérimentales et numériques (b) conditions aux limites (c) distribution de la contrainte de traction longitudinale (σ11) Eprouvette optimisée en forme d'haltère soumise à un essai de traction (V= 4 m/s temps de montée= 2 10^{-4} s)

	L1 (mm)	L2 (mm)	L3 (mm)	L4 (mm)	R (mm)
Echantillon optimisé	10	6	15	15	6

Tableau 8- Dimensions optimisées des éprouvettes composites pour l'essai de traction à grande vitesse

La Figure 35 représente l'évolution du profil de la contrainte longitudinale (σ11) le long de la ligne centrale de l'éprouvette. La propagation de l'onde de choc dans l'éprouvette est décrite par les premiers pas de chargement (Figure 35 (a)). Les résultats illustrés par la Figure 35 (a) montrent bien que l'onde mécanique disparaît très rapidement. En effet, après

seulement 3,5 10^{-5} s, la répartition des contraintes devient relativement homogène pour une contrainte moyenne de 1,2 MPa. Au-delà du huitième pas correspondant à un temps de 4 10^{-5} s, la contrainte devient totalement homogène sur la totalité de la zone utile comme décrit par la Figure 35 (b).

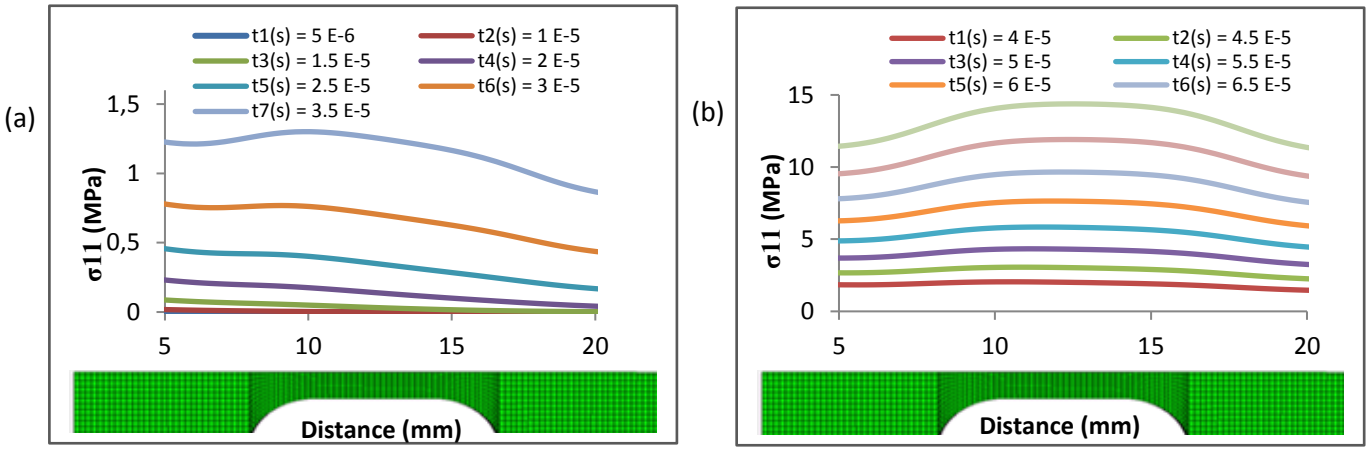


Figure 35. Evolution du profil spatio-temporel de la contrainte longitudinale (σ11) dans l'échantillon (a) jusqu'à stabilisation totale (b) une fois la vitesse de sollicitation imposée atteinte

2.1.2. Validation de l'optimisation

Un joint en nitrile d'épaisseur 1.5 mm a été choisi comme joint optimal pour les essais de traction rapide après avoir effectué plusieurs tests. La Figure 36 représente l'évolution de la vitesse de déformation dans la zone utile de l'échantillon du RPP-CF180 obtenue numériquement et expérimentalement par des essais de tractions réalisées à la même vitesse de sollicitation. Les résultats (La Figure 36) montrent une bonne corrélation et une superposition de la courbe numérique et celle obtenue expérimentalement. Par ailleurs, les simulations numériques considèrent que le composite est assez homogène, alors que ceci est loin d'être le cas [125, 35]. Cependant, les dispersions des mesures expérimentales sont très faibles et ne dépassent pas les 5% et les résultats des essais de traction dynamiques présentent une bonne reproductibilité. Ceci nous permet de conclure que l'onde de choc ne perturbe pas les scénarios de déformation et d'endommagement à l'échelle locale.

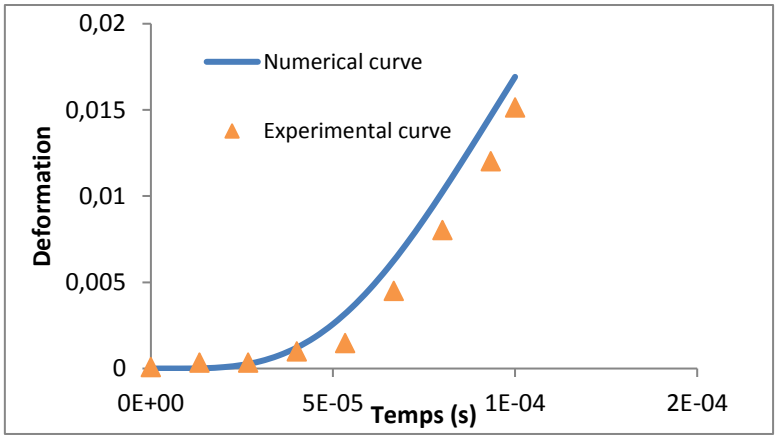


Figure 36. Comparaison de l'évolution numérique et expérimentale de la déformation dans l'éprouvette

Les résultats de la figure ci-dessus montrent aussi qu'à partir d'une valeur temporelle de l'ordre de $4x10^{-5}$ s, correspondant au temps de montée (t^m), et tout en restant dans la partie élastique du comportement mécanique, la vitesse de déformation se stabilise et devient constante et mesurable. La Figure 37 montre à titre d'exemples des évolutions de la vitesse de déformation mesurées dans la zone centrale de l'échantillon RPP-CF180 pour différentes vitesses de sollicitation. Il est donc possible de déterminer avec précision les propriétés élastiques du matériau.

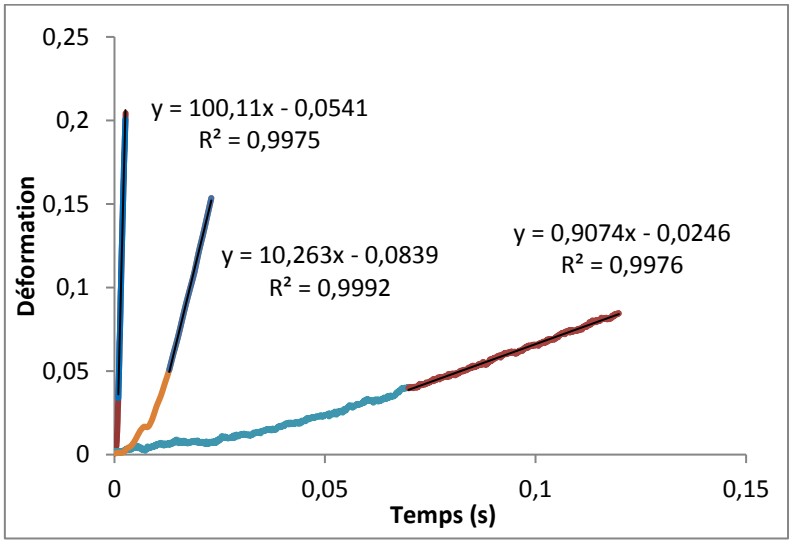


Figure 37. Différentes mesures de la vitesse déformation pour RPP-CF180

2.2 Effets de la vitesse de déformation

L'étude de l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique global des matériaux a été réalisée en menant des essais de traction jusqu'à la rupture sur une gamme vitesse de déformation allant de 7.10^{-3} s^{-1} jusqu'à 200 s^{-1}. La Figure 38 illustrant l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique global des matériaux montre clairement que ce dernier est très sensible à la vitesse de sollicitation. En effet, la contrainte augmente et l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation. Par ailleurs, les matrices et les deux composites montrent que malgré quelques faibles variations dans la microstructure, la première partie des courbes contrainte/déformation correspondant au module d'élasticité reste relativement constant avec l'augmentation de la vitesse de déformation.

La méthodologie expérimentale définie précédemment permet d'estimer, en fonction de la vitesse de déformation, l'évolution du comportement mécanique en termes de module d'élasticité (E), contrainte et déformation au pic (σ_{pic}, ε_{pic}) et à la rupture (σ_{ultime}, ε_{ultime}).

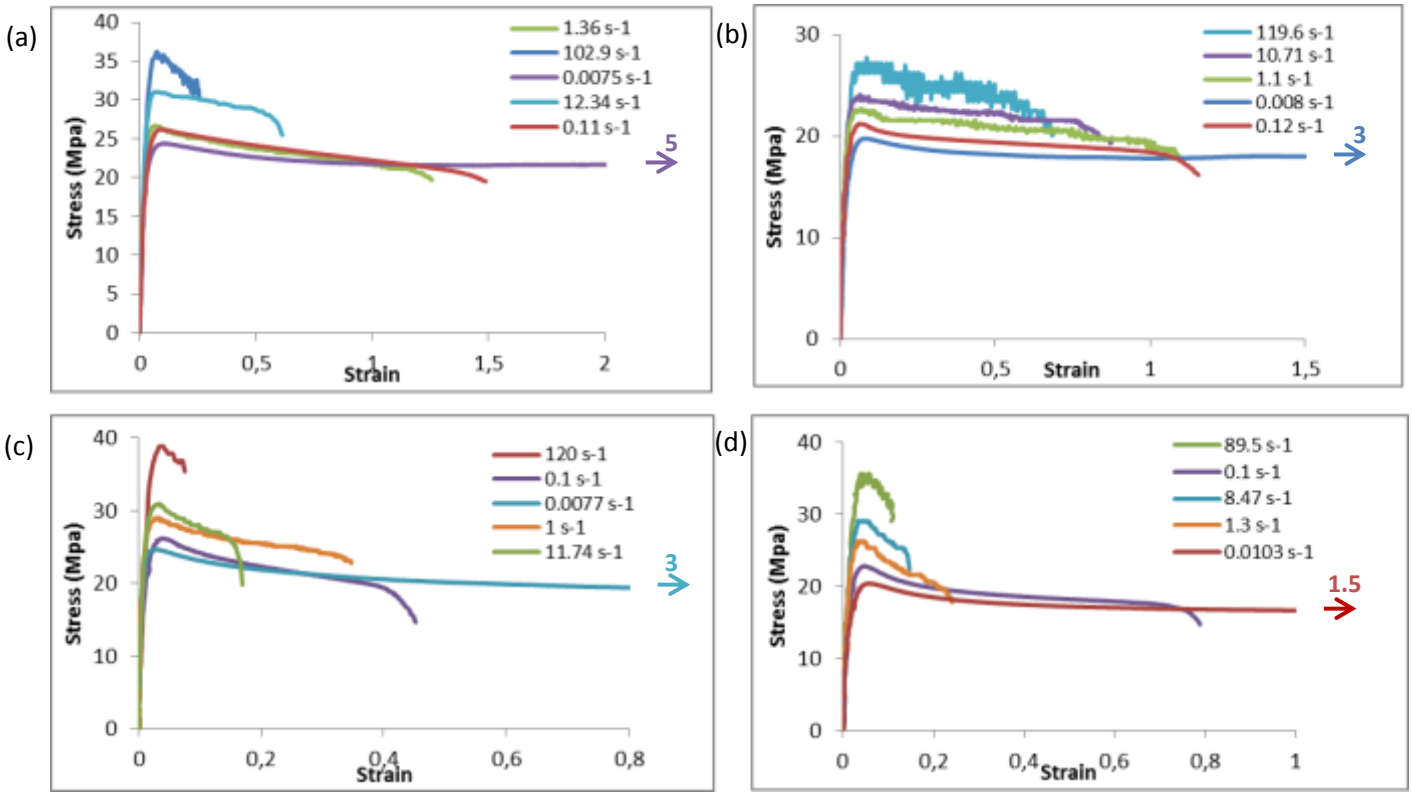


Figure 38. Courbes contrainte/déformation à différentes vitesses de déformation (a) RPP (b) PP (c) RPP-CF180 (d) PP-CF180

D’après la Figure 38 et la Figure 39 (a), il est facile de confirmer que la phase élastique du comportement reste insensible à l’effet de vitesse de déformation. Quant aux écarts de mesures présents quelques soit la vitesse de sollicitation (Figure 39 (a)), ils sont associés à quelques variabilités dans la microstructure des composites (distributions et longueurs de fibres).

Néanmoins, la Figure 39 (a, b, c et d) montre que, au-delà de la limite élastique, le comportement non linéaire est fortement affecté par l’augmentation de la vitesse de déformation. En effet, avec l’augmentation de la vitesse de déformation, les contraintes au pic et celle à la rupture augmentent linéairement jusqu’à 10 s^{-1} puis évoluent avec une pente plus importante dans le cas de la matrice non recyclée et son composite et exponentiellement dans le cas de la matrice Greenlene et du RPP-CF180. Par ailleurs, l’allongement à la rupture (Figure 39 (e)) se caractérise par une chute importante, pour tous les matériaux, dès le début de l’augmentation de la vitesse de déformation puis commence à se stabiliser dès l’atteinte des 10 s^{-1}. Quant à la déformation au pic, elle semble rester insensible à la vitesse de sollicitation. A titre d’exemple, dans le cas du RPP-CF180 la contrainte au pic et celle à la rupture augmentent de 50 % et 70% respectivement et la déformation à la rupture chute de 97% en passant du régime quasi statique à une vitesse de déformation de l’ordre de 120 s^{-1}.

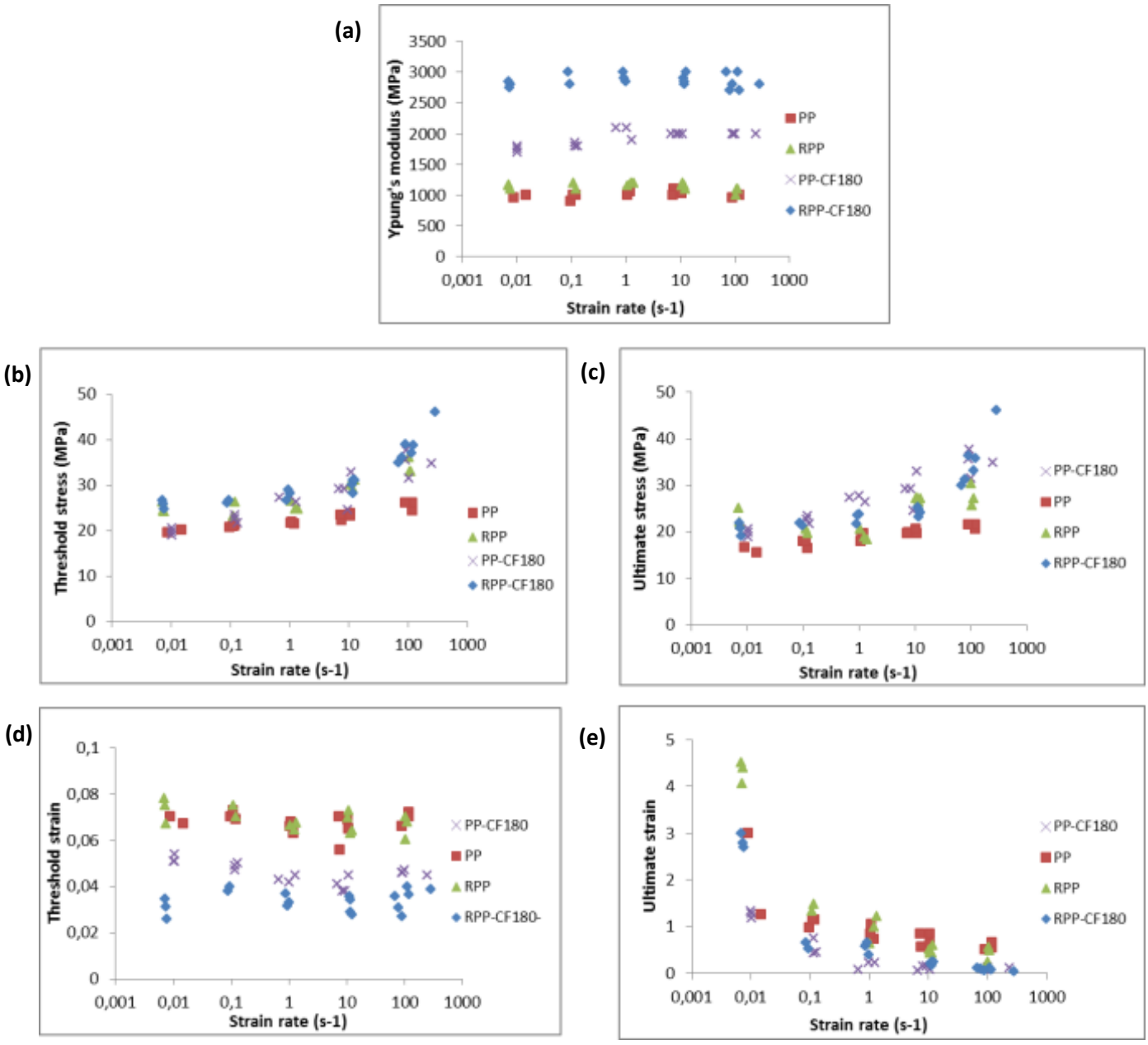


Figure 39. Effet de la vitesse de déformation : (a) Module d'Young (b) contrainte au pic (c) contrainte à la rupture (d) déformation au pic (e) déformation à la rupture

La question qui se pose dans cette partie est « pourquoi le module d'Young du RPP-CF180 est supérieur à celui du PP-CF180 alors que le même type et taux de fibres de carbone ont été utilisés et que les deux matrices ont des modules similaires ? ». Pour mieux comprendre l'origine physique de la différence dans le module, il est nécessaire de réaliser des observations à l'échelle microscopique sur les faciès de ruptures des échantillons afin d'identifier les mécanismes d'endommagement. En effet, une baisse de module traduit un mauvais transfert de charge au niveau des interfaces fibre-matrice. Par conséquent, l'analyse des états de déformation au niveau des interfaces permet de mettre en évidence l'effet des

propriétés de l'interface fibre-matrice pour chacun des composites en fonction de la vitesse de sollicitation.

2.3 Etude des mécanismes d'endommagement

Afin d'analyser et bien comprendre la différence entre les deux composites en terme de module d'une part et de mettre l'accent sur l'effet de la vitesse de déformation sur les mécanismes locaux de déformation et d'endommagement d'autre part, des observations des faciès de rupture sous MEB ont été réalisées sur des échantillons après rupture sollicités à différentes vitesses de déformation. Les Figure 40 et Figure 41 illustrent l'effet de la vitesse de déformation sur les mécanismes locaux se produisant notamment dans la zone d'interface fibre/matrice des deux composites RPP-CF180 et PP-CF180 sur une gamme de vitesses de déformation allant de 0.1 s^{-1} jusqu'à 100 s^{-1}.

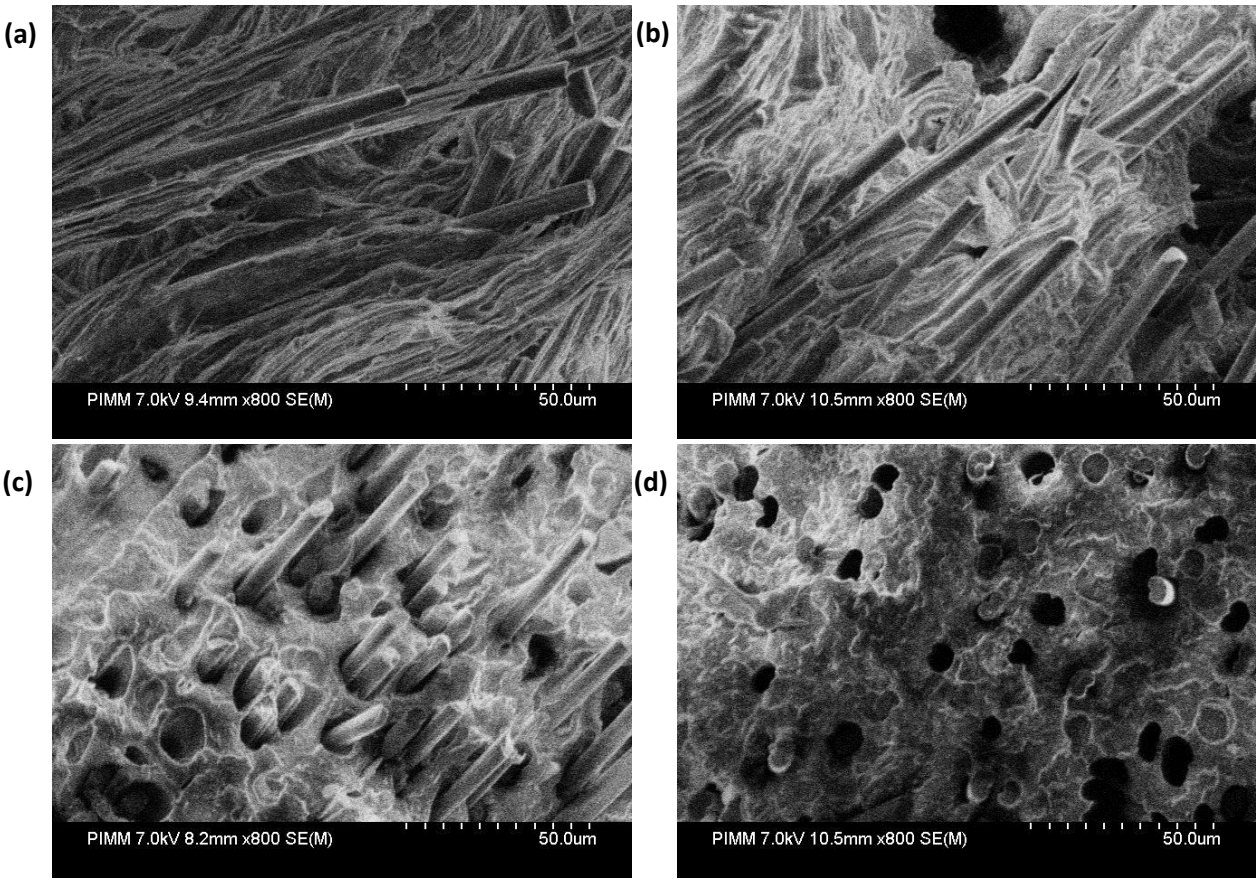


Figure 40. Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement sur la zone d'interface fibre/matrice du RPP-CF180 : (a) ε̇ =0.1 s-1, (b) ε̇ =1 s-1, (c) ε̇ =10 s-1, (d) ε̇ =100 s-1

Les observations montrent une bonne adhérence des fibres à la matrice en régime dynamique lent, tant dans le cas du RPP-CF180 (Figure 40(a)) que dans celui du PP-CF180

(Figure 41(a)). En effet, dans les deux cas, cette adhérence est suffisante pour permettre une plasticité locale importante des matrices. On note en effet qu'après une ductilité marquée de ces dernières une décohésion à l'interface fibre-matrice s'est produite. Cependant, avec l'augmentation de la vitesse de déformation, une diminution importante de la ductilité locale des matrices est observée. Cette diminution est plus cruciale dans le cas du composite totalement recyclé où l'on remarque un phénomène d'arrachement (pull-out) des fibres à des vitesses de sollicitation au-delà de 10 s-1 accompagné d'une fragilisation de la matrice comme décrit par la Figure 40(c) et (d). Par ailleurs, le comportement du PP-CF180 se diffère de celui du RPP-CF180 à grandes vitesses de déformation du fait d'une plasticité locale plus importante et de l'apparition de cavités autour des fibres comme décrit par la Figure 41 (d).

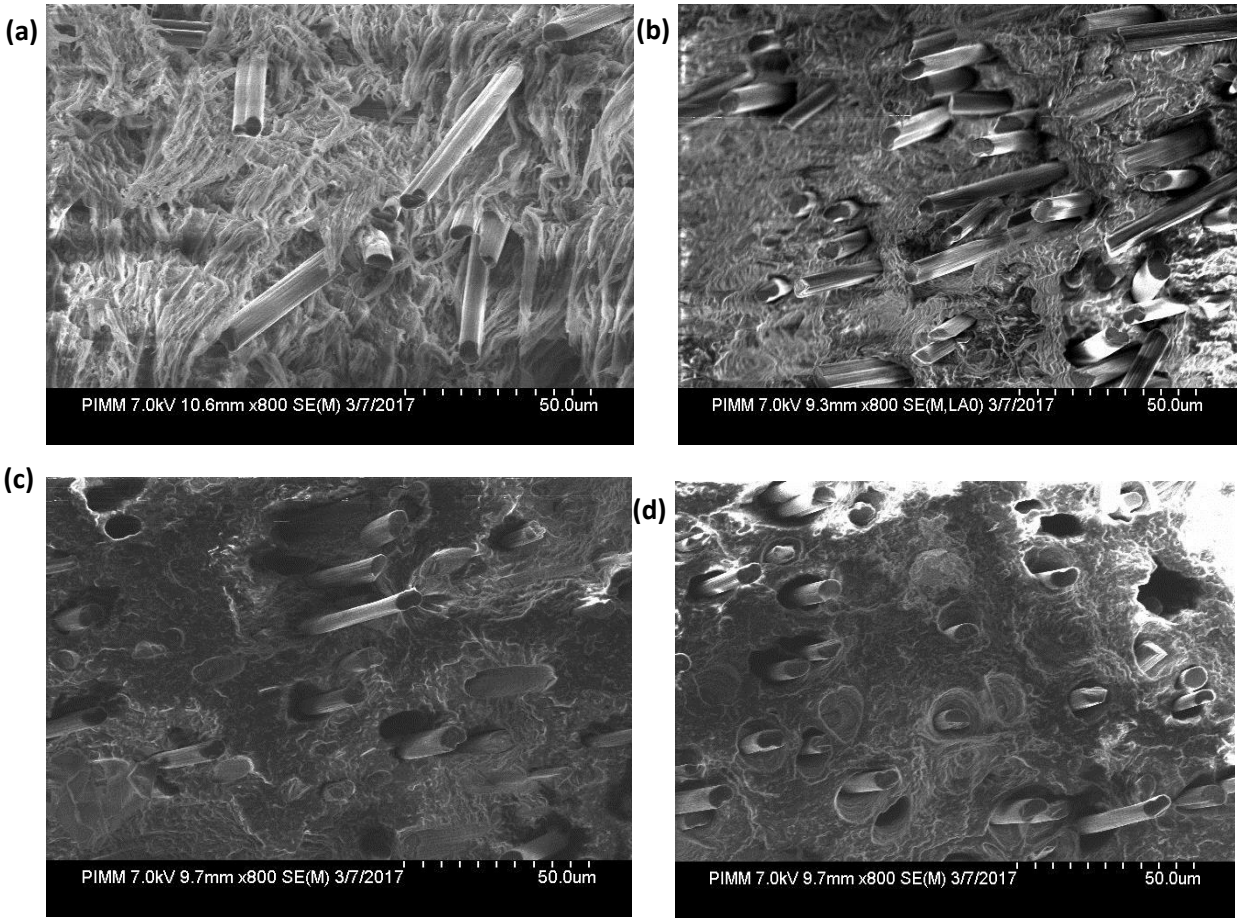


Figure 41. Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement sur la zone d'interface fibre/matrice du PP-CF180 : (a) $\dot{\varepsilon}$ =0.1 s^{-1}, (b) $\dot{\varepsilon}$ =1 s^{-1}, (c) $\dot{\varepsilon}$ =10 s^{-1}, (d) $\dot{\varepsilon}$ =100 s^{-1}

Toutes ces observations indiquent que l'adhésion fibre-matrice est moins importante dans le cas du PPCF180. Rappelons que les interfaces des fibres utilisées ne sont pas ensimées.

L'accrochage des fibres avec la matrice est donc de type physique et dépend de l'architecture de la matrice à l'échelle microscopique, voire nanométrique. Ceci explique donc les propriétés élastiques amoindries dans le cas du PPCF180. L'insensibilité des propriétés élastiques des matrices sur le comportement élastique est reportée sur les composites correspondants. Ces analyses microscopiques des faciès de rupture ont par ailleurs permis d'affirmer que l'endommagement dépend essentiellement de la qualité des propriétés mécaniques de l'interface fibre-matrice et de la déformation plastique globale et locale dans la zone d'interface. Par conséquent, on peut conclure que la dépendance de la déformation à la rupture à la vitesse de sollicitation est justifiée par un fort couplage entre l'effet de la viscoplasticité locale des matrices et celui du visco-endommagement de l'interface mis en évidence par [124] et [126].

3. Modélisation du comportement mécanique à différentes vitesses de déformation

L'objectif de cette étude étant de proposer des outils numériques capables de décrire l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques issus du recyclage, il est important de proposer un modèle mécanique pertinent. Dans la finalité de ce travail, les paramètres de ce modèle devront être affectés par les paramètres du modèle cinétique présenté au chapitre suivant afin de traduire l'effet couplé du vieillissement et des sollicitations rapides dans un modèle unique à construire.

Etant donné que le composite totalement recyclé RPP-CF180 présente des meilleurs performances mécaniques que celui réalisé avec la matrice standard, seul son comportement mécanique ainsi que celui de sa matrice RPP seront modélisés dans ce qui suit.

Ainsi que présenté au paragraphe 3.3, le model DSGZ est destiné plus à la modélisation du comportement mécanique des polymères à différentes vitesses de sollicitation et températures. Toutefois, plusieurs auteurs, [127] et [128], ont élargi son utilisation aux matériaux composites.

La première partie de la modélisation consiste à identifier le modèle dans le cas de la matrice Greenline à des chargements avec différente vitesses de déformation. Pour ce faire, on a utilisé la procédure proposée par les auteurs du modèle [55] :

Trois essais expérimentaux en traction ont été utilisés :

- Un essai à une température de 296 K avec une vitesse de déformation de 0.01 s^{-1}.

- Un deuxième essai à une température de 323 K avec une même vitesse de déformation de 0.01 s^{-1}.
- Un troisième essai à température de 296 K avec une vitesse de déformation de 12 s^{-1}.

Les huit coefficients identifiés sont listés dans le Tableau 9.

C_1	C_2	m	a (k)	K (Mpa.s^m)	C_3 (s^m)	C_4	α
1.573	0.24146	0.052	2349.43	0.00701	3,6 E-05	207.706	61.03

Tableau 9- Coefficients du modèle pour la matrice RPP

La Figure 42 illustre les courbes contrainte-déformation obtenues expérimentalement et numériquement en utilisant les coefficients ci-dessus pour des différentes vitesses de déformation allant de 10^{-2} jusqu'à 106 s^{-1}.

On peut remarquer que les courbes obtenues par le modèle et celles expérimentales coïncident bien. De ce fait, on peut affirmer que le modèle prédit bien le comportement mécanique de la matrice Greenline sous différentes vitesses de sollicitation.

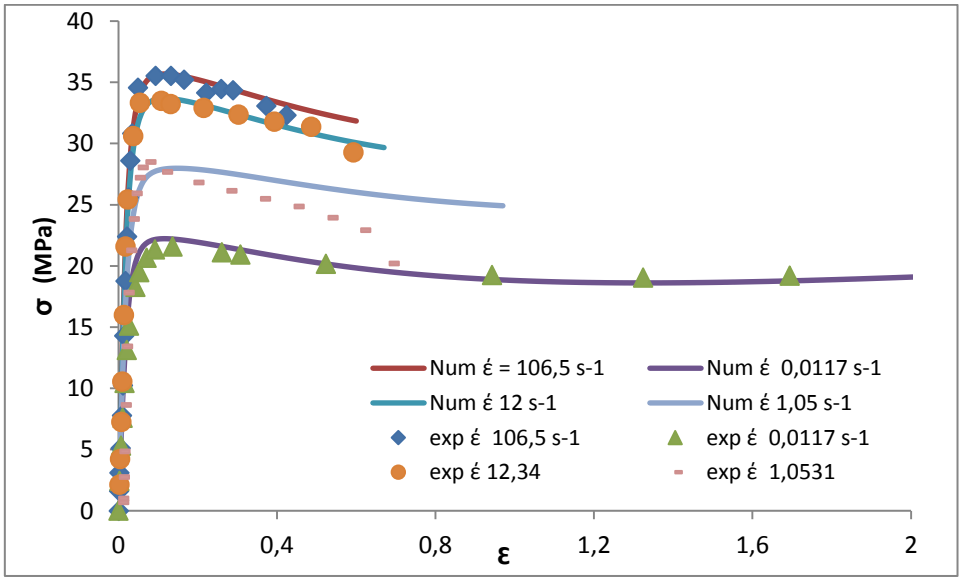


Figure 42. Modélisation du comportement mécanique du RPP sous différentes vitesses de sollicitations

Toutefois, le matériau composite RPP-CF180 présente une réponse mécanique différente de celui de sa matrice non chargée. En effet, il se caractérise par une augmentation exponentielle de la contrainte au pic et une petite diminution de la déformation correspondante à partir d'une vitesse de déformation de l'ordre de 10 s^{-1}. Ce comportement

spécifique au seuil cause un obstacle majeur dans l'utilisation du modèle DSZG. En effet, la même procédure d'identification utilisée sur les résultats expérimentaux obtenus sur le RPPCF180 montre que le modèle ne traduit pas correctement le comportement mécanique pour les grandes vitesses comme le décrit la Figure 43.

Cette figure montre que le modèle permet de prédire la réponse mécanique globale du composite au régime quasi-statique (10^{-2} s^{-1}) mais une fois que l'on passe à une vitesse de sollicitation supérieure (1 s^{-1}) ce dernier n'arrive plus à décrire ni l'évolution de la contrainte, ni au niveau du pic ni au niveau du plateau. Ainsi, une évolution du modèle est proposée dans la suite afin de remédier à ce problème.

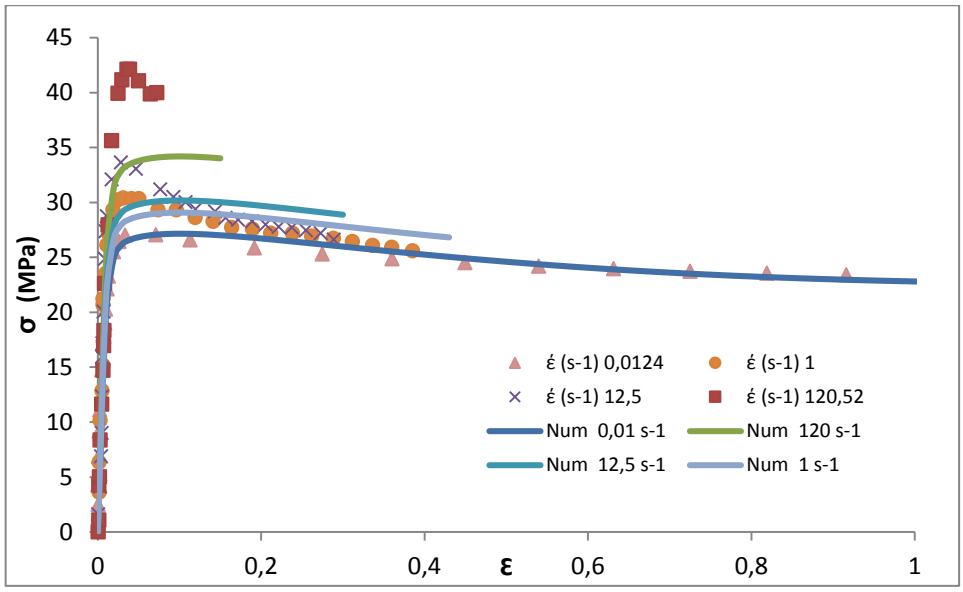


Figure 43. Limites du modèle DSGZ pour modéliser le comportement mécanique de composite RPP-CF180

La première étape de la modification du modèle DSGZ consiste à déterminer les différents coefficients et à prédire le comportement mécanique pour le régime quasi-statique en se référant à la courbe obtenue pour une faible vitesse de déformation et à une autre courbe obtenue pour une vitesse plus élevée.

Par la suite, on modifie la courbe de la vitesse plus élevée et on détermine les différentes constantes du modèle tout en gardant les paramètres de la courbe référence (régime quasi-statique) inchangés. Ensuite, on répète l'opération jusqu'à l'obtention de toute les courbes contrainte/déformation des différentes vitesses de sollicitation et des paramètres correspondants. Ainsi, les évolutions des constantes obtenues en fonction de la vitesse de

sollicitation sont déterminées. Ces dernières sont représentées dans la Figure 44. L'équation caractéristique de chaque évolution est ensuite déterminée puis injectée dans l'équation correspondante à chaque coefficient.

La Figure 45 représente les courbes contrainte/déformation du composite totalement recyclé prédites par le modèle DSGZ modifié et celles obtenues expérimentalement. On constate bien que les courbes générées numériquement coïncident bien avec celles expérimentales. En effet, on arrive à présent non seulement prédire la valeur du plateau mais aussi l'évolution de la contrainte au pic. Par conséquent, on peut confirmer que les changement apportés au modèle ont permis de modéliser la réponse du comportement mécanique global du composite à différentes vitesses de déformation.

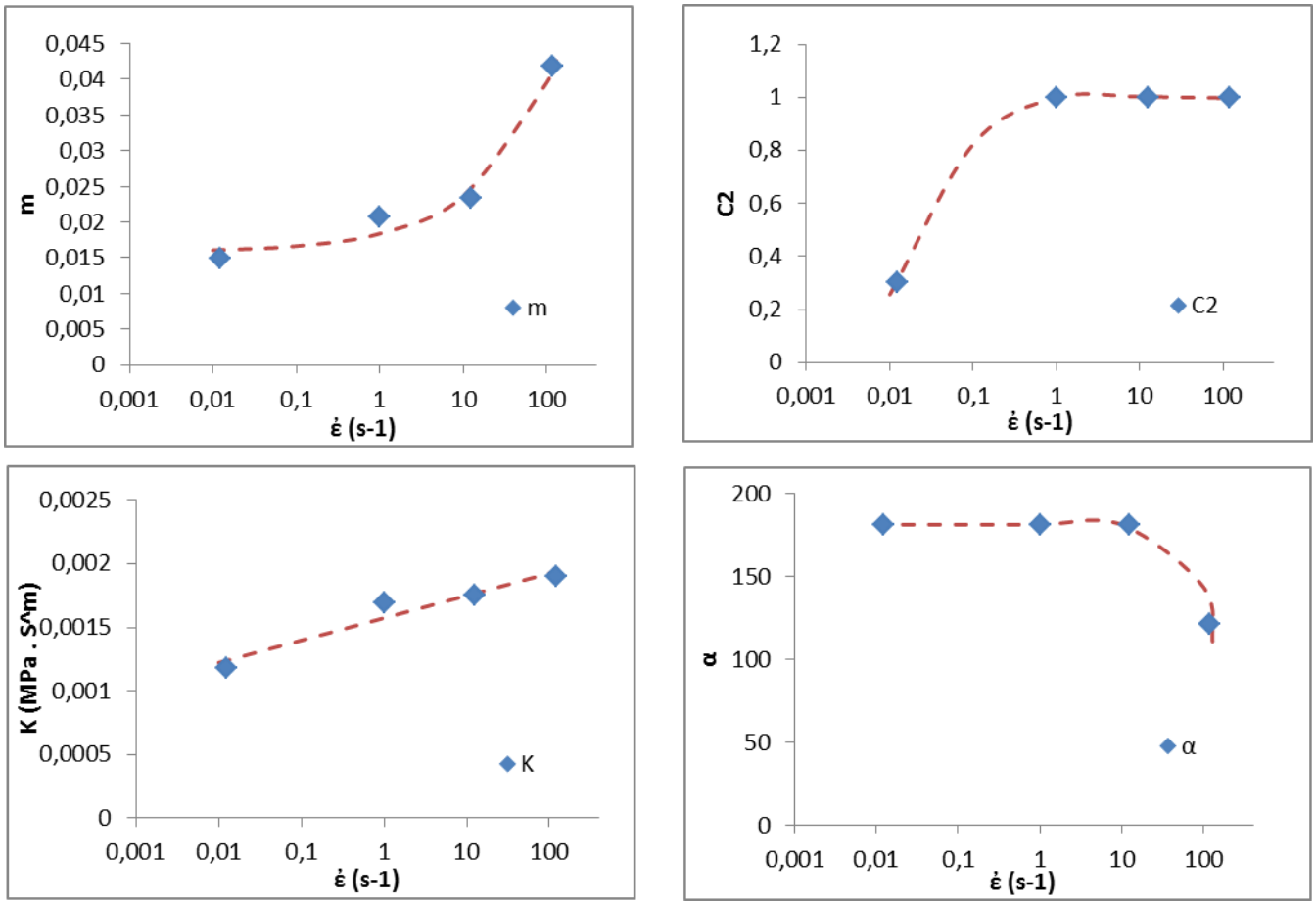


Figure 44. . Evolution des paramètres du modèle en fonction des vitesses de déformation pour le RPP-CF180

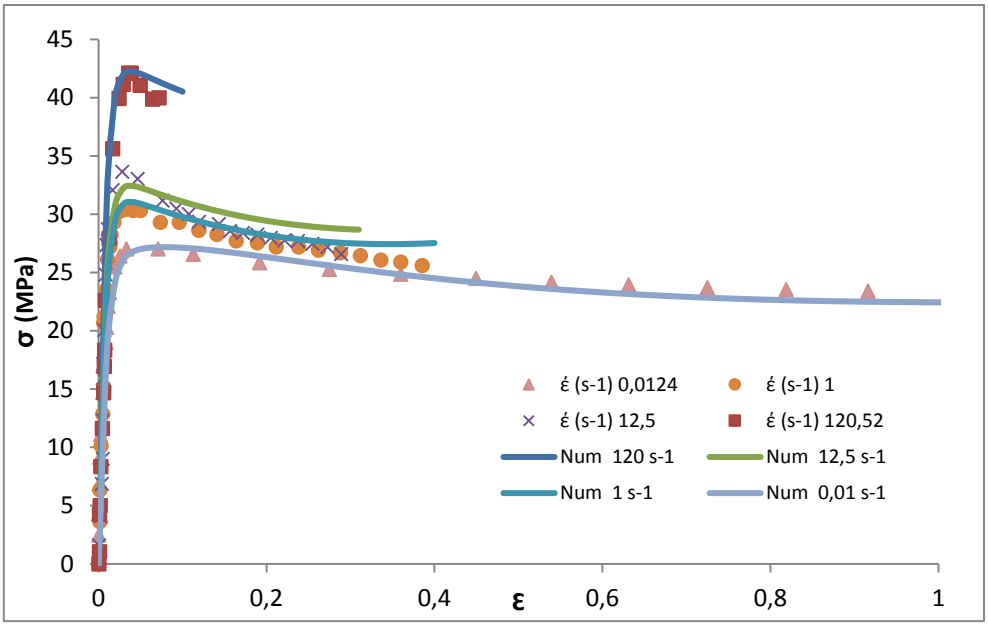


Figure 45. Validation du modèle DSGZ pour le RPP-CF180

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude préliminaire des propriétés mécaniques des différents matériaux élaborés a été réalisée en menant des essais de traction en régime quasi-statique dans le but d'identifier le matériau proposant les meilleures performances mécaniques répondant aux exigences industrielles. Il ressort que le composite totalement recyclé élaboré avec des fibres de longueur moyenne de 180 µm est le composite optimum. Ainsi, pour le reste de l'étude ce dernier a été retenu avec son équivalent semi-recyclé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une méthodologie d'optimisation de l'essai de traction rapide a été appliquée. Elle a pour but l'élimination des perturbations liées aux effets d'inertie et aux phénomènes de propagation d'ondes lors de la mise en charge rapide de l'éprouvette. L'optimisation est itérative et utilise des données mesurées expérimentales ainsi que des simulations numériques par éléments finis au moyen d'un code explicite capable de prendre en compte des effets d'inertie. Elle a été appliquée aux échantillons de traction à rupture. Les résultats obtenus expérimentalement montrent bien la pertinence de la méthodologie proposée en aboutissant à des champs de déformations et contraintes homogènes ainsi qu'à une vitesse de déformation constante dans la zone utile de l'éprouvette dès la phase de montée en charge.

Des observations MEB des faciès de rupture ont permis d'apporter une meilleure compréhension de la réponse du comportement mécanique à différentes vitesses de déformation et ainsi que les phénomènes impliqués dans la différence de module entre le RPP-CF180 et le PP-CF180. Par ailleurs, l'effet de la vitesse de déformation sur le couplage entre la plasticité locale et l'endommagement a été mis en évidence notamment sur les phénomènes de déformation dans la zone d'interface fibre-matrice.

Dans la troisième partie du chapitre, une modélisation du comportement mécanique de la matrice recyclée et son composite à différentes vitesses de sollicitation a été réalisée en utilisant le modèle DSGZ. Ce modèle a montré des limites dans la prédiction du comportement mécanique du RPP-CF180, ce qui a nécessité certaines évolutions qui ont permis l'obtention d'une prédiction satisfaisante de la réponse mécanique du composite à différentes vitesses de sollicitation.

Dans ce qui suit, on s'intéressera dans un premier temps à l'étude et la modélisation de l'effet du vieillissement thermique (oxydation) sur les propriétés chimiques du RPP et RPP-CF180. Puis dans un deuxième temps, on étudiera les effets de l'oxydation sur les propriétés mécaniques à l'échelle macro et micro du RPP-CF180 dans le but d'analyser les différents mécanismes qui rentrent en jeux lors de l'endommagement à différents stades de vieillissement.

Chapitre 4 : Etude et modélisation du vieillissement thermo-oxydant

Dans le chapitre précèdent, nous avons étudié l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique des matrices, du composite totalement recyclé RPP-CF180 et de son équivalent semi-recyclé PP-CF180. Suite à ce chapitre, le matériau composite RPP-CF180 a montré les meilleures propriétés mécaniques qui répondent aux exigences industrielles en termes d'absorption de choc. Ainsi, la suite du travail se focalisera sur ce dernier et sa matrice (Greenlene).

Dans ce chapitre et le suivant, nous décrirons le vieillissement thermo-oxydant de ces matériaux à travers l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques multi-échelles et proposeront une modélisation cinétique couplée avec les propriétés mécaniques à l'échelle macro et micro.

Ce chapitre est dédié dans un premier temps à l'étude du vieillissement thermo-oxydant des deux matériaux, RPP et RPP-CF180. Pour ce faire, nous effectuerons des analyses par spectrométrie IR et UV afin de détecter et suivre l'évolution des produits d'oxydation ainsi que la consommation des antioxydants présents dans les matériaux. Ceci permettra de bien comprendre les mécanismes de dégradation qui seront utilisés dans un deuxième temps dans la construction d'un modèle cinétique capable de décrire l'évolution des produits d'oxydation tout en tenant compte des antioxydants. Ce modèle permettra aussi de prédire l'évolution de la consommation de ces derniers.

1. Caractérisation initiale

1.1. Analyse préliminaire

Avant d'entamer l'étude du vieillissement thermique, les films minces de la matrice RPP et du composite RPP-CF180 ont été analysés par spectrométrie infrarouge (IR) en mode transmission dans le but de déterminer leurs compositions chimiques. Grâce à cette technique, les fonctions chimiques présentes au sein des matériaux peuvent être identifiées.

La Figure 46 représente le spectre IR en mode transmission d'un film de la matrice Greenlene, ayant une épaisseur moyenne de 20 µm, avec des zooms sur différentes zones afin de montrer les bandes d'absorptions des stabilisateurs. Sur ce spectre du RPP, on retrouve toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PP et du PE identifiées dans la littérature. Les différentes bandes caractéristiques de la matrice RPP issues de ce spectre sont récapitulées dans le Tableau 10.

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Attribution**
2951	Elongation asymétrique de CH_3 (groupe méthyle)
2919	Elongation asymétrique de CH_2 (groupe méthylène)
2868	Elongation symétrique de CH_3 (groupe méthyle)
2851	Elongation symétrique de CH_2
1462	Déformation de flexion de CH_2
1377	Elongation symétrique de CH_3
1362	Déformation de balancement de CH_2 de la phase amorphe
1304	Déformation de torsion de CH_2

Tableau 10- Principales bandes d'absorption IR de la matrice RPP

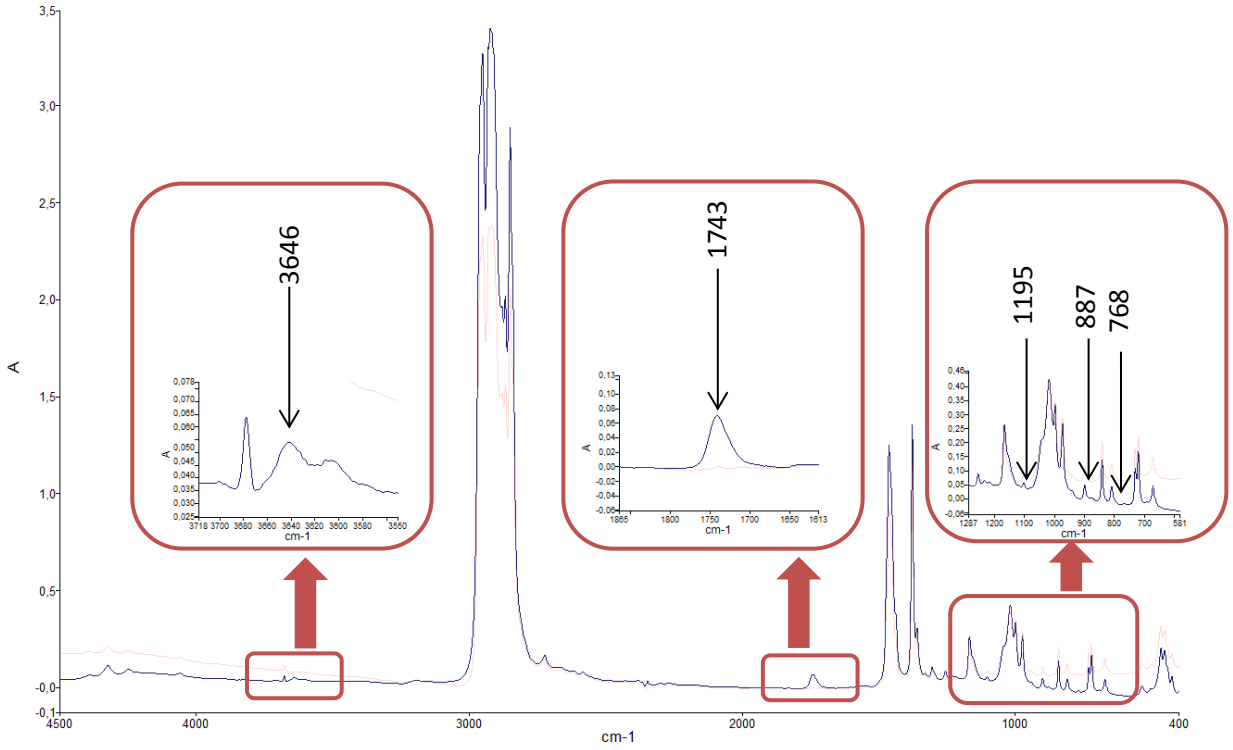


Figure 46. Spectre IR en transmission de la matrice RPP

Par ailleurs, on remarque une bande à 1743 cm^{-1} relié aux groupe ester des fonctions phénols et une autre à 3646 cm^{-1} correspondant à l'antioxydant phénolique [129].

D'autre part, la matrice contient un deuxième antioxydant (phosphites organiques) dont on ne connait ni la composition ni la formule exacte pour des raisons de confidentialités industrielles. Certaines études [129], [130] et [131] ont permis d'identifier les pics correspondants aux antioxydants phosphites organiques et d'attribuer à chacun un coefficient d'absorptivité molaire. A partir du spectre ci-dessus nous n'avons pu identifier que trois pics correspondant à l'antioxydant phosphites : un pic à 768, un deuxième à 887 et un troisième à 1195 cm^{-1}. Ainsi, pour mieux identifier les pics correspondant à cet antioxydant et bien suivre sa consommation durant le vieillissement, une extraction des antioxydants à l'aide d'un solvant a été réalisée sur des films du composite et de la matrice.

1.2. Extraction et identification des pics des antioxydants

La procédure d'extraction (purification) des antioxydants a été réalisée à reflux dans un mélange ternaire chloroforme-éthanol-hexane (1:1:4) pendant 48 heures. Les films sont ensuite séchés sous vide à 40°C [132]. Une fois les films purifiés, des analyses par spectrométrie IR en transmission ont été réalisées à nouveau dans le but d'identifier toutes les bandes correspondant aux antioxydants.

La Figure 47 montre le spectre IR de la matrice RPP avant et après purification. Ces résultats permettent d'une part de retrouver les pics attribués précédemment à l'antioxydant phénolique et d'autre part l'identification des bandes correspondant aux phosphites organiques. En effet, un quatrième pic se trouvant à 1234 cm^{-1} et correspondant au phosphonate a été identifié [133]. Les caractéristiques des différents pics des deux antioxydants sont résumées dans le Tableau 11.

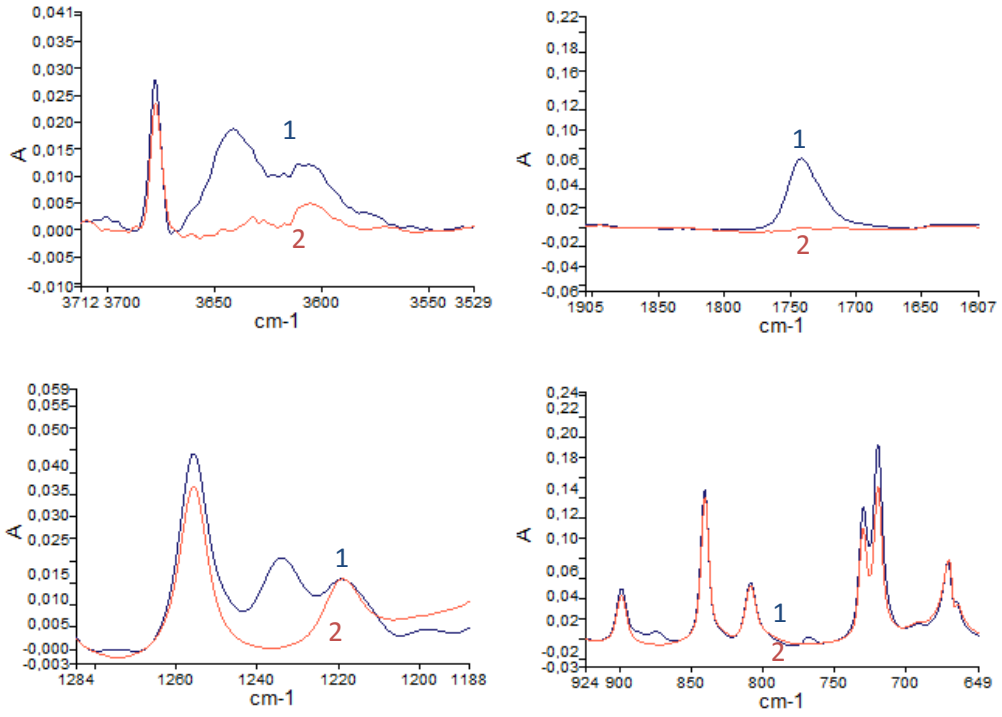


Figure 47. Spectres IR de la matrice RPP avant (1) et après (2) purification

Antioxydant		**Phosphites**			**Phénols**	
Nombre d'onde (cm^{-1})	768	887	1195	1234	3646	1743
ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)	440	318	350	250	117	590

Tableau 11- Caractéristiques des pics des antioxydants

2. Suivi du vieillissement

Le suivi du vieillissement consiste à prélever, à intervalle de temps régulier, les échantillons et à les analyser par spectrométrie IR et UV dans le but de déterminer le temps d'induction (ti) à partir duquel les produits carbonyles commencent à s'accumuler de façon conséquente. Pour cela, on suit également l'évolution de la disparition des différents antioxydants présents dans les matériaux durant l'exposition dans les étuves, car ces derniers vont ralentir le phénomène d'oxydation et augmenter le temps d'induction.

2.1 Le groupement carbonyle, un indicateur du vieillissement

Pour étudier l'évolution des produits d'oxydation, on a utilisé une approche classique qui consiste à suivre la concentration totale des produits carbonyles à partir des absorbances des pics IR dans une plage d'onde entre 1700 et 1780 cm^{-1} grâce à la loi de Beer Lambert. Cependant, la présence des produits ester de l'antioxydant phénolique à 1743 cm^{-1} pose un obstacle dans la détermination exacte des valeurs des produits d'oxydation. En effet, il est difficile de distinguer théoriquement et expérimentalement le groupe ester des carbonyles et de déterminer la concentration correspondant à chacun de ces éléments dans la plage d'ondes étudiée. En effet, ces deux groupes se « superposent » comme l'indique la Figure 48. Cette figure décrit l'évolution des groupes ester et des carbonyles de la matrice RPP pour une température d'exposition de 140°C.

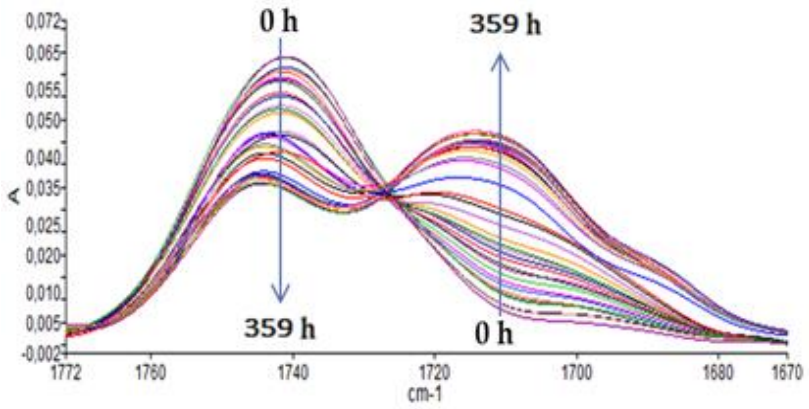


Figure 48. Evolution des produits d'oxydation du RPP à 140°C

On remarque bien à partir de ces résultats qu'avec l'augmentation du temps d'exposition le pic correspondant au groupe ester se trouvant à 1743 cm^{-1} diminue alors qu'un autre pic commence à apparaître vers les 1718 cm^{-1}. Ce nouveau pic correspond aux produits d'oxydation (carbonyles). Aussi, une étude rigoureuse et bien précise dans ce domaine

demanderait avant tout la réalisation de déconvolutions bien soignées de la bande IR relative aux groupes ester et carbonyles qui permettraient de séparer les deux groupes et de déterminer par la suite la contribution réelle de chacun d'entre eux.

Des déconvolutions gaussiennes ont été réalisées en utilisant le logiciel Origin lab. La Figure 49 montre un exemple de déconvolution de la bande superposant le pic de l'ester et celui des carbonyles. On remarque bien que la vraie contribution des carbonyles (Fit Peak 1) est plus petite que celle remarquée expérimentalement (Cumulative Fit Peak). Il est donc possible maintenant grâce à cette méthode de déterminer à chaque prélèvement la valeur exacte de la concentration des groupes ester et carbonyles en appliquant la loi de Beer Lambert.

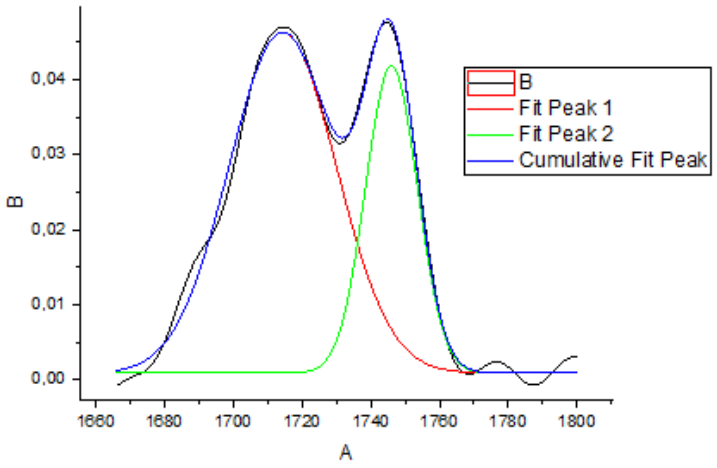


Figure 49. Déconvolution du pic Ester/Carbonyles avec Origin Lab

La Figure 50 représente les différentes évolutions des produits d'oxydation des deux matériaux pour les trois températures d'exposition. Les courbes d'accumulation des produits d'oxydation (C=O) au cours du vieillissement mettent en évidence les trois étapes caractéristiques de la cinétique d'oxydation :

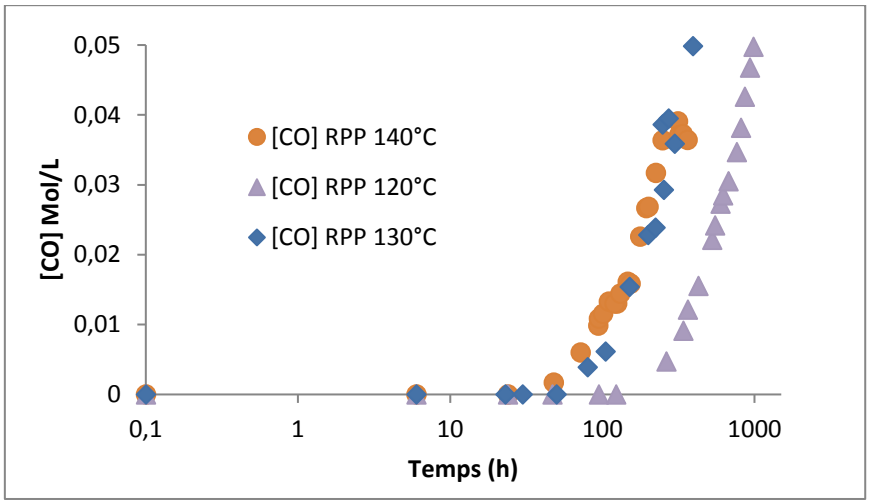
- Une période d'induction précédant l'apparition des premiers produits carbonyles.
- Une accélération rapide (auto-accélération) de l'oxydation à la fin de la période d'induction.
- un régime stationnaire à vitesse globale apparente d'oxydation constante.

La Figure 51 compare les courbes d'accumulation des carbonyles de la matrice et du composite et le Tableau 12 récapitule les temps d'induction pour ces deux produits. Les

résultats montrent que l'oxydation se produit plus rapidement au sein du composite par rapport à la matrice. Cette différence de temps d'induction entre les deux matériaux peut s'expliquer par une concentration inférieure des antioxydants dans le composite suite à une consommation partielle lors du processus d'élaboration comme mentionné dans le paragraphe 3.2.2 du chapitre 2.

On peut constater que les vitesses d'accumulation des produits d'oxydants r ([CO]), récapitulées dans le Tableau 13, croissent avec l'augmentation de la température d'exposition. Par ailleurs, cette vitesse semble être approximativement la même pour le composite et la matrice à chaque température d'exposition. En effet, la différence entre les vitesses d'accumulation des produits d'oxydation des deux matériaux ne dépasse pas les 4%.

(a)



(b)

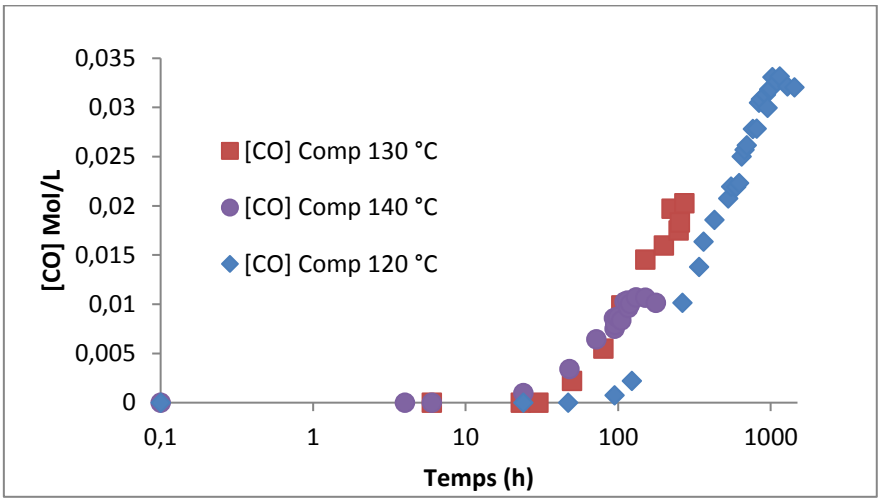


Figure 50. Evolution des carbonyles pour les trois températures d'exposition (a) RPP (b) RPP-CF180

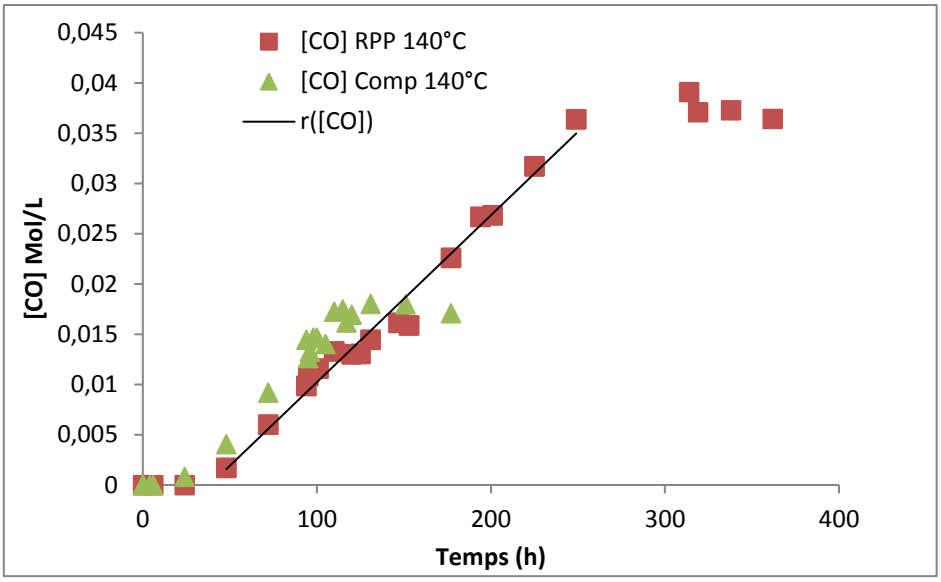


Figure 51. Comparaison de l'évolution des produits d'oxydation des deux matériaux à 140°C

Température (°C)		120	130	140
Temps d'induction t_i (h)	RPP	175	60	42
	RPP-CF180	95	36	24

Tableau 12- Temps d'induction du RPP et du RPP-CF180 pour les différentes températures d'oxydation

Température (°C)		120	130	140
r ([CO]) mol.l^{-1}.s^{-1}	RPP	1.73 E-08	4.72 E-08	5.03 E-08
	RPP-CF180	1.76 E-08	4.89 E-08	5.25 E-08

Tableau 13- Vitesse d'accumulation des carbonyles du RPP et du RPP-CF180 pour les différentes températures d'oxydation

Pour mieux comprendre la différence du temps d'induction entre le composite et la matrice, une analyse détaillée de l'évolution de la consommation des antioxydants phénoliques et des phosphites sera discutée dans le paragraphe suivant.

2.2 Etude des antioxydants

La nature et les taux exacts des antioxydants présents dans la matrice Greenlene n'ont pas été fournis par notre partenaire industriel pour des raisons de confidentialité. Cependant, nous avons eu leur accord pour mentionner les concentrations trouvées des phosphites et des phénols.

2.2.1. Suivi des phosphites

L'évolution de la concentration des phosphites au cours de l'exposition dans les étuves est déterminée à partir du suivi des spectres IR et en appliquant la loi de Beer Lambert. Les valeurs des coefficients d'absorptivité (d'extinction) molaire utilisées sont mentionnées précédemment dans le Tableau 11. La concentration des phosphites à chaque prélèvement est calculée par la somme des concentrations de chaque pic, relié à cet antioxydant, et donnée par la formule suivante :

$$[Phos] = [Phos]_{768} + [Phos]_{887} + [Phos]_{1195} + [Phos]_{1234}$$

Ainsi l'évolution de la consommation des phosphites en fonction du temps de vieillissement est déterminée. La Figure 52 représente l'évolution de la consommation des phosphites des deux matériaux par rapport à l'accumulation des carbonyles pour une température d'exposition de 140°C.

On peut facilement remarquer que d'une part, la disparition de cet antioxydant est plus rapide dans le cas du composite, sans pourtant être entièrement consommé, et que d'autre part, les produits d'oxydation apparaissent avant la disparition de cet antioxydant contrairement aux travaux présentés E. Mkasher [129] et E. Richaud [134] qui, pour leur part, ont utilisé d'autres types de phosphites organiques.

Par ailleurs, les phosphites organiques utilisés industriellement sont souvent employés pour protéger le polymère lors des procédés d'élaboration contrairement aux phénols qui ont pour but essentiel le retardement de l'oxydation.

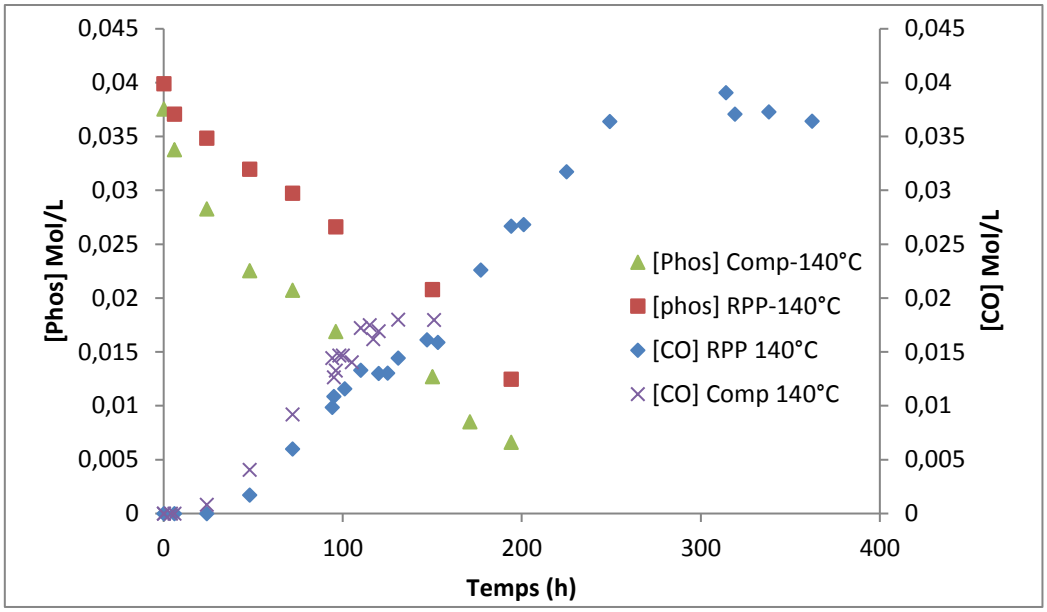


Figure 52. Evolutions de la consommation des phosphites à 140°C pour la matrice et le composite

2.2.2. Suivi de l'antioxydant phénolique

L'antioxydant phénolique possède un pic à 3646 cm^{-1} et un pic du groupement ester à 1743 cm^{-1}. En appliquant la même technique utilisée pour l'antioxydant phosphite, on procédera à la détermination des évolutions des concentrations de l'ester et du phénol durant la thermo-oxydation.

2.2.2.1. Consommation de l'ester

Le groupe ester est connu pour être un groupement chimiquement stable car il n'est pas impliqué dans les réactions chimiques lors du vieillissement thermique [135]. Par conséquent, l'évolution de sa densité optique va directement nous renseigner sur la perte physique de cet antioxydant, c'est-à-dire sur son évaporation ou exsudation au cours du temps de vieillissement. Grâce à la méthode de déconvolution utilisée pour évaluer la contribution des groupements carbonyles, la contribution du groupe ester est déterminée. La Figure 53 décrit l'évolution de la concentration des groupes ester de la matrice Greenlene et du RPP-CF180 à 140°C. Ces résultats montrent que ces derniers commencent à disparaitre dès les premiers moments d'exposition dans les étuves et que la diminution de la concentration de l'ester est une fonction linéaire du temps. De plus, la vitesse de disparition du groupement ester est plus élevée dans le cas du composite que celui de la matrice. Les vitesses de disparition des groupes esters à différentes températures sont données dans le Tableau 14.

On peut remarquer que celle du composite reste toujours plus grande que celle de la matrice pour toutes les températures d'exposition.

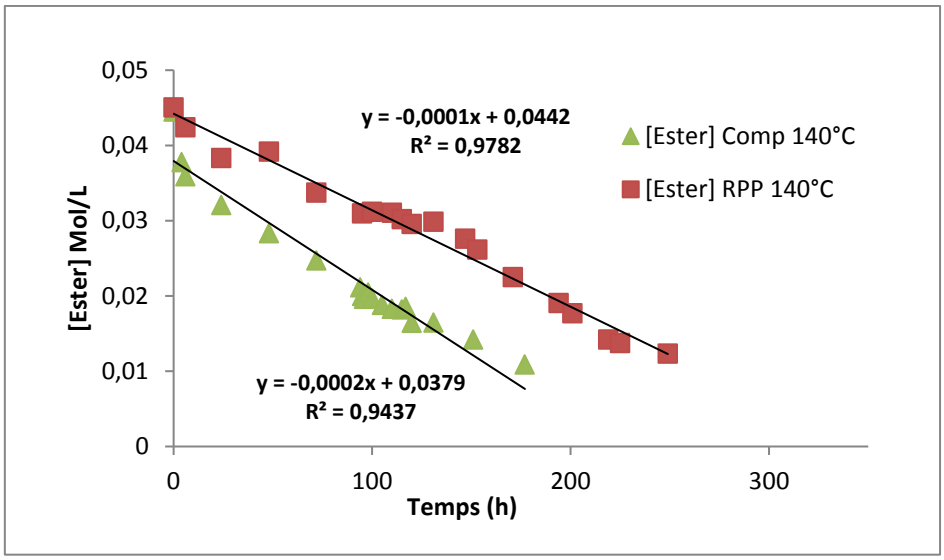


Figure 53. Disparition des groupes ester du composite et de la matrice à 140°C

Température (°C)	**120**		**130**		**140**	
Vitesse de disparition des groupes ester (mol.L^{-1}.s^{-1})	RPP	Composite	RPP	Composite	RPP	Composite
	-2.10^{-9}	-8.3.10^{-9}	-2.10^{-8}	-4.7.10^{-8}	-2.7.10^{-8}	-5.5.10^{-8}

Tableau 14- Vitesses de disparition des groupes esters

2.2.2.2. Consommation du phénol

L'étude de la consommation du phénol durant le vieillissement a été réalisée dans un premier temps par la même méthode (spectrométrie IR) utilisée pour le suivi des concentrations des phosphites et de l'ester. La Figure 54 représente les résultats obtenus pour l'évolution de la consommation des fonctions phénols à 3646 cm^{-1}. Ce qui est remarquable dès la première observation, c'est que la concentration de cet antioxydant est beaucoup plus grande par rapport à ce qui est mentionné dans la littérature (≤ 0.1 Mol/L) [134]. De plus, la concentration initiale du phénol au sein du composite est supérieure à celle dans la matrice ce qui est contradictoire avec ce qui était dit précédemment. En effet, le procédé de mise en œuvre du matériau composite (Extrusion + injection) a diminué la concentration en antioxydants.

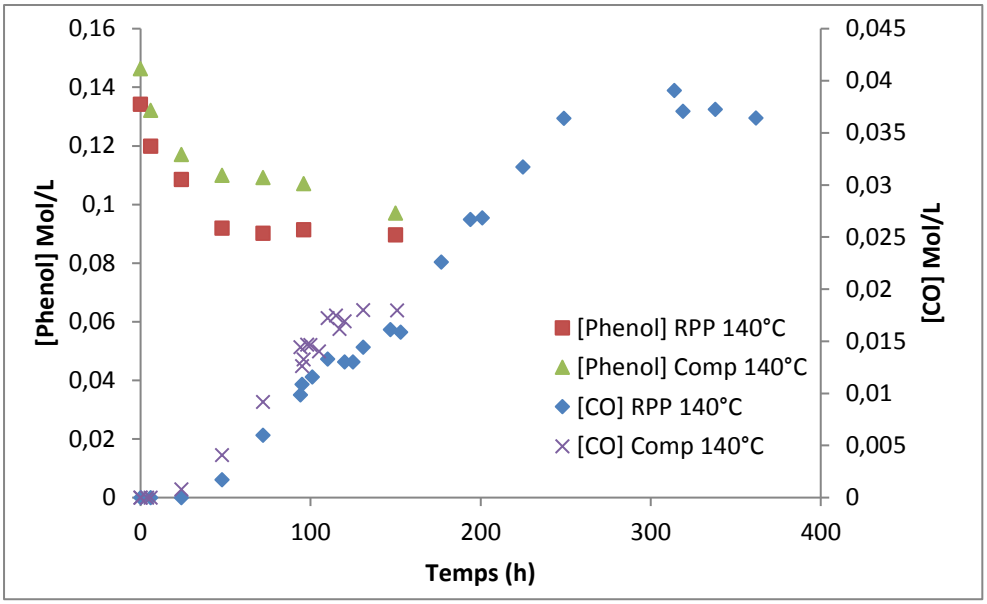


Figure 54. Evolutions de la consommation des phénols par IR à 140°C pour la matrice et le composite

Par ailleurs, ces résultats montrent que la disparition de cet antioxydant se caractérise d'abord par une chute durant la période d'induction, puis son évolution se stabilise sous forme d'un plateau une fois que le temps d'induction est atteint. De ce fait, une hypothèse peut être établie : « un autre produit est présent dans la même plage d'onde que les phénols et a une concentration de même valeur que le plateau ». Cependant, les spectres IR des deux matériaux décrits par la Figure 47 avant et après la purification, n'arrivent pas à pas à montrer l'existence d'un autre produit dans la même plage d'onde que le pic du phénol.

Pour remédier à ce problème, on a procédé à une analyse par spectrométrie UV pour la détermination de la concentration des fonctions phénols. En effet, la technique par spectrométrie ultraviolet nous permet de suivre non seulement la consommation chimique des groupes phénoliques mais aussi leur perte physique (évaporation).

L'évolution des spectres UV durant le temps du vieillissement des deux matériaux est représentée par la Figure 55. D'après ces spectres on remarque bien une large bande d'absorption UV constituée de deux contributions entre 250 et 295 nm : un pic vers 283 nm et un deuxième vers 276 nm. Ces deux pics diminuent avec l'augmentation du temps de vieillissement et ne disparaissent qu'une fois que le processus d'oxydation touche à sa fin. Comme les deux pics UV sont très proches l'un de l'autre, il est nécessaire de recourir à leur déconvolution mathématique comme dans le cas des carbonyles et de l'ester pour pouvoir évaluer la concentration des groupes phénoliques au cours du temps. De plus, étant donné

que les phosphites comportent des groupements aromatiques qui contribuent également à l'absorbance à 283 nm, il n'est donc pas possible de déterminer directement la concentration des phénols présents.

Toutefois, la connaissance de la concentration des phosphites durant le vieillissement nous permet, grâce à la formule suivante, de déterminer la contribution UV des phosphites :

$$[Phenol] = \frac{A_{283} - [Phos].\varepsilon_{Ar-O-P}.l}{l.\varepsilon_{Ar-OH}}$$

Où A_{283} est l'absorbance du pic à 283 nm, $[Phos]$ est la somme des concentrations des phosphites mesurées par spectrométrie IR, ε_{Ar-O-P} et ε_{Ar-OH} sont les coefficients d'extinction molaire moyens respectifs des phosphites et des phénols à 283 nm.

Les valeurs de l'absorbance UV mesurées à 283 nm pour la fonction benzo-phénolique (Ar-OH) de l'antioxydant dans le cas du composite et de la matrice pour une température d'exposition de 140°C sont reportées en fonction du temps de vieillissement sur la Figure 56. Ces résultats montrent que la valeur initiale de la concentration des phénols se place dans une plage de concentration similaire à celle trouvée dans la littérature [134] [136] et que celle qui correspond à la matrice est supérieure à celle du composite, ce qui est en cohérence avec la valeur trouvée dans le cas des phosphites. Par ailleurs, ces résultats ainsi que les Figure 57 et Figure 58 montrent que l'antioxydant phénolique se consomme en entier avant le temps d'induction pour toutes les températures d'exposition. Le temps d'induction plus court du composite s'explique donc par une concentration initiale plus faible de l'antioxydant phénolique.

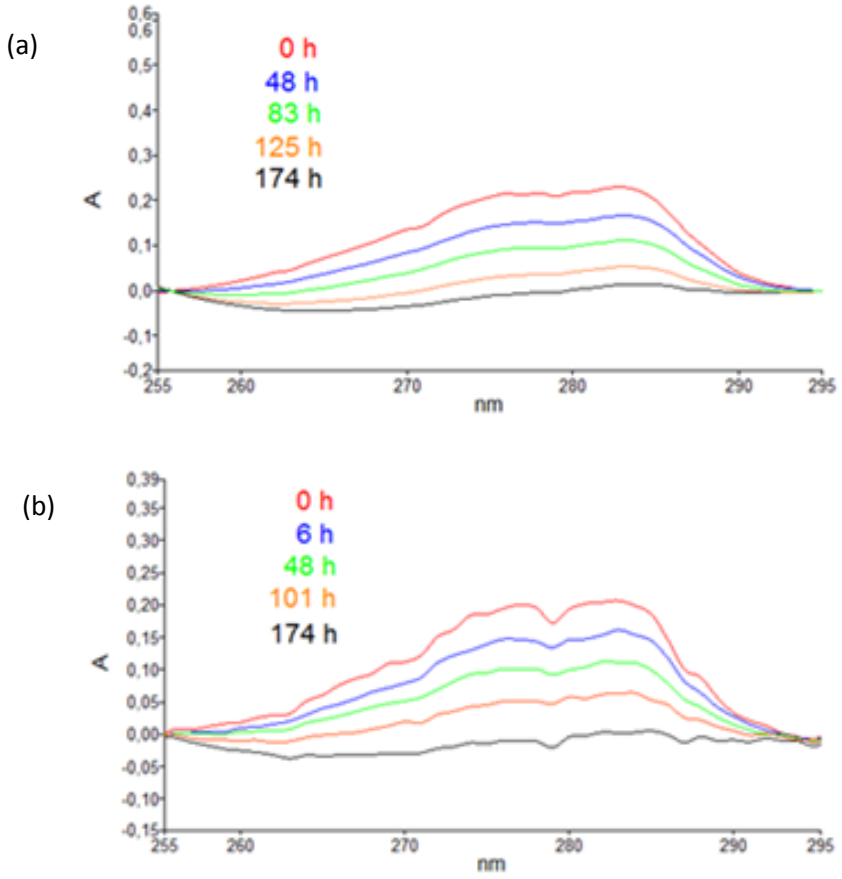


Figure 55. Spectres UV du (a) RPP et du (b) RPP-CF180

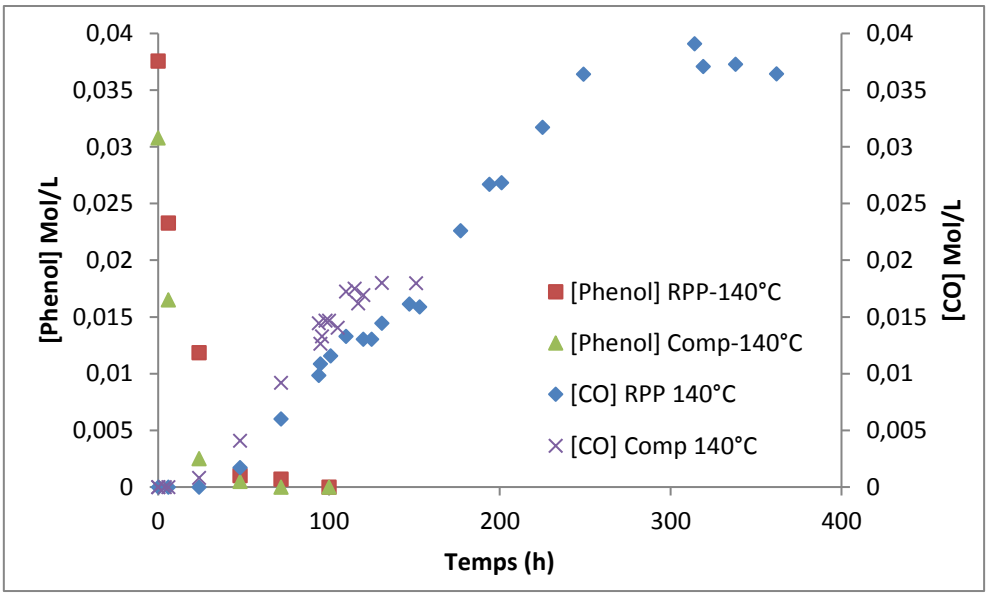


Figure 56. Evolutions de la consommation des phénols à 140°C pour le RPP et le composite

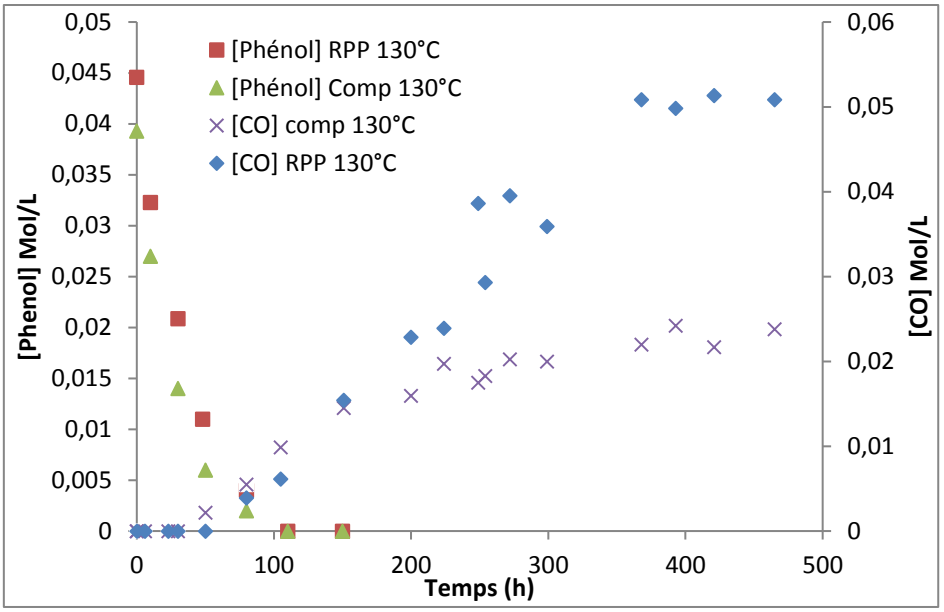


Figure 57. Evolutions de la consommation des phénols à 130°C pour le RPP et le composite

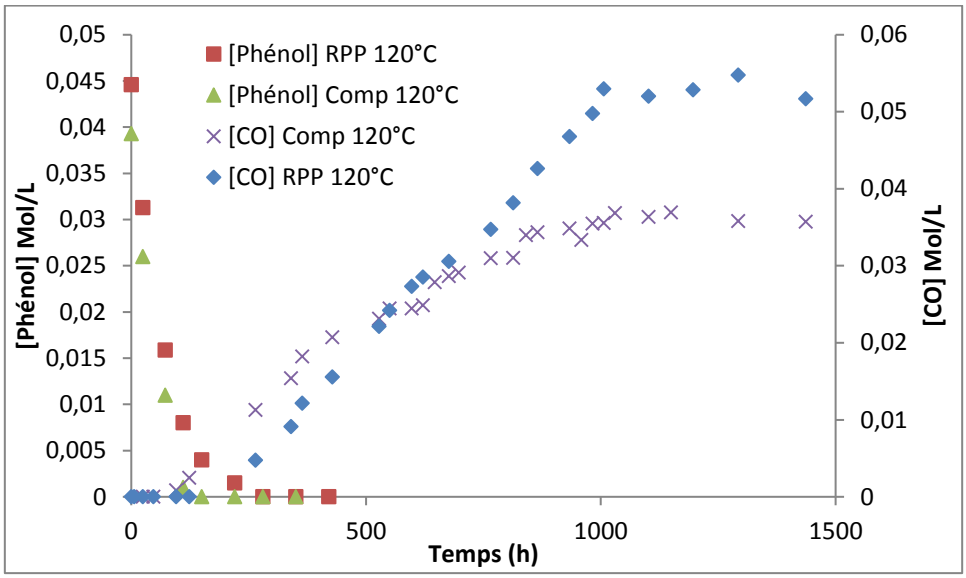


Figure 58. Evolutions de la consommation des phénols à 120°C pour le RPP et le composite

Cette méthode nous permet donc de dégager la vraie évolution des groupes phénols des deux matériaux durant la thermo-oxydation et leur vitesse globale maximale de perte. Le Tableau 15 résume les vitesses de disparition correspondant aux deux matériaux pour les différentes températures d'exposition. Ces résultats montrent d'une part que la vitesse de disparition est une fonction croissante de la température et d'autre part que cette vitesse est légèrement supérieure dans le cas du composite donc on peut dire qu'elle reste globalement la même pour les deux matériaux. Par ailleurs, la vitesse de disparition des groupes phénols

est supérieure à celle des groupes ester (Tableau 14) ce qui signifie que les phénols s'évaporent et réagissent simultanément dès les premiers moments d'exposition.

T (°C)		120	130	140
Vitesse de perte des groupes phénols (mol.L^{-1}.s-^{1})	**RPP**	1,083.10^{-7}	2,22.10^{-7}	3.10^{-7}
	RPP-CF180	1,083.10^{-7}	2,3.10^{-7}	3,05.10^{-7}

Tableau 15- Vitesse globale maximale des pertes des groupes phénols de la matrice et du composite dans l'air à 120, 130 et 140 °C

Les résultats recueillis lors de la consommation des antioxydants pendant l'exposition thermique montrent ainsi que quand la concentration de l'antioxydant phénolique s'approche de zéro, l'oxydation de la matrice et du composite démarre subitement alors que les phosphites ne sont pas entièrement consommés.

3. Modélisation cinétique du vieillissement

Dans cette partie, de l'étude du vieillissement thermique, une modélisation de la cinétique de l'oxydation a été réalisée à l'aide des résultats expérimentaux. Afin que le modèle soit valide, il faut qu'il réponde à plusieurs critères :

- Prendre en compte la présence et la perte des antioxydants
- Prédire le temps d'induction pour chaque température d'exposition
- Décrire l'accumulation des produits d'oxydation ainsi que la vitesse correspondante
- Décrire la consommation chimique et la perte physique des antioxydants.

Pour ce faire, un modèle cinétique a été mis en place en partant d'un noyau central qui prend en compte les principaux mécanismes de vieillissement thermo-oxydant décrits dans le premier chapitre auquel on a ajuté d'autres couches périphériques. Ces couches prennent en compte les effets des différents antioxydants présents à travers des mécanismes supplémentaires primordiaux.

Après avoir mis en place le modèle cinétique; les valeurs des différents paramètres, notamment les constantes de vitesses des réactions d'oxydation, ont été déterminées par méthode inverse à partir des résultats expérimentaux.

3.1. Schéma mécanistique

Le schéma « mécanistique standard » mentionné dans le chapitre bibliographique est composé de trois étapes principales :

- **L'amorçage** composé d'une part d'un amorçage unimoléculaire (1u) dans lequel on peut considérer que la décomposition des POOH conduit directement à des radicaux P° [134] et d'autre part par un amorçage biomoléculaire (1b) lié à la décomposition d'hydroperoxyde. La décomposition thermique des hydroperoxydes peut se résumer par l'équation suivante :

  (1h) δ_{1h} POOH $\rightarrow \alpha_{1h}$ P° + β_{1h} β PO° (k_{1h})

  Avec en mode unimoléculaire ($\delta_{1h} = 1$, $\alpha_{1h} = 2$, $\beta_{1h} = 0$ et $k_{1h} = k_{1u}$)

  Et en mode bimoléculaire ($\delta_{1h} = 2$, $\alpha_{1h} = \beta_{1h} = 1$ et $k_{1h} = k_{1b}$)

  Les vitesses d'amorçage de chacun de ces deux modes sont exprimées comme suit :

  $r_{1u} = k_{1u}$ [ROOH]

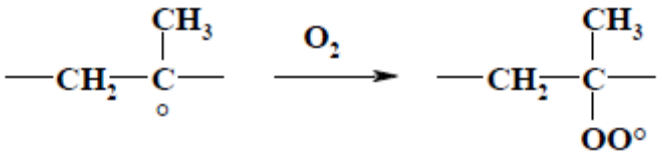
  $r_{1b} = k_{1b}$ [ROOH] ²

  Où les indices u et b correspondent respectivement aux modes unimoléculaire et bimoléculaire.

- **La propagation** où une séquence de réactions se produit. La première réaction (2) qui consiste en l'addition de l'oxygène au radical alkyl (P°) qui est très rapide et quasiment indépendante de la structure du polymère car sa constante de vitesse (K_2) reste toujours de l'ordre de 10^7 à 10^9 L.mol^{-1}.s^{-1} [137].

  (2) P° + O_2 $\longrightarrow$ POO° (K_2)

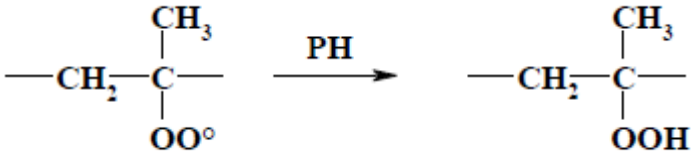
  Dans le cas du polypropylène, cette réaction peut être schématisée comme suit :



  La deuxième réaction (3) se caractérise par l'arrachement d'hydrogène par les radicaux peroxy (RO_2°). Cette réaction est nettement plus lente que la précédente et sa constante de vitesse est noté K_3.

  (3) POO° + PH $\longrightarrow$ POOH + P° (K_3)

Cette réaction se traduit par le schéma suivant dans le cas du polypropylène :



- **La terminaison** qui est classiquement des réactions de recombinaison des radicaux. Ces réactions transforment les radicaux en produits inactifs. La terminaison peut être présentée par les trois réactions suivantes :

(4)	P° + P°	⟶	formes inactives	(K_4)
(5)	P° + POO°	⟶	formes inactives	(K_5)
(6)	POO° + POO°	⟶	formes inactives	(K_6)

Ainsi et en regroupant ces différentes équations nous obtenons le schéma mécanistique standard d'oxydation comme suit :

(1u)	POOH	⟶	2P° + Y_{CO} PC = O	(K_{1u})
(1b)	POOH + POOH	⟶	P° + POO° + Y_{CO} PC = O	(K_{1b})
(2)	P° + O_2	⟶	POO°	(K_2)
(3)	POO° + PH	⟶	POOH + P°	(K_3)
(4)	P° + P°	⟶	formes inactives	(K_4)
(5)	P° + POO°	⟶	formes inactives	(K_5)
(6)	POO° + POO°	⟶	formes inactives	(K_6)

A partir de ce schéma mécanistique, un système d'équations différentielles est dérivé en suivant les règles classiques de la cinétique chimique. Le système non-linéaire, donné ci-dessous, exprime l'évolution de chaque espèce chimique présente durant le vieillissement :

$$\frac{d[P°]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P°][O_2] + k_3[POO°][PH] - 2k_4[P°]^2 - k_5[P°][POO°] \quad (1)$$

$$\frac{d[POO°]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P°][O_2] - k_3[POO°][PH] - k_5[P°][POO°] - 2k_6[POO°]^2 - k_{S1}[POO°][AH] - k_{S2}[POO°][A°] \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO°][PH] + k_{S1}[POO°][AH] - k_{PHOS}[POOH][PHOS] \quad (3)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] + k_3[POO°][PH] \quad (4)$$

$$\frac{d[PC=O]}{dt} = \Upsilon_{COu}k_{1u}[POOH] + \Upsilon_{COb}k_{1b}[POOH]^2 \quad (5)$$

$$[O_2] = S_{O2} \times P_{O2}$$

Où :

- S_{O2} est le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe (mol.l^{-1}.Pa^{-1}).
- P_{O2} est la pression d'oxygène (Pa).
- k_i sont les constantes de vitesse (l.mol^{-1}.s^{-1} sauf k_{1u} en s^{-1}).
- Υ_{COu} et Υ_{COb} sont les rendements carbonyliques de la décomposition uni et biomoléculaire du POOH [138].

Pour pouvoir résoudre ce système d'équations différentielles, on a eu recours à une résolution numérique à l'aide du solver ODE23 du logiciel Matlab.

Les conditions initiales sont fixées de la manière suivante :

À t=0 :

$[POO°] = 0\ Mol.l^{-1}$; $[P°] = 0\ Mol.l^{-1}$; $[POOH] = [POOH]_0 = 10^{-4}\ Mol.l^{-1}$; $[PH] = [PH]_0 = 24\ Mol.l^{-1}$; $[O_2] = [O_2]_s$ où $[O_2]_s$ est la concentration à l'équilibre de O_2 dans la matrice.

3.2. Prise en compte des antioxydants

Dans le premier chapitre nous avons mentionné que plusieurs études [111] [112] ont montré que le mécanisme d'action d'un groupe phénolique se compose d'au moins deux réactions élémentaires comme suit :

(S1) AH + POO° $\longrightarrow$ A° + POOH (K_{S1})

(S2) A° + POO° $\longrightarrow$ POO – A (K_{S2})

Où AH désigne un groupe phénolique.

Dans le cas d'un antioxydant phénolique, il faudrait donc rajouter deux nouvelles équations différentielles dans le modèle cinétique :

$$\frac{\partial[AH]}{\partial t} = -k_{S1}[POO°][AH] \quad (6)$$

$$\frac{d[A^\circ]}{dt} = -k_{S1}[POO^\circ][AH] - k_{S2}[POO^\circ][A^\circ] \quad (7)$$

Si, par ailleurs, on rajoute la contribution de l'évaporation, les équations 6 et 7 deviennent :

$$\frac{\partial[AH]}{\partial t} = -k_{S1}[POO^\circ][AH] - \boldsymbol{\delta_{AH}[AH]} \quad (8)$$

$$\frac{d[A^\circ]}{dt} = -k_{S1}[POO^\circ][AH] - k_{S2}[POO^\circ][A^\circ] - \boldsymbol{\delta_{A^\circ}[A^\circ]} \quad (9)$$

Où δ_{AH} et δ_{A° sont les coefficients d'évaporation et à t=0 : $[AH] = [AH]_0$ et $[A^\circ] = [A^\circ]_0$

La prise en compte de ses réactions implique un changement dans les équations 2 et 3 qui doivent être reformulées pour tenir compte du terme correspondant aux phénols. Ainsi elles sont réécrites de la manière suivante :

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 - \boldsymbol{k_{S1}[POO^\circ][AH] - k_{S2}[POO^\circ][A^\circ]} \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + \boldsymbol{k_{S1}[POO^\circ][AH]} \quad (3)$$

Quant à la prise en compte des phosphites dans les réactions chimiques, elle se traduit par l'ajout d'une nouvelle équation dans le schéma mécanistique :

(Phos) POOH+ PHOS $\longrightarrow$ Produits inactifs (K_{Phos})

Cette modification engendre une nouvelle équation différentielle dans le modèle cinétique (10) ainsi qu'une transformation supplémentaire dans l'équation différentielle relative aux hydroperoxydes POOH (3). Ces équations sont données comme suit :

$$\frac{\partial[PHOS]}{\partial t} = -k_{Phos}[POOH][PHOS] - \delta_{Phos}[PHOS] \quad (10)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + k_{S1}[POO^\circ][AH] - \boldsymbol{k_{PHOS}[POOH][PHOS]} \quad (3)$$

Où k_{Phos} et δ_{Phos} sont les constantes de vitesse et d'évaporation respectivement des phosphites.

3.3. Validation du modèle cinétique

La validité du modèle cinétique proposé a été vérifiée. Il a pu simuler au mieux les données expérimentales obtenues entre 120° et 140 °C. A titre d'exemple, les Figure 59 et Figure 60 représentent la superposition de l'accumulation des produits d'oxydation et la consommation des phénols obtenues expérimentalement et numériquement des deux matériaux à 140 °C. Les courbes obtenues numériquement prédisent bien d'une part la chute brutale de l'antioxydant phénolique pendant la période d'induction et d'autre part l'apparition et l'accumulation des produits carbonyles des deux matériaux. Par ailleurs, le modèle cinétique prend aussi en compte l'évolution de la concentration des groupes phosphites et arrive à bien simuler leurs consommations durant la thermo-oxydation, comme décrit par la Figure 61.

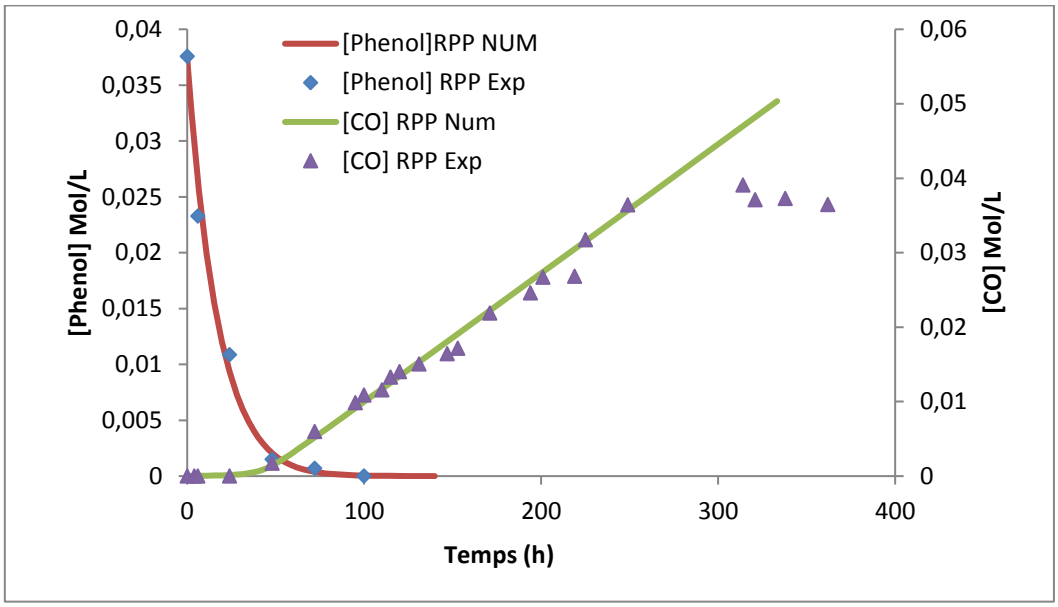


Figure 59. Simulations numériques des produits d'oxydation et de la consommation des phénols de la matrice à 140°C

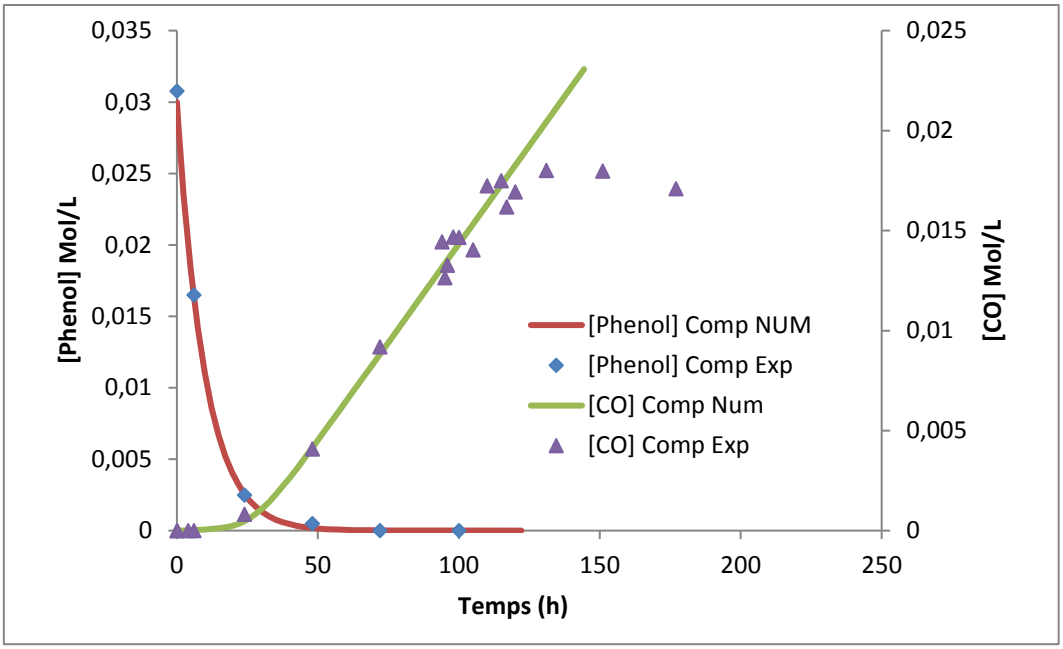


Figure 60. Simulations numériques des produits d'oxydation et de la consommation des phénols du composite à 140°C

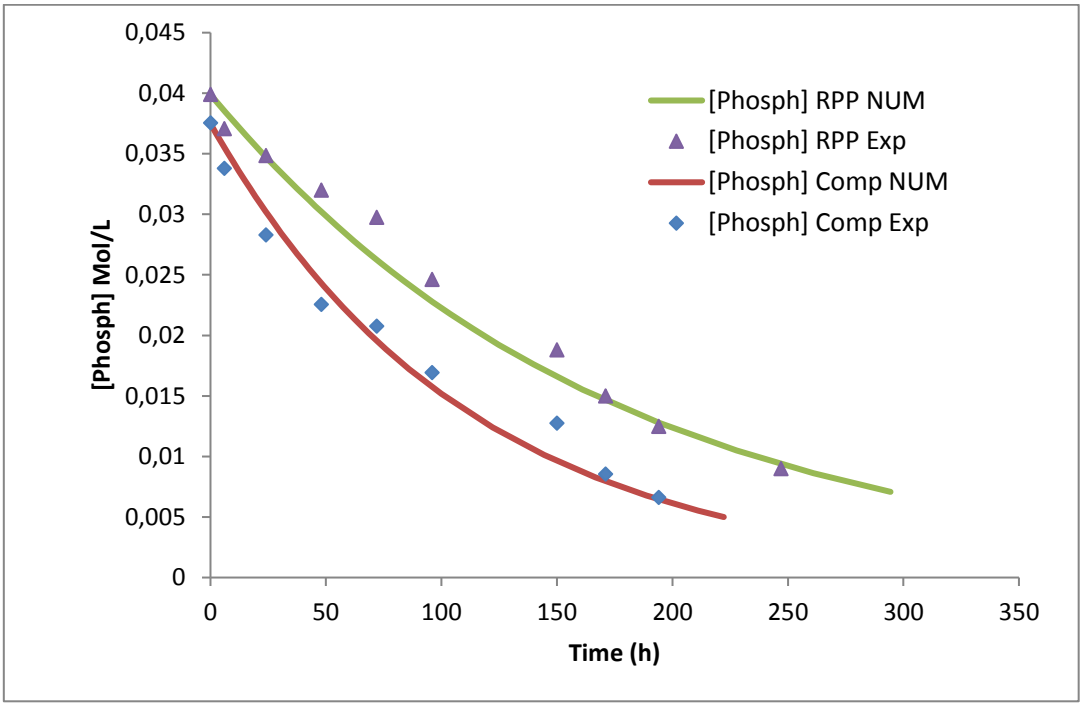


Figure 61. Simulations numériques de la consommation des phosphites des deux matériaux à 140°C

Les valeurs des paramètres du modèle ayant permis d'obtenir les meilleures simulations des résultats expérimentaux correspondant à la température d'exposition de

140°C sont récapitulées dans le Tableau 16. Les ordres de grandeur des constantes de vitesse de terminaison vérifient la relation $k_4 \geq k_5 >> k_6$ trouvée dans la littérature [139]. Les constantes de vitesse k_2, k_4 et k_5, qui font intervenir un radical primaire P° très réactif, sont indépendantes de la température. Ceci indique que l'énergie d'activation relative à ces deux réactions est relativement nulle. La vitesse de l'apparition des carbonyles décrite aussi par la valeur de la constante k_3 reste pratiquement la même pour les deux matériaux ce qui est en accord avec ce qui était dit précédemment dans le paragraphe 2.1.

Température (°C)	**120**		**130**		**140**	
Paramètres	**Matrice**	**composite**	**Matrice**	**composite**	**Matrice**	**composite**
K_{1u} **(s^{-1})**	$2\ 10^{-6}$	$2.5\ 10^{-6}$	$7\ 10^{-6}$	$9\ 10^{-6}$	10^{-5}	$1.6\ 10^{-5}$
K_{1b} **(l mol^{-1} s^{-1})**	$2\ 10^{-3}$	$2\ 10^{-3}$	$8\ 10^{-3}$	$7\ 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-2}
K_2 **(l mol^{-1} s^{-1})**	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
K_3 **(l mol^{-1} s^{-1})**	0.011	0.012	0.019	0.02	0.026	0.027
K_4 **(l mol^{-1} s^{-1})**	$2\ 10^9$	$2\ 10^9$	$2\ 10^9$	$2\ 10^9$	$2\ 10^9$	$2\ 10^9$
K_5 **(l mol^{-1} s^{-1})**	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8
K_6 **(l mol^{-1} s^{-1})**	$1.4\ 10^6$	$2\ 10^6$	$2.1\ 10^6$	$2.5\ 10^6$	$2.9\ 10^6$	$3.1\ 10^6$
K_{S1} **(l mol^{-1} s^{-1})**	$0.12\ 10^2$	$0.1\ 10^2$	$0.22\ 10^2$	$0.14\ 10^2$	$0.3\ 10^2$	$0.2\ 10^2$
K_{S2} **(l mol^{-1} s^{-1})**	$1.25\ 10^{10}$	$1.2\ 10^{10}$	$1.35\ 10^{10}$	$1.3\ 10^{10}$	$1.5\ 10^{10}$	$1.4\ 10^{10}$
K_{PHOS}**(l mol^{-1} s^{-1})**	$6\ 10^{-6}$	$5\ 10^{-6}$	$1.5\ 10^{-5}$	$1\ 10^{-5}$	$2.5\ 10^{-5}$	$2\ 10^{-5}$
δ_{AH}	$0.45\ 10^{-5}$	$0.7\ 10^{-5}$	$0.82\ 10^{-5}$	$1\ 10^{-5}$	$0.16\ 10^{-4}$	$0.28\ 10^{-4}$
δ_{A°	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
B_{PHOS}	$0.4\ 10^{-6}$	$0.45\ 10^{-6}$	$0.8\ 10^{-6}$	$1.8\ 10^{-6}$	$1.6\ 10^{-6}$	$2.5\ 10^{-6}$
Y_{COu}	1	1	1	1	1	1
Y_{COb}	1	1	1	1	1	1

Tableau 16- Constantes cinétiques et paramètres d'Arrhenius des réactions

Les graphes d'Arrhenius

permettant la détermination des énergies d'activation des constantes de vitesse K_{1u} et K_3 des deux matériaux sont représentés dans la Figure 62. Les ordres de grandeur des constantes de vitesses sont réalistes. En effet, les valeurs des énergies d'activation des étapes d'amorçage et de propagation sont proches de celles trouvées dans la littérature **[129] [134]**. Les valeurs des énergies d'activation des différentes constantes de vitesse sont récapitulées dans le Tableau 17.

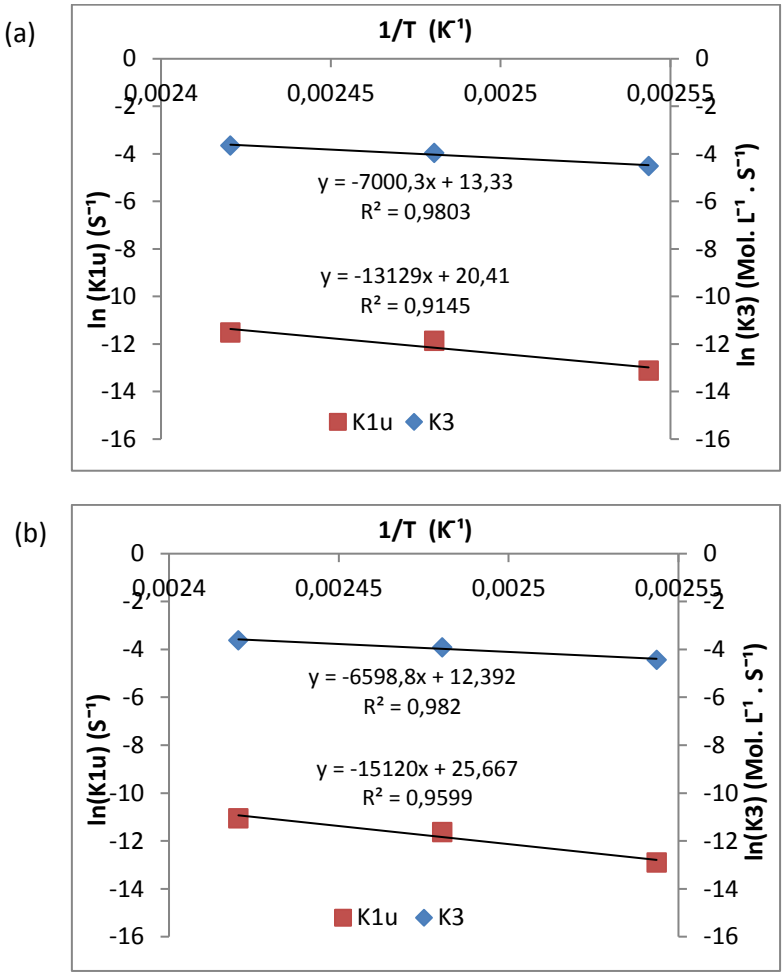


Figure 62. Estimation l'énergie d'activation des constantes de vitesses K_{1u} et k_3 (a) RPP (b) RPP-CF180

Constantes de vitesse		K_{1u} (s-1)	K_{1b} (l mol-1 s-1)	K_2 (l mol-1 s-1)	K_3 (l mol-1 s-1)	K_4 (l mol-1 s-1)	K_5 (l mol-1 s-1)	K_6 (l mol-1 s-1)	K_{S1} (l mol-1 s-1)	K_{S2} (l mol-1 s-1)	K_{PHOS} (l mol-1 s-1)
Energie d'activation (KJ.Mol^{-1})	RPP	109.101	108.71	0	54.836	0	0	51.554	61.99	12.28	96.27
	RPP-CF180	125.64	109.1	0	54.83	0	0	27.381	46.75	10.4	93.53

Tableau 17- Energies d'activation des constantes de vitesses

4. Conclusion

Dans ce chapitre la matrice Greenlene et son composite élaboré avec des fibres de carbone de longueur moyenne de 180 µm ont été vieillis dans des étuves à l'air à 120, 130 et 140 °C.

Dans une premier partie, la caractérisation à l'échelle moléculaire a été réalisée via des analyses par spectrométrie IR dans le but de déterminer le temps d'apparition des produits d'oxydation (temps d'induction) et d'étudier leur évolution. Ceci n'était possible que grâce à des déconvolutions gaussiennes afin de séparer la contribution des groupes ester de ceux des carbonyles.

Par ailleurs, la consommation des antioxydants durant l'exposition a été caractérisée par deux méthodes. D'une part par des analyses IR qui ont permis de déterminer, dans un premier temps, les pics des phosphites après avoir purifier des films de matrice et de composite et, dans un deuxième temps de suivre l'évolution de cet antioxydant durant la thermo-oxydation. D'autre part, la disparition de l'antioxydant phénolique pendant le vieillissement qui a été suivie par des analyses par spectrométrie UV tout en s'appuyant sur les résultats de l'évolution des phosphites.

La deuxième partie de ce chapitre consistait à modéliser la cinétique d'oxydation tout en tenant compte de la présence et de l'effet des antioxydants. Pour se faire un schéma mécanistique standard de thermo-oxydation a été proposé dans lequel les réactions correspondant aux antioxydants ont été rajoutées. Ensuite un modèle cinétique a été dérivé du schéma mécanistique. Le modèle a été validé avec succès. En effet, il permet de simuler les évolutions des produits d'oxydation et de la consommation des antioxydants à échelle moléculaire en fonction du temps. Les ordres de grandeur des paramètres cinétiques, déterminés en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse, sont cohérents avec les données disponibles dans la littérature.

Une fois la cinétique de vieillissement bien étudiée et modélisée, l'effet de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques aux deux échelles macroscopique et microscopique sera développé dans le chapitre suivant. L'étude à l'échelle macroscopique en traction sera réalisée en régime quasi statique et dynamique. Quant à celle à l'échelle microscopique, nous allons caractériser et quantifier les mécanismes et l'évolution de l'endommagement du composite à différents temps d'oxydation.

Chapitre 5 : Influence du vieillissement sur le comportement mécanique aux à l'échelle macroscopique et microscopique

Un des défis de la conception des pièces en composite destinées à des applications automobiles et travaillant dans un environnement à des températures modérément élevées concerne le maintien des propriétés mécaniques au cours du temps et aussi malgré les phénomènes d'oxydation. En effet, le taux d'oxydation présent dans le composite dépend des conditions thermiques et influence fortement les propriétés physiques, thermiques et mécaniques du matériau.

Bien que l'influence des conditions environnementales (thermo-oxydation) sur les propriétés physiques à l'échelle moléculaire et macromoléculaire des polymères thermoplastiques ont été bien comprises et modélisées, rares sont les études concernant l'effet du vieillissement thermique sur les mécanismes d'endommagement et leurs effets sur le comportement mécanique global des matériaux composites. Ainsi, étudier les effets de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques aux échelles macroscopique et microscopique est primordial pour mieux comprendre l'influence du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement notamment à l'interface fibre/matrice qui, comme nous l'avons montré au chapitre introductif, est souvent le point faible des composites à renforts discontinus.

Dans ce chapitre, les effets du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de la matrice et du composite à l'échelle macroscopique seront étudiés à travers des essais de traction en régime quasi-statique (10^{-3} à 10^{-2} s^{-1}) et en régime dynamique (10 s^{-1}) sur des échantillons prélevés à différentes périodes d'exposition. Une fois l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques macroscopiques établie, une étude qualitative et quantitative à l'échelle microscopique sera réalisée via des essais réalisés dans l'enceinte d'un MEB sous chargement monotone (essai in-situ). Les essais seront réalisés en flexion 3 points sur des échantillons du composite prélevés à des temps d'exposition bien déterminés pour trois températures. Ainsi, un suivi des mécanismes d'endommagement est rendu possible au cours de la sollicitation mécanique. Ces essais permettront de bien comprendre l'influence de l'oxydation sur les mécanismes d'endommagement du matériau composite et leur influence sur ses propriétés mécaniques globales. La dernière étape de ce chapitre sera dédiée au couplage des résultats obtenus expérimentalement avec le modèle cinétique dans le but de montrer l'existence d'un lien direct entre la quantité de produits d'oxydation présents au sein du matériau et les seuils et cinétique d'endommagement à l'échelle locale. Une loi d'endommagement local sera proposée.

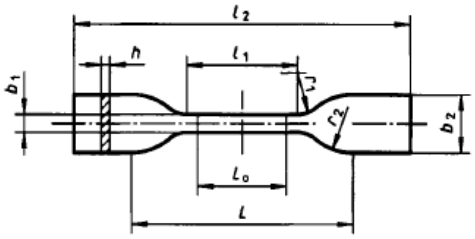
1. Influence du vieillissement sur le comportement mécanique macroscopique

Bien que plusieurs auteurs s'y soient intéressés et aient bien avancé dans la compréhension des phénomènes chimiques liés au vieillissement thermique, l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques reste toujours une section un peu pauvre dans la recherche.

Certaines études [140] ont montré que le paramètre mécanique le plus influencé par la thermo-oxydation dans le cas du propylène lors d'un essai de traction, est la déformation à la rupture. Dans la suite, nous étudierons l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique macroscopique quasi-statique et dynamique.

1.1. Effet du vieillissement sur le comportement mécanique en régime quasi-statique

Dans le cadre de notre étude, le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques macroscopiques en régime quasi-statique durant le vieillissement a été réalisé sous sollicitation de traction à une vitesse de 10 mm/min sur des éprouvettes de forme haltère suivant la norme ISO 527-2:1996 de type 5A (Figure 63).



Dimensions in millimetres

	Type of specimen	5A	5B
l_2	Overall length, minimum	⩾ 75	⩾ 35
b_2	Width at ends	12,5 ± 1	6 ± 0,5
l_1	Length of narrow parallel-sided portion	25 ± 1	12 ± 0,5
b_1	Width of narrow parallel-sided portion	4 ± 0,1	2 ± 0,1
r_1	Small radius	8 ± 0,5	3 ± 0,1
r_2	Large radius	12,5 ± 1	3 ± 0,1
L	Initial distance between grips	50 ± 2	20 ± 2
L_0	Gauge length	20 ± 0,5	10 ± 0,2
h	Thickness	⩾ 2	⩾ 1

NOTE — Test specimen types 5A and 5B are approximately proportional to type 5 of ISO 527-3 and represent respectively types 2 and 3 of ISO 37.

Figure 63. Norme Iso 527-2 des éprouvettes utilisées pour les essais de traction en quasi-statique

La Figure 64 montre l'évolution des courbes contrainte/déformation de la matrice RPP et du composite RPP-CF180 en traction quasi-statique pour des échantillons après différentes périodes de vieillissement à 140°C. Ces résultats montrent clairement qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement, la déformation à la rupture (Er) est très influencée par la thermo-oxydation. Par contre, les contraintes au seuil et à la rupture ainsi que le module ne semblent pas être sensibles au temps d'exposition. En effet, les courbes se superposent parfaitement constituant ainsi une même enveloppe [141]. Ainsi, on peut considérer que la déformation à la rupture est le seul critère mécanique affecté par la thermo-oxydation.

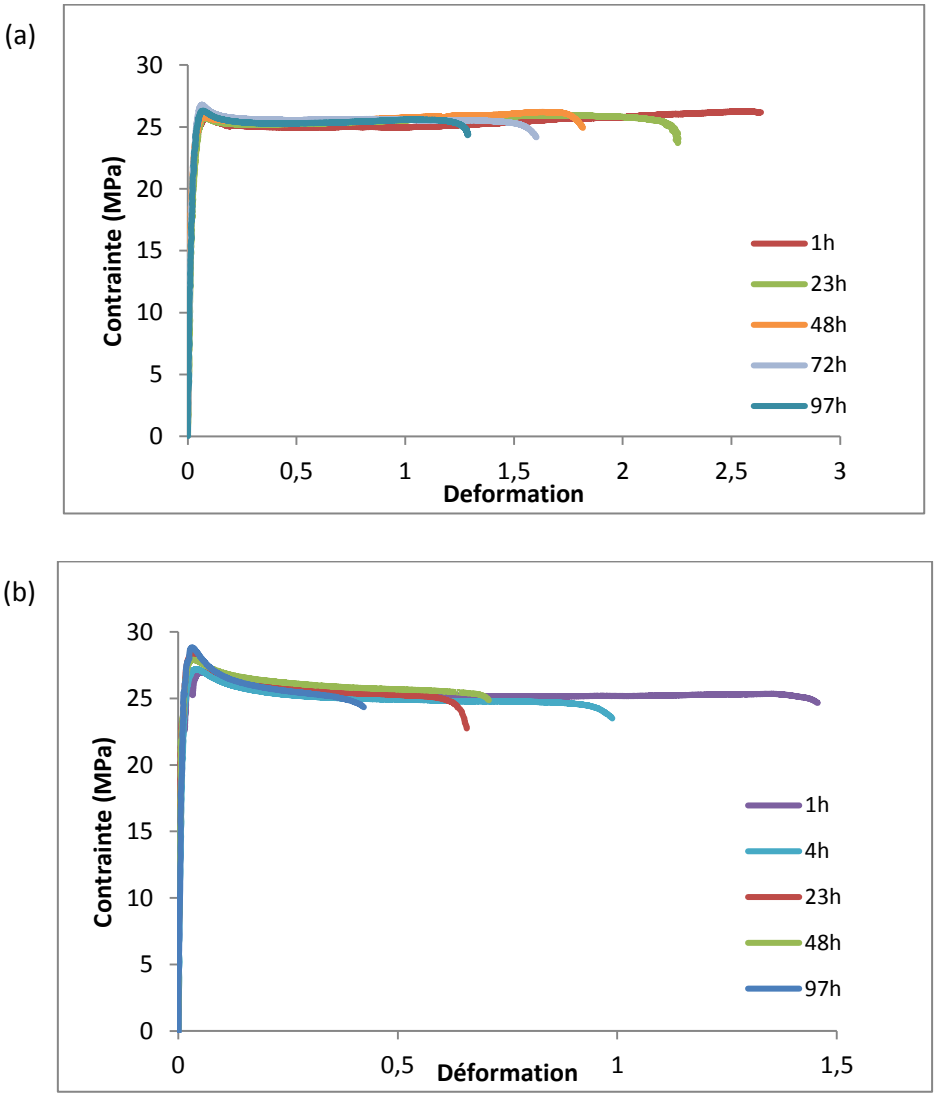


Figure 64. Effet du vieillissement à 140°C sur les courbes contrainte/déformation en régime quasi statique (a) RPP (b) RPP-CF180

La Figure 65 résume les évolutions de la déformation à la rupture durant le vieillissement des deux matériaux superposées avec celles de l'accumulation des produits d'oxydation pour une température d'exposition de 140°C.

Contrairement à ce qu'on trouve dans la littérature [134] et [141], le processus de fragilisation pour les deux matériaux se produit dès les premières heures d'exposition, avant même l'apparition des carbonyles et se caractérise par une chute brutale de 40 et 45 % au niveau de la déformation à la rupture dans le cas de la matrice et du composite respectivement, pour un chargement à une faible vitesse de déformation (régime quasi-statique). Une fois le temps d'induction atteint, la fragilisation commence à diminuer pour finalement se stabiliser (déformation à rupture quasiment constante).

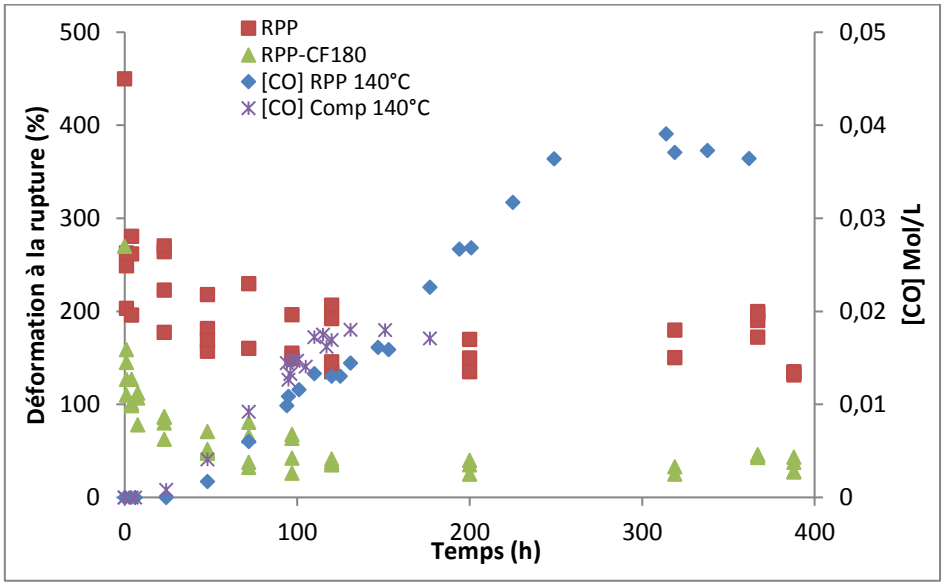


Figure 65. Evolutions de la déformation à la rupture en régime quasi-statique au cours du vieillissement à 140°C

1.2. Effet du vieillissement sur le comportement mécanique en régime dynamique rapide

La deuxième partie de l'étude de l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés macroscopiques consiste à suivre l'évolution des propriétés mécaniques globales durant le vieillissement à travers des essais de traction en dynamique rapide à une vitesse de déformation imposée de l'ordre de 10 s^{-1}. Cette vitesse de déformation a été choisie en étudiant l'effet de la vitesse de sollicitation sur les propriétés mécanique du composite et de la matrice réalisée dans le chapitre 3 et illustrée par la Figure 39. En effet, à partir de cette

vitesse de déformation on rentre dans le régime dynamique caractérisant les vitesses adoptées pour les essais de crash dans le domaine automobile. De plus, étant donné que la déformation à la rupture est le seul critère mécanique sensible à l'oxydation, il faut donc choisir une vitesse de sollicitation qui assure une plage de déformation à la rupture suffisante pour les deux matériaux afin de pouvoir étudier l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique en régime dynamique.

Les éprouvettes utilisées pour cette caractérisation sont les mêmes éprouvettes optimisées et utilisées dans le chapitre 3. La Figure 66 décrit les évolutions des courbes contrainte/déformation des deux matériaux en traction rapide pour des échantillons prélevés régulièrement durant le vieillissement à 140°C.

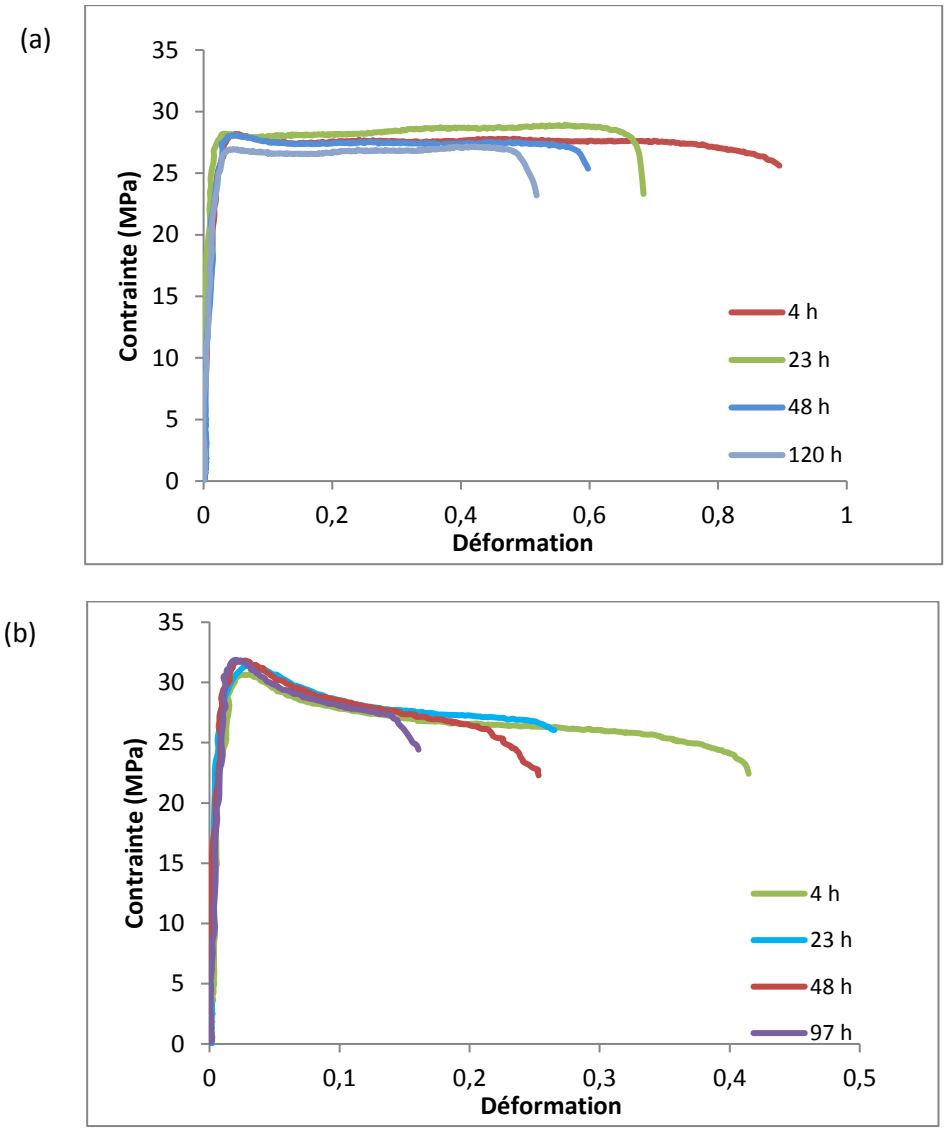


Figure 66. Effet du vieillissement à 140°C sur les courbes contrainte/déformation en régime dynamique (a) RPP (b) RPP-CF180

Tout comme les résultats obtenus pour le régime quasi-statique, ces courbes montrent que la déformation à la rupture reste le seul critère mécanique sensible à la thermo-oxydation. Il est à noter que la difficulté d'obtention d'une vitesse toujours égale à 10 s^{-1} pour tous les échantillons engendre des petites variations au niveau du plateau de contrainte observées dans le cas de la matrice.

La Figure 67 décrit l'évolution de l'allongement à la rupture des deux matériaux superposée avec celle de l'accumulation des carbonyles durant l'exposition à 140°C. Ce résultat montre bien une fragilisation pendant la période d'induction. En effet, comme pour le régime quasi-statique, la déformation à la rupture chute pendant cette période. On note une décroissance de 25% et 34 % pour le RPP et le RPP-CF 180 respectivement suivi d'une stabilisation vers une valeur plateau après avoir dépassé le temps d'induction.

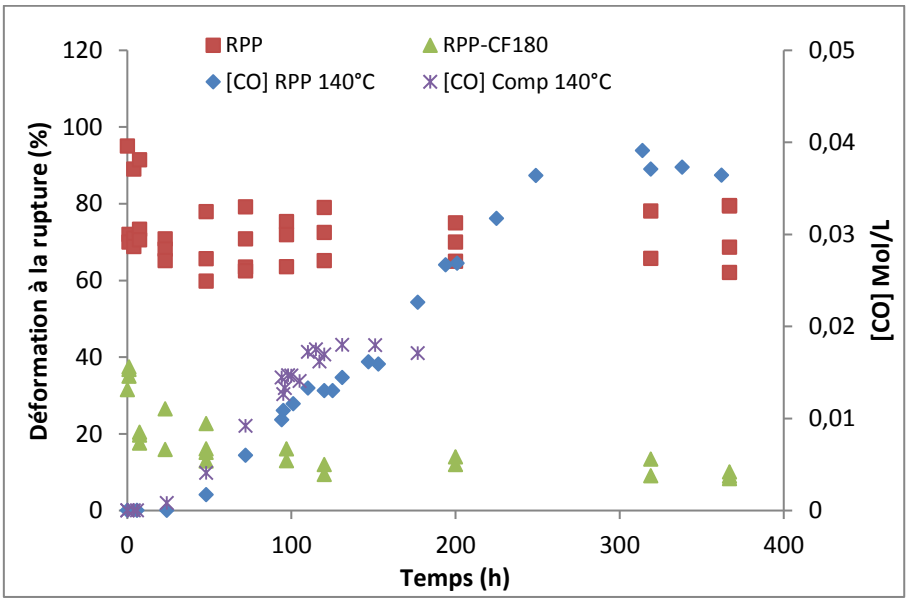


Figure 67. Evolutions de la déformation à la rupture en régime dynamique au cours du vieillissement à 140°C

Cette transition ductile-fragile décrite par les résultats expérimentaux dans les deux régimes correspond clairement à la perte des capacités des matériaux à développer les mécanismes de plasticité. De plus, sachant que seule la phase amorphe et non la structure cristalline est affectée par la thermo oxydation [141], on peut conclure que la fragilisation du composite est aussi due à la variation des propriétés mécaniques de la phase amorphe.

Quant à la différence dans la déformation à la rupture entre les deux matériaux, elle peut être expliquée par un éventuel affaiblissement de l'interface fibre/matrice lors de l'exposition dans les étuves en plus de la fragilisation de la matrice.

Ainsi, l'effet du vieillissement thermique sur la dégradation de l'interface et son influence sur les mécanismes d'endommagement du matériau composite sera le centre de la deuxième partie de ce chapitre.

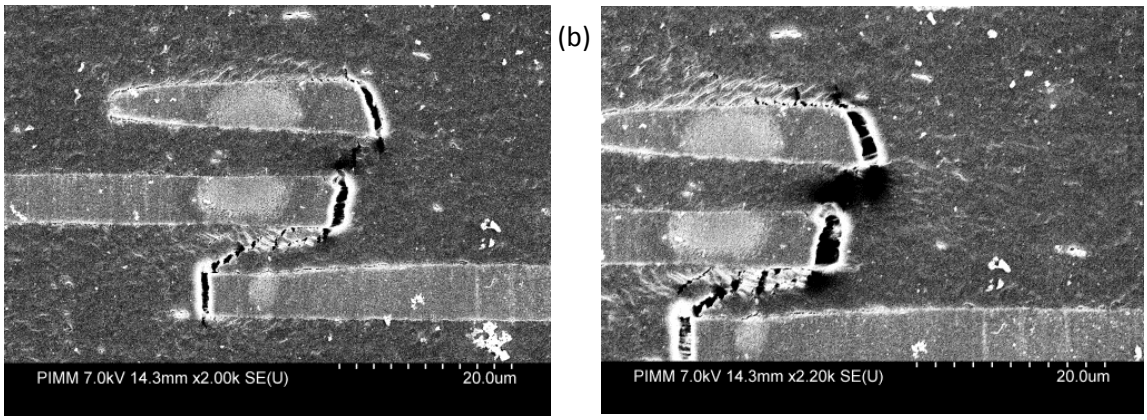
2. Influence du vieillissement sur le comportement mécanique microscopique

2.1 Scénario d'endommagement à l'échelle microscopique

Les propriétés mécaniques des composites sont étroitement liées à la défaillance à l'échelle microscopique. Par conséquent, l'étude des mécanismes locaux d'endommagement est importante si on cherche à maîtriser voire améliorer les propriétés ainsi que la fiabilité des matériaux. Donc, avant d'entamer l'étude de l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique microscopique, il est primordial tout d'abord de connaitre et d'analyser les mécanismes d'endommagement qui sont mis en jeu lors d'un essai mécanique sous chargement quasi-statique du matériau composite RPP-CF180. Ainsi, des essais In-situ de flexion trois points sous MEB ont été réalisés sur un échantillon vierge (non vieilli) avec une attention particulière pour les fibres situées dans la zone en traction (zone de peau en regard du point de flexion).

La Figure 68 décrit le scénario d'endommagement observé dans la zone en traction du composite RPP-CF180. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par Sato et al [36] et Arif et al. [34], sur les mécanismes d'endommagement subi par un autre composite à matrice thermoplastique : le polyamide-66 renforcé par des fibres de verre courtes. En effet, l'endommagement commence à partir des têtes des fibres et se propage davantage à travers l'interface fibre/matrice. Par la suite, une bande de déformation plastique se produit dans la matrice suivie d'une ouverture de fissure et d'une propagation lente des fissures, conduisant à un mode de rupture ductile. Enfin, lorsque la fissure atteint une taille critique, une propagation rapide des fissures se produit et conduit à la rupture.

(a) (b)



(c)

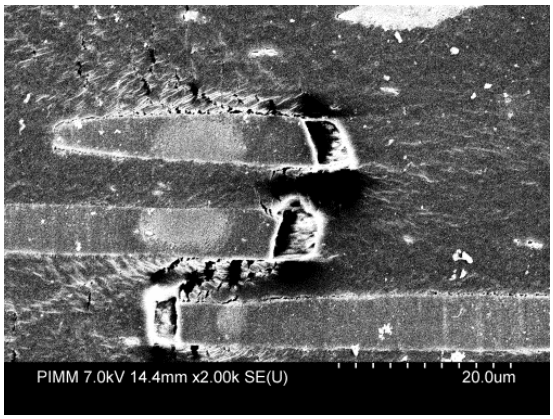


Figure 68. Scénario des mécanismes d'endommagement dans le cas du RPP-CF180

2.2 Effet du vieillissement sur l'interface fibre/matrice et choix des temps de prélèvement

Afin de bien définir les temps de prélèvement des échantillons pour les essais In-situ, des observations MEB sur des échantillons prélevés à différents temps d'exposition ont été réalisées. Ces observations ont montré qu'avec l'augmentation du temps d'exposition, des interstices (appelé dans ce qui suit « microfissures ») commencent à apparaitre autour des têtes des fibres alors que l'échantillon à l'état vierge montre une bonne adhésion à l'interface fibre/matrice. En effet, la Figure 69 représente l'effet de l'oxydation thermique sur l'interface fibre/matrice pour un échantillon pris à l'état vierge et après différents temps d'exposition à une température de 140°C. On peut clairement noter qu'après 12 heures d'exposition, ce qui correspond à quelques heures avant l'apparition des produits d'oxydation, des micros fissures apparaissent déjà et occupent approximativement 20 à 30% du périmètre de l'interface fibre/matrice. Une fois que la concentration des carbonyles commence à augmenter (après 40 heures d'exposition), ces dernières entourent envions 40 à 50% du périmètre de l'interface pour couvrir la totalité vers les 100 heures d'oxydation avant même que la réaction d'oxydation commence à se stabiliser.

Cette apparition des microfissures autour du renfort permet la pénétration de l'oxygène durant le vieillissement étendant par conséquent la couche oxydée. De ce fait, et pour mieux mettre l'accent sur l'interface fibre/matrice, les spécimens sur lesquels vont s'effectuer les essais in situ seront pris dans le sens transversal (perpendiculaire au sens de l'écoulement lors de l'injection). Certains auteurs [142] [143] traitant de l'effet d'oxydation sur les mécanismes d'endommagement in-situ ont montré que la génération de microfissures créait des chemins pour que l'oxygène pénètre à travers l'interface fibre-matrice.

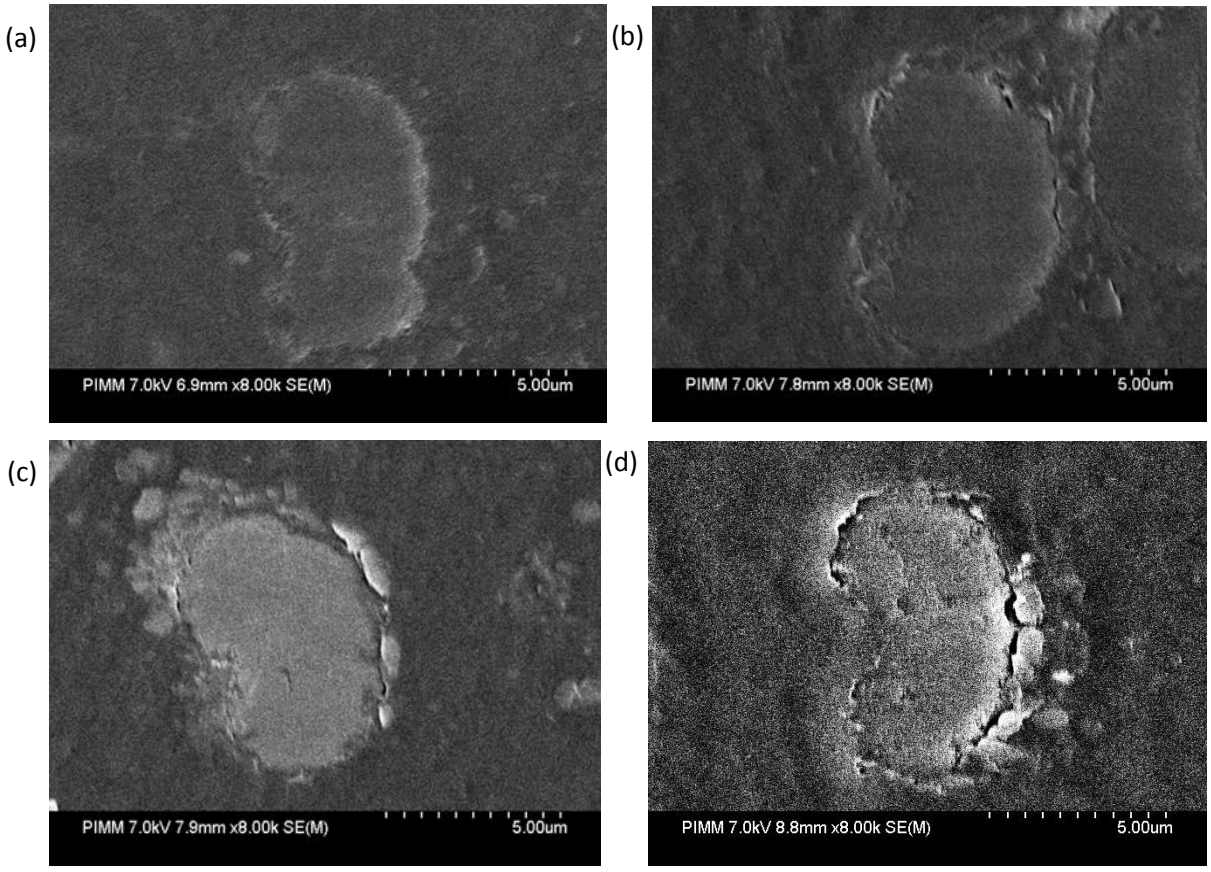


Figure 69. Effet de l'oxydation sur l'interface fibre/matrice du RPP-CF180 (a) avant vieillissement (b)apès 12h (c) après 40h et (d) après 100h à 140°C

De ce fait et à partir des évolutions de la déformation à la rupture en fonction du temps de vieillissement (Figure 70), les échantillons ayant une longueur de 50 mm et une largeur de 10 mm, seront prélevés à des temps d'exposition bien déterminés:

- Le premier sera pris pendant les premières heures d'exposition étant donné que la déformation à la rupture se caractérise par une chute dramatique pendant cette période.

- Le deuxième échantillon sera prélevé pendant le temps d'induction.
- Le troisième échantillon sera extrait une fois que la réaction d'oxydation commence à se stabiliser.

  Les zones temporelles de prélèvement apparaissent entourées en pointillé noir sur le graphe suivant.

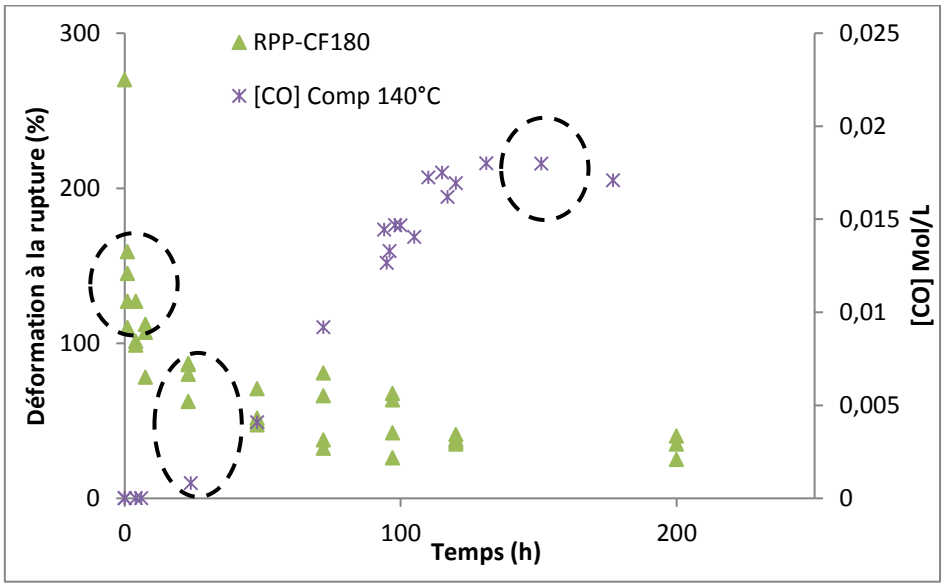


Figure 70. Choix des temps de prélèvement des échantillons

2.3 Seuils et cinétique de l'endommagement

2.3.1. Protocole de l'essai

Les essais In situ ont été réalisés en suivant la même procédure pour tous les échantillons prélevés aux différents temps d'exposition. La zone d'observation correspond à toute la surface d'épaisseur du composite en regard du point de flexion avec un intérêt particulier sur la zone en traction de l'éprouvette, notamment à la zone de peau située à une distance comprise entre 200 et 250 µm de la surface. En effet, le chargement en flexion trois points entraîne une contrainte maximale dans la région de traction, ce qui présente l'avantage d'affiner l'observation dans cette zone où l'on peut s'attendre à un endommagement maximal. Lors de l'acquisition des images, l'essai a été interrompu pendant 3 min tout en maintenant la force constante lors des interruptions pour éliminer tout risque de relaxation du matériau.

La Figure 71 représente la courbe force-déplacement d'un essai In situ pour un échantillon prélevé après 30h d'exposition à 140°C tout en mettant l'accent sur les

interruptions du déplacement pour l'acquisition des images de l'évolution de l'endommagement dans le matériau.

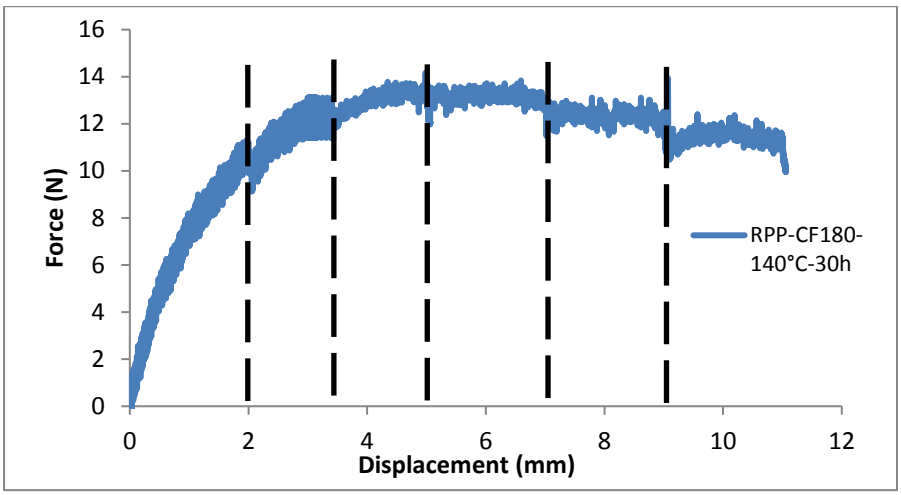


Figure 71. Courbe force-déplacement de l'essai In situ après 30h d'exposition à 140°C

2.3.2. Evolution de l'endommagement

Etant donné que le seuil représente le point de non-retour et l'enclenchement de l'endommagement pour les matériaux composites, il est indispensable d'analyser à ce niveau l'état de l'interface fibre/matrice pour les différents temps de prélèvement. Une comparaison de l'état de l'interface et de l'endommagement au niveau du seuil qui correspond à 1,5 mm de déplacement imposé (d0) et à un stade avancé de l'essai (5mm de flèche), est décrite dans la Figure 72 pour différents temps d'exposition à 140°C.

Conformément à ce qui a été a remarqué précédemment dans la Figure 69, la Figure 72 montre bien qu'au niveau du seuil la décohésion interfaciale entre la fibre et la matrice s'amplifie et commence à être évidente avec l'augmentation du temps du vieillissement. Par conséquence, l'adhésion à l'interface devient de plus en plus faible favorisant l'initiation précoce des fissures, ce qui génère une ouverture plus importante pour un même déplacement imposé (5 mm). Ainsi, la rupture finale de l'échantillon se produit plus rapidement avec l'augmentation du temps du vieillissement.

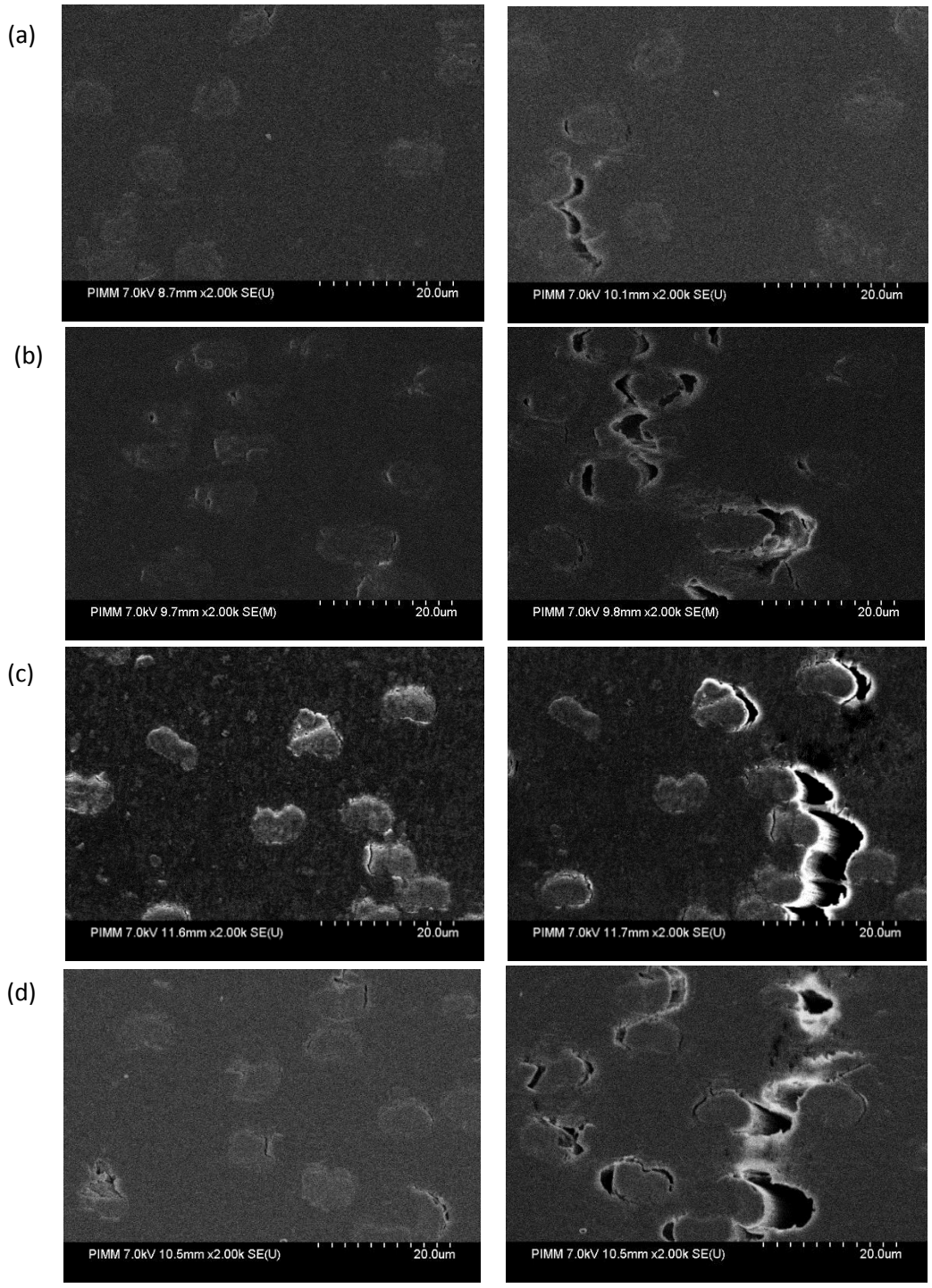


Figure 72. Effet de l'oxydation à 140°C sur l'interface fibre/matrice et sur l'ouverture des micros fissures au seuil et à 5 mm de déplacement : (a) echantillion vierge, après (b) 1h, (c) 30h et (d) 290

Le scénario d'évolution de l'endommagement pour un échantillon prélevé après 30h de vieillissement à 140°C est décrit par la Figure 73. Ce dernier débute sous forme de décollement des fibres de la matrice (Figure 73 (a)), un phénomène assez répandu dans le cas des composites en raison de l'affaiblissement de l'adhésion à l'interface [144].

Une fois le seuil dépassé, on entre dans la zone de déformation plastique (pour 3 mm de déplacement imposé), la zone endommagée commence à être apparente. Par la suite, une propagation de microfissures commence liant celles autours des interfaces voisines à travers un craquellement de la matrice comme décrit par la Figure 73 (b et c).

Les zones marquées en rouge sur la Figure 73 (d et e) révèlent que le craquellement matriciel croît au-delà des interfaces réduisant ainsi l'écart entre les différentes interfaces fibres/matrice et causant par conséquent la propagation d'une grande fissure (Figure 73 (f)). D'autres nouvelles microfissures commencent à apparaître provoquant la genèse de nouvelles zones endommagées [145].

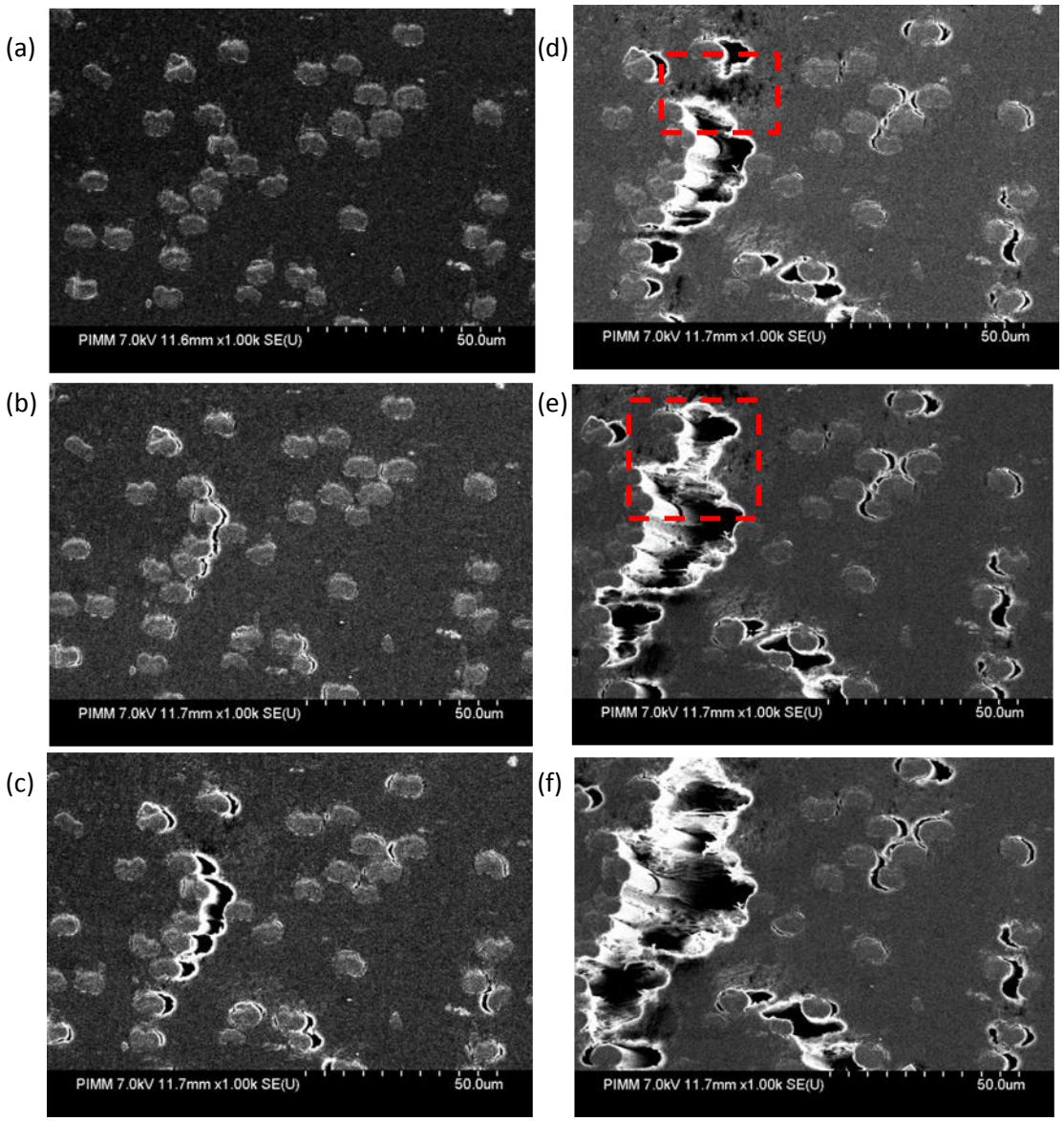


Figure 73. Evolution de l'endommagement dans un sepcimen vieilli 30h à 140°C : a) 2 mm (b) 3 mm (c) 5mm (d) 7mm (e) 9mm (f) 11 mm de deplacement imposé

Ainsi, on peut conclure que deux mécanismes se produisent simultanément :

1) une dégradation de l'interface fibre/matrice
2) l'ouverture et la coalescence des microfissures.

Par conséquent, on peut définir deux indicateurs de l'endommagement local : le premier est lié à l'évolution de la densité des fibres soumises aux dégradations de l'interface et le second est lié à la surface globale ouverte des micros-fissures.

2.1.3. Cinétiques de l'endommagement local

Les évolutions des densités de fibres endommagées (df) et de surface endommagée totale (dS) dans la zone de traction représentative ont été déterminées pour chaque température par l'analyse des images acquises lors des essais In-situ grâce au logiciel ImageJ.

Les différentes évolutions pour les trois températures d'exposition sont regroupées dans la Figure 74.

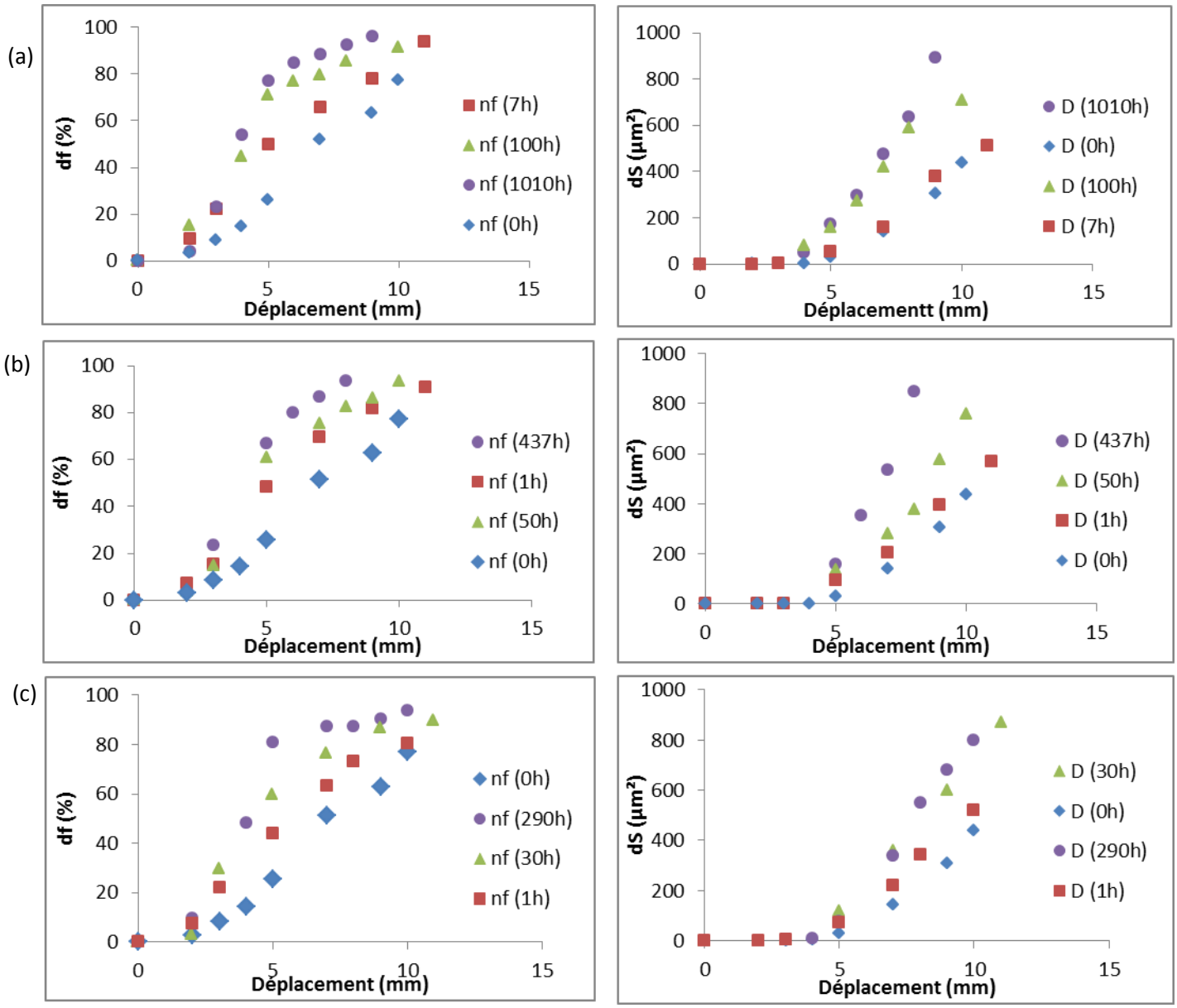


Figure 74. Evolution des cinétiques des fibres et surfaces endommagées : (a) 120°C, (b) 130°C et (c) 140°C

Conformément au comportement de fragilisation observé pour l'évolution macroscopique de la déformation à la rupture, l'analyse microscopique décrite par la figure ci-dessus montre clairement une augmentation de la fragilisation au niveau des interfaces au fur et à mesure du temps de vieillissement causant par conséquent une surface endommagée plus importante.

On peut noter que le nombre de fibres endommagées croît linéairement à partir du seuil (vers les 1.5 mm de déplacement imposé) et s'élève rapidement pour atteindre les 80% pour seulement 5 mm de déplacement imposé dans le cas des échantillons prélevés après 30 heures d'exposition (juste après le temps d'induction t_i) alors que l'échantillon vierge ne les

atteint que vers la fin de l'essai à 11 mm de déplacement imposé. Quant à l'évolution de la densité de surface endommagée, elle augmente avec le temps d'exposition, cependant cet accroissement est plus remarquable une fois le t_i atteint.

On peut donc conclure que l'augmentation du temps d'exposition conduit à une augmentation de la cinétique d'endommagement à l'interface fibre-matrice qui reste toutefois le mécanisme initiateur mais qui conduit rapidement à la fissuration matricielle et donc à la rupture. En outre, on peut établir que, d'une part, la densité d'endommagement de l'interface augmente progressivement pendant le vieillissement y compris pendant la période d'induction. Par contre, la surface endommagée n'évolue pas de manière significative pendant la période d'induction, mais augmente rapidement une fois que le temps d'induction est atteint. Il est aussi à remarquer que le seuil d'endommagement semble être insensible au vieillissement.

Ainsi, les évolutions des cinétiques de l'endommagement interfacial local et de la surface des fissures générées pour les trois températures de vieillissement sont à mettre en relation directe avec l'accumulation des produits carboxyles (la Figure 75).

Il est très intéressant de s'attacher à l'évolution des cinétiques d'endommagement en fonction des états de vieillissement. Les courbes montrent en effet que, indépendamment de la température d'exposition, les cinétiques des deux critères d'endommagement suivent le même comportement:

- Une augmentation durant la période d'induction causée par l'apparition des microfissures à l'interface fibre/matrice, puis une seconde augmentation plus importante après avoir atteint le temps d'induction dans le cas de la cinétique d'endommagement interfacial ($\dot{df}$).
- Une augmentation plus faible (5%) des cinétiques de la surface totale d'ouverture des fissures ($\dot{dS}$) durant la période d'induction suivie par une hausse exponentielle une fois le temps d'induction atteint.

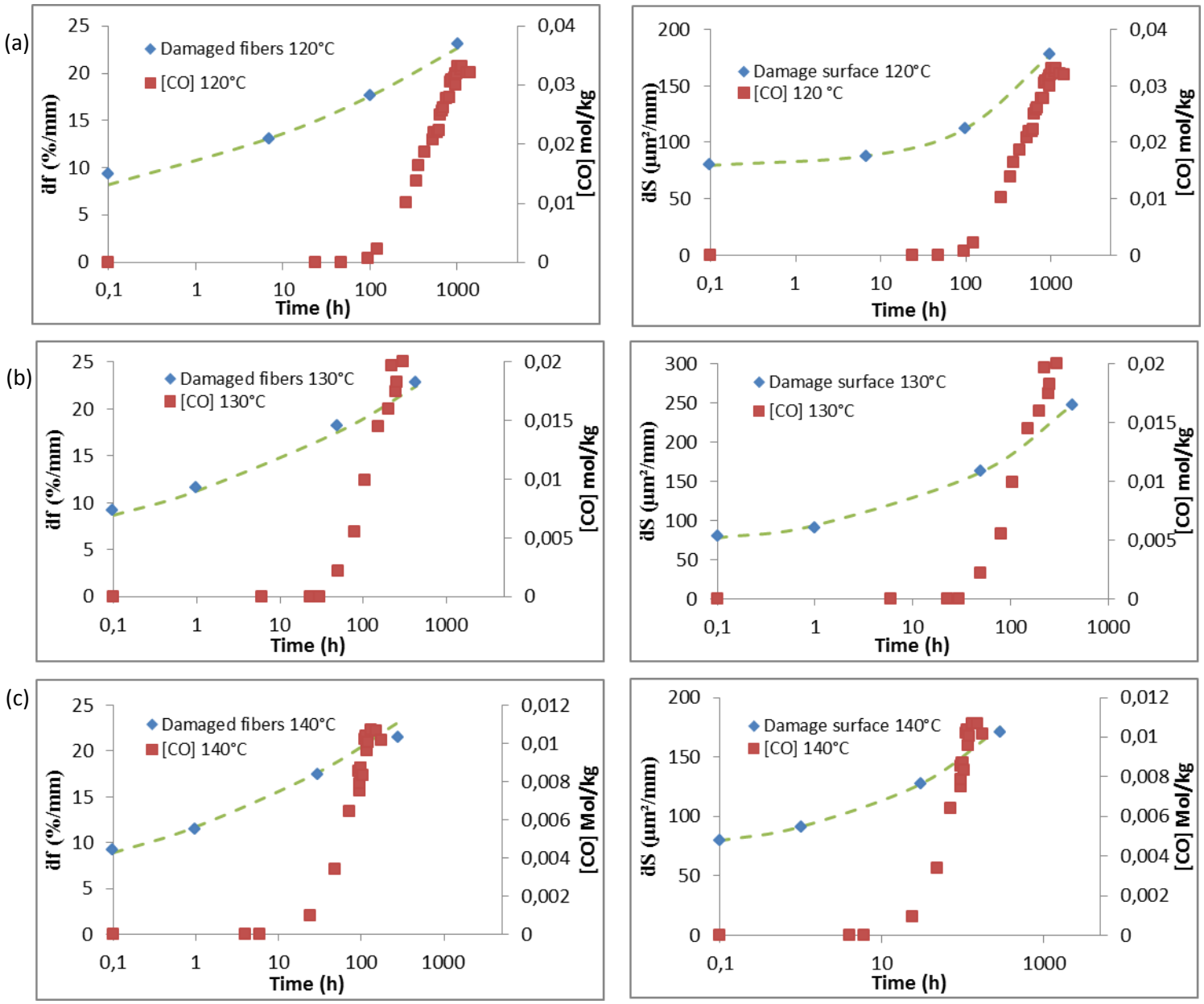


Figure 75. Cinétiques de l'endommagement à travers le vieillissement : (a) 120°C, (b) 130°C et (c) 140°C

La quantification de la surface totale d'ouverture des fissures diffère (disperse) d'un échantillon à l'autre, même si ces derniers ont été soumis aux mêmes conditions. Donc, une analyse statistique exacte doit être effectuée sur un nombre représentatif d'échantillons. Par conséquent, seules les cinétiques d'endommagement survenant autour des fibres seront considérées dans la suite du travail. Dans le cadre de la suite de notre étude, cette analyse quantitative constituera les bases d'une modélisation numérique micromécanique.

3. Couplage du comportement mécanique en fonction des produits d'oxydation

Rappelons que le but de cette étude de l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques macroscopiques et microscopiques du matériau composite est d'une part de montrer l'existence d'un lien direct entre les paramètres d'oxydation (carbonyles) et les propriétés mécaniques en passant du macroscopique vers les mécanismes d'endommagements à l'échelle microscopique et d'autre part d'établir ce lien à travers une loi d'endommagement.

Donc, la première étape sera d'établir une relation quantitative mettant en évidence le couplage entre les propriétés mécaniques macroscopiques affectées par la thermo-oxydation (élongation à la rupture) et les produits carbonyles.

3.1. Couplage macro/carbonyles

Etant donné que la couche oxydée d'un échantillon épais (éprouvette) ne dépasse pas les 200 µm à partir de la surface et que et que l'endommagement conduisant à la rupture est phénomène surfacique, il est cohérent de coupler les évolutions des produits carbonyles et celles des propriétés mécaniques.

D'un point de vu expérimental, durant la période d'induction il n'y a quasiment pas de changement dans la valeur des produits d'oxydation et même si c'est le cas, elle reste minime et difficile à estimer expérimentalement. Par conséquent, la valeur des carbonyles durant cette période est considérée nulle. Cependant, les résultats expérimentaux de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps d'exposition montrent une variation importante de la déformation à la rupture (Er) avant d'atteindre le temps d'induction. Par conséquence, lier directement à partir des résultats expérimentaux, l'élongation à la rupture à un facteur chimique (produits carbonyles) représente un obstacle.

Durant la période d'induction, les chaînes du polymère se cassent initiant par la suite la formation des hydroperoxydes POOH responsables de la formation des produits d'oxydation. Ce phénomène ne peut pas être expérimentalement détecté et mesuré.

Par ailleurs, les valeurs des produits carbonyles générées par les résultats numériques durant la période d'induction et qui sont représentées sur la Figure 76 montrent que ces derniers évoluent mais restent très faibles et ne dépassent pas les 10^{-4} mol.L^{-1}.

Ainsi, il est possible maintenant de lier directement la dégradation mécanique par la thermo-oxydation à la quantité des produits carbonyles présente au sein des matériaux. La Figure 77 décrit l'évolution de l'allongement à la rupture du régime quasi-statique et dynamique en fonction de la concentration des produits d'oxydation des deux matériaux pour une température d'exposition de 140°C.

(a) (b)

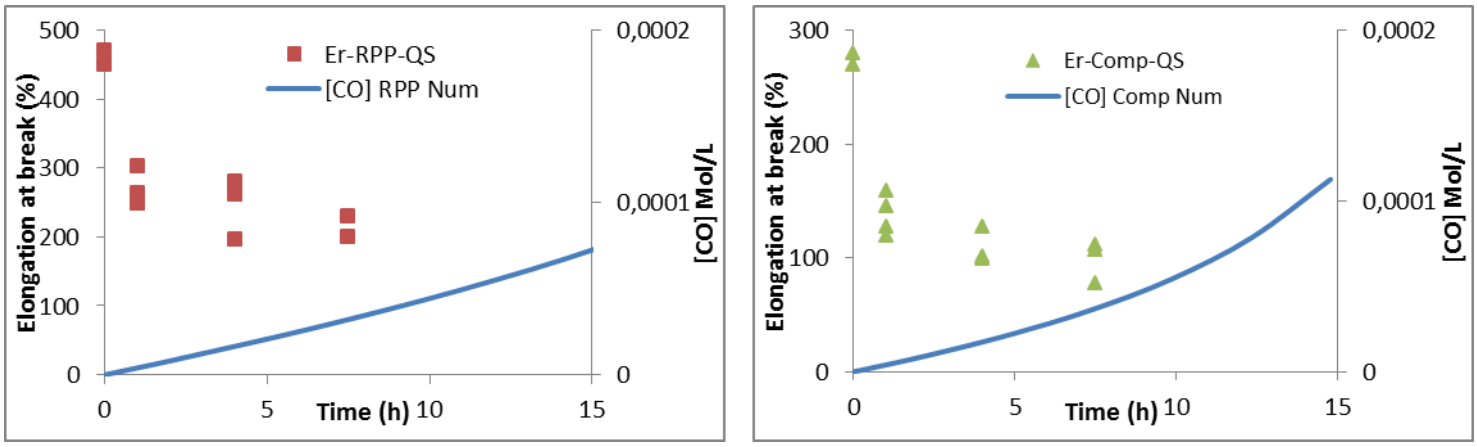


Figure 76. Evolutions de la déformation à la rupture en quasi-statique et des produits d'oxydation numériques à 140°C : (a) RPP (b) RPP-CF180

(a) (b)

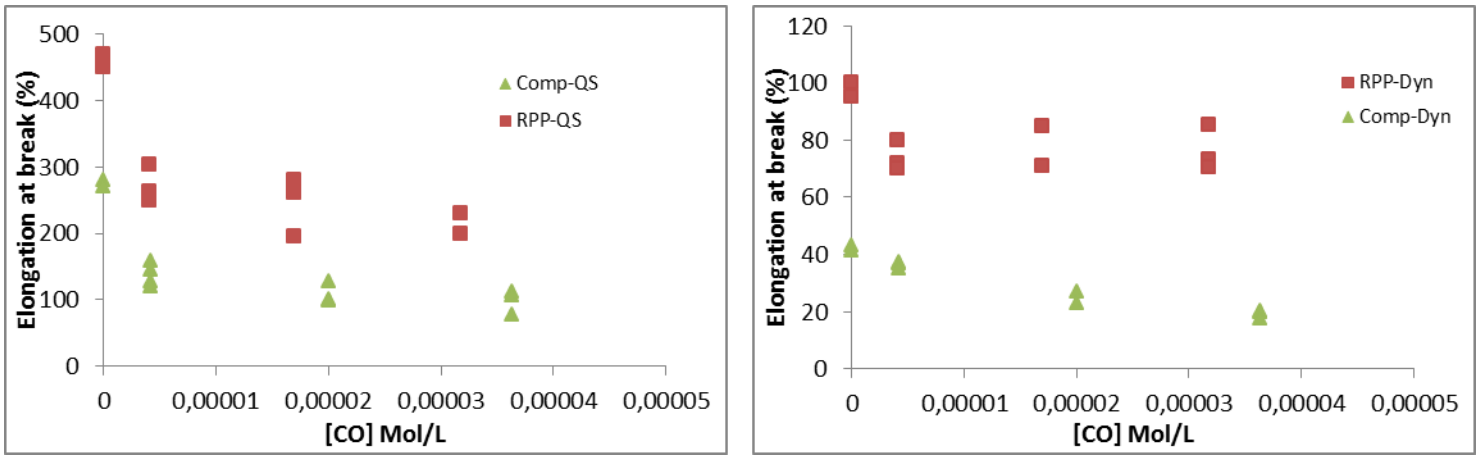


Figure 77. Evolutions de la déformation à la rupture en fonction des produits d'oxydation pour le RPP et le RPP-CF180 à 140°C en chargement (a) Quasi statique (b) Dynamique

Coupler les évolutions mécaniques macroscopiques directement avec un facteur chimique permet ainsi de comprendre que même si la concentration des carbonyles est minime pendant la période d'induction, elle affecte quand même les propriétés mécaniques du composite et de la matrice dans le régime quasi-statique et dynamique. Cependant, faire le lien direct entre les produits d'oxydation et la densité de l'endommagement interfacial

serait plus intéressant et présenterait un atout pour le dimensionnement des pièces en composite RPP-CF180. En effet, cette relation permettrait à terme de proposer et d'identifier un critère local d'endommagement à l'interface affecté par la concentration de produits d'oxydation, déterminée par ailleurs par la modélisation cinétique présentée au chapitre 4. Un passage d'échelle permettrait de prédire le comportement quasi-statique et dynamique des matériaux vieillis en fonction de la microstructure et de l'état d'oxydation

3.2. Couplage micro/carbonyles

Grace aux cinétiques d'endommagement des fibres, $\dot{df}$, durant le vieillissement thermique et des valeurs des produits carboxyles générées par le modèle cinétique, plus précisément pendant la période d'induction, il est possible à présent de lier directement ces cinétiques entre elles. La Figure 78 représente la cinétique d'endommagement interfacial en fonction de la concentration des carbonyles présents au sein du composite.

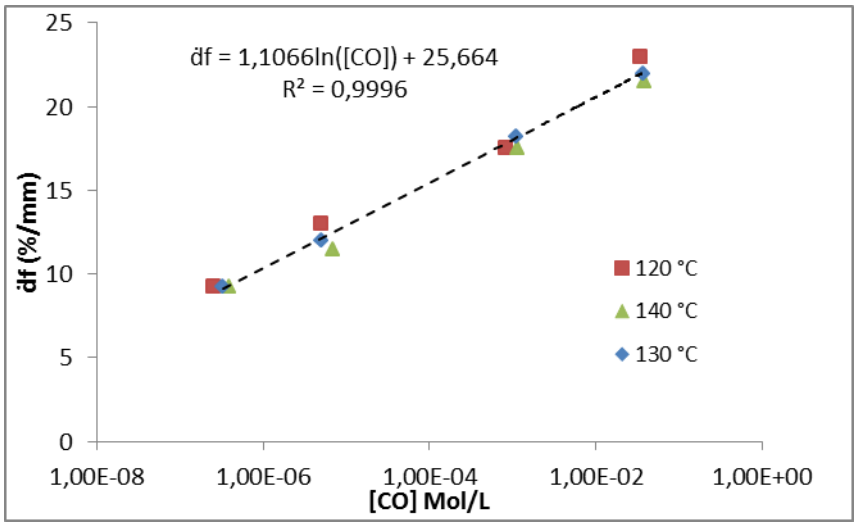


Figure 78. Cinétiques d'endommagement des fibres en fonction de la concentration des carbonyles

Ce résultat montre en particulier que la cinétique d'endommagement interfaciale suit une même loi logarithmique indépendante de la température de vieillissement et du temps.

La relation suivante peut être établie:

$$\dot{df} = 1.1066 \ln([CO]) + 25.664$$

Il est à noter que cette expression n'est valide que pour des valeurs d'endommagement local inférieures à 80%. En effet, comme montré par la Figure 74 précédemment, le taux

d'endommagement local change de cinétique une fois les 80% atteints. Ainsi, il est possible de remonter à la valeur du taux de microfissures de l'endommagement local df. Par conséquent, la valeur de df peut être exprimée comme suit :

$$df = \dot{df}\ (d - d_0)$$

Où d est le déplacement imposé et d_0 le déplacement correspondant au seuil d'endommagement.

Il est à rappeler que le but de cette partie du travail est de montrer qualitativement et quantitativement l'existence d'un lien direct entre le vieillissement et les cinétiques d'endommagement permettant de mettre en place une loi d'endommagement liant les paramètres chimiques du vieillissement ([CO] dépendant du temps et de la température) et ceux mécaniques (Ɛ, df), plus précisément :

$$df = f([CO]_{(t,T)}, \text{Ɛ})$$

Lors des essais de flexion trois points réalisés, on impose un déplacement. Donc, pour établir le passage entre le déplacement imposé et la déformation en flexion, rappelons la relation cinématique suivante :

$$\text{Ɛ} = \frac{6\ h}{l^2}\ d$$

Où h est l'épaisseur de l'échantillon et l la distance entre les deux appuis.

De sorte pour écrire la loi d'endommagement, il est possible de déterminer le taux d'endommagement df généré au sein du matériau pour des états différents de vieillissement et de déformation donnés en fonction du taux de carboxyle.

La Figure 79 superpose les résultats expérimentaux de l'endommagement local (df) et les courbes prédictives générées numériquement pour les différentes déformations et états d'oxydation donnés. On constate bien à partir de ces résultats une bonne concordance, pour les différentes déformations imposées, entre les valeurs expérimentales et celle obtenues par l'approche numérique inverse.

De ce fait, le taux d'endommagement local généré au sein le matériau composite suite à une déformation donnée et à n'importe quel état de vieillissement thermique (temps d'exposition et température) peut être déterminé jusqu'à une valeur ne dépassant pas les 80% comme le décrit la Figure 80. Ainsi l'objectif fixé au début de cette étude est atteint.

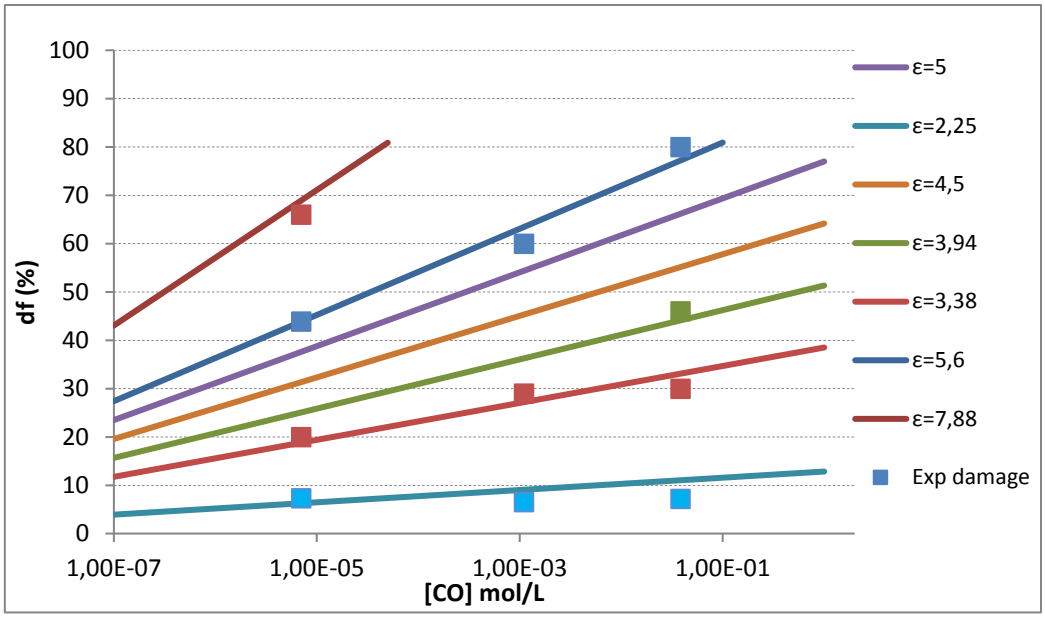


Figure 79. Comparaison des densités d'endommagement local numériques et expérimentales pour des déformations (Ɛ) et des états de vieillissement donnés

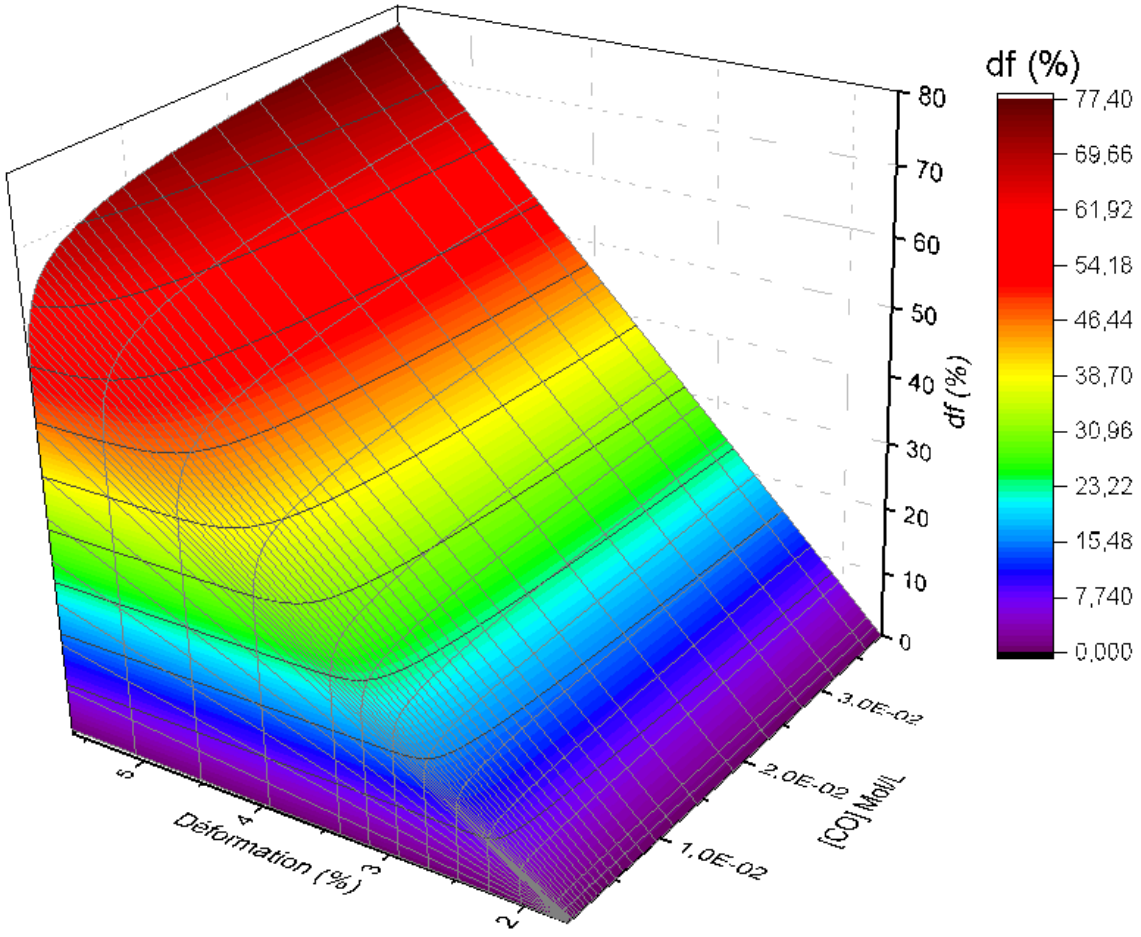


Figure 80. Couplage de la densité de l'endommagement local numérique et les produits d'oxydation

4. Conclusion

Dans ce dernier chapitre de l'étude, les effets du vieillissement thermique sur le comportement mécanique macroscopique en traction sous régime quasi-statique et dynamique des deux matériaux ont été étudiés. Il a été montré que, pour les deux régimes de vitesse de déformation, le comportement mécanique global n'est pas affecté par le vieillissement thermique, à l'exception de la déformation à la rupture qui montre une chute brutale dès les premiers instants d'exposition et se stabilise sous forme de plateau une fois un temps d'induction dépassé. Des observations au MEB montrent une fragilisation de l'interface fibre/matrice mise en évidence par l'apparition de petites microfissures autours des fibres durant le vieillissement favorisant ainsi la pénétration de l'oxygène. Ainsi, on peut montrer que la baisse de la déformation à la rupture est directement liée à l'état initial de l'interface à différents temps d'oxydation. De plus, une fragilisation de la phase matrice participe aussi à cette fragilisation du composite comme cela est montré par les résultats de traction réalisés sur les échantillons de matrice pure vieillis.

Par ailleurs, une étude a été menée pour qualifier et quantifier l'effet de la thermo-oxydation sur les mécanismes d'endommagement du composite. Pour cela, des échantillons préalablement dégradés par le vieillissement ont été soumis à des essais de flexion trois points réalisés dans l'enceinte d'un MEB. Les mécanismes d'endommagement prédominants observés sont la décohésion interfaciale entre la fibre et la microfissuration de la matrice. On montre que plus le matériau est oxydé, et plus ces mécanismes s'intensifient. De plus, la coalescence des fissures matricielles pour mener à la rupture est plus précoce pour les matériaux les plus vieillis. Par ailleurs, le vieillissement thermique affecte fortement la cinétique des mécanismes d'endommagement. Différentes cinétiques d'endommagement ont pu être quantifiées (sous la forme d'indicateur d'endommagements locaux), notamment celle liée au taux de fibres endommagées sur leurs interfaces.

En outre, il a été montré qu'indépendamment de la température d'exposition la cinétique de l'endommagement interfacial en fonction de la concentration des produits d'oxydation suivait une loi logarithmique unique. Finalement, une loi d'endommagement a pu être écrite reliant, pour une déformation imposée donnée, le taux d'endommagement local à la concentration des produits d'oxydation.

Conclusion générale

Assurer une meilleure sécurité des passagers dans le domaine automobile devient de plus en plus un défi crucial. Ainsi la maîtrise du comportement mécanique des matériaux composites constituants les structures automobiles sous sollicitations dynamiques rapides, tout en tenant compte des conditions de dégradation d'origine environnementale est inéluctable.

Le présent travail de thèse a pour objectif d'apporter une contribution aux travaux de recherche actuels afin de mieux comprendre et modéliser le comportement de matériaux composites totalement recyclés soumis à une importante gamme de vitesses de déformation en dynamique rapide. Les différents effets du vieillissement thermique sur ces derniers au niveau chimique sont analysés de façon couplée avec une étude mécanique multi-échelles. Pour ce faire, trois axes complémentaires ont été développés. Le premier est dédié à l'analyse expérimentale d'un composite totalement recyclé optimal (RPP-CF180) avec son équivalent référence semi-recyclé (PP-CF180), choisis parmi quatre combinaisons, sous sollicitations dynamiques. Le deuxième axe avait pour but l'étude et la modélisation des cinétiques chimiques de vieillissement thermique (oxydation) du RPP-CF180 et de sa matrice (RPP) sous différentes températures d'exposition. Quant au dernier, il étudie l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du RPP-CF180 à l'échelle macro et micro.

Dans un premiers temps, une étude expérimentale a été consacrée à une investigation microstructurale et thermomécanique et une caractérisation des propriétés mécaniques globales des composites élaborés afin de choisir le matériau optimal ayant les meilleures performances mécaniques et répondant aux exigences industrielles. Il a été montré que la microstructure se caractérise par une bonne orientation des fibres dans le sens de l'écoulement lors du procédé d'injection et que l'ajout des fibres n'affecte pas les propriétés thermomécaniques des matrices. De plus, le composite totalement recyclé, RPP-CF180, représente le choix optimal pour la suite de l'étude.

Afin de bien cerner l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique des matériaux composites et les mécanismes d'endommagement qui rentrent en jeux lors des sollicitations dynamiques rapides, plusieurs approches expérimentales et

numériques sont proposées. Une approche numérique couplée à une stratégie expérimentale est développée dans le but d'optimiser la géométrie des éprouvettes permettant d'obtenir des distributions des champs de contrainte et de déformation homogènes ainsi qu'une vitesse de déformation constante dans la zone utile de l'éprouvette. Cette approche a été validée grâce à des essais sur une machine servo-hydraulique adaptée pour atteindre des vitesses de déformation dépassant les 100 s^{-1}. Les résultats issus des essais dynamiques ont été couplés à des analyses microscopiques des faciès de rupture sous MEB. Cela, pour comprendre l'influence des mécanismes d'endommagement et de rupture sur les propriétés mécaniques des matériaux RPP-CF180 et PP-CF180. D'autre part, le comportement mécanique du composite totalement recyclé et sa matrice sous différentes vitesses de sollicitation ont été modélisés avec un modèle de comportement élastoviscoplastique (DSGZ), auquel quelques modifications ont été apportées afin de mieux modéliser la zone de seuil.

Complémentairement à l'étude dynamique, le RPP-CF180 et le RPP ont été soumis à un vieillissement thermique dans des étuves à 120, 130 et 140 °C. L'apparition des carbonyles et la consommation des antioxydants présents dans la matrice et par conséquent dans le composite, ont été suivis par spectrométries IR et UV. Les résultats obtenus ont montré que la concentration initiale de l'antioxydant phénolique dans le composite était inférieure à celle de la matrice suite à une légère consommation pendant le procédé d'élaboration (extrusion + injection) causant une oxydation plus rapide.

Un modèle cinétique issu d'un schéma mécanistique prenant en compte la consommation chimique et la perte physique des antioxydants phénoliques et des phosphites permet la prédiction de l'apparition des produits d'oxydation ainsi que la cinétique de consommation des antioxydants pour les trois températures de vieillissement.

L'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques a été étudié en deux étapes. La première étape consistait à analyser l'influence du temps d'exposition sur le comportement mécanique en régime quasi-statique et dynamique à des vitesses de sollicitation de 10^{-2} s^{-1} et 10 s^{-1} respectivement. Contrairement aux résultats des quelques études sur la fragilisation du polypropylène durant le vieillissement thermique, la matrice recyclée Greenlene et son composite se sont caractérisés par une chute dramatique de la déformation à la rupture dès

les premières heures d'exposition dans les étuves pour se stabiliser une fois le temps d'induction atteint.

La deuxième étape s'est intéressé à l'étude de l'effet du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement du RPP-CF180 via des essais in situ en flexion trois points réalisés dans l'enceinte d'un MEB. Cette analyse a permis de constater qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement des micros fissures apparaissaient autour des fibres, affaiblissant par conséquent l'adhésion de l'interface fibre/matrice. Ceci a des effets directs sur la vitesse de propagation des fissures au sein du matériau. En outre, quantitativement, deux facteurs ont été considérés : la densité des fibres endommagées et la surface totale d'ouverture des fissures. Cela a permis la détermination des cinétiques d'endommagement ($\dot{df}$ et $\dot{\mathrm{D}}\mathrm{S}$) correspondant à la densité des fissures endommagées et à la surface totale d'ouverture des fissures respectivement. Il a été démontré, suite au couplage direct de $\dot{df}$ à la concentration des carbonyles, que la cinétique de fissuration suit une loi logarithmique indépendamment de la température de vieillissement. Ainsi, une loi d'endommagement a pu être écrite reliant, pour une déformation imposée donnée, le taux d'endommagement local à la concentration des produits d'oxydation. Par conséquent, l'endommagement devient directement fonction de la concentration des produits d'oxydation présent dans le matériau, ainsi de que de la déformation : $df = f([CO]_{(t,T)}, \mathrm{E})$. Cette loi d'endommagement dépendante de l'état physico-chimique constitue un résultat important.

Ainsi, à l'issue de cette étude, on est capable, d'une part, à travers la modélisation cinétique développée de décrire l'état physico-chimique du composite recyclé pour des conditions de température et de temps d'exposition quelconques. D'autre part, la loi d'endommagement proposée est dépendante de cet état et permet de décrire l'état d'endommagement local pour une déformation appliquée donnée (jusqu'à 7%). Les deux modes de dégradation (physico-chimique et mécanique) sont donc décrits par une relation unique.

Notons que cette démarche peut être développée sous sollicitation dynamiques. En effet, des essais de traction dynamique rapides interrompus ainsi que des essais in situ en traction peuvent aider non seulement à déterminer cet endommagement à des déformations au-delà des 7% mais aussi à différentes vitesses de sollicitation.

Le présent travail, met en évidence la sensibilité des matériaux composites étudiés à la vitesse de déformation et à la dégradation par oxydation. Les différents résultats obtenus ont aidé à mieux comprendre les phénomènes qui rentrent en jeu dans lors du vieillissement thermique et ses influences sur l'endommagement local. Ils constituent ainsi une base de données expérimentales importante et primordiale pour concevoir au mieux les structures à base du RPP-CF180 sous sollicitations quasi-statiques et dynamiques tout en prenant en compte l'oxydation. En outre, les paramètres de l'endommagement dépendant de l'oxydation, elle-même prédite par le modèle cinétique identifié, serviront comme données d'entrée pour développer des critères locaux d'endommagement pour différents états de vieillissement donnés. En effet, il existe par ailleurs des modèles micromécaniques dans lesquels l'endommagement est pris en compte à l'échelle microscopique. Ces derniers sont introduits à l'aide de critères locaux d'endommagement permettant de prédire l'état local de fissuration ainsi que les propriétés macroscopiques qui en découlent. Une perspective intéressante serait donc d'identifier les paramètres de ces critères à l'aide de la loi d'endommagement identifiée dans le cadre de cette étude. Ainsi, le modèle micromécanique qui en découlerait serait aussi fonction des paramètres du modèle cinétique prédictif du vieillissement. De ce fait, un modèle global micromécanique multi-échelle et multi-physique pourrait être identifié et introduit dans les codes de calculs industriels. Les performances des pièces composites soumises aux conditions réelles d'utilisation et faisant intervenir deux modes de défaillances couplés – le vieillissement et l'endommagement – pourraient être optimisées.

Cette démarche peut être appliquée pour des sollicitations de type crash-choc (grandes vitesses de déformations) mais aussi pour des chargements cycliques.

Bibliographie

[1] S. Pickering, «Recycling technologies for thermoset composite materials –current status,» *Composites Part A 37, 1206–1215.,* vol. 27, p. 1206–1215., 2006.

[2] J. G. O. S. L. E. K. Palmer, «Successful closed-loop recycling of thermoset composites,» *Composites part A,* vol. 40, pp. 490-498, 2009.

[3] A. H. S. R. T. Conroy, «Composite recycling in the construction industry,» *Composites Part A ,* vol. 37, p. 1216–1222, 2006.

[4] C. K. C. V. P. T. C. P. C. Kouparitsas, «Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites,» *Polymer Composite,* vol. 23, p. 682–689., 2002.

[5] K. N. T. O. Y. T. I. Ogi, «Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP,» *Advanced composites materials,* vol. 16 , p. 181–194, 2007.

[6] J. M. N. O. T. U. K. O. I. Y. K. K. A. Takahashi, «Mechanical properties of recycled CFRP by injection molding method,» chez *In: ICCM-16, Japan Society for Composite Materials*, kyoto, Japan, 2007.

[7] G. Marsh, «Reclaiming value from post-use carbon composite,» *Reinf. Plast.,* vol. 52, pp. 36-39, 2008.

[8] L. S. K. G.-N. E. Meyer, «CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials,» *Journal of Composite Materials,* p. 1121–1132, 2009.

[9] C. L.-S. A. C. F. &. A. C. Morin, «Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art,» *The Journal of Supercritical Fluids,* vol. 66(0), pp. 232-240, 2012.

[10] S. K. R. K. J. R. C. F. N. Pickering, «A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites,» *Compos. Sci. Technol,* vol. 60, p. 509–523, 2000.

[11] R. G. J. S. J. Allred, «Recycling process for carbon/epoxy composites.,» chez *SAMPE Symposium & Exhibition. SAMPE*, Longbeach, CA, USA, 2001.

[12] M. S. K. K. H. Nakagawa, «Characterization of CFRP using recovered carbon fibers from waste CFRP,» chez *Second International Symposium on Fiber Recycling, The Fiber Recycling 2009 Organizing Committee*, Atlanta, Georgia, USA., 2009.

[13] R. D. C. H. J. G.-S. J. P. M. L. E. C. M. K. S. P. S. W. K. Pinero-Hernanz, «Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water,» *Composites Part A ,* vol. 39, p. 454–461, 2008.

[14] G. P. S. L. E. T. T. W. K. W. N. Jiang, «Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol,» *Compos. Sci. Technol,* vol. 69, pp. 192-198, 2009.

[15] G. Marsh, «Carbon recycling: a soluble problem,» *Reinf. Plast. ,* vol. 53, pp. 22–23. and 25-27, 2009.

[16] K. A. M. Fujiyama, «Skin/ Core Morphology and Tensile Impact Strength of injection-molded Polypropylene,» *journal of applied polymer science,* vol. 23, pp. 2807-2811, 1973.

[17] N. H. S. F. K. MR, «The skin-core morphology and structure–property relationships in injection-molded polypropylene,» *journal of applied polymer science,* pp. 1249-1260, 1972.

[18] B. N. Q. F. e. Y. M. Y. Wang, « Shear induced shish–kebab structure in PP and its blends with LLDPE,» *Polymer ,* vol. 45, pp. 207-215, 2004.

[19] M. A., Etude et Modelisation de l'orientation des fibres dans des thermoplastiques renforcés, thèse des mines de Paris, 2005.

[20] R. B. e. C. T. III, «Fiber orientation in simple injection moulding. part i :Theory and numerical methods,» *Polymer composite,* vol. 13, 1992.

[21] R. B. e. C. T. III, «Fiber orientation in simple injection moulding. part ii : Experimental results,» *Polymer composite,* vol. 13, p. 1332.

[22] G. M. e. W. K.K, «Fiber orientation and mechanical properties of short fibre reinforced injection moulding composites : simulated and experimental results.,» *polymer composite,* vol. 14, p. 1367, 1993.

[23] K. M. e. P. T.D., «Filling of a complex-shaped mould with a viscoelastic polymer ,part ii : a comparaison with experimental data.,» *Polymer engineering sciences,* vol. 33, p. 1410, 1993.

[24] D. S. e. R. K. Friedrich, «Bailey Microstructure and fracture behavior of short and long fiber reinforced polypropylene composite,» *Journal of Material Sciences,* vol. 25, p. 4427, 1990.

[25] G. P. e. P. J., «Maîtrise technologique de la répartition et de l'orientation des fibres dans les pièces injectées en composites thermoplastiques,» *Composites,* vol. 120, pp. 71-79, 1997.

[26] M. Folkes et D. Russel, «Orientation effects during the flow of short fiber reinforced thermoplastics,» *Polymer,* vol. 21, pp. 1252-1258, 1980.

[27] M. Gupta et K.K.Wang, «Fiber orientation effects during the flow of short fiber reinfoced thermoplastic,» *Polymer Composite,* 1993.

[28] B. R.S., T. C.L. et R.B., «David effect of processing on fiber orientation in simple injection moldings,» *ANTEC'89, SPE Technical ,* pp. 539-542, 1989.

[29] M. Darlington, B. Gladwell et G. Smith, «Structure and mechanical properties in injection molded disc of glass fibre reinforced polypropylene,» *Polymer,* vol. 18, pp. 1269-1274, 1997.

[30] P. Bright, F. Crowson et M. Flokes, «A study of the effect of injection speed on fibre orientation in simple moulding of short glass fiber-filled polypropylene,» *journal of material sciences ,* vol. 13 , p. 2497, 1978.

[31] K. Friedrich, D. Spahr et R. Bailey, «Microstructure and fracture behavior of short and long fiber reinforced polypropylene composite,» *Journal of Material Sciences,* vol. 25 , p. 4427, 1990.

[32] M. C. B. S. Thionnet A., Mécanique et comportement des milieux continus,Tome 2 : Applications et théorie des invariants, Ellipses, 2003.

[33] J. Lemaitre et J.-L. Chaboche, Mécanique des materiaux solides, Paris: Dunod, 1988 .

[34] F. M. ,. Y. C. ,. N. D. ,. G. R. M.F. Arif, «In situ damage mechanisms investigation of PA66/GF30 composite: Effect of relative humidity,» *Composites : part B ,* vol. 58, p. 487–495, 2014.

[35] J. Z., Analyse et modelsiation multi echelles du comportement mecanique sous sollicitatios rapide de composites SMC, Paris, 2005.

[36] T. K. S. S. a. O. K. N. Sato, «Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation,» *Journal of Materials Science ,* vol. 26, n° %114, p. 3891–3898, July 1991 .

[37] W. S. P. W. G. H. S. C. Field J.E., «Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies,» *International Journal of Impact Engineering,* vol. 30, pp. 725-775, 2004.

[38] H. F. R. L. T. H. Dragon A., « Modélisation du comportement et de la rupture des matériaux sous sollicitations dynamiques.,» *Mécanique & Industrie,* vol. 1, pp. 521-537, 2000.

[39] B. S. A. Dear J.-P., «Impact damage processes in reinforced polymeric materials,» *Composites Part A,* vol. 34, pp. 411-420., 2003.

[40] O. O.I., «The effect of strain rate and fibre content on the Poisson's ratio of glass/epoxy composites,» *Composites Structure,* vol. 48, pp. 157-161., 2000.

[41] O. OI, « The effects of strain rate and failure modes on the failure energy of fibre reinforced composites,» *Composite Structure,* vol. 54, pp. 299-303, 2001.

[42] H. H. M. a. D. I. M, «Strain rate behavior of composite materials,» *Composites Part B,* vol. 29, p. 521–533, 1998.

[43] F. J. E. P. P. H. S. N. A. Walley S. M., « The rapid deformation behaviour of various polymers,» *Journal de Physique III France,* vol. 1, pp. 1889-1925, 1991.

[44] P. W. W. S. G. H. Field J.E., Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies, Chapter 4 in New experimental methods in material dynamics and impact ed, the Institute of Fundamental Technological Resear, 2001, pp. 109-178.

[45] W. S. P. W. G. H. S. C. Field J.E., « Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies,» *International Journal of Impact Engineering ,* vol. 30, pp. 725-775, 2004.

[46] R. M. Christensen, Theory of ViscoelastiCiy: An Introduction, NewYork: Academic Press.

[47] 0. A. P. Hasan, Thesis, ME, Cambridge, Massachusetts, 1994.

[48] A. D. Drozdov, *Polgrn Eng. Sci,* vol. 40, p. 818.

[49] I. M. W. a. D. W. Hadley, «An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers,» New York, J. Wiley 8r Sons, 1993.

[50] W. B. a. R. D. Comeliussen, Failure of Plastics, New York: M a c d a n Pub, 1986 .

[51] A. D. Drozdov, *Arch AppZ. Mech,* vol. 68, p. 308, 1988.

[52] S. Bahadur, «,» *Polyrn Eng. Sci,* vol. 13, p. 266 , 1973.

[53] C. G. a. J. J. JOMS, *J. Mater. Sci,* vol. 14, p. 583 , 1979.

[54] Y. T. a. P. Smith, *Macromolecules,* vol. 20, p. 835 , 1987.

[55] A. S. a. R. G. Y. DUAN, «A Uniform Phenomenological Constitutive Model for Glassy and Semicrystalline Polymers,» *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE ,* vol. 41, n° %18, 2001.

[56] C. J. J. G'Sell, «Determination of the Plastic Behaviour of Solid Polymer at Constant true strain rate,» *Journal of material science,* 1979.

[57] J. G.R. et C. W.H., A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates, and high temperatures 7 th Int Symp. on Ballistics, 7 th Int Symp. on Ballistics, 1983.

[58] J. Brooks, Processing Wrought Nickel and Titanium Superalloys, Processing Wrought Nickel and Titanium Superalloys, 1996 .

[59] W. Brostow et R. Corneliussen, failure of plastics, New york: Macmillan Pub., 1986.

[60] Z. H., A constitutive model for metals over a large range of strain rate Identification for mild steel and aluminium sheets, material science and engineering, 1997.

[61] M. G. N. J. A. D., Comportement dynamique d'une nuance de beryllium, journal de physique IV, 1991.

[62] J. e. Verdu, Vieillissement des plastiques. AFNOR technique, ed. A.F.d. Normalisation., eyrolles: Paris, 1984.

[63] F. e. a. Winslow, «Oxidative crystallization of polythene,» *Chemistry & Industry,* vol. 35, p. 1465, 1963.

[64] L. Yangyang Sun, «An electrical approach to monitor wire and cable thermal oxidation aging condition based on carbon black filled conductive polymer composite,» *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 93, pp. 513-520., 2004.

[65] F. A.-C. A. a. S. K. Khabbaz, « Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation,» *Polymer Degradation and Stability 127-138,* vol. 63, pp. 127-138, 1993.

[66] J. e. Verdu, Vieillissement des plastiques. AFNOR technique, ed. A.F.d. Normalisation., Paris: eyrolles, 1984.

[67] M. E. Bodenstein, «Theorie der photochemischen reactionsgeschwindigkeiten.,» *Z. Phys. Chem.,* vol. 85, pp. 329-397, 1913.

[68] J. a. H. K. Christiansen, «über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen,» *Z. Phys. Chem.,* vol. 104, pp. 451-470, 1923.

[69] J. Christiansen, «Note on Negative Catalysis.,» *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 28(2), pp. 145-148, 1924.

[70] J. Bolland, «Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate. Proceedings of the Royal Society of London. Series A.,» *Mathematical and Physical Sciences,* vol. 186(1005), pp. 218-236, 1946.

[71] J. a. G. G. Bolland, «Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins,» *Transactions of the Faraday Society,* vol. 42, pp. 236-243, 1946.

[72] J. a. G. G. Bolland, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation,» *Transactions of the Faraday Society,* vol. 42, pp. 244-252, 194.

[73] J. a. P. H. Bolland, «Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate,» *Transactions of the Faraday Society,* vol. 43, pp. 201-210, 1947.

[74] J. a. P. t. H. Bolland, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. The inhibitory effect of phenolic compounds on the thermal oxidation of ethyl linoleate,» *Discussions of the Faraday Society,* vol. 2, pp. 252-260., 1947.

[75] J. Bolland, «Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VI. The benzoyl peroxide-catalysed oxidation of ethyl linoleate,» *Transactions of the Faraday Society,* vol. 44, pp. 669-677, 1948.

[76] N. e. a. Khelidj, «Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 91(7), pp. 1593-1597, 2006.

[77] N. e. a. Khelidj, «Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II temperature thermal oxidation,» *Polymer degradation and stability,* vol. 91(7), pp. 1598-1605, 2006.

[78] C. F. M. a. H. R. Decker, «Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene propylene copolymers,» *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition,* vol. 11(11), pp. 2879-2898, 1973.

[79] A. a. E. K. Bickel, «Alkylperoxy-radicals. Part I. Reactions with 2: 4: 6-trialkylphenols,» *Journal of the Chemical Society (Resumed),* pp. 3211-3218, 1953.

[80] A. a. E. K. Bickel, «Alkylperoxy-radicals. Part II. Kinetics of autoxidations retarded by 2 : 4 : 6-trialkylphenols,» *Journal of the Chemical Society (Resumed),* pp. 2215-2221, 1956.

[81] A. a. E. K. Bickel, «Alkylperoxy-radicals. Part III. Kinetics of autoxidations retarded by aromatic amines,» *Journal of the Chemical Society (Resumed),* pp. 2217-2221, 1957.

[82] J. a. S. N. Pospisil, «Highlights in the inherent chemical activity of polymer stabilizers,» *Handbook of Polymer Degradation, M.D. Halim Hamid, Editor New-York,* n° %1191-276, 2000.

[83] J. a. K. I. Howard, «The inhibited autoxidation of styrene : Part I. The deuterium isotope effect for inhibition by 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,» *Canadian journal of chemistry ,* vol. 40(9), pp. 1851-1864, 1962..

[84] J. R. a. L. A. J. Verdu, «Synergism between polymer antioxidants - kinetic modelling,» *Polymer Degradation and Stability ,* vol. 79, pp. 503-509, 2003.

[85] Y. H. e. R. Koerner, «Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes,» *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering - ASCE ,* vol. 124, pp. 532-541, 1998.

[86] D. Dakin, «AIEE Trans,» vol. 67, p. 113–11, 1948.

[87] A. E. L. a. Y. H. H. R. M. Koerner, «Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation,» *Geotext. Geomembr,* vol. 11, n° %12, p. 151–183, Jan. 1992.

[88] J. W. T. a. G. C. Newland, «Induction period in the aging of polypropylene,» *Journal of applied polymer science ,* vol. 9, n° %16, p. 2251–2260, 1965.

[89] P. Richters, «Initiation Process in the Oxidation of Polypropylene,» *Macromolecules,* vol. 3, n° %12, pp. 262-264, 1970.

[90] X. C. B. F. a. J. V. L. Audouin, «Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères,» *Matér. Tech,* vol. 95, n° %13, p. 167–177, 2007.

[91] J. Verdu, «Vieillissement chimique,» *Tech. Ing. Matér. Plast. Compos.,* 1990.

[92] J. C. X. F. B. a. A. L. Verdu, «Methodology of lifetime prediction in polymer aging,» *Journal of tetsing and evaluation ASTM,* vol. 35, p. 289–296, 2007.

[93] F. F. B. L. A. J. V. Emmanuel Richaud, «Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene – A kinetic study,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 92, n° %11, pp. 118-124, 1992.

[94] L. V. &. V. J. Audouin L., «Review, Role of oxygen diffusion in polymer ageing : kinetic and mechanical aspects,» *Journal of Material Science,* vol. 29, pp. 569-583, 1994..

[95] Ruhnke G.M. & Biritz L.F., «Aging behaviour of ABS and ASA plastics,» *Kunststoffe,* vol. 62, pp. 250-255, 1972.

[96] G. S. Wolkowicz M.D., «Effect of thermal aging on impact strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer,» *Polymer Engineering and Science,* vol. 21, n° %19, pp. 571-575, 1981.

[97] T. K. M. S. &. B. L. Rolland L., «Fracture mechanics approach to surface embrittlement in ductile polymers,» *proceedings of International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge,* pp. 1-11, 1982.

[98] W. M.G., «Effect of oven aging on polypropylene,» *Journal of Applied Polymer,* vol. 26, n° %15, pp. 1689-1704, 1981.

[99] B. C. X. A. L. V. J. Fayolle, «Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene,» *Polymer Degradation and Stability ,* vol. 92, n° %12, pp. 231-238, 2007.

[100] F. B., Fragilisation du polypropylène induite par oxydation, Thèse de Doctorat, Paris: ENSAM, 2001.

[101] H. M. B. V. V. J. &. P. M. Le Huy, «Thermal oxidation of anhydride cured epoxies—III. Effect on mechanical properties,» *polymer degradation and stability ,* vol. 41, pp. 149-156, 1993.

[102] M. M. P. D. I. L. &. M. L. Bowles K.J., «The effects of fiber surface modification and thermal aging on composite toughness and its measurement,» *Journal of Composite Materials,* vol. 31, n° %16, pp. 552-579, 1997.

[103] O. C. V. M. S. D. P. W. J. P. G. C. F. R. Rémi Bertrand, «In-situ tensile tests under SEM and X-ray computed micro-tomography aimed at studying a self-healing matrix composite ssubmitted to different thermomechanical cycles,» *Journal of the European Ceramic Society,* April 2017.

[104] D. G. S. Wang Shaoquan, «Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite,» *Materials & Design ,* vol. 115, pp. 213-223, 2017.

[105] F. M. B. D. S. L. K. R. Y. C. J. D. Bechel V. T., «Effect of stacking sequence on micro-cracking in a cryogenically cycled carbon/bismaleimide composite,» *Composites : Part A,* vol. 34, pp. 663-672, 2003.

[106] H. N. &. B. V. Decelle J., «Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 81, pp. 239-248, 2003.

[107] B. L. &. D. P. H. A. Tiganis B.E., «Thermal degradation of acrylonitrile-butabiene-styrene (ABS) blends,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 3, pp. 425-434, 2002.

[108] L. M. P. J., «Effect of photochemical ageing on the tensile properties and behaviour law of unstabilized films of low-density polyethylene,» *Journal of Material Science,* vol. 29, pp. 2177-2181, 1994.

[109] D. .. E. e. E. .. STONER, «Effect of microstructure and sharpe on carbon fiber properties,» *Carbon-Carbon Materials and composites,* vol. Chapter 3, pp. 41-70., 1993.

[110] S. W.J., «Thermal Analysis for the Characterization of Polymer Impact Resistance,» 2000.

[111] S. L. a. S. S. V.M. Archodoulaki, «Oxidation induction time studies on the thermal degradation behaviour of polyoxymethylene,» *Polymer Testing,* vol. 25, pp. 83-90, 2006.

[112] T. P. N. B. a. S. B. P.K. Fearon, «A new approach to quantitatively assessing the effects of polymer additives,» *Polymer ,* vol. 43, pp. 4611-4618, 2002.

[113] L. H. I. M. a. D. d. S. R. J.E. Volponi, The use of differential photocalorimetry to measure the oxidation induction time of isotatic polypropylene, Polymer Testing 23 p461-465, 2004.

[114] M. M. n. a. K. F. D. P. a. S. N. (Eds.), «Polymer Blends,» *Academic Press, New York,* vol. 1, p. 185, 1978.

[115] C. T. B. A. K. Namita Rry Choudhury, Thermal characterization of thermoplastic elastomeric natural rubber-polypropylene blends. Thermochimica Acta, 176 149-161 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.

[116] L. C. a. P. D.R., «Chlorinated polyethylene modification of blends derived from waste plastics. Part II: Mechanism of modification,» *Polymer Engineering & Science,* vol. 13, p. 308–318, 4 Jully 1973.

[117] G. K. K. P. V. K. T. S. Komalan C, « Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/ EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer,» *Express Polym Lett ,* vol. 1, n° %110, pp. 641-653, 2007.

[118] G. G. Dedecker K, «Reactive compatibilization of A/(B/C) polymer blends. Part 2. Analysis of the phase inversion region and the co-continuous phase morphology,» *Polymer,* vol. 39, n° %121, pp. 4993-5000, 1998.

[119] A. T. S.Farzaneh, «Viscoelastic properties of polypropylene reinforced with mica in T αand Tαc transition zones,» *International Journal of Polymer Science,* p. 427095, 2011.

[120] S. Y.-W. H. H. T. S. M. Nitta K-H., «Morphology and mechanical properties inthe binary blends of isotactic polypropylene and novelpropylene-co-olefin random copolymers with isotacticpropylene sequence. 1. Ethylene-propylene copolymers,» *Polymer,* vol. 46, p. 965–975, 2005.

[121] T. K. M. Y. H. M. M. T. K. H. Nitta, *Polymer ,* vol. 41, p. 6765, 2000.

[122] J.-C. Z. Y.-H. C. W.-B. S. Y.-B. Y. Jean-Hong Chen, Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene. Polymer Volume 48, Issue 10, 4 May 2007.

[123] D. J. P. H. M. W. Tiesong Lin, Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites, Materials Science and Engineering: A Volume 497, Issues 1–2, Pages 181-185, 15 Decembre 2008.

[124] F. Z. G. D. J.Fitoussi, «Experimental methodology for high strain-rates tensile behaviour analysis of polymer matrix composites,» *Composites Science and Technology,* vol. 65, n° %114, pp. 2174-2188, November 2005.

[125] F. J, Etude micromécanique de l'influence de l'endommagement à l'interface fibre/matrice sur le comportement de composites organiques à renforts discontinus, Paris: Thèse de l'ENSAM paris, 21 Décembre1995.

[126] J. Fitoussi, M. Bocquet et F. Meraghni, «effect of the matrix behavior on the damage of ethylene-propylene glass fiber reinforced composite subjected to high strain rate tension,» *Composites : Part B,* pp. 1181-1191, 2013.

[127] G. C. F. M. Y. C. J. F. Nadia Achour, «Implicit implementation and consistent tangent modulus of a viscoplastic model for polymers,» *International Journal of Mechanical Sciences,* vol. 103, pp. 297-305, November 2015.

[128] A. R. R.Singh, «Impact behavior of recycled core composite polymeric enclosures,» *Composite Structures,* vol. 61, n° %14, pp. 321-332, September 2003.

[129] I. MKACHER, Thèse : Vieillissement thermique des gaines PE et PVC, Paris, 2012.

[130] E. R. B. F. J. V. Fatma Djouani, Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene, Polymer Degradation and Stability 1349-1360., 2011.

[131] E. e. a. Földes, Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene., polymer degradation and stability, 91(3): p. 479-487, 2006.

[132] J. S. a. D. D. A. Zahradnícková, Peroxy acids in photo-oxidized polypropylene, Polymer Degradation and Stability 32 55-176, 1991.

[133] Typical Infrared Absorption Frequencies.

[134] R. Emmanuel, Durabilité des Géotextiles en Polypropylène, Paris, 2006.

[135] J. a. D. C. Lacoste, «Gamma-Photo-and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry ,* pp. 493-50, 1992.

[136] E. Richaud, «Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene,» *European Polymer Journal ,* vol. 49 , p. 2223–2232, 2013.

[137] Y. a. E. N. Kamiya, «Oxidative degradation, in Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, H.H.G.Jellinek,» *Elsevier Scientific Publishing Company,: Amsterdam,* p. 86, 1978.

[138] F. F. F. B. A. L. V. J. Richaud E, Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene e a kinetic study, Polymer Degradation and Stability 92(1):118e24, 2007.

[139] T. C. W. a. A. J. H. J. E. Robertson, Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone, Polymer, vol. 16, no. 41, pp. 6251–6262, 2000.

[140] L. A. a. J. V. B.Fayolle, A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene, Polymer Volume 45, Issue 12 Pages 4323-4330, 2004.

[141] B. Fayolle, Oxidation induced embrittlement in polypropylene, Paris, 2001.

[142] O. C. V. M. S. P. W. J. P. G. C. F. R. Rémi Bertrand, «In-situ tensile tests under SEM and X-ray computed micro-tomography aimed at studying a self-healing matrix composite submitted to different thermomechanical cycles,» *Journal of the European Ceramic Society,* April 2017.

[143] D. G. S. Wang Shaoquan, «Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite,» *Materials & Design ,* vol. 15, pp. 213-223, 5 February 2017.

[144] T. K. S. S. a. O. K. N. Sato, «Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation,» *Journal of Materials Science,* vol. 26, n° %114, p. 3891–3898, July 1991.

[145] S. H. B. D. Tamboura S, «Evaluation de la tenue en fatigue du composite SMC R42,» *Matériaux et Techniques,* vol. 3, n° %14, pp. 3-11, 2001.

Etude du comportement dynamique couplé au vieillissement des composites totalement recyclés à renfort carbone : de la caractérisation à la modélisation

RESUME : Dans le domaine automobile, intégrer de plus en plus de matériaux composites recyclés tout en améliorant les performances initiales et en diminuant les masses emportées devient un compromis auquel il faut répondre. Par ailleurs, les pièces de structures en matériaux composites destinées au crash sont souvent soumises à des conditions environnementales, notamment des températures modérément élevées, pouvant produire une dégradation physico-chimique progressive. Ainsi, pour assurer une meilleure conception et une durabilité des pièces, il est primordial de bien cerner l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés dynamiques des matériaux. Dans ce but, ce travail vise à coupler la physique de la cinétique de dégradation par oxydation et le comportement mécanique multi-échelles d'un nouveau matériau composite totalement issu du recyclage à renfort carbone et matrice à base polypropylène. Le premier axe de l'étude est dédié à l'élaboration, la caractérisation physicochimique, microstructurale et mécanique de plusieurs formulations de composites. Une fois le composite optimal sélectionné, une méthodologie hybride, expérimentale et numérique, visant à caractériser les propriétés dynamiques rapides allant jusqu'à des vitesses de déformation de 100 s^{-1} est développée. Le deuxième axe de ce travail est focalisé sur l'étude de l'influence de la thermo-oxydation sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques à différentes vitesses de sollicitation du composite optimal et sa matrice. L'ensemble des données expérimentales issues du vieillissement a permis l'identification d'un modèle cinétique basé sur un schéma mécanistique de l'oxydation des matériaux vieillis. D'autre part, une étude qualitative et quantitative de l'effet du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement a été réalisée à l'échelle microscopique visant à mettre en place une loi d'endommagement reliant, pour une déformation imposée donnée, le taux d'endommagement local à la concentration des produits d'oxydation. Les résultats de cette étude mettent en évidence la possibilité de développer des lois de comportement affectés par les paramètres de modèles cinétiques décrivant l'évolution de l'état physico-chimique du composite au cours du vieillissement.

Mots clés : Composite recyclé, Comportement mécanique, Dynamique, Endommagement, Oxydation, Modélisation cinétique

Study of the dynamic behavior coupled with thermal aging of totally recycled composites reinforced with carbon fibers: from the characterization to modeling

ABSTRACT : In the automotive sector, integrating more and more recycled composite materials while improving the initial performance and decreasing the carried masses becomes a compromise that needs to be addressed. Moreover, structural parts made of composite materials intended for crash are often subjected to environmental conditions, including moderately high temperatures, capable of causing gradual physico-chemical degradation. Thus, to ensure better design and durability of parts, it is important to understand the influence of thermal aging on the dynamic properties of materials. To this end, this work aims to couple the physics of oxidative degradation kinetics and the multi-scales mechanical behavior of a new fully recycled composite based on a polypropylene matrix and carbon fibers. The first axis of the study is dedicated to the elaboration, the physicochemical, microstructural and mechanical characterization of several formulations of composites. Once the optimal composite is selected, a hybrid experimental and numerical methodology is s is developed in order to characterize the dynamic properties at high strain rates reaching 100 s^{-1}. The second axis of this work is focused on the study of the influence of thermo-oxidation on the physicochemical and mechanical properties at different strain rates of the optimal composite and its matrix. The resulting experimental has allowed the identification of a kinetic model parameters based on a mechanistic scheme. Furthermore, a qualitative and quantitative study of the effect of aging on the damage mechanisms has been carried out at a microscopic scale in order to establish a damage law linking, for a given imposed strain, the local damage density to the concentration of the oxidation products. The results of this study highlight the possibility of developing behavioral laws affected by the parameters of kinetic models describing the evolution of the physicochemical state of the composite during aging.

Keywords : Recycled composite, Mechanical behavior, Dynamic, Damage, Oxidation, Kinetic model

