



HAL
open science

**Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre –
Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre**

Anne Bergeret, Laurent Ferry, Patrick Ienny

► **To cite this version:**

Anne Bergeret, Laurent Ferry, Patrick Ienny. Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre – Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre. *Revue des composites et des matériaux avancés = Journal of Composite and Advanced Materials*, 2008, 18 (1), pp.17-31. hal-03272172

HAL Id: hal-03272172

<https://imt-mines-ales.hal.science/hal-03272172v1>

Submitted on 25 May 2022

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.

Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre

Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre

Anne Bergeret — Laurent Ferry — Patrick Ienny

*École des Mines d'Alès
Centre des Matériaux de Grande Diffusion
6 avenue de Clavières
F-30319 Alès cedex
Anne.Bergeret@ema.fi*

RÉSUMÉ. Cette étude relate des propriétés en environnement agressif de composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes à base de polyéthylène téréphtalate. Afin de déterminer les mécanismes de vieillissement hygrothermique de ces composites, une approche originale multiéchelle a été développée. A l'échelle moléculaire, les modifications chimiques et morphologiques ont été évaluées à travers des tests classiques (masses moléculaires, dosages d'extrémités de chaînes, reprise d'humidité, évolution cristalline). A l'échelle macroscopique, les variations de propriétés mécaniques ont été étudiées. Afin de faire le lien entre ces deux approches, l'endommagement local des composites a été déterminé sur la base d'essais de photomécanique.

ABSTRACT. A study in an aggressive environment of the properties of short glass fibre reinforced thermoplastic composites based on poly (ethylene terephthalate) is reported. For a good understanding of hygrothermal ageing mechanisms of these composites an original multi scale approach has been developed. At the molecular scale chemical and morphological changes have been determined through classical tests (molecular weight, end chain titration, water uptake, crystalline evolution ...). At the macroscopic scale mechanical properties variations were analysed. In order to link these two scales the local damage were determined through photomechanical tests.

MOTS-CLÉS : vieillissement hygrothermique, eau, composite, polyéthylène téréphtalate, fibre de verre, plastification, hydrolyse, fissuration osmotique, photomécanique, endommagement.

KEYWORDS: hygrothermal ageing, water, composite, poly(ethylene terephthalate), glass fibre, plasticization, hydrolysis, osmotic cracking, photomechanic, damage.

1. Introduction

L'utilisation des matériaux composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes dans des applications de plus en plus techniques dans divers secteurs industriels (automobile, électroménager) conduit à soumettre ces matériaux à diverses contraintes extérieures de plus en plus sévères comme :

- des contraintes environnementales qui mettent les composites au contact d'un milieu hostile : variations de température, exposition aux rayonnements UV, contact avec un liquide (eau, lubrifiants, acides, bases...), atmosphère humide ou saline, environnement biologique ;

- des contraintes mécaniques liées aux différentes sollicitations à long terme subies par les composites et générant des phénomènes de fatigue et d'accumulation.

Ces contraintes induisent, selon leur importance, une dégradation sévère des propriétés mécaniques et donc une diminution de leur durée d'utilisation en service. En conséquence, le véritable défi d'une conception durable pour un composite est avant tout de bien comprendre les mécanismes de vieillissement du matériau au travers d'essais de vieillissement accéléré sur des échéances compatibles avec la phase de développement du composite, ce qui constitue une tâche extrêmement délicate.

Ces mécanismes de vieillissement peuvent être très différents :

- vieillissement dit physique comme la plastification supposée être un phénomène réversible,

- vieillissement chimique comme l'hydrolyse affectant de manière irréversible la structure moléculaire du matériau par des coupures des chaînes macromoléculaires,

- décohésion interfaciale induisant des phénomènes de fissuration osmotique à l'origine de l'endommagement généralisé du matériau.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est une matrice polymère qui présente une fragilité hydrolytique inhérente à la présence de liaisons esters et dont l'étude du vieillissement hydrolytique a suscité l'intérêt de nombreux scientifiques ces quarante dernières années (Mac-Mahon *et al.*, 1959 ; Golike *et al.*, 1960 ; Zimmerman, 1979 ; Ballara *et al.*, 1989 ; Launay *et al.*, 1994 ; 1999 ; Gauthier *et al.*, 2000). Le phénomène de décohésion interfaciale des composites polyesters a également été largement mis en évidence dans la littérature (Gauthier *et al.*, 1999 ; 2000). Deux approches sont généralement mises en œuvre. La première approche dite chimique vise à quantifier la dégradation chimique de la matrice polymère et à proposer des modèles de prédiction de leur durée de vie plus ou moins simples (Mac-Mahon *et al.*, 1959 ; Zimmerman, 1979 ; Golike *et al.*, 1960 ; Launay *et al.*, 1994) La seconde approche dite mécanique vise à mettre en place des modèles de comportement mécanique des matériaux au cours du vieillissement (Pauchard *et al.*, 2002). Par ailleurs, bien souvent, les essais accélérés de durabilité tantôt étudient les variations d'une propriété unique (ex : propriétés mécaniques), tantôt concernent un seul facteur de vieillissement (ex : humidité). Cette démarche peut être source d'erreurs et se révéler catastrophique selon les applications dans le sens où, dans la réalité industrielle, le vieillissement d'un composite induit

plusieurs propriétés et plusieurs facteurs de vieillissement, ce qui rend complexe la compréhension des modes de dégradation et implique des campagnes d'essais croisés. Il est donc difficile de donner une réponse globale et unique de la représentativité des essais accélérés et de leur corrélation avec un vieillissement naturel. Toutefois, ces essais de vieillissement accéléré servent de base à l'élaboration de modèles de prédiction de la durée de vie des composites.

Le travail présenté (Foult, 2003, Foult *et al.*, 2005) vise la compréhension des mécanismes de vieillissement hygrothermique de composites polyéthylène téréphtalate renforcés par des fibres de verre courtes. La démarche d'étude repose sur une nouvelle approche globale multiéchelle (micro-, méso- et macroscopique).

2. Méthodologie de l'approche multiéchelle

La démarche proposée a pour objectif de compléter les approches actuellement développées pour la détermination des mécanismes de vieillissement des matériaux composites. L'ensemble des méthodologies actuelles consiste, d'une part en une étude des évolutions au cours du vieillissement des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique et, d'autre part, en une étude des évolutions morphologiques et structurales au cours du vieillissement à l'échelle microscopique. Il est à noter que les normes actuellement en vigueur relatives à l'étude du vieillissement sont basées sur cette approche.

Le travail présenté consiste à enrichir l'analyse de la résistance au vieillissement des matériaux en faisant le lien entre les approches macro- (échelle du millimètre) et microscopique (échelle moléculaire du nanomètre) par une étude à une échelle intermédiaire (échelle du micron), dite mésoscopique, où l'on s'intéresse tout particulièrement à l'endommagement local et aux niveaux d'accommodation des contraintes par la déformation.

3. Matériaux et essais réalisés

3.1. Matériaux

La matrice polymère utilisée dans le cadre de cette étude est du Dolder® PET 2153 de la société Dolder AG (Bâle, Suisse).

Deux fibres de verre ont été utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir une fibre standard (notée $F_{ST_{PET}}$) et une fibre spécifique pour une bonne résistance au vieillissement imposé (notée $F_{SP_{PET}}$). L'ensemble des fibres de verre a été fourni par la société Saint Gobain Vetrotex International (Chambéry, France).

Les composites ont été obtenus par extrusion (extrudeuse bi vis Clextral BC21) et granulation. Les différents essais ont été réalisés sur des éprouvettes obtenues par moulage par injection (Sandretto Serie Otto AT 95 tonnes). Un grade de composite

industriel a également été utilisé, à savoir un PET renforcé par 30 % en masse de fibres de verre de marque Rynite® 530 de la société Dupont de Nemours (Genève, Suisse).

3.2. Essais de vieillissement

Le vieillissement des éprouvettes a été réalisé par immersion des éprouvettes dans l'eau au sein d'un autoclave Sanoclav MCS d'une capacité de 20 L équipé d'un système permettant de suspendre verticalement les éprouvettes sans contact entre elles. A différents temps de vieillissement, une série d'éprouvettes est prélevée afin de réaliser différents essais de caractérisation. Le vieillissement a été réalisé par immersion dans l'eau à 120 °C (1,6 bars).

3.3. Tests réalisés

3.3.1. Caractérisations macroscopiques

Les propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) ont été déterminées à l'aide d'une machine Adamel Lhomargy DY26 en accord avec la norme ISO 527. Les propriétés mécaniques de résistance au choc Charpy non entaillé ont été mesurées à l'aide d'un appareil Zwick 5102 en accord avec la norme ISO 75.

3.3.2. Caractérisations de la morphologie cristalline

Les propriétés thermiques ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (Setaram DSC 92) à 10°C/min sur des échantillons d'environ 30 mg.

Les mesures par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été effectuées sur la ligne D2AM du Centre Européen de Radiation Synchrotron ESRF (Grenoble) en collaboration avec l'INSA de Lyon (GEMPPM). A travers ces essais, il est possible d'observer l'évolution de l'intensité diffusée par le matériau en fonction du vecteur d'onde q . Après application de la correction de Lorentz de sorte à tenir compte du caractère aléatoire de l'orientation des lamelles cristallines, une fonction d'intensité monodimensionnelle $I(q)$ est déterminée. La longue période, qui est la distance entre les lamelles cristallines, est obtenue à partir de la valeur du vecteur d'onde associée au premier maximum de cette fonction.

3.3.3. Caractérisations moléculaires

Les taux d'absorption ont été mesurés, soit par gravimétrie (pesée des éprouvettes avant et après vieillissement), soit par dosage Karl Fisher à l'aide d'un appareil de titration volumétrique Methrom Titrino pour lequel les molécules d'eau désorbées à 200 °C sont entraînées par un courant d'azote sec.

Les distributions de masse moléculaires ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (Waters 150 C, détecteur réfractomètre) à 100 °C dans le méta crésol sur un seul échantillon en collaboration avec la société Catalyse (Marseille, France).

Le dosage des bouts de chaînes acide carboxylique dans le cas des composites à base de PET a été effectué selon la méthode développée par Pohl (1954) qui consiste en un dosage à 100 °C par une solution méthanolique de soude après dissolution du PET dans un mélange d'alcool benzylique et de chloroforme et qui est une méthode très reproductible (écart type faible).

Les propriétés thermomécaniques ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre mécanique dynamique Metravib RDS VA815 dans les conditions suivantes : sollicitation en flexion trois points encastrée ; fréquence de 10 Hz ; vitesse de montée en température de 5°C/min ; déplacement dynamique de 10 µm.

3.3.4. Caractérisations à l'échelle mésoscopique

La photomécanique qualifie l'instrumentation d'un essai mécanique à l'aide d'une méthode de mesure de champ cinématique. Le principe repose sur l'acquisition d'images prises successivement au cours d'un essai mécanique et leur traitement *a posteriori* à l'aide d'un algorithme de corrélation d'images pour obtenir les champs de déplacements de tous points repérés à la surface de l'échantillon testé.

Le dispositif comprend une machine d'essais mécaniques, d'une chaîne d'acquisition d'images (caméra CCD haute résolution) et d'un logiciel de dépouillement CinEMA ® développé à l'École des Mines d'Alès. Les caractéristiques et les performances de cette technique de mesure cinématique par corrélation ont été présentées dans des travaux antérieurs (Laraba Abbes *et al.*, 2003, Giton *et al.*, 2003). Les éprouvettes sont au préalable fraisées selon leur épaisseur et la signature artificielle de la surface est produite par pulvérisation de peinture sous la forme d'un mouchetis. Une séquence de sollicitation spécifique a été choisie : (1) première phase de chargement à vitesse imposée (30 N/s) ; (2) phase de relaxation (durée de 900 s) permettant de s'affranchir de la dépendance temporelle de la contrainte ; (3) déchargement de l'éprouvette ; (4) deuxième phase de chargement jusqu'à rupture. La phase (3) de déchargement permettra de suivre l'évolution des propriétés purement élastiques comme le module d'Young et le coefficient de Poisson, par une analyse des déformations à une échelle macroscopique (traitement qualifié de « macrohomogène ». La deuxième phase de chargement (4) fera l'objet d'une analyse statistique des déformations locales suite à la définition d'un maillage beaucoup plus fin que pour la phase précédente de la zone observée. Ce traitement est qualifié de « local » ou « mésoscopique ».

4. Résultats expérimentaux et discussion

4.1. Évolution des propriétés macroscopiques au cours du vieillissement

L'évolution des propriétés mécaniques d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre au cours du vieillissement est présentée sur la figure 1. On observe une chute des propriétés en traction de 80 % après 200 h de vieillissement. En ce qui

concerne les propriétés au choc, aucun phénomène de plastification du matériau qui se manifeste par une légère augmentation de la résilience dans les premières heures de vieillissement n'a été observé.

4.2. Évolution microstructurale au cours du vieillissement

A l'échelle microscopique, plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence au cours d'un vieillissement dans le cas d'un composite immergé dans l'eau à haute température : absorption d'eau, plastification, hydrolyse, recristallisation, décohésion interfaciale.

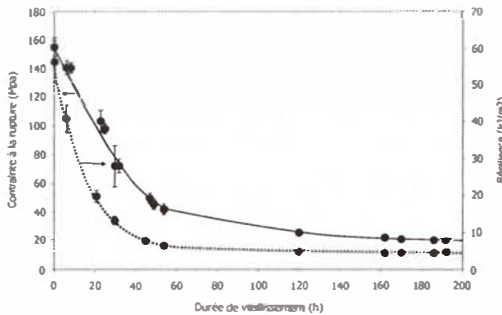


Figure 1. Évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) et en choc (résilience) du PET/30 % en masse de fibres de verre vieilli par immersion dans l'eau à 120 °C

A l'échelle microscopique, plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence au cours d'un vieillissement dans le cas d'un composite immergé dans l'eau à haute température : absorption d'eau, plastification, hydrolyse, recristallisation, décohésion interfaciale.

4.2.1. Taux d'absorption d'eau

La figure 2 présente le taux d'absorption d'eau mesuré par deux méthodes différentes (gravimétrie et dosage Karl Fisher) dans le cas de composites PET/verre immergés à 120 °C dans l'eau. On observe les points suivants :

- une évolution similaire du taux d'absorption quelle que soit la méthode avec, dans le cas de la matrice PET, un palier situé aux alentours de 1,5 g/100 g de PET témoignant d'un phénomène de diffusion de Fick de l'eau au sein de la matrice pure ;
- l'augmentation progressive du taux d'absorption d'eau dans le cas des composites PET/verre témoignant de l'apparition de réactions d'hydrolyse des chaînes au sein du matériau et obéissant à un phénomène de diffusion de Langmuir ;

– l'augmentation du taux d'absorption d'eau avec le taux de verre dans la matrice PET mettant en évidence le rôle primordial de l'interface matrice/renfort dans les phénomènes d'absorption d'eau ;

– une augmentation très marquée du taux d'absorption d'eau aux longs temps de vieillissement (supérieurs à 120 h) signifiant l'apparition d'un nombre important de microfissures favorisant l'accumulation d'eau au sein de micro vides au sein de la matrice et à l'interface renfort/matrice.

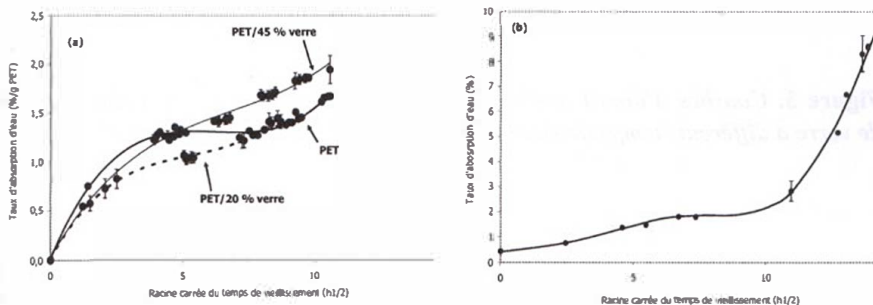


Figure 2. Évolution du taux d'absorption d'eau de la matrice PET et de composites PET/verre avec différents taux massiques de fibres de verre au cours d'un vieillissement par immersion dans l'eau à 120 °C selon les deux méthodes de mesures (a) gravimétrie ; (b) dosage Karl Fisher

4.2.2. Phénomène de plastification

La figure 3 présente les courbes d'amortissement d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre pour différents temps de vieillissement par immersion dans l'eau à 120 °C. On observe les points suivants :

– une diminution de 16 °C de la température de la relaxation principale associée à la transition vitreuse au cours des 6 premières heures de vieillissement, témoignant d'un phénomène de plastification rapide et important de la matrice lié à l'absorption d'eau par le matériau ;

– une diminution de l'intensité du pic de relaxation signifiant une diminution de la quantité de phase amorphe en raison de l'extraction d'oligomères (figure 4).

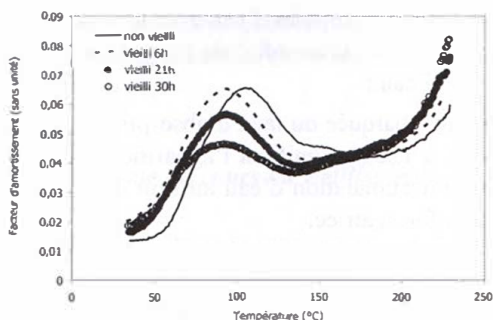


Figure 3. Courbes d'amortissement d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre à différents temps de vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C)

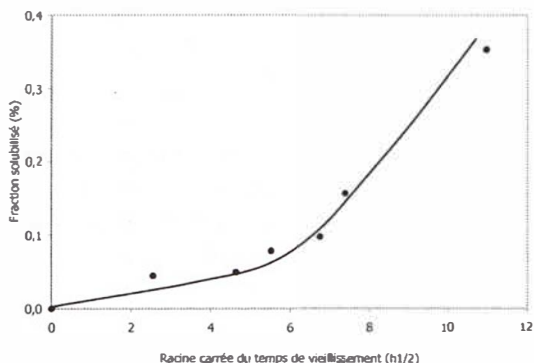


Figure 4. Évolution de la quantité d'oligomères extraits au cours du vieillissement d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre immergé dans l'eau à 120 °C

4.2.3. Phénomène d'hydrolyse

L'hydrolyse de la matrice PET résulte d'une scission des chaînes macromoléculaires au niveau des liaisons esters selon deux mécanismes – un mécanisme de coupure statistique et un mécanisme de dépolymérisation – conduisant à la formation d'extrémités de chaînes acide et éthylène glycol supplémentaires. Les figures 5 et 6 présentent les évolutions des distributions de masses moléculaires et des fins de chaînes acides d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre vieilli dans l'eau à 120 °C. On observe les points suivants :

- une chute importante de la masse moléculaire en poids de 72 000 g/mol pour le composite non vieilli à 5 500 g/mol pour le composite vieilli pendant 192 h, ainsi qu'une diminution de l'indice de polydispersité ;

– une augmentation du taux de fin de chaînes acides en 3 temps : (1) évolution lente jusqu'à 50 h de vieillissement signifiant la prédominance d'un mécanisme de coupure statistique des chaînes macromoléculaires ; (2) une évolution plus rapide entre 50 et 120 h de vieillissement témoignant de la coexistence des deux mécanismes de rupture des chaînes ; (3) une évolution ralentie au-delà de 120 h de vieillissement liée à une extraction plus importante d'oligomères dans le milieu de vieillissement.

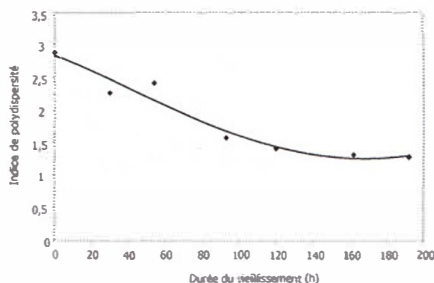
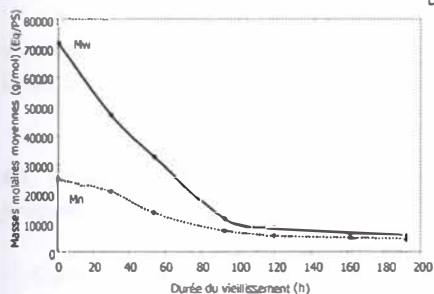
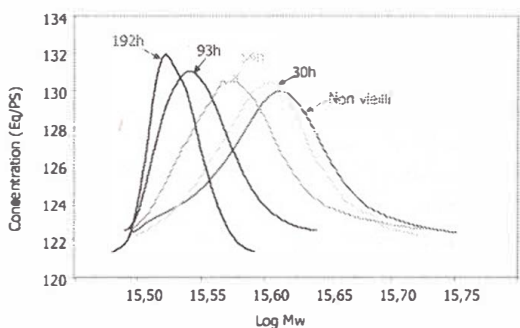


Figure 5. Courbes de distribution des masses moléculaires au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre

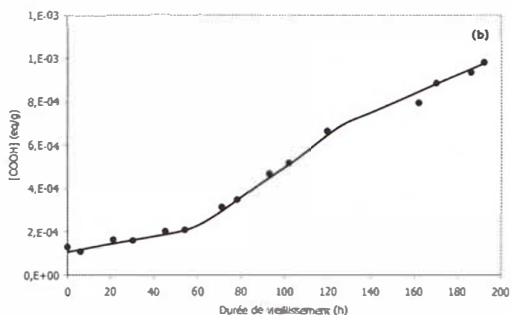


Figure 6. Évolution du taux de bouts de chaînes acide au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre

4.2.4. Phénomène de recristallisation

Les propriétés thermiques (températures de fusion et de cristallisation) et le taux de cristallinité d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) sont présentées sur la figure 7. On observe une diminution des températures de fusion et de cristallisation d'environ 20 °C à partir de 50 h de vieillissement et une légère augmentation du taux de cristallinité (+ 4 %). Ce résultat met clairement en évidence une hydrolyse importante de la phase amorphe du PET et un faible phénomène de chimicristallisation.

Une mesure par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (figure 8) a permis de révéler également une modification de la morphologie cristalline (diminution de la longue période au cours du vieillissement). La diminution de la longue période a été attribuée à une relaxation de la structure après coupure des chaînes dans la phase de la phase amorphe et extraction des oligomères.

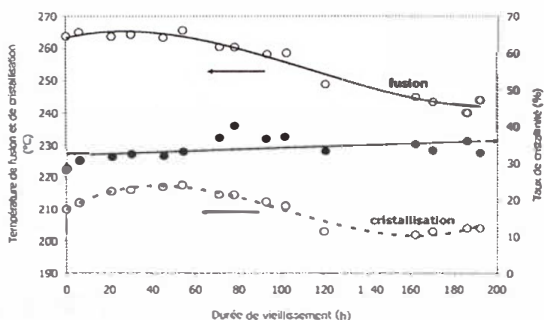


Figure 7. Évolution des caractéristiques thermiques au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 wt % fibre de verre

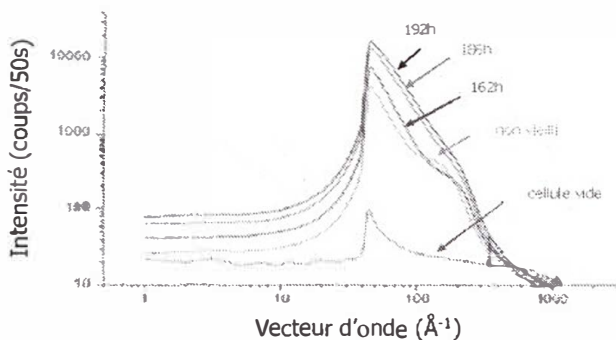


Figure 8. Analyse SAXS au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre

4.2.5. *Endommagement interfacial*

La figure 2 a montré une augmentation très marquée du taux d'absorption d'eau aux longs temps de vieillissement (supérieurs à 120 h) signifiant l'apparition d'un nombre important de microfissures favorisant l'accumulation d'eau au sein de microvides au sein de la matrice et à l'interface renfort/matrice. Ce phénomène, communément appelé endommagement par fissuration osmotique, est fréquemment rencontré au cours du vieillissement de stratifiés polyester insaturé/fibres de verre destinés à des applications marines. Il apparaît comme l'étape ultime du processus de dégradation hygrothermique des composites, lié à l'apparition d'un phénomène d'osmose entre le milieu de vieillissement et les microvides au cœur du matériau où de l'eau s'est accumulée. Ces microvides peuvent résulter de la décohésion entre la fibre et la matrice et de gonflements différentiels lors de l'étape de diffusion de l'eau. La présence de ces microvides a également été mise en évidence par l'analyse SAXS (figure 8) où l'on peut observer une augmentation de l'intensité du pic de corrélation pour les valeurs de vecteurs d'onde faibles avec le temps de vieillissement.

Afin d'étudier plus en détail ce mode d'endommagement interfacial, une approche photomécanique permettant d'appréhender les phénomènes à l'échelle locale a été développée.

4.3. *Étude de l'endommagement au cours du vieillissement par une approche photomécanique à l'échelle mésoscopique*

Cette nouvelle approche par photomécanique à l'échelle mésoscopique permet de mettre en évidence des différences au niveau du comportement local du matériau en fonction de la durée de vieillissement.

4.3.1. *Traitement « macrohomogène »*

L'évolution des paramètres élastiques en fonction du degré de vieillissement à 120 °C dans l'eau d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre est présentée en figure 9. Une chute relativement importante du module d'Young (E) est observée jusqu'à 120 h de vieillissement accompagnée d'une diminution du coefficient de Poisson (ν). Ceci peut résulter à la fois des phénomènes de plastification et de décohésion interfaciale. Le phénomène de chimicristallisation qui a également été mis en évidence ne semble cependant pas affecter les paramètres élastiques.

L'évolution expérimentale de la déformation volumique est déduite des mesures par corrélation bidimensionnelle en intégrant l'hypothèse d'une isotropie transverse (équation [1]). L'écart entre cette déformation volumique et celle qu'aurait le matériau si sa réponse était purement élastique permet de rendre compte de l'apparition d'un endommagement dans le matériau lié à la formation de cavités et/ou de fissures au sein du composite (équation [2]). La figure 10 et le tableau 1

montrent que l'endommagement apparaît pour des seuils de contrainte et de déformation d'autant plus faible que la durée de vieillissement augmente. Ce résultat traduit l'existence d'un endommagement intrinsèque au matériau (fissures, cavités) induit par le vieillissement.

$$\left(\frac{dV}{V_0}\right)_{\text{expérimental}} = \sum \varepsilon_{ii} \approx \sum L_{ii} = 2L_{xx} + L_{yy} \quad [1]$$

$$\left(\frac{dV}{V_0}\right)_{\text{analytique}} = (1 - 2\nu)L_{yy} = \left(\frac{1 - 2\nu}{E}\right)\sigma_{yy} \quad [2]$$

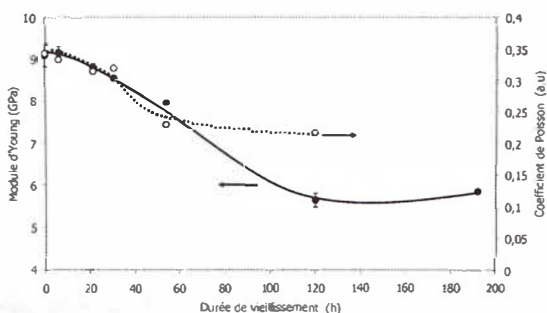


Figure 9. Évolution des paramètres élastiques déterminés par photomécanique en fonction du degré de vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre

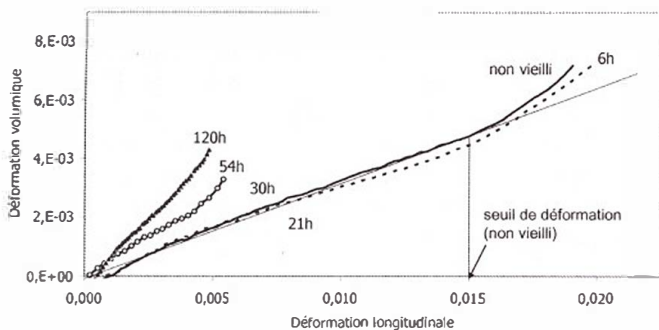


Figure 10. Évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale au cours du vieillissement (immersion dans l'eau à 120 °C) d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre

Durée de vieillissement (h)	0	6	54	120
Seuil de déformation	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Seuil de contrainte (MPa)	120	117	34	20

Tableau 1. Résultats du dépouillement « macrohomogène »

4.3.2. Dépouillement en « localisation »

Une exploitation des déformations surfaciques a été également menée en déterminant un nouveau paramètre, le coefficient de variation, qui est une expression normalisée des écarts types sur la déformation surfacique. L'évolution de ce paramètre en fonction de la déformation longitudinale est présentée sur la figure 11 pour les différents temps de vieillissement d'un composite PET/30 % en masse de fibres de verre. Le composite non vieilli présente le coefficient de variation le plus élevé quelle que soit la déformation longitudinale imposée, ce qui traduit une hétérogénéité de déformation plus importante que tous les échantillons vieillis. Cette déformabilité plus importante du matériau témoigne de l'existence d'un phénomène d'accommodation des contraintes internes dans le cas des composites non vieillis. Ce résultat est illustré par les cartographies de la figure 12 représentant les écarts à la déformation surfacique moyenne. On observe une diminution de l'hétérogénéité surfacique avec le temps de vieillissement conduisant en une réduction du potentiel d'accommodation des contraintes internes par la déformation.

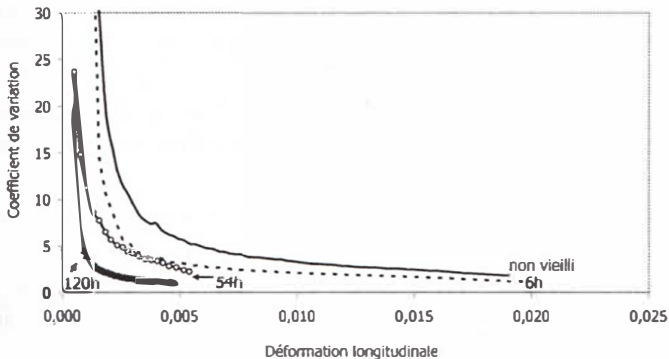


Figure 11. Évolution du coefficient de variation sur les déformations surfaciques en fonction de la déformation longitudinale au cours du vieillissement du composite PET/30 % en masse de fibres de verre

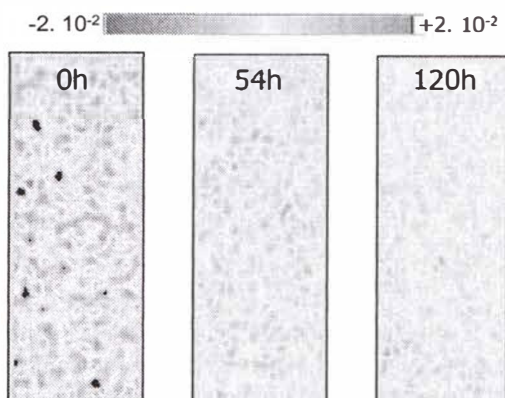


Figure 12. Cartographies de l'écart à la déformation surfacique moyenne du composite PET/30 % en masse de fibres de verre vieillis pendant (a) 0h ; (b) 54 h ; (c) 120 h (dimension de la zone occupée : 16,1 mm x 9,3 mm)

5. Conclusions

Cette étude a confirmé l'extrême complexité des processus de dégradation des composites PET renforcés par des fibres de verre courtes :

- vieillissement physique associé à la plastification de la matrice intervenant au cours des 5 premières heures de vieillissement ;
- vieillissement chimique auto accéléré :
 - correspondant dès le début du vieillissement à l'hydrolyse de la matrice par coupure statistique des chaînes macromoléculaires au niveau des liaisons ester au niveau de la phase amorphe,
 - conduisant à une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines et à l'extraction d'oligomères pour des durées de vieillissement plus longues au niveau de la phase cristalline ;
- endommagement par fissuration osmotique associé à une décohésion interfaciale.

La principale difficulté – qui justifie la mise en place d'une approche multiéchelles – réside dans la prise en compte de l'interdépendance de chacun des processus de dégradation qui ont été identifiés.

6. Bibliographie

- Ballara A., Verdu J., "Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 26, p. 361-374, 1989.

- Foucl M.P., Étude du vieillissement hygrothermique de composites polyéthylène téréphtalate renforcés par des fibres de verre courtes, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2003.
- Foucl M.P., Bergeret A., Ferry L., Jenny P., Crespy A., "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, 2005, p. 461-470.
- Gauthier L., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., "Interface damage study of hydrothermally aged glass fibre reinforced polyester composites", *Composite Science and Technology*, vol. 59, 1999, p. 2329-2337.
- Gauthier L., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., "Osmotic cracking nucleation in hydrothermal aged polyester matrix", *Polymer*, vol. 41, 2000, p. 2481-2490.
- Giton M., Jenny P., Piques R., "Viscous Hyper-Elastic Behaviour characterisation of a Silicone-Rubber: Inverse Problem Resolution based on Measurements by Digital Image Correlation", *COMPTEST 2003*, Châlon en Champagne (France).
- Golike R.C., Lasoski Jr S.W., "Kinetics of hydrolysis of polyethylene terephtalate films", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, 1960, p. 895-989.
- Launay A., Thominet F., Verdu J., "Hydrolysis of poly(ethylene terephtalate) : a kinetic study", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 46, 1994, p. 319-324.
- Launay A., Thominet F., Verdu J., "Hydrolysis of poly(ethylene terephtalate) : a steric exclusion chromatography study", *Polymer Degradation Stability*, vol. 63, 1999, p. 385-389.
- Laraba Abbes F., Jenny P., Piques R., "A new 'Tailor-made' methodology for the mechanical behaviour analysis of rubber-like materials: I. Kinematics measurements using a digital speckle extensometry", *Polymer*, vol. 44, 2003, p. 807-820.
- Mac Mahon W., Birsdall H.A., Johnson G.R., Camilli C.T., "Dégradation studies of polyethylene terephtalate", *Journal of Chemical Engineering, Data*, vol. 4, n° 1, 1959, p. 57-79.
- Pauchard V., Grosjean F., Campion Boulharts H., Chateauinois A., "Application of a stress corrosion cracking model to an analysis of the durability of glass/epoxy composites in wet environment", *Composite Science and Technology*, vol. 62, 2002, p. 493-498.
- Pohl H.A., "Determination of carboxyl end groups in a polyester, polyethylene terephtalate", *Analytical Chemistry*, vol. 26, n° 10, 1954, p. 1614-1616.
- Zimmernan H., "Degradation and stabilisation of polyesters, Developments in Polymer Degradation", Edition Grassie N., London - *Applied Science*, 1979, p. 79.